



**HAL**  
open science

# Propriétés des huiles utilisées en peinture : rôle des siccatifs au plomb

Lucie Laporte

► **To cite this version:**

Lucie Laporte. Propriétés des huiles utilisées en peinture : rôle des siccatifs au plomb. Matériaux. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS375 . tel-04368444v2

**HAL Id: tel-04368444**

**<https://theses.hal.science/tel-04368444v2>**

Submitted on 1 Jan 2024

**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 397 – Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale*

*Laboratoire Science et Ingénierie de la Matière Molle*

## ***Propriétés des huiles utilisées en peinture :***

### ***Rôle des siccatifs au plomb***

Par Lucie Laporte

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Laurence de Viguerie et Guylaine Ducouret

Présentée et soutenue publiquement le 8 décembre 2022

Devant un jury composé de :

Pierre Bauduin	Directeur de recherche	Rapporteur
Véronique Schmitt	Directrice de recherche	Rapporteuse
Francisco Mederos-Henry	Professeur	Examineur
Laurent Michot	Directeur de recherche	Examineur
Laurence de Viguerie	Chargée de recherche	Directrice de thèse
Guylaine Ducouret	Ingénieure de recherche	Co-directrice de thèse
Marine Cotte	Directrice de recherche	Membre invitée



*À ma famille*

*À Sofian*

*À Théo*

*« Le but n'est pas seulement le but mais le chemin qui y conduit. »*

Lao Tseu

*« Furvent, ceux qui vont mûrir te saluent ! » - Caracole*

Alain Damasio  
*La Horde du Contrevent*



# Remerciements

Au terme de ces trois années de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à son bon déroulement. Pour commencer, je voudrais remercier chaleureusement Laurence de Viguerie et Guylaine Ducouret pour leur encadrement. Merci Laurence pour ta bienveillance et ton soutien sans faille. J'ai beaucoup appris à tes côtés, autant sur le plan scientifique qu'humain. Merci tout particulièrement Guylaine pour m'avoir initié à la rhéologie au laboratoire SIMM, ainsi que pour ta rigueur, ta grande disponibilité et tes encouragements qui ne m'ont jamais fait défaut.

Je remercie Pierre Bauduin et Véronique Schmitt d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Francisco Mederos-Henry, Laurent Michot et Marine Cotte d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie bien sûr Philippe Walter de m'avoir permis de travailler, dans d'excellentes conditions, au sein du LAMS.

Tous mes remerciements vont également à Frédéric Gobeaux, qui m'a patiemment initiée à la diffusion des rayons X aux petits angles, pour son enthousiasme, sa disponibilité, et ses réponses détaillées à mes innombrables questions.

Je remercie Thomas Bizien pour sa présence et son aide pour le traitement des nombreuses données collectées lors des expériences synchrotron. Je remercie également Claire Hotton, qui m'a fait bénéficier de ses conseils (en particulier concernant l'art subtil de la mise en capillaire). Merci à David Touboul, pour les multiples expérimentations, afin de trouver avec moi les conditions expérimentales adéquates à l'étude des huiles en chromatographie. Merci à Amandine Hueber et Houssein Louati pour leur implication dans ce travail. Merci encore à Baptiste Rigaud de m'avoir accordé de son temps, j'ai beaucoup appris quant à la complexité des analyses RMN. Merci à Mohamed Selmane pour ses explications et conseils avisés concernant les analyses de diffraction. Merci à Mireille Turmine pour son aide précieuse concernant les analyses Karl Fischer, ainsi qu'à Thierry Pouget et Nicolas Benoot qui ont révélé la beauté des huiles saponifiées, pour peu qu'on y regarde d'assez près...

Je suis aussi reconnaissante à Manon De Oliveira Camarinha et Pauline Claisse pour leur temps et leur implication durant leur stage, légèrement compliqués par une certaine pandémie...

Je voudrais également remercier toutes les personnes font du LAMS un endroit accueillant où il fait bon travailler. Merci Maguy pour ta confiance, grâce à toi j'ai découvert le monde enrichissant de l'enseignement. Merci à Romain et Émeline pour votre aide et écoute. Merci Thiéry pour les cafés du matin qui ont sauvé bien des journées de fin de rédaction. Merci Suzie, pour m'avoir aiguillée dans les formalités administratives avec efficacité et bienveillance. Merci Alain, Quentin et Sophie pour les discussions stimulantes. Merci également à Lucile, Rémi, Muriel, Agnès, Philippe Martinez, Emmanuelle et Marcela.

Je remercie aussi mes collègues doctorants, les anciens comme les nouveaux. Merci à Pierre, Hélène, Roger-Charles, Agathe et Valentina pour leur accueil au LAMS. Merci à Yongjie pour les bons moments partagés. Merci à Qiang, Côme, Floriane, Gauthier et Pauline, et bon courage pour la suite ! Je sais que je laisse le bureau 314 entre de bonnes mains. Je dois aussi beaucoup à Clarisse, Christelle, Caroline, Alexia et Maïwenn pour leur écoute et leur gentillesse. Clarisse, partager ton bureau pendant ces trois ans aura été une grande chance ! Merci Arnaud d'avoir supporté nos discussions avec un calme olympien, et pour tes remarques et suggestions de manips, toujours pertinentes.

Merci aussi à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont émaillé ces trois ans de moments de bonheur, en particulier Clara pour les bobuns et les conseils partagés, Guillaume pour ton soutien depuis la première heure de colle de math partagée jusqu'à aujourd'hui, Rozenn pour les pauses cinés et concerts, Matthieu pour les discussions métaphysiques, Aurélie pour les colis surprises et Emma pour les supers sessions cafés/expos. Tous ces moments passés ensemble me sont chers.

Et bien sûr, je remercie par-dessus tout mes parents pour leur soutien indéfectible. Merci grand-mère pour tes cartes postales hebdomadaires. Merci Nathan et Sasha pour votre positive attitude et vos précieux encouragements. Enfin, merci Théo pour ton appui et ta sérénité à toute épreuve.

# Sommaire

<b>Abréviations.....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte.....</b>	<b>11</b>
<b>1. Préambule – le vocabulaire de la peinture.....</b>	<b>11</b>
<b>2. Traitements des huiles – contexte historique et artistique.....</b>	<b>12</b>
2.1. Premières mentions de la peinture à l’huile.....	12
2.2. Essor de la peinture à l’huile.....	13
2.3. Description des principaux traitements.....	14
2.3.1. Lavage.....	14
2.3.2. Chauffage.....	15
2.3.3. Ajouts de siccatifs.....	15
2.3.3.1. Oxyde de plomb (II) : litharge et massicot.....	16
2.3.3.2. Autres siccatifs à base de plomb.....	18
2.3.4. Ajout d’eau.....	19
2.3.5. Broyage de l’huile et des pigments.....	19
2.3.6. Perte du savoir-faire traditionnel.....	20
2.3.7. Production d’huiles traitées à l’échelle industrielle.....	20
<b>3. Physico - chimie des huiles traitées – un état de l’art.....</b>	<b>21</b>
3.1. Les huiles.....	21
3.1.1. Composition chimique.....	21
3.1.2. Structuration.....	22
3.1.3. Séchage.....	25
3.1.3.1. Siccativité des huiles.....	25
3.1.3.2. Mécanisme de séchage.....	27
3.1.3.2.1. Initiation.....	28
3.1.3.2.2. Propagation.....	28
3.1.3.2.3. Décomposition.....	29
3.1.3.2.4. Terminaison.....	29
3.1.3.2.5. Formation de composés volatils.....	29
3.1.3.2.6. Vieillesse long-terme.....	30
3.2. Influence des traitements.....	30
3.2.1. Impact du chauffage.....	30
3.2.2. Impact du chauffage en présence de siccatifs.....	34
3.2.2.1. Formation de savons métalliques.....	34
3.2.2.2. Les savons de plomb purs.....	34
3.2.2.2.1. Structure cristalline.....	35

3.2.2.2.2. Coordination.....	35
3.2.2.2.3. Mésophases .....	36
3.2.2.3. Influence du chauffage en présence de siccatifs au plomb.....	38
3.2.2.3.1. Avant séchage.....	38
3.2.2.3.1.1. Composition chimique des huiles traitées .....	38
3.2.2.3.1.2. Propriétés rhéologiques .....	39
3.2.2.3.2. Au cours du séchage.....	40
3.2.2.3.2.1. Catalyse du séchage.....	40
3.2.2.3.2.2. Influence à long terme : altérations des œuvres d’art.....	42
3.2.2.3.2.3. Stabilité du liant : le modèle ionomère.....	44
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>45</b>
<b>Annexe – Chapitre 1 .....</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthodologie.....</b>	<b>49</b>
<b>1. Protocole de formulation des huiles traitées .....</b>	<b>49</b>
1.1. Proportion des différents composés.....	50
1.2. Protocole de chauffage sans eau.....	51
1.3. Protocole de chauffage en présence d’eau.....	51
1.4. Déphasage et protocole de séparation des phases .....	53
<b>2. Méthodes analytiques.....</b>	<b>54</b>
2.1. Propriétés macroscopiques .....	55
2.1.1. Rhéologie.....	55
2.1.1.1. Objectifs .....	55
2.1.1.2. Principe.....	55
2.1.1.2.1. Écoulement.....	55
2.1.1.2.2. Viscoélasticité .....	57
2.1.1.3. Instruments de mesure et géométrie .....	58
2.1.1.4. Méthodes .....	59
2.1.2. Colorimétrie.....	61
2.1.2.1. Principe et objectifs .....	61
2.1.2.2. Méthode.....	62
2.2. Organisation .....	62
2.2.1. Diffusion des rayons X aux petites angles.....	62
2.2.1.1. Objectifs .....	62
2.2.1.2. Principe.....	63
2.2.1.2.1. La diffusion élastique .....	63
2.2.1.2.2. Dispositif général.....	63
2.2.1.2.3. Probabilité de diffusion .....	64
2.2.1.2.4. Quelles données extraire des images et des spectres de diffusion ?.....	64
2.2.1.2.5. Traitement des données .....	65
2.2.1.3. Méthodes .....	66

2.2.1.3.1.	SAXS de laboratoire.....	66
2.2.1.3.2.	Ligne de faisceau SWING.....	67
2.2.2.	Techniques de microscopie .....	68
2.2.2.1.	Microscopie électronique en transmission après cryofracture.....	68
2.2.2.1.1.	Principe et objectifs .....	68
2.2.2.1.2.	Méthode.....	68
2.2.2.2.	Microscopie à contraste interférentiel différentiel.....	68
2.2.2.2.1.	Principe et objectif.....	68
2.2.2.2.2.	Méthode.....	69
2.2.2.3.	Microscopie Optique en Lumière Polarisée .....	69
2.2.2.3.1.	Principe et objectif.....	69
2.2.2.3.2.	Méthode.....	69
2.3.	Composition chimique .....	69
2.3.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	70
2.3.1.1.	Principe et objectif :.....	70
2.3.1.2.	Méthode.....	70
2.3.1.3.	Mesure du taux de saponification.....	71
2.3.2.	Diffraction des rayons X .....	72
2.3.2.1.	Principe et objectifs .....	72
2.3.2.2.	Méthode.....	72
2.3.3.	Karl Fischer .....	73
2.3.3.1.	Principe et objectifs .....	73
2.3.3.2.	Méthode.....	73
2.3.4.	Analyse thermogravimétrique .....	73
2.3.4.1.	Principe et objectifs .....	73
2.3.4.2.	Méthode.....	74
2.3.5.	Calorimétrie différentielle à balayage .....	74
2.3.5.1.	Principe et objectifs .....	74
2.3.5.2.	Méthode.....	74
2.3.6.	Résonance magnétique nucléaire .....	75
2.3.6.1.	Principe et objectifs .....	75
2.3.6.2.	Méthodes .....	76
2.3.7.	Techniques chromatographiques .....	77
2.3.7.1.	Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse .....	77
2.3.7.1.1.	Principe et objectifs .....	77
2.3.7.1.2.	Méthodes .....	78
2.3.7.1.2.1.	Caractérisation de l'huile de lin de référence .....	78
2.3.7.1.2.2.	Caractérisation des huiles saponifiées .....	78
2.3.7.2.	Chromatographie en phase supercritique - spectrométrie de masse .....	79
2.3.7.2.1.	Principe et objectifs .....	79

2.3.7.2.2. Méthode.....	79
<b>3. Conclusion.....</b>	<b>80</b>
<b>Annexe – chapitre 2 .....</b>	<b>81</b>
<b>Chapitre 3 : Caractérisation multi-échelle des huiles traitées .....</b>	<b>83</b>
<b>1. Caractérisation des matériaux de références.....</b>	<b>83</b>
1.1. Huile de lin .....	83
1.1.1. Quantification de l'eau présente dans l'huile de lin .....	83
1.1.2. Spectroscopie infrarouge .....	83
1.1.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse .....	85
1.2. Oxyde de plomb (II) .....	85
<b>2. Composition chimique des huiles saponifiées .....</b>	<b>86</b>
2.1. Étude des taux de saponification .....	86
2.1.1. Cinétique de saponification .....	86
2.1.2. Comparaison des taux de saponification finaux .....	88
2.1.3. Influence de l'atmosphère de chauffage sur le taux de saponification.....	89
2.2. Analyse approfondie des bandes d'absorption .....	91
2.2.1. Spectroscopie infrarouge .....	91
2.2.1.1. Bandes d'absorption des savons de plomb .....	91
2.2.1.2. Mise en évidence des mono- et diglycérides, et du glycérol .....	92
2.2.1.3. Isomérisation des chaînes aliphatiques.....	93
2.3. Analyse thermogravimétrique .....	94
2.3.1. Perte de masse relative .....	94
2.3.2. Identification des étapes de dégradation.....	96
2.3.3. Analyse des résidus de chauffage en spectroscopie infrarouge.....	97
2.3.4. Bilan .....	101
<b>3. Propriétés macroscopiques des huiles saponifiées.....</b>	<b>102</b>
3.1. Couleur .....	102
3.2. Propriétés rhéologiques .....	105
3.2.1. Viscoélasticité .....	105
3.2.1.1. Comportement rhéologique en fréquence.....	105
3.2.1.2. Comportement rhéologique en déformation.....	107
3.3. Écoulement.....	110
3.3.1.1. Rampe croissante de cisaillement.....	110
3.3.1.2. Évaluation de la thixotropie.....	112
<b>4. Organisation des huiles saponifiées .....</b>	<b>114</b>
4.1. Diffusion des rayons X aux petits angles .....	114
4.1.1. Attribution des signaux .....	115
4.1.1.1. Huile de lin seule .....	115
4.1.1.2. Huiles de lin saponifiées : organisation lamellaire et chaînes désorganisées .....	115
4.1.1.2.1. Huiles + PbO 4 et 17 % mol : comparaison avec l'organisation lamellaire des savons cristallisés .....	116

4.1.1.2.2.	Huiles au-delà de 17 %mol de PbO : de l'origine du désordre .....	117
4.1.1.2.3.	Bilan .....	119
4.1.1.2.4.	Cinétique de saponification .....	120
4.1.2.	Analyse approfondie des données SAXS .....	122
4.1.2.1.	Grandeurs caractéristiques des domaines lamellaires .....	122
4.1.2.1.1.	Évolution du rapport des aires .....	122
4.1.2.1.2.	Évolution des distances caractéristiques moyennes des contributions .....	123
4.1.2.1.3.	Évolution de l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires.....	124
4.1.2.1.4.	Discussion .....	125
4.1.2.2.	Évolution de la pente aux petits angles .....	127
4.2.	Microscopies .....	129
4.2.1.	Microscopie électronique en transmission après cryofracture.....	129
4.2.2.	Microscopie à contraste interférentiel différentiel.....	130
4.2.3.	Microscopie Optique en Lumière Polarisée .....	131
4.3.	Corrélation structure/propriétés.....	133
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>135</b>
	<b>Annexes – chapitre 3.....</b>	<b>137</b>
	<b>Chapitre 4 : Structuration sous cisaillement .....</b>	<b>141</b>
<b>1.</b>	<b>Principe et méthode.....</b>	<b>141</b>
<b>2.</b>	<b>Cisaillement continu.....</b>	<b>143</b>
2.1.	Évolution du signal lamellaire.....	143
2.2.	Évolution de l'anisotropie et orientation des lamelles.....	145
2.3.	Lien avec les propriétés rhéologiques sous cisaillement continu .....	148
2.4.	Réversibilité.....	149
<b>3.</b>	<b>Mesures dynamiques.....</b>	<b>150</b>
3.1.	Formation d'objets de dimension finie.....	150
3.2.	Identification des objets formés.....	151
3.3.	Formation des cylindres .....	152
3.4.	Évolution de l'organisation à forte amplitude de déformation.....	152
3.5.	Lien avec la viscoélasticité .....	153
3.6.	Réversibilité.....	154
<b>4.</b>	<b>Comparaison avec les systèmes lamellaires purs.....</b>	<b>155</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>156</b>
	<b>Chapitre 5 : Étude du déphasage.....</b>	<b>157</b>
	<b>Préambule : influence de l'ajout d'eau .....</b>	<b>157</b>
<b>1.</b>	<b>Description du déphasage et hypothèses associées .....</b>	<b>159</b>
<b>2.</b>	<b>Propriétés rhéologiques .....</b>	<b>161</b>
2.1.	Viscoélasticité .....	161
2.2.	Écoulement.....	162
<b>3.</b>	<b>Organisation.....</b>	<b>166</b>
3.1.	Diffusion des rayons X aux petits angles .....	166

3.1.1.	Etude du système huile de lin + PbO 50 %mol + eau .....	166
3.1.2.	Influence de la concentration initiale en PbO.....	169
3.2.	Microscopies .....	172
3.2.1.	Microscopie électronique en transmission après cryofracture.....	172
3.2.2.	Microscopie à contraste interférentiel différentiel.....	173
3.2.3.	Microscopie Optique en Lumière Polarisée .....	175
3.3.	Bilan de SAXS et de microscopie .....	177
<b>4.</b>	<b>Composition chimique .....</b>	<b>178</b>
4.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	178
4.1.1.	Taux de saponification .....	178
4.1.2.	Comparaison des spectres.....	179
4.1.2.1.	Échantillons bruts .....	179
4.1.2.2.	Comparaison des spectres après précipitation des savons de plomb.....	180
4.2.	Analyse thermogravimétrique .....	186
4.3.	Calorimétrie différentielle à balayage .....	187
4.4.	Résonance magnétique nucléaire .....	189
4.4.1.	Indexation des signaux de l'huile de lin .....	189
4.4.2.	Optimisation du protocole de mesure pour les huiles saponifiées.....	190
4.4.3.	Comparaison spectres des phases inférieure et supérieure .....	190
4.4.3.1.	RMN <sup>13</sup> C ; HPDEC - MAS.....	190
4.4.3.2.	RMN <sup>1</sup> H.....	192
4.5.	Analyses chromatographiques.....	194
4.5.1.	Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse .....	194
4.5.2.	Chromatographie en phase supercritique - spectrométrie de masse.....	195
4.6.	Bilan .....	197
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>199</b>
	<b>Annexes – chapitre 5.....</b>	<b>200</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>209</b>
	<b>Références .....</b>	<b>212</b>

# Abréviations

*Lorsque les abréviations désignent un terme anglais, la traduction en français est également indiquée.*

**%m** : pourcentage massique

**%mol** : pourcentage molaire

**ATG** : Analyse ThermoGravimétrique

**BSTFA** : Bis(triméthylSilyl)TriFluoroAcétamide

**CAS** : Chemical Abstracts Service

**Cryofracture – MET** : Microscopie Électronique en Transmission après Cryofracture

**Cryo – MET** : CryoMicroscopie Électronique en Transmission

**DAG** : DiAcylGlycérol, ou diglycéride

**DI** : Drying Index/Indice de siccativité

**DIC** : Differential Interference Contrast microscopy / Microscopie à contraste interférentiel différentiel

**DMSO** : DiMéthylSulfOxyde

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**DSC** : Differential Scanning Calorimetry / Calorimétrie différentielle à balayage

**DE - MS** : Direct Exposure Mass Spectrometry / Spectrométrie de masse à exposition directe

**DTMS** : Direct Temperature resolved Mass Spectrometry / Spectrométrie de masse à résolution directe de la température

**EDP** : Electrons Density Profile / Profil de densité d'électrons

**FFA** : Free Fatty Acid / Acide gras libre

**FAME** : Fatty Acid Methyl Ester / Ester méthylique d'acide gras

**FID** : Free Induction Decay / Signal de précession libre

**FTIR** : Fourier Transform InfraRed Spectroscopy / Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**ATR** : Attenuated Total Reflectance / Réflectance totale atténuée

**FWHM** : Full Width at Half Maximum / Largeur à mi-hauteur

**GC** : Gas Chromatography / Chromatographie en phase gazeuse

**GC-MS** : Gas Chromatography - Mass Spectrometry / Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

**HMT** : High Melting Triglyceride / Triglycéride à haut point de fusion

**HPLC – APCI - MS** : High-Performance Liquid Chromatography - Atmospheric Pressure Chemical Ionisation - Mass Spectrometry / Chromatographie en phase liquide à haute performance - Ionisation chimique à pression atmosphérique – spectrométrie de masse

**HPSEC** : High Performance Size Exclusion / Chromatographie d'exclusion stérique haute performance

**IL** : Isotropic Liquid / Liquide isotrope  
**L** : Linoléique  
**LC** : Liquid Crystal / Cristal liquide  
**Ln** : Linoléinique  
**MAG** : MonoAcylGlycérol, ou monoglycéride  
**MALDI - TOF - MS** : Matrix Assisted Laser Desorption - Ionisation Time-Of-Flight Mass Spectrometry / Désorption-ionisation laser assistée par matrice - spectrométrie de masse à temps de vol  
**MEB** : Microscopie Électronique à Balayage  
**EDX** : Énergie Dispersive de rayons X  
**MLV** : MultiLamellar Vesicle / Vésicule multilamellaire  
**MOLART (projet)** : Molecular Aspects of Aging in Painted Works of Art  
**MOLP** : Microscopie Optique à Lumière Polarisée  
**n.c** : non connu  
**O** : Oléique  
**P** : Palmitique  
**PMMA** : PolyMéthAcrylate de Méthyle  
**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire  
**HPDEC** : High Power DECOupling / Découplage haute puissance  
**MAS** : Magic Angle Spinning / Rotation à l'angle magique  
**RPE** : Résonance Paramagnétique Électronique  
**S** : Stéarique  
**SAXS** : Small Angle X-ray Scattering / Diffusion des rayons X aux petits angles  
**SEC** : Size Exclusion Chromatography / Chromatographie d'exclusion stérique  
**SFC - HRMS** : Supercritical Fluid Chromatography - Hight Resolution Mass Spectrometry / Chromatographie en phase supercritique couplée à la spectrométrie de masse haute résolution  
**SI** : Mésophase Solide Intermédiaire  
**SII** : Phase solide cristalline  
**SLD** : Scattering Length Density / Densité de longueur de diffusion  
**Sn** : Stereochemical numbering  
**TAG** : TriAcylGlycérol, ou triglycéride  
**THF** : TétraHydroFurane  
**TMS** : TetraMéthylSilane  
**TMSH** : Hydroxyde de TriMéthylSulfonium  
**u.a** : unité arbitraire  
**USAXS** : Ultra Small Angle X-ray Scattering / Diffusion des rayons X aux très petits angles  
**WAXS** : Wide Angle X-ray Scattering / Diffusion des rayons X aux grands angles

# Introduction générale

À la fin du XV<sup>e</sup> siècle, un changement visuel important survient en 20 ans dans la peinture flamande : les peintures sont plus réalistes, les volumes mieux rendus, les couleurs plus vives. Ce changement est attribué au nouvel usage de l'huile pour la peinture, qui « exalte les couleurs » et « ne demande que soin et amour » (Vasari 1568, chapitre VII). Les grands maîtres s'emparent de cette technique qui permet des effets inégalés jusqu'alors. Des transitions douces dans le modelé, des effets de profondeur, de superposition mais aussi de texture et de mouvement sont désormais rendus possibles mais il a fallu pour cela apprendre à maîtriser la préparation de l'huile afin d'en améliorer les propriétés. Au XII<sup>e</sup> siècle, le moine Théophile écrivait en effet (Théophile XII<sup>e</sup> siècle, 46) :

*« On peut broyer les couleurs de toute espèce avec la même sorte d'huile, et les poser sur un travail de bois ; mais seulement pour les objets qui peuvent être séchés au soleil : car, chaque fois que vous avez appliqué une couleur, vous ne pouvez en superposer une autre, si la première n'est séchée, ce qui, dans les images et les autres peintures, est long et trop ennuyeux. »*

Il fait alors deux constats : les huiles siccatives, comme l'huile de lin, de noix ou d'œillette, durcissent naturellement après une période au soleil, mais ce séchage est très lent. La peinture à l'huile a alors mauvaise réputation et peindre à l'huile est considéré comme un processus fastidieux. Pour pallier cette lenteur de séchage, les peintres ont donc progressivement mis au point et perfectionné des traitements pour leurs huiles. Un grand nombre de ces traitements sont parvenus jusqu'à nous à travers les traités de peinture et livres de recettes, qui mentionnent notamment l'intérêt du chauffage de l'huile et l'emploi de siccatifs (essentiellement sous la forme d'oxydes métalliques, traditionnellement de plomb ou de zinc). D'après les recettes anciennes, ces traitements étaient très répandus chez les artistes et consistaient à ajouter ces composés à l'huile, après broyage, et à chauffer ensuite le mélange, parfois en présence d'eau. En plus de leur temps de séchage qui est accéléré grâce à l'ajout de ces oxydes métalliques, les huiles ainsi préparées voient leurs propriétés modifiées, notamment leur texture, consistance et couleur.

Ces dernières années, les réactions entre siccatifs et huiles ont été étudiées principalement à l'échelle moléculaire : lors du chauffage, les oxydes de plomb saponifient les triglycérides de l'huile pour former des carboxylates de plomb à longues chaînes, autrement appelés savons de plomb. Il a été montré que de nombreuses altérations observées sur des œuvres d'art peuvent être reliées directement à la présence de savons de plomb dans les formulations picturales utilisées par les artistes. De par son étendue et ses possibles conséquences sur l'évolution des œuvres, il apparaît donc primordial de mieux comprendre cette pratique artistique (l'ajout de siccatifs aux huiles) et l'influence de ces traitements.

L'objectif de cette thèse est de comprendre l'influence de ces traitements à base de siccatifs au plomb sur les propriétés physico-chimiques de l'huile de lin. L'huile traitée obtenue est un système hybride organique/inorganique constitué essentiellement de triglycérides partiellement saponifiés et de savons. Ceux-ci ont la capacité de s'auto-organiser en architectures supramoléculaires qui confèrent aux huiles traitées les propriétés de fluides complexes. Nous chercherons donc à décrire ces systèmes aux différentes échelles : à la fois leur composition chimique, leur organisation à l'échelle supramoléculaire et mésoscopique ainsi que leurs propriétés macroscopiques. Nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude de l'huile de lin chauffée en présence d'oxyde de plomb (II) ; lequel est le plus cité dans les traités de peinture (Cotte et al. 2017).

Le **premier chapitre** définit le contexte de cette étude, par une description des principaux traitements des huiles en usage du XV<sup>e</sup> au XIX<sup>e</sup> siècle. Plusieurs sources historiques sont considérées, en particulier le manuscrit du chimiste Théodore Turquet de Mayerne, datant du XVII<sup>e</sup> siècle et dans lequel plusieurs recettes incluant un chauffage en présence d'oxyde de plomb (II) sont détaillées. Ce premier chapitre permet également de faire le point sur l'état des connaissances actuelles concernant les huiles siccatives, les savons de plomb, et l'influence de ces savons de plomb sur les propriétés des liants, avant et après séchage.

Le **chapitre 2** est consacré la description des protocoles de formulation de systèmes modèles d'huiles saponifiées, mis en place à partir de deux recettes originales de cuisson d'huile en présence de PbO : l'une en présence d'eau et l'autre sans. Nous avons fait varier la proportion initiale de PbO de 0 à 60 % mol. De 0 à 50 % mol, les proportions d'huile et de PbO sont représentatives des recettes d'huiles traitées. Au-delà, les échantillons obtenus constituent des cas limites utiles à la compréhension du comportement des huiles les moins concentrées en PbO. Les techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des huiles saponifiées seront détaillées, en particulier la diffusion des rayons X au petits angles (SAXS) et la rhéologie qui sont les deux techniques principalement mises en œuvre.

Dans le **chapitre 3**, les propriétés des huiles saponifiées chauffées sans eau sont étudiées selon une approche multi-échelle. Dans un premier temps, la composition chimique des huiles traitées a été étudiée essentiellement par spectroscopie infrarouge, qui permet notamment de mettre en évidence et de quantifier les savons de plomb (Cotte 2004). Les propriétés rhéologiques des huiles ont ensuite été mesurées et comparées pour différentes concentrations initiales en PbO. Enfin, nous présenterons la structuration des huiles en combinant analyses SAXS, qui permettent d'accéder à l'organisation supramoléculaire des savons de plomb, et observations de microscopie (électronique et optique) qui renseignent sur la structuration des huiles saponifiées à l'échelle du micromètre. L'ensemble des données récoltées permet de mettre en lumière le lien qui unit structure et propriétés de tels matériaux.

La structuration des huiles au repos présentée dans le chapitre 3 est susceptible d'être modifiée sous cisaillement, conjointement à l'évolution des grandeurs mesurées en rhéologie (viscoélasticité, viscosité). Nous présenterons au **chapitre 4** cette évolution de la structuration des huiles saponifiées sous cisaillement, mise en évidence au cours d'une expérience de rhéo-SAXS sous faisceau synchrotron.

Enfin, le **chapitre 5** a été focalisé sur la compréhension de l'évolution dans le temps de nos systèmes : en effet, les huiles formulées ne sont pas stables et déphasent progressivement une fois formulées. Afin de comprendre si ce phénomène peut avoir une influence sur les modes opératoires historiques mais aussi sur l'évolution du film peint, il est important de préciser l'origine de cette séparation de phase. Nous avons donc cherché à caractériser les deux phases ainsi obtenues, aux différentes échelles. Nous nous sommes focalisés sur les huiles saponifiées résultant d'un chauffage en présence d'eau pour lesquelles le déphasage se produit au bout de quelques heures après la fin du chauffage, sur une large gamme de concentration initiale en PbO (0 – 50 % mol). Les phases résultant de la démixtion des huiles saponifiées ont été caractérisées séparément selon une approche multi-échelle. Des analyses de chromatographie et de résonance magnétique nucléaire, permettant une caractérisation fine de la composition chimique des deux phases, ont été mises en œuvre spécifiquement pour ces échantillons.

# Chapitre 1

## Contexte

*L'objectif de ce chapitre est de définir les termes communément utilisés dans le domaine de la peinture à l'huile et de décrire les traitements des huiles en vigueur du XV<sup>e</sup> au XIX<sup>e</sup> siècle. Après avoir introduit le contexte historique et artistique de tels usages, nous décrirons la façon dont les huiles étaient préparées pour être utilisées en peinture. Les matériaux et les méthodes de préparation seront détaillés en particulier le chauffage des huiles en présence de siccatifs au plomb. Enfin, nous dresserons un état de l'art des connaissances actuelles concernant les modifications induites par les traitements, avant et au cours du séchage.*

### 1. Préambule – le vocabulaire de la peinture

Dans sa forme la plus simple, une peinture est définie comme un ensemble de particules de pigments broyé dans un liant :

- Le pigment est un matériau coloré finement divisé dont les particules sont en suspension dans le liant, contrairement aux colorants, qui sont solubles dans le liant. Les pigments sont dérivés d'une grande variété de substances, organiques et inorganiques (Rutherford et Stout 1942).
- Le liant (« binding medium » en anglais) est un agent aux propriétés filmogènes. Son rôle est de disperser les particules de pigments et de les fixer sur le support.

D'autres agents sont ajoutés à la peinture pour en modifier les propriétés :

- Le solvant est un liquide, volatil dans des conditions normales de séchage, capable de dissoudre totalement le liant, sans le modifier chimiquement. Il permet de donner la consistance désirée à la matière, qui peut alors être étalée sur une surface (Laout 2005).
- Le diluant est un liquide, également volatil dans des conditions normales de séchage, incorporé en cours de fabrication de la peinture ou ajouté au moment de son emploi, pour obtenir les caractéristiques d'application requises. Ainsi, tout comme le solvant, il permet de fluidifier la peinture. En revanche, il n'a pas la propriété de dissoudre le liant (Laout 2005).
- Les siccatifs (« driers » en anglais) sont des agents de séchage qui catalysent le durcissement du liant (Bielman 2012).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons sur la peinture à l'huile. Nous commencerons par contextualiser son usage, et les pratiques qui lui sont associées.

## 2. Traitements des huiles – contexte historique et artistique

### 2.1. Premières mentions de la peinture à l'huile

L'avènement de la peinture à l'huile en Occident a été progressif. Durant l'Antiquité, les artistes peignaient à la fresque (sur un enduit frais) ou à l'encaustique (avec de la cire) (de Langlais 2018). Au Moyen-Âge, l'usage de la peinture à l'eau s'impose et prédomine. On distingue la technique de la détrempe, où l'eau est additionnée de colle de peau ou de gommages, de la peinture *a tempera*, où l'œuf est utilisé comme liant, et l'eau comme diluant (Perego 2005). La tempera présente de nombreux avantages : les couleurs sont vives et mates, stables dans le temps, la peinture possède un fort pouvoir couvrant et sèche rapidement. Ce séchage rapide empêche cependant le peintre de travailler longuement la peinture et de s'attarder sur certains détails qui requièrent de la minutie. De plus, comme toutes les peintures à base d'eau, la peinture *a tempera* est très instable en atmosphère humide et doit donc être recouverte d'une couche protectrice de vernis à base d'huile.

Les premières utilisations de l'huile comme liant en Europe occidentale ne sont pas clairement datées (Kneepkens 2012) et il faut attendre le XII<sup>e</sup> siècle pour qu'il en soit fait mention. La peinture à l'huile est mentionnée dans le manuscrit *Diversarum Schedula artium* (*Essai sur Divers Arts*), rédigé pendant le premier quart du XII<sup>e</sup> siècle par le moine allemand Théophile. Ce dernier remarque que l'huile est lente à sécher (Théophile XII<sup>e</sup> siècle, 46) :

« *Omnia genera colorum eodem oleo teri et poni possunt in opere ligneo, in his tantum rebus quae sole siccari possunt, quia quotienscumque unum colorem imposueris, alterum ei superponere non potes, nisi prior exsiccetur, quod in imaginibus diuturnum et taediosum nimis est.* »

« *On peut broyer les couleurs de toute espèce avec la même sorte d'huile, et les poser sur un travail de bois ; mais seulement pour les objets qui peuvent être séchés au soleil : car, chaque fois que vous avez appliqué une couleur, vous ne pouvez en superposer une autre, si la première n'est séchée, ce qui, dans les images et les autres peintures, est long et trop ennuyeux.* »

Des peintures à l'huile datant du XIII<sup>e</sup> siècle subsistent également sur certains frontons d'autels norvégiens, comme le fronton d'Heddal, peint dans la deuxième moitié du XIII<sup>e</sup> siècle (Plahter 2014) (Figure 1-1). Différents liants à base d'huile ont été identifiés sur un même panneau de bois : les peintures opaques sont constituées d'huile de lin crue, tandis que les glacis rouges et verts sont composés d'huile de lin chauffée additionnée de résine. Les liants à base d'huile sont appréciés car ils permettent d'obtenir des couleurs plus riches et intenses que celles obtenues avec un liant aqueux (Plahter 2014). D'après Moreau-Vauthier, ce procédé mixte est répandu en Occident à partir du XIII<sup>e</sup> siècle: les couches inférieures sont exécutées *a tempera* et les couches supérieures de glacis sont à base d'huile (Moreau-Vauthier et Dinot 1913).



Figure 1-1 : (a) Fronton d'Heddal, environ 1250; (b) Détail de St Peter, scène supérieure gauche (Plahter 2014).

## 2.2. Essor de la peinture à l'huile

Un changement culturel s'opère au cours du XV<sup>e</sup> siècle : l'intérêt pour les sciences dures s'accroît, les peintres aspirent à un plus grand réalisme artistique et recherchent de nouvelles techniques pour représenter au mieux la réalité. La peinture à huile est tout indiquée pour remplir ce rôle. Cet essor de la peinture à l'huile est rendu possible par une meilleure maîtrise des propriétés de l'huile. D'après le peintre et écrivain toscan Giorgio Vasari (1511 – 1574) , c'est le peintre Jan Van Eyck (env. 1390 - 1441) qui a porté la technique de la peinture à l'huile occidentale à son sommet (Vasari, 1568, 1 : 384) :

*« Ayant donc expérimenté différentes substances, soit pures, soit mélangées, il trouva à la fin que l'huile de lin et l'huile de noix étaient les meilleurs siccatifs de tous ceux qu'il avait essayés. Ces huiles, bouillies avec d'autres mixtures, lui donnaient un vernis que lui-même, aussi bien que les autres peintres du monde, désiraient trouver depuis longtemps. Depuis, ayant fait des essais avec d'autres matières, il s'aperçut qu'en mélangeant ses huiles au couleurs, il obtenait une peinture ayant beaucoup plus de corps, et qui, une fois sèche, non seulement ne craignait pas l'eau, mais encore donnait au coloris plus de vigueur et un certain lustre, sans l'aide du vernis ».*

Cet extrait a longtemps soutenu la vision simplifiée de l'invention de la peinture à l'huile par les frères Van Eyck. De nombreux auteurs (Maroger 1948; Effman 2006; de Langlais 2018) s'accordent aujourd'hui à penser qu'en réalité si l'utilisation de l'huile de lin est antérieure à Jan Van Eyck, l'originalité de sa peinture réside dans l'ajout d'un additif. La nature de cet additif demeure à ce jour un sujet très débattu en histoire de l'art. Finalement, Jan Van Eyck n'a pas « inventé » la peinture à l'huile mais sans doute un moyen de modifier l'huile afin d'optimiser le rendu des couleurs, la maniabilité et le séchage de la peinture. Cela lui a permis de peindre avec des couleurs profondes et davantage de détails (Figure 1-2).



Figure 1-2 : « Adoration de l'Agneau mystique » ou « Autel de Gand », Hubert Van Eyck et Jan Van Eyck, Gand, Musée des Beaux-Arts, polyptique achevé en 1432.

## 2.3. Description des principaux traitements

Le traitement des huiles permet d'en modifier les propriétés : la consistance de la peinture, son temps de séchage et son apparence (brillance, couleur, transparence) sont des paramètres que les peintres peuvent contrôler (Kneepkens 2012). Chaque artiste possédait sa propre méthode de fabrication et les possibilités de traitement se sont enrichies du XV<sup>e</sup> siècle au XIX<sup>e</sup> siècle. Grâce aux traités de recettes anciennes, nous avons accès aux compositions et aux méthodes de préparation.

La majorité des recettes ont été écrites à partir du XVII<sup>e</sup> siècle. Dans cette partie, nous détaillerons les traitements les plus couramment appliqués aux huiles par les artistes, en nous basant essentiellement sur le manuscrit du médecin et chimiste Théodore Turquet de Mayerne (1573 - 1655). En complément, les travaux de Leslie Carlyle nous ont renseigné sur les pratiques plus tardives au XIX<sup>e</sup> siècle (Carlyle 2001).

### 2.3.1. Lavage

Les lavages à l'eau ont pour but de retirer le matériel mucilagineux, c'est-à-dire les impuretés (principalement des phospholipides) présentes dans les huiles végétales brutes après extraction. Il s'agit donc d'un processus de purification, à la suite duquel l'huile est plus claire et sèche plus rapidement. Un exemple de ce type de traitement est décrit par l'artiste américain Laughton Osborn (1809 - 1878) : l'eau est ajoutée à l'huile, puis l'ensemble est stocké dans un récipient en verre et agité régulièrement. Les mucilages surnageants sont extraits après décantation, puis l'opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à l'élimination totale des mucilages (Osborn 1849, 16).

*« Into a bottle of white glass pour such a portion of poppy-oil as you desire, and on top of it twice the quantity of pure and filtered water, — observing that the whole shall leave space enough in the bottle to agitate the mixture, which is to be done once at least in every two or three hours, especially for the first week. Each time, after this operation, remove the cork, and substitute a covering of stout paper, pierced with a number of pin-holes, and expose the bottle in the open air and in the sun. The oil soon swims atop; but the water washes and purifies it, carrying away the mucous portion that gives it color and retards its desiccation. »*

Le lavage est également mentionné à plusieurs reprises dans le manuscrit de Turquet de Mayerne, dans les folios 94 et 143. L'ajout de sable et la filtration aident à retirer le mucilage (de Mayerne 1620, 112).

Huile blanche subtile et ténue ou fort liquide ou fort liquide de lin

« Meslés l'huile avec de l'eau et y adjoustés du sable blanc, dans une phiole, ou bassine ou terrine, battés la trois ou quatre fois le jour, tant qu'elle devienne comme le lait et laissés continuellement au soleil de mars. Dans un mois elle se fera claire comme eau – et, à chaque fois la chaleur du soleil la séparant avec l'eau la dépurera et la blanchira à la fin parfaitement »

Folio 93

### 2.3.2. Chauffage

L'huile peut également être chauffée de plusieurs manières. Exposer l'huile au soleil permet de l'épaissir et de la blanchir. Dans ce cas, le chauffage est limité et combiné à l'action de la lumière (de Mayerne 1620, 19).

« La meilleure est l'huile de lin laquelle si en peinture devient jaune en mettant le tableau au soleil, les couleurs se vont toujours esclaircissant. Ce qui n'arrive pas en l'huile de noix, ni en celuy de semence de pavot ».

Folio 7

D'autres recettes mentionnent des cuissons dont les températures sont variables: les folios 16, 17 et 18 du manuscrit de Turquet de Mayerne mentionnent par exemple un chauffage à feu doux, tandis que les folios 93 et 95 indiquent qu'il faut chauffer l'huile jusqu'à ce qu'elle « bouille » (de Mayerne 1620, 112). La plupart du temps, le chauffage est effectué en présence de siccatifs préalablement broyés dans l'huile.

### 2.3.3. Ajouts de siccatifs

Les siccatifs sont des composés chimiques qui accélèrent le mécanisme de durcissement des films d'huile <sup>1</sup>. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les siccatifs à base de plomb, les plus utilisés jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle. Le tableau ci-dessous (Tableau 1-1) présente les siccatifs cités dans le manuscrit de Théodore Turquet de Mayerne (de Mayerne 1620).

---

<sup>1</sup> Le mécanisme de séchage sera détaillé dans la section 3.1.3.2 (cf. p.18).

Tableau 1-1 : Principaux siccatifs à base de plomb

Nom	Formule brute
Oxyde de plomb (II)	PbO
Acétate de plomb	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pb
Plomb métallique	Pb
Blanc de plomb	En proportion variable :
• Cérusite	• PbCO <sub>3</sub>
• Hydrocérusite	• (2PbCO <sub>3</sub> , Pb(OH) <sub>2</sub> )
Minium	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Les manuels britanniques mentionnent aussi l'usage plus tardif de l'acétate de plomb (de formule C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pb) à partir du XIX<sup>e</sup> siècle (Carlyle 2001).

### 2.3.3.1. Oxyde de plomb (II) : litharge et massicot

L'oxyde de plomb (II) est le siccatif le plus utilisé à partir du XV<sup>e</sup> siècle (Cotte et al. 2007). Il existe deux polymorphes du PbO : la litharge, de couleur rouge orangé, et le massicot, de couleur jaune. Ces composés ont une structure cristalline respectivement tétragonale et orthorhombique (Figure 1-3).

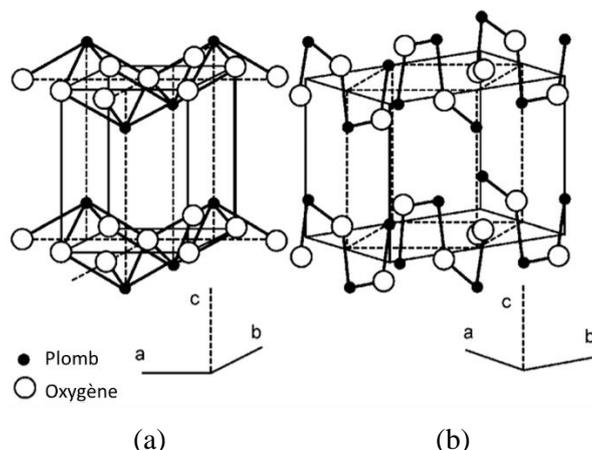


Figure 1-3 : Représentations structurales de l'oxyde de plomb (II) (a)  $\alpha$ -PbO (litharge) et (b)  $\beta$ -PbO (massicot), (Perry et Wilkinson 2007).

Avant d'être employé pour le traitement des huiles, l'oxyde de plomb (II) était connu et utilisé dans un but cosmétique. Par exemple, les égyptiens l'utilisaient dans une préparation à base d'huile pour l'embaumement des corps dès le second millénaire av. J.-C. (DeNavarre 1978).

L'auteur Maroger attribue à Antonello de Messine (1430-1479) la première recette incluant de l'huile et de l'oxyde de plomb (II) : une part de litharge était chauffée avec trois à quatre parts d'huile de lin, afin d'obtenir une pâte plus épaisse et ductile (Cotte et al. 2006). Théodore Turquet de Mayerne décrit plusieurs recettes de prétraitements des huiles incluant l'emploi d'oxyde de plomb (II). L'effet siccatif de ce composé est mentionné (de Mayerne 1620, 18, 33) :

*« Pour faire seicher le noir et toutes les aultres couleurs comme la Lacque (mais il la fait un peu mourir) prenes huyle cuisés avec Lytharge sur le feu une demi-heure ou une heure, et guardés cette huile pour en mesler avec les couleurs. »*

Folio 6

#### Huile fort siccativ, qui est comme un vernis, sans corps

*« Elle se fait également avec huile de noix et huile de lin ; mais celle de noix est la meilleure. Prenés de l'huile un demi sextier de Paris, qui pèse environ une demi livre, mestés le dedans un pot de terre vernissé, et y jetés demi once de lytharge d'or pulvérisée très subtilement remués un peu avec une spatule de bois et laissés bouillir à lent feu, sous une cheminée ou à l'air dans une court, par l'espace de deux heures [...]. C'est un puissant siccatif, de sorte que toutes les couleurs difficiles à seicher, se seicheront en y meslant un peu de ladite huile. »*

Folio 17

Une étude récente (Zumbühl 2022) a détaillé l'emploi de la litharge et du massicot dans les peintures à l'huile à partir du XV<sup>e</sup> siècle. La litharge et le massicot ont été désignés par divers termes. Au XVI<sup>e</sup> siècle, le nom fait référence à la méthode de production : l'oxyde de plomb (II) étant un sous-produit de la production de l'argent et de l'or<sup>2</sup>, le terme « lythargyrum », qui signifie « pierre d'argent », était largement employé. D'autres travaux (Gettens et Stout 1966; Veiga et al. 2014) montrent que les termes litharge et massicot ont tous deux longtemps été utilisés pour désigner l'oxyde de plomb (II) de couleur jaune. Il est important de noter que le massicot a également été confondu avec le pigment jaune de plomb-étain<sup>3</sup> par de nombreux auteurs, en raison de la couleur jaune de ces deux composés (Merrifield 1849). L'incertitude quant à l'emploi de l'un ou l'autre des composés est donc élevée. Cependant, il est certain que les deux composés étaient utilisés comme siccatifs. Dans le manuscrit de Théodore Turquet de Mayerne (de Mayerne 1620), l'oxyde de plomb (II) est désigné d'au moins trois manières différentes : « litharge of gold » (folios 16, 28, 145), « Silbergette » (folios 95, 96) ou simplement « litharge » (folios 6, 19, 32).

Aujourd'hui, l'oxyde de plomb (II) est la plupart du temps commercialisé sans que la forme allotropique ne soit spécifiée (EMSURE, Merck, VWR), ou bien les deux termes sont utilisés simultanément (Kremer). Parfois, seul le terme « litharge » figure dans les spécifications produits (STREM Chemical), mais le produit est de couleur jaune, caractéristique du massicot. À notre connaissance, aucune étude n'a mis en évidence une différence de réactivité entre les deux composés.

---

<sup>2</sup> Plus précisément, l'oxyde de plomb (II) est formé par oxydation du plomb métallique pendant le processus de coupellation, donc le but est de débarrasser les métaux précieux (or, argent) de leurs impuretés.

<sup>3</sup> Le jaune de plomb-étain est un pigment de formule brute Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

### 2.3.3.2. Autres siccatifs à base de plomb

D'autres siccatifs à base de plomb ont largement été employés, comme l'acétate de plomb. Tout comme l'oxyde de plomb (II), l'acétate de plomb était tout d'abord destiné à un usage cosmétique et médicinal : Pline l'Ancien recommandait des cachets d'acétate de plomb et de vinaigre pour blanchir la peau des femmes (Bisel et Bisel 2002). Durant l'antiquité romaine, l'acétate de plomb était essentiellement utilisé comme additif alimentaire, en tant qu'édulcorant du vin. Au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, l'acétate de plomb est finalement utilisé comme siccatif en peinture, soit directement ajouté à l'huile, soit pour la fabrication de gels nommés « gumtions » ou « megilps », des médiums constitués d'huile, d'acétate de plomb et de résine mastic, à la texture gélifiée (Pasco 2019).

Le récipient dans lequel le traitement des huiles est réalisé est également d'importance. Théodore Turquet de Mayerne mentionne un chauffage dans un récipient en plomb afin de « dégraisser l'huile » (de Mayerne 1620, 60). Dans ce cas, c'est le plomb métallique qui fait office de siccatif. Il pouvait également être ajouté directement dans l'huile.

*« Pour desgraisser l'huile, prenés de l'huile de lin toute pure, méttés là dans un pot plombé neuf sur le feu. Laissés bien bouillir. »*

*« L'huile a esté desgraissée en mettant dedans un morceau de plomb, un peu de crouste de pain dans une livre, la grosseur d'une petite noix de lytharge, bouillant [...]. Le vernix a seiché en un jour. »*

Folio 43

Enfin, certains composés à base de plomb, habituellement utilisés comme pigments, ont également des propriétés siccatives et ont été utilisés en tant que siccatifs pour le prétraitement des huiles, dans le but d'accélérer le séchage des peintures. Dans ce cas, ils sont ajoutés dans l'huile au cours du chauffage, et non après. C'est le cas du blanc de plomb et du minium.

Les dangers du plomb sont connus dès le début du XVIII<sup>e</sup> siècle : le professeur de médecine padouan Bernardino Ramazzini (1633 – 1714) mentionne le danger du plomb pour les artisans et les ouvriers dès 1700. Il dédie également un chapitre aux affections des peintres d'art (Ramazzini 1713, 58) :

#### Maladie des peintres en tableaux

*« Les peintres ont plusieurs maladies qui leur sont propres, comme les tremblements des membres, la cachexie, la noirceur des dents, la pâleur du visage, la mélancolie et la perte de l'odorat ; [...] la principale cause qui rend les peintres malades, c'est la matière de leurs couleurs, qu'ils ont continuellement dans la main et dans le nez. Tels sont le minium (deutoxide de plomb), le cinabre (deutoxide de mercure), la céruse (proto-carbonate de plomb) [...]. »*

Dépréciés à cause de leur toxicité importante, les siccatifs à base de plomb sont progressivement éliminés et remplacés au cours du XX<sup>e</sup> siècle par des composés plus inoffensifs, notamment à base de zinc et de manganèse, puis de cobalt, de fer, ou encore de zirconium et de vanadium (Elm 1934; Soucek, Khattab, et Wu 2012).

### 2.3.4. Ajout d'eau

L'ajout d'eau au cours de la préparation permet de contrôler la température de chauffage : la température du système est limitée à 100°C, ce qui permet d'éviter que l'huile ne se dégrade (Cotte et al. 2017). L'ajout d'eau au cours du chauffage modifie aussi les propriétés de l'huile : elle est plus claire, contrairement aux huiles chauffées sans eau qui sont de couleur foncée. Théodore Turquet de Mayerne détaille une recette qui permet d'obtenir une huile « fort claire » (de Mayerne 1620, 138). Notons que de l'eau est encore présente à l'issue du chauffage ; elle est ensuite séparée de la phase grasse.

#### Huyle blanche qui ne s'épaissit point, et est fort claire

*« Prenez huile de lin (ou de noix) voyés celle de pavot. Versés-là hors du feu dans un pot neuf bien vernissé, sur la Sixsiesme partie de son poids de Litharge d'or bien nette pulvérisée ; remuez bien avec un baston, environ un demy quart d'heure ; après avoir versés sur l'huyle et sur la Litharge le double d'eau de fontaine ou de plage ; faites bouillir assez doucement sur le feu, guarduant l'exondation, par l'espace de une bonne heure pour le moings, ou deux : escumenat légèrement ostés de dessus le feu. Laissés rassoir et versés la liqueur, puis séparés l'huile d'avec l'eau et la guardés pour votre usage. »*

Folio 143

### 2.3.5. Broyage de l'huile et des pigments

La dernière étape de fabrication de la peinture consiste à mélanger les pigments et l'huile. Il n'existe pas de méthode type pour cette étape. La technique varie également en fonction du pigment utilisé. Avant que l'utilisation des vessies de porc ne permette le stockage des peintures, les peintres formulaient de grandes quantités de liant, qu'ils stockaient dans des récipients, mais ils préparaient leur couleur en petite quantité, en fonction de leur besoin pour une utilisation immédiate (Eastlake 1847, 404-5).

La proportion d'huile (traitée et non traitée) et de pigments influe sur la viscosité de la peinture. Cette dernière doit être ajustée de façon à ce que les pigments soient dispersés de manière homogène dans le liant et qu'ils ne sédimentent pas (Eastlake 1847, 428-29). Le liant doit avoir une viscosité suffisamment élevée pour être manié au pinceau tout en permettant aux peintres une grande précision d'exécution. Pour cela, les peintres ont recours à divers médiums, par exemple l'essence de térébenthine, pour ajuster la viscosité de leur liant.

En comparaison du nombre de recettes d'huiles traitées disponibles dans les manuscrits anciens, il existe peu d'informations concernant les techniques de broyage des couleurs. La technique du broyage semble avoir peu évolué au fil des siècles (Laurie 1926, 21) :

*« The main facts are, that, with the exception of an occasional obscure reference or isolated recipe, the account of how to grind pigments in oil and to paint in oil is essentially the same in the writing of Theophilus and Eraclius in the twelfth century, in Cennino Cennini and other fifteenth-century manuscripts, and in Vasari in the sixteenth century. »*

### 2.3.6. Perte du savoir-faire traditionnel

Jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle, les peintres préparent leurs peintures dans leurs ateliers. L'atelier du peintre comprend un espace pour peindre et, à l'écart, un espace pour le broyage des couleurs (Figure 1-4).



Figure 1-4 : « Intérieur d'atelier », David III Ryckaert, Musée du Louvre, Paris, 1683. À droite, un homme est représenté en train de broyer les couleurs selon le procédé traditionnel.

Les procédés de fabrication sont issus de l'expérience, relèvent d'un savoir-faire transmis par le maître à l'apprenti, et varient d'un atelier à l'autre, par le choix des huiles, des méthodes de préparation et d'application. Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, rares sont les peintres qui préparent encore eux même leur couleur. La tâche est assurée par les marchands de couleurs qui, plus que de simples fournisseurs, deviennent progressivement assistants et conseillers techniques des artistes (Sofio 2017). Sauvaire parle de « désarroi technique » des peintres, ces derniers n'ayant plus une parfaite connaissance des matériaux qu'ils utilisent (Sauvaire 1978, 7). L'invention du tube de peinture en 1841 par le peintre américain John Goffe Rand (1801-1873) accentue cette perte de savoir-faire. Bien que les peintres puissent s'évader de leur atelier et puiser leur inspiration directement du monde qui les entoure, leur méconnaissance de la chimie de la peinture s'accroît.

### 2.3.7. Production d'huiles traitées à l'échelle industrielle

En parallèle de cette perte de savoir-faire traditionnel, la production d'huiles siccatives s'est développée à l'échelle industrielle à partir du XIX<sup>e</sup> siècle. Dans l'ouvrage *An introduction to drying oil technology*, Mills décrit les protocoles en usage (Mills 1952). D'une part, nous pouvons identifier des procédés très similaires à ceux décrit par Théodore Turquet de Mayerne, transposés à une plus grande échelle. Des oxydes métalliques sont directement ajoutés à l'huile et le mélange est chauffé. Le procédé est réalisé dans des récipients en fer chauffés à 200°C pendant trois à six heures. Une autre technique consiste à chauffer à 120°C, sous flux d'air et agitation mécanique. Les huiles obtenues sont désignées par le terme générique de « boiled oil » et sont visqueuses, de couleur sombre.

D'autre part, la formulation de siccatifs directement solubles dans l'huile se développe au cours de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Le chimiste Jean Servais Stas (1813-1891) soulignait que pour catalyser le séchage de l'huile, le cation métallique devait être soluble dans l'huile sous forme de linoléate ou de margarate (Elm 1934; Kastens et Hansen 1949). Les fabricants de vernis se rendirent compte que, en faisant bouillir des huiles avec de la litharge, ils convertissaient les oxydes métalliques en savons selon un processus lent et coûteux (Mills 1952). Les siccatifs dits solubles firent alors leur apparition sur le marché. Il s'agit de produits finis, prêts à l'emploi pour être ajoutés directement dans l'huile et en accélérer le séchage. L'objectif principal est de limiter le noircissement des huiles précédemment décrit.

Parmi les composés d'intérêt commercial, on peut citer les rosinates, les naphtésates, et les sels d'acides gras, ou savons métalliques, (linoléates la plupart du temps). Ces derniers sont constitués de longues chaînes aliphatiques insaturées et donc solubles dans l'huile. Ils sont au départ issus d'une réaction contrôlée entre un sel métallique et un acide gras à haute température. On parle alors de « fused driers ». Par la suite, d'autres procédés se développeront, permettant d'obtenir des composés de meilleure qualité. Par exemple, par réaction d'une solution aqueuse de sels de plomb (nitrate, acétate) et d'une solution de savons de sodium, on obtient des savons de plomb appelés « precipitated driers ». L'introduction de méthodes plus rigoureuses et de nouveaux équipements ont depuis permis de produire des savons métalliques encore plus performants en termes de pureté et de solubilité. Aujourd'hui, les naphtésates, les octanoates et les tallates sont typiquement utilisés comme ligands pour les savons métalliques (Soucek, Khattab, et Wu 2012).

### **3. Physico - chimie des huiles traitées – un état de l'art**

Après la description des principaux traitements des huiles, ce sous-chapitre sera focalisé sur l'impact de ces traitements sur les propriétés physico-chimiques des huiles. Nous décrirons d'abord notre matériau de référence, c'est à dire l'huile non traitée, du point de vue de sa composition chimique et de sa structuration. Les huiles utilisées en peinture étant siccatives, le mécanisme de séchage sera également détaillé. Ensuite, nous dresserons un état de l'art de l'influence des traitements mentionnés dans la partie précédente, plus spécifiquement le chauffage, combiné ou non à l'ajout de siccatifs au plomb. Nous détaillerons les propriétés des savons de plomb purs, puis leur impact sur les propriétés du liant, aux échelles micro-, méso- et macroscopique, avant et au cours du séchage des huiles traitées.

#### **3.1. Les huiles**

##### **3.1.1. Composition chimique**

Les huiles sont majoritairement constituées de triglycérides, ou triacylglycérols (TAGs), qui sont des triesters d'acides gras, comme représenté ci-dessous (Figure 1-5). Ici, nous nous intéresserons à la composition chimique des huiles végétales, dont l'ensemble des composants identifiés est récapitulé ci-dessous (Tableau 1-2) (van den Berg 2002; Fereidoon 2005). Des détails sur les composés minoritaires sont donnés en annexe 1-A.

Tableau 1-2 : Principaux constituants d'une huile végétale, d'après J. D. J. van den Berg 2002; Fereidoon 2005.

Composés	Proportion (%m)
Triglycérides	98-94
Acides gras libres	0,1-2
Eau	0,1-0,2
Phospholipides	1
Composés colorés	-
Phytostérols	0,2-0,4
Tocophérols	0,1
Paraffines	0,01-0,1
Cires	-
Métaux liés à des composés organiques	-

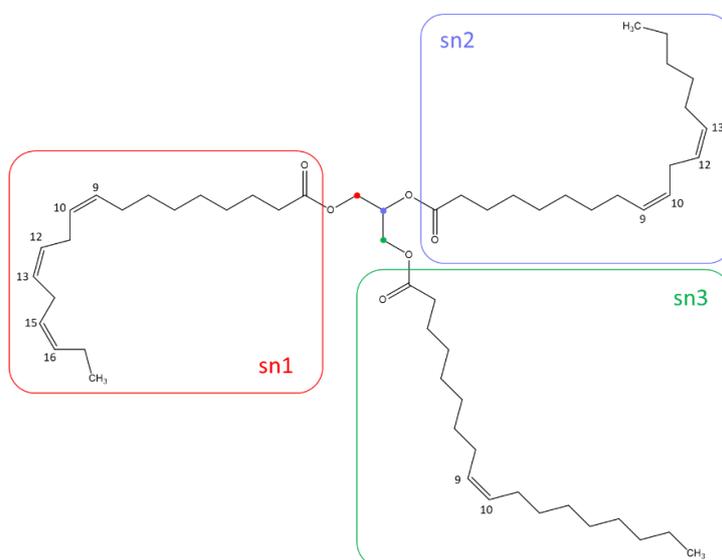


Figure 1-5 : Représentation schématique d'un triglycéride. Les positions des chaînes aliphatiques sur le résidu glycérol sont notées sn1, sn3<sup>4</sup> (positions externes) et sn2 (position centrale).

### 3.1.2. Structuration

Certains triglycérides ont la capacité de former des organisations à différentes échelles. Dans le domaine de l'agroalimentaire, le lien entre structure et propriétés des huiles a été particulièrement étudié, afin de formuler des matières grasses répondant à un cahier des charges précis (Acevedo et Marangoni 2015; Ramel et al. 2016; Akoh 2017). Les techniques majoritairement utilisées pour étudier la structuration de la matière grasse sont la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour « Small Angle X-Ray Scattering ») et aux grands angles (WAXS pour « Wide Angle X-Ray Scattering »), la cryomicroscopie électronique en transmission (cryo - MET), la diffraction des rayons X (DRX) et les observations en microscopie optique en lumière polarisée (MOLP).

<sup>4</sup> Sn est l'abréviation de « stereochemical numbering » (numérotation stéréochimique).

La structuration de la matière grasse dépend de la composition chimique des triglycérides. En effet, la température de fusion d'un triglycéride est dictée par la longueur et le nombre d'insaturations de ses chaînes aliphatiques. Pour que la matière grasse puisse cristalliser, la concentration en triglycérides à haut point de fusion (HMTs pour « High Melting Triglycerides») doit excéder la solubilité de ces HMTs dans le système considéré (Ramel et al. 2016). On parle alors d'état de supersaturation. Si cet état est atteint, les HMTs peuvent nucléer et former des domaines ordonnés cristallins, qui forment un réseau dans la matière grasse liquide. La structure de ce réseau cristallin doit être considérée à différentes échelles :

1. Premièrement, les triglycérides s'assemblent par paires en un arrangement cristallin. Les triglycérides présentent un polymorphisme, ce qui signifie que les molécules peuvent s'empiler latéralement de différentes manières à l'état solide. Trois polymorphes ont été identifiés, notés  $\alpha$ ,  $\beta'$ , et  $\beta$  (Figure 1-6). Les analyses DRX permettent de discriminer les différents polymorphes. L'auto-assemblage des triglycérides conduit à la formation de lamelles, dont l'épaisseur correspond au grand axe de la cellule unitaire, nommée « long spacing » en anglais (Figure 1-7). Deux types d'empilement longitudinal sont possibles : le long-spacing est soit égal à deux fois la longueur des chaînes aliphatiques, soit égal à trois fois la longueur des chaînes. Le type d'empilement longitudinal peut être déterminé en DRX ou en SAXS.

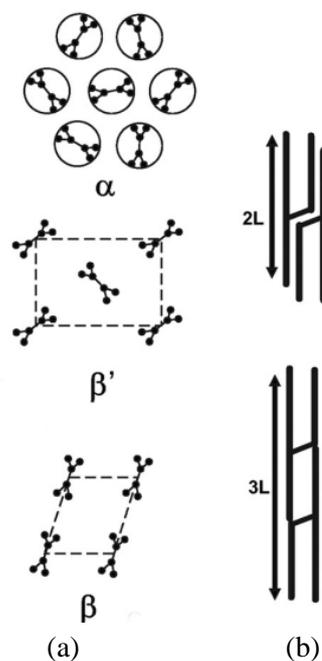


Figure 1-6 : (a) Trois polymorphes de la matière grasse :  $\alpha$  - hexagonal,  $\beta'$  - orthorhombique et  $\beta$  - triclinique. (b) Empilement longitudinal des triglycérides selon deux configurations de longueur de chaîne : 2L - double et 3L - triple. D'après Ramel et al. 2016.

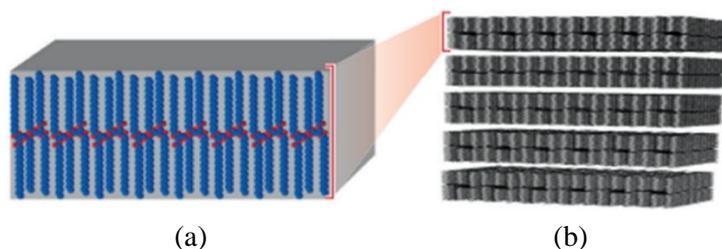


Figure 1-7 : (a) Arrangements spatiaux des triglycérides en une lamelle. (b) Empilement de plusieurs lamelles en une nanoplaquette cristalline. D'après Acevedo et Marangoni 2015.

2. À leur tour, les lamelles s'empilent épitaxialement, créant des domaines lamellaires appelés nanoplaquettes cristallines. Les nanoplaquettes et leurs organisations lamellaires internes sont visibles en cryo - MET. L'organisation lamellaire génère un signal caractéristique en SAXS, duquel on peut extraire l'épaisseur du domaine lamellaire puis le nombre de lamelles par nanoplaquette.
3. Enfin, les nanoplaquettes s'agrègent, ce qui conduit finalement à la création d'un réseau tridimensionnel polycristallin. Les domaines cristallins sont biréfringents en MOLP (Figure 1-8). Contrairement à ce qui a longtemps été établi, les particules biréfringentes observées en MOLP ne sont pas des monocristaux mais des agrégats cristallins constitués de nanoplaquettes cristallines.

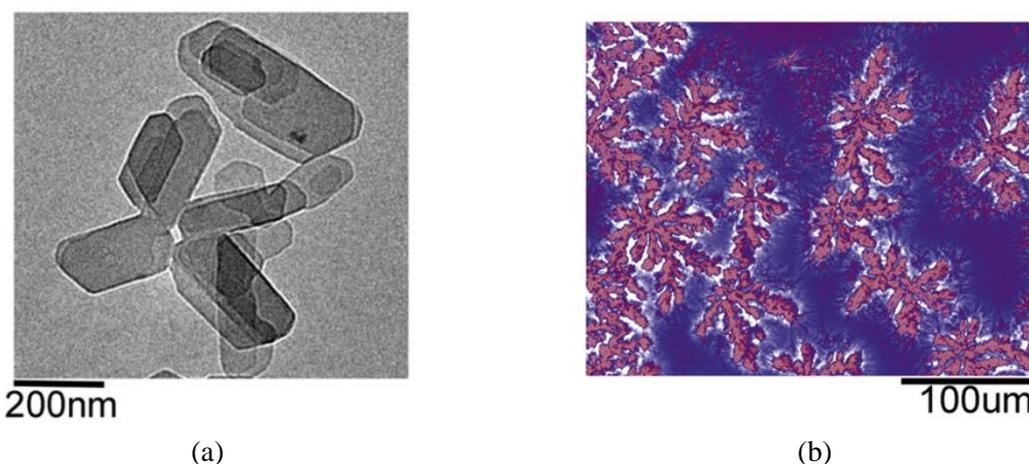


Figure 1-8 : (a) Imagerie cryo - MET d'un ensemble de nanoplaquettes cristallines (b) Domaines cristallins imagés par microscopie à lumière polarisée et microscopie à contraste de phase. D'après Ramel et al. 2016.

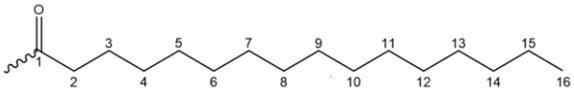
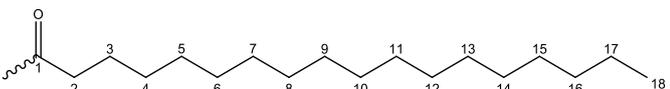
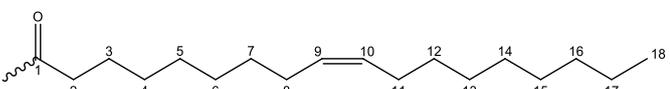
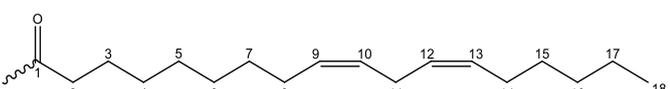
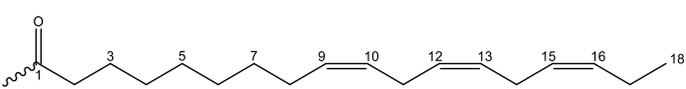
De nombreux paramètres peuvent influencer cette structuration. Plusieurs études portent sur l'influence de la température, de la vitesse de refroidissement, du cisaillement et de la composition chimique sur la cristallisation. L'influence du type d'huile a été étudiée par SAXS et WAXS avant et après cristallisation (Y. Li et al. 2015; Mykhaylyk et al. 2007). L'influence du cisaillement sur la structuration de la matière grasse a été étudiée en rhéo-SAXS (Nikolaeva et al. 2018). Comme son nom l'indique, le rhéo-SAXS combine des mesures de SAXS et de rhéologie, afin d'observer l'évolution de la structuration moléculaire lorsque l'échantillon est cisailé. La cristallisation des huiles est donc un phénomène complexe, qui nécessite d'appréhender la structuration de la matière à différentes échelles. La composition chimique des triglycérides détermine leur état physique (solide ou liquide) à une température donnée. Cet état physique ainsi que des paramètres externes tels que le cisaillement dictent la manière dont les triglycérides se structurent.

### 3.1.3. Séchage

#### 3.1.3.1. Siccativité des huiles

Certaines huiles végétales, dites siccatives, ont la propriété de former un film dur une fois exposées à l'air, et sont donc adaptées pour la peinture à l'huile. Les huiles siccatives les plus utilisées en peinture sont l'huile de lin, de noix et d'œillette<sup>5</sup>. La capacité des huiles siccatives à sécher est directement liée à leur composition chimique. Les huiles de lin, de noix et d'œillette sont principalement composées de cinq chaînes d'acide gras : palmitique (P), stéarique (S), oléique (O), linoléique (L) et alpha-linolénique<sup>6</sup> (Ln). Les chaînes poly-insaturées (L et Ln) sont majoritaires dans toutes les huiles siccatives (Tableau 1-4). Comme indiqué ci-dessous (Tableau 1-3), les insaturations des chaînes sont toutes en conformation cis, et forment des systèmes non conjugués, c'est-à-dire que deux doubles liaisons sont séparées par un groupement CH<sub>2</sub>.

Tableau 1-3 : Principales chaînes aliphatiques de l'huile de lin, noix et œillette.

Nom	Notation abrégée	Formule
Palmitique	<b>P</b> <b>C16:0</b>	
Stéarique	<b>S</b> <b>C18:0</b>	
Oléique	<b>O</b> <b>C18:1 (9-cis)</b>	
Linoléique	<b>L</b> <b>C18:2 (9-cis, 12-cis)</b>	
Alpha-linolénique	<b>Ln</b> <b>C18:3 (9-cis, 12-cis, 15-cis)</b>	

En prenant en compte uniquement les cinq types de chaînes aliphatiques principales et en considérant que les positions sn1 et sn3 (position externes) sont équivalentes, on dénombre 105 triglycérides différents. L'analyse de la composition chimique des huiles siccatives est donc particulièrement complexe. De surcroît, la composition des différents triglycérides varie en fonction du type d'huile. Par exemple, bien que les chaînes poly-insaturées prédominent dans toutes les huiles siccatives, l'huile de lin est composée en majorité de chaînes triplement insaturées tandis que l'huile de noix et d'œillette contiennent une majorité de chaînes doublement insaturées (Tableau 1-4).

<sup>5</sup> L'œillette est une variété de pavot.

<sup>6</sup> L'acide alpha-linolénique se distingue de l'acide gamma-linolénique C18:3 (cis-6, cis-9, cis-12). Pour alléger la notation, l'acide alpha-linolénique sera noté acide linoléique dans la suite du manuscrit.

Tableau 1-4 : Distribution typique des acides gras totaux de l'huile de lin, de noix et d'œillette, d'après J. D. J. van den Berg 2002.

Huile	Acides gras totaux (%)				
	Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique	Linoléinique
Lin	4 - 10	2 - 8	10 - 24	12 - 19	<b>48 - 60</b>
Œillette	9 - 11	1 - 2	11 - 18	<b>69 - 77</b>	3 - 5
Noix	3 - 8	0,5 - 3	9 - 30	<b>57 - 76</b>	2 - 16

De plus, le lieu de culture des graines joue également un rôle sur la composition chimique de l'huile, en particulier pour l'huile de lin qui est cultivée sur tous les continents (Tableau 1-5). Les conditions de culture et les effets du climat sont des facteurs importants pour la composition finale de l'huile obtenue à partir des graines (Rahimi et al. 2015; Tang et al. 2021). Enfin, la méthode d'extraction de l'huile est à prendre en compte. L'huile peut être extraite mécaniquement, ou bien suivant un procédé d'extraction par solvant. Dans les deux cas, les graines doivent d'abord être nettoyées et tamisées, puis elles sont broyées pour obtenir une farine fine, qui facilite l'extraction. La farine peut ensuite être pressée mécaniquement. On parle alors de procédé de pression à froid. Un chauffage peut précéder le pressage (pression à chaud). Le principal objectif de ce traitement thermique est de coaguler les protéines des parois des cellules contenant l'huile et de les rendre perméables au flux d'huile. De plus, la diminution de la viscosité de l'huile à des températures élevées facilite également l'écoulement de l'huile des graines, et le rendement est plus élevée que pour une pression à froid. Une autre technique consiste à extraire l'huile grâce à un solvant, comme l'hexane. Le rendement avoisine alors les 99 %. La méthode d'extraction peut légèrement modifier la composition finale de l'huile (Piva et al. 2018).

Tableau 1-5 : Comparaison des distributions en acides gras totaux d'huiles de lin de différentes provenances.

Provenance	Acides gras totaux (%)					Référence
	Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique	Linoléinique	
Europe	4-6	2-3	10-22	12-18	56-71	(van den Berg 2002)
Argentine	4-5	5-6	19-21	15-24	45-53	
Chine	2-8	4-10	10-12	10-16	53-66	(XiaoXia et al. 2017)
Brésil	n.c	n.c	19	13	55	(Piva et al. 2018)

En plus des triglycérides, les acides gras libres (FFAs pour « Free Fatty Acids ») se trouvent naturellement dans les graines ou se forment lors de l'hydrolyse des liaisons ester des triglycérides. Leur proportion varie généralement de 0,1 à 2 % du poids total selon le type d'huile et la méthode d'extraction (Fereidoon 2005).

Le caractère siccatif d'une huile est directement corrélé au nombre de groupements doublement allyliques qu'elle contient. Une relation empirique permet de calculer l'indice de siccativité *DI* (« Drying Index ») d'une huile (Soucek, Khattab, et Wu 2012).

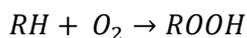
$$DI = (\% \text{ acide linoléique}) + 2 \times (\% \text{ acide linoléinique}) \quad (1 - 1)$$

Une huile siccative a un *DI* supérieur à 70, ce qui est le cas de l'huile de lin, de noix et d'œillette d'après le tableau ci-dessus (Tableau 1-4). L'huile de lin est la plus siccative : elle forme un film plus dur et qui sèche plus rapidement. Elle est également plus colorée. Pour cette raison, elle est parfois utilisée pour peindre les arrière-plans et les ombres (Carlyle 1999) alors que les huiles d'œillette ou de noix, moins siccatives mais aussi moins colorées, sont utilisées pour les couleurs claires.

### 3.1.3.2. Mécanisme de séchage

Le séchage de l'huile est en réalité un durcissement du liant dû à la réaction du dioxygène avec les insaturations des chaînes aliphatiques, suivie d'une succession de réactions d'oxydation et de réticulation. On obtient finalement un réseau tridimensionnel réticulé, qui correspond à un film d'huile solidifié.

La formation d'un réseau réticulé à partir de triglycérides insaturés et d'oxygène peut être décomposée en quatre étapes : initiation, propagation, décomposition des hydroperoxydes ROOH et terminaison. Les principales réactions impliquées au cours de ces quatre étapes sont détaillées ci-dessous (Tableau 1-6). Les réactions d'initiation et de propagation font partie du processus global d'auto-oxydation, au cours duquel l'oxygène de l'atmosphère réagit spontanément avec les chaînes aliphatiques insaturées de l'huile. La réaction globale d'auto-oxydation s'écrit comme suit :



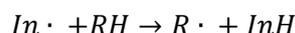
RH représente le substrat, un acide gras insaturé (R) avec un hydrogène amovible (H), et ROOH l'hydroperoxyde formé.

Tableau 1-6 : Réactions impliquées dans le séchage d'une huile siccative

<b>Initiation</b>	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$	(1)	
<b>Propagation</b>	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$	(2)	
	$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$	(3)	
<b>Décomposition</b>	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$	(4)	
	$2 ROOH \rightarrow RO\cdot + ROO\cdot + H_2O$	(5)	
<b>Terminaison</b>	$R\cdot + R\cdot \rightarrow RR$	(6)	Réticulation C-C
	$RO\cdot + R\cdot \rightarrow ROR$	(7)	Réticulation éther
	$RO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROR + O_2$	(8)	
	$RO\cdot + RO\cdot \rightarrow ROOR$	(9)	Réticulation peroxydes
	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$	(10)	
	$ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR$	(11)	

### 3.1.3.2.1. Initiation

L'initiation peut s'effectuer par l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur une des insaturations du triglycéride, par un initiateur. L'initiateur peut-être une espèce radicalaire ou un élément métallique.



Le point d'attaque de l'initiateur est lié à la structure du substrat RH. Les hydrogènes éliminés sont ceux liés aux carbones en position allylique, et préférentiellement en position doublement allylique <sup>7</sup>. En l'absence d'initiateur, l'énergie nécessaire à la production du radical R· peut provenir de la chaleur, de la lumière ou des rayonnements ionisants qui permettent le clivage thermique ou photochimique de la liaison R-H.

### 3.1.3.2.2. Propagation

S'ensuit une réaction du radical R· formé avec le dioxygène pour former un radical peroxy ROO·. Ce dernier réagit avec un autre substrat RH pour former un hydroperoxyde ROOH et un nouveau radical R· : c'est l'étape de propagation.

Il est important de noter qu'au cours du processus de propagation, les radicaux peroxy ROO· formés peuvent se réarranger, ce qui conduit à une isomérisation et transposition des doubles liaisons ou bien à une cyclisation intramoléculaire (Porter, Mills, et Carter 1994). Par exemple, à partir d'une chaîne d'acide oléique (C18:1) six hydroperoxydes ROOH peuvent être obtenus, notés 8-cis, 11-cis, 8-trans, 9-trans, 10-trans et 11-trans <sup>8</sup> (van den Berg 2002). Un exemple de réarrangement est donné ci-dessous (Figure 1-9). Plus la chaîne possède d'insaturations, plus le nombre d'hydroperoxydes possiblement formés s'accroît. Pour les chaînes doublement insaturées, les quatre composés majoritaires sont tous conjugués (Chan, Levett, et Matthew 1979). Notons aussi que pour les chaînes triplement insaturées, des réactions de cyclisation sont également à prendre en compte : les cycles formés ont majoritairement 5 ou 6 atomes de carbone.

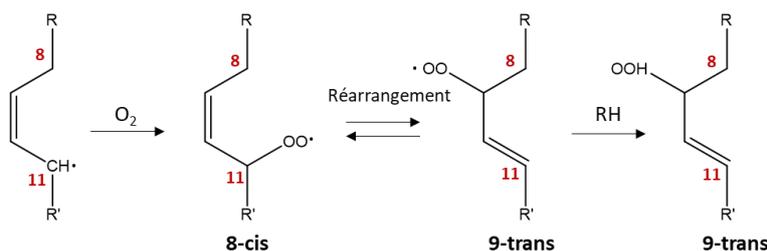


Figure 1-9 : Exemple de réarrangement du radical peroxy pendant l'étape de propagation, pour une chaîne d'acide oléique (C18:1).

<sup>7</sup> Par exemple, les carbones 11 et 14 de l'acide linoléique (Tableau 1-3).

<sup>8</sup> Attention, ici, le numéro indiqué fait référence à la position de l'hydroperoxyde ROOH sur la chaîne hydrocarbonées et non pas à la position de la double liaison.

### 3.1.3.2.3. Décomposition

Les hydroperoxydes ROOH, instables, se décomposent. La décomposition thermique d'un hydroperoxyde forme des radicaux libres disponibles pour l'étape de propagation, l'auto-oxydation est donc un phénomène autocatalytique.

### 3.1.3.2.4. Terminaison

Enfin, les groupements R·, les peroxydes ROO· et alkoxydes RO· réagissent deux à deux pour former des liaisons covalentes : c'est l'étape de terminaison, qui englobe un ensemble de réactions de réticulation. Lors de cette étape, les triglycérides se lient par des liaisons covalentes formant des composés de grandes masses molaires: et un réseau réticulé est finalement obtenu. Les réactions qui forment des réticulations éther ou peroxyde sont les réactions de terminaison les plus courantes (Soucek, Khattab, et Wu 2012).

### 3.1.3.2.5. Formation de composés volatils

En parallèle de la formation du réseau réticulé, des composés de faibles masses moléculaires, volatils, se forment à partir des radicaux alkoxydes RO· issus du clivage homolytique des hydroperoxydes (étapes 4 et 5). S'ensuit une fragmentation des liaisons C-C (Figure 1-10.a et b) et C-H (Figure 1-10.c) pour produire des aldéhydes, des cétones, ainsi que des radicaux alkyles et vinyles. Ces composés sont responsables de l'odeur âcre typique du durcissement de la peinture à l'huile en cours de séchage.

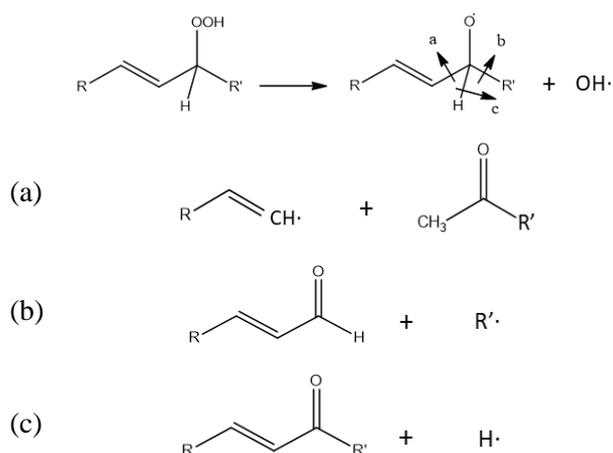


Figure 1-10 : Décomposition d'un hydroperoxyde, d'après J. D. J. van den Berg 2002.

Les aldéhydes peuvent ensuite être oxydés en acides carboxyliques. Si en parallèle, la liaison ester portant la chaîne oxydée est hydrolysée, des diacides carboxyliques sont formés, comme l'acide azélaïque (HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH). Les diacides sont des produits stables de l'auto-oxydation des triglycérides insaturés, et plusieurs études ont mesuré la teneur en diacides dans les huiles pour quantifier le processus d'oxydation (Erhardt, Tumosa, et Mecklenburg 2005; Bonaduce et al. 2012a; 2012a).

### 3.1.3.2.6. Vieillesse long-terme

Les réactions qui conduisent à la réticulation de l'huile ne s'arrêtent pas une fois que celle-ci est sèche au toucher. Même lorsque toutes les insaturations des chaînes aliphatiques ont réagi, les groupes fonctionnels du réseau peuvent être affectés par des réactions lentes d'oxydation, les liaisons esters peuvent être rompues par hydrolyse et de petits fragments moléculaires peuvent s'évaporer (J. Hermans 2017). Ainsi, après plusieurs siècles, une peinture à l'huile reste un matériau dynamique.

## 3.2. Influence des traitements

Lorsqu'elles sont chauffées, avec ou sans siccatif, les propriétés des huiles siccatives sont modifiées. Ces modifications se produisent à l'échelle micro-, méso- et macroscopique. Certaines d'entre elles, comme les changements de couleur, de consistance, ou de vitesse de séchage, sont mentionnées dès le XV<sup>e</sup> siècle dans les traités de recettes anciennes. D'autres, comme les changements de composition chimique, ont été mises en évidence plus récemment. L'ensemble des connaissances actuelles concernant l'impact de ces traitements sur les huiles, avant et après séchage, sera synthétisé ci-dessous.

### 3.2.1. Impact du chauffage

Dans un premier temps, l'impact seul du chauffage sur la composition chimique des huiles sera considéré. La plupart des études à ce sujet sortent du champ du patrimoine culturel et ont été réalisées en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC - MS pour « Gas Chromatography - Mass Spectrometry »). Les huiles étant des systèmes complexes, des systèmes modèles de triglycérides comportant un nombre et un type d'insaturations rigoureusement contrôlés, ont été étudiés. Chauffer l'huile peut induire un grand nombre de réactions chimiques, résumées ci-dessous (Figure 1-11).

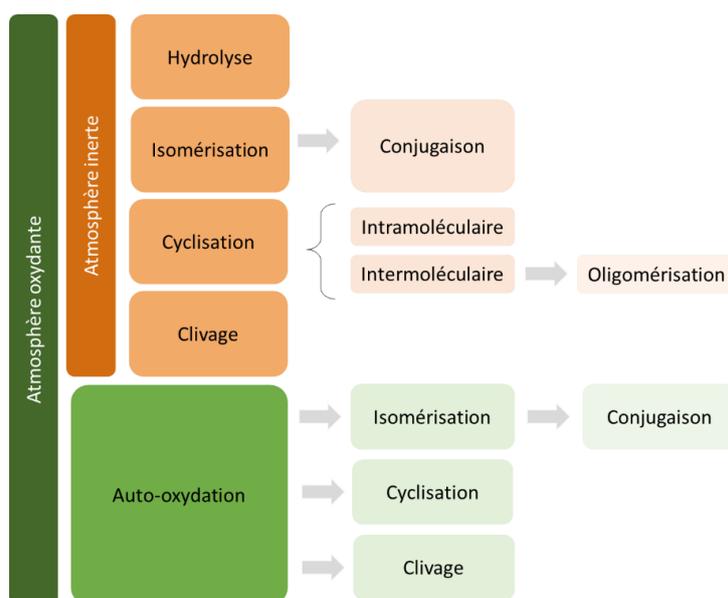


Figure 1-11 : Synthèse des réactions susceptibles de se produire au cours du chauffage des huiles, sous atmosphère inerte et oxydante.

Tout d'abord, nous pouvons considérer les changements induits par un chauffage sous atmosphère inerte, sans oxygène, à savoir l'hydrolyse des triglycérides, l'isomérisation des doubles liaisons, potentiellement accompagnée de la formation de systèmes conjugués, la cyclisation intra- et intermoléculaire, et enfin de clivage des doubles liaisons :

- **L'hydrolyse** des liaisons ester des triglycérides par l'eau conduit à la formation de di- et monoglycérides, de glycérol et d'acides gras libres. La présence d'eau déplace l'équilibre de la réaction vers la formation de composés hydrolysés : plus l'huile contient d'eau, plus ce processus sera prononcé. D'autre part, l'hydrolyse partielle des triglycérides favorise son oxydation ultérieure (Nawar et Fennema 1996).
- **Isomérisation et formation de systèmes conjugués** : comme nous l'avons vu, les triglycérides issus d'espèces végétales possèdent des doubles liaisons non conjuguées de conformation cis. Au cours du séchage, plusieurs travaux ont mis en évidence une isomérisation cis → trans des insaturations :
  - Sur des triglycérides d'acides linoléique (C18:2) et linoléique (C18:3) : après un chauffage sous vide, quatre et huit stéréoisomères sont respectivement mis en évidence en chromatographie en phase gazeuse (GC pour « Gas Chromatography ») (Martin, Nour, et al. 1998). Cependant, si la température de chauffage est inférieure à 200°C, la proportion totale d'isomères formés à l'issue du chauffage (cis-cis-trans, cis-trans-cis, etc.) est inférieure à 1 %.
  - L'isomérisation d'une faible proportion de chaînes monoinsaturée (acide oléique C18 :1) a été mise en évidence à 150°C. Après trois heures de chauffage à 150°C, la trioléine contient 0,2 mg/g de chaînes isomérisées en conformation trans (C. Li et al. 2013). Dans ces conditions de chauffage, l'isomérisation est donc très limitée.

L'isomérisation est généralement combinée à la migration des doubles liaisons, et donc à la formation de systèmes conjugués. Pour les chaînes poly-insaturées, comme l'acide linoléique, la combinaison des mécanismes d'isomérisation et de conjugaison conduit à la formation d'un très grand nombre d'espèces, les systèmes obtenus sont donc très complexes. Par exemple, le chauffage de triglycérides d'acide linoléique à 250 °C pendant six jours induit la formation de trois stéréoisomères (9-cis, 12trans ; 9-trans, 12-cis ; 9-trans, 12-trans), mais aussi de 15 systèmes conjugués doublement insaturés (Christy 2009a), par exemple 10-cis, 12-trans.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'isomérisation des insaturations en conformation cis et la formation de systèmes conjugués pour des chaînes poly-insaturées non conjuguées, notamment l'acide linoléique, via des mécanismes radicalaire ou des transpositions sigmatropiques (Destailats et Angers 2002; 2005).

- Cyclisation :** Une addition de Diels-Alder peut se produire entre deux chaînes d'acides gras insaturées, conduisant à la formation d'un cycle insaturé à 6 atomes de carbone (Figge 1971). Les réactions de cyclisation peuvent être intra- ou intermoléculaires. Dans ce dernier cas, une dimérisation se produit, des composés de masse molaire plus élevée sont obtenus. Un exemple est donné ci-dessous (Figure 1-12). Ces composés ont été mis en évidence par chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour « Size Exclusion Chromatography ») sur des huiles chauffées entre 180 et 300°C. La quantité totale de dimères formés après 30h de chauffage à 180°C d'un mélange de tripalmitine et de trilinoléine est inférieure à 1 %m (Martin, Dobarganes, et al. 1998; J. van den Berg et al. 2004).

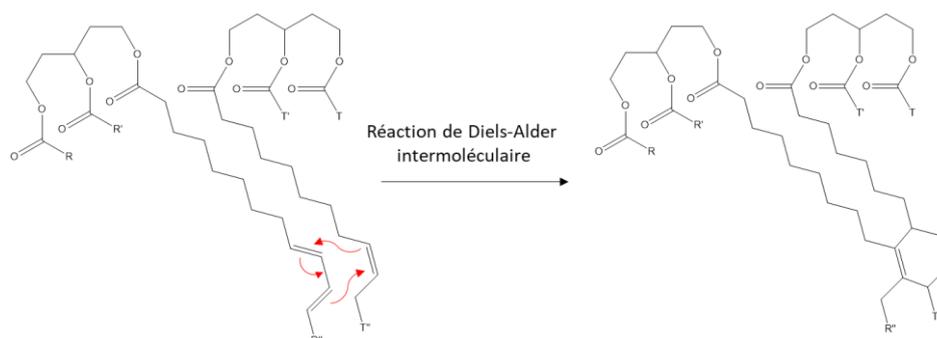


Figure 1-12 : Exemple de dimérisation de deux triglycérides via une réaction de Diels-Alder.

- Clivage :** d'autres composés peuvent être formés par la rupture des chaînes de part et d'autre des doubles liaisons. Les composés formés sont similaires à ceux résultant de la décomposition des hydroperoxydes au cours du séchage (cf. p.29). Il s'agit d'alcanes ou d'alcènes, et subséquemment de triglycérides de plus faible masse molaire.

Les réactions décrites ci-dessus peuvent se produire même lorsque l'huile est chauffée sous atmosphère inerte. Si le chauffage a lieu en atmosphère oxydante (par exemple à l'air libre), des réactions supplémentaires sont à prendre en compte. En effet, la présence d'oxygène atmosphérique ou dissous pendant le processus de chauffage est responsable de réactions additionnelles d'isomérisation, de conjugaison, de cyclisation et de clivage. Les mécanismes impliqués sont similaires à ceux de l'auto-oxydation des huiles siccatives au cours du séchage, décrits dans la section 3.1.3.2 (cf. p.27).

Dans le cadre du programme de recherche MOLART (« Molecular Aspects of Aging in Painted Works of Art » de 1995 à 2002), une sélection de recettes de traitements d'huile ont été retenues et reproduites parmi plusieurs sources historiques (Carlyle 2000). Ces traitements incluent notamment le chauffage des huiles à 150° et 300°C, respectivement pendant 15 et 60 min. Les huiles chauffées ont ensuite été caractérisées afin de mettre en évidence les processus d'oligomérisation, d'oxydation, d'hydrolyse et d'isomérisation des triglycérides (van den Berg et al. 2004; Bonaduce et al. 2012a) . Les huiles ont été caractérisées à l'échelle moléculaire par analyses thermogravimétriques (ATG), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour « Fourier-Transform InfraRed spectroscopy »), ainsi que par analyses chromatographiques couplées ou non à de la spectrométrie de masse : HPSEC (« High Performance Size Exclusion Chromatography »), GC-MS (« Gas Chromatography - Mass Spectrometry ») , HPLC – APCI - MS (« High-Performance Liquid Chromatography - Atmospheric Pressure Chemical Ionisation-Mass Spectrometry »), MALDI – TOF - MS (« Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time-Of-Flight Mass Spectrometry »), DE -MS (« Direct Exposure Mass Spectrometry ») et DTMS (« Direct Temperature resolved Mass Spectrometry »). Le tableau ci-dessous (Tableau 1-7) synthétise les résultats obtenus :

Tableau 1-7 : Modification de la composition chimique d'huile de lin chauffée à 150°C et 300°C, d'après les données de J. D. J. van den Berg et al. 2004 et Bonaduce et al. 2012a.

Réaction chimique	Technique analytique	Observations	Huile de lin chauffée à 150°C	Huile de lin chauffée à 150°C en présence de PbO
Oligomérisation	ATG	Décalage du pic de dégradation principale vers les hautes températures	Non	Oui
	HPSEC	Détection de composés dont les temps de rétention sont plus courts que ceux des triglycérides	Oui (léger)	Oui (prononcé)
	MALDI-TOF-MS	Détection de composés de hauts poids moléculaires	Oui (dimères)	Oui (dimères)
Oxydation	GC-MS	Augmentation de l'aire des signaux des diacides (acide azélaïque, etc)	Oui (léger)	Oui (prononcé)
	MALDI-TOF-MS	Augmentation du nombre d'atomes d'oxygène incorporés par triglycéride	Oui (2 O par TAG)	Oui (4 O par TAG)
Oligomérisation et/ou oxydation	DTMS	Diminution de la proportion de chaînes triplement insaturées	Oui (léger)	Oui (prononcé)
	FTIR	Diminution de la bande d'absorption caractéristique des insaturations en conformation cis	Oui (léger)	Oui (léger)
Hydrolyse	ATG	Détection d'une nouvelle étape de dégradation caractéristique des di- et monoglycérides	Non	Oui
	MALDI-TOF-MS	Détection de signaux caractéristiques des diglycérides	Oui (léger)	Oui (léger)
Isomérisation	DEMS	Détection de nouveaux signaux caractéristiques des chaînes triplement insaturées	Oui	Oui
Conjugaison	HPSEC	Décalage du maximum d'absorption vers les hautes longueurs d'onde	Oui (léger)	Oui (léger)
Cyclisation (intra)	FTIR	Diminution de la bande d'absorption caractéristique des insaturations en conformation cis et augmentation celle des insaturations en conformation trans	Non	Non

La modification de composition chimique suite au chauffage a été mise en évidence. Les mesures DTMS et FTIR montrent que la proportion de chaînes insaturées, en particulier triplement insaturées, est diminuée. L'effet est plus marqué pour le chauffage à 300°C. À l'effet de la température s'ajoute probablement celui de la durée du chauffage, qui est plus longue pour le chauffage à 300°C (60 min) que pour le chauffage à 150°C (15 min). La formation de composés de haute masse molaire (oligomères) a clairement été démontrée en HPSEC et en MALDI-TOF-MS. Pour le chauffage à 150°C, des dimères sont détectés. Le chauffage à 300°C aboutit à la formation de divers oligomères, jusqu'aux hexamères. En ATG, l'oligomérisation est détectée uniquement pour l'huile chauffée à 300°C.

Les huiles chauffées sont également plus oxydées que l'huile de lin de référence. En GC - MS, la teneur en diacides est multipliée par 3, mais reste très faible (0,3 % des chaînes d'acides gras). En MALDI-TOF-MS, des signaux caractéristiques de triglycérides contenant des atomes d'oxygène supplémentaires sont détectés : jusqu'à 2 et 4 atomes pour les huiles chauffées respectivement à 150 et 300°C. Au cours du chauffage en atmosphère oxydante, des hydroperoxydes se forment et se décomposent en un grand nombre de radicaux libres réactifs. Ici, la cinétique de l'auto-oxydation est accélérée à haute température, mais les espèces oxydées n'ont pas clairement été identifiées. Les hydroperoxydes formés sont instables dans ces conditions de mesure, ils sont difficilement mis en évidence et leur quantification n'est pas possible.

L'hydrolyse est également mise en évidence en ATG pour l'huile chauffée à 300°C mais reste un phénomène mineur d'après les mesures MALDI-TOF-MS: seuls des diglycérides sont détectés, à l'état de trace. Enfin, il est clair qu'une fraction des chaînes insaturées, initialement non conjuguées en conformation cis, est isomérisée, ce qui aboutit à la formation de systèmes conjugués. La cyclisation des chaînes insaturées n'a pas clairement été mise en évidence. Les huiles végétales ont une composition complexe : une interprétation exhaustive des données de DEMS et d'HPLC – APCI - MS n'est pas possible.

### 3.2.2. Impact du chauffage en présence de siccatifs

#### 3.2.2.1. Formation de savons métalliques

Dans un second temps, nous pouvons considérer l'impact d'un chauffage en présence de siccatifs. L'ajout de siccatifs dans les huiles conduit à la formation de savons métalliques suite à la saponification des triglycérides. Les savons métalliques sont des composés hybrides constitués de carboxylates à longues chaînes hydrocarbonées et d'un métal bivalent ou trivalent (calcium, cobalt, zinc, cuivre, plomb, aluminium), généralement insoluble dans l'eau. Un exemple de réaction de saponification est donné ci-dessous (Figure 1-13) :

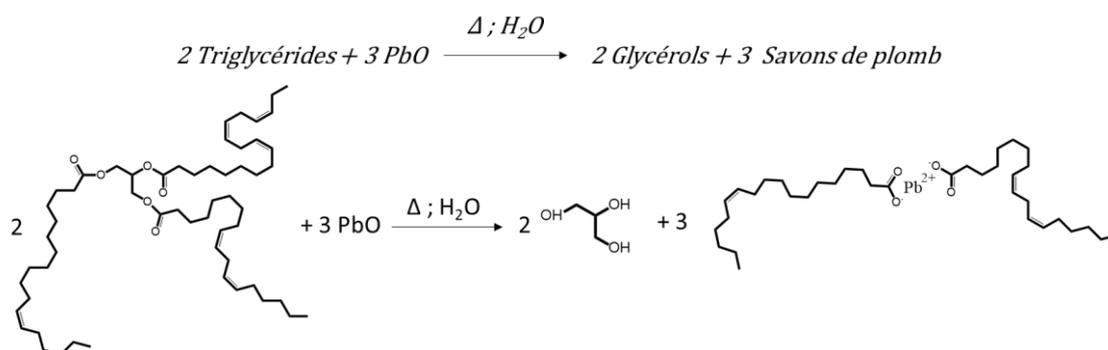


Figure 1-13 : Exemple de réaction de saponification de triglycérides d'huile en présence d'oxyde de plomb (II).

Ces savons métalliques sont la cause de nombreuses modifications des propriétés physico-chimiques des huiles traitées et des peintures, aussi bien à court qu'à long terme. La présence de savons métalliques, et en particulier de savons de plomb, dans des tableaux de grands maîtres, est aujourd'hui un des sujets les plus récurrents dans les programmes de recherche relatifs à l'analyse des peintures. Leur présence peut s'expliquer soit par l'emploi de siccatifs lors du traitement de l'huile, soit par une interaction non contrôlée entre le liant et les pigments (ou siccatifs n'ayant pas réagi, comme des grains de PbO résiduels par exemple) au sein de la couche picturale.

#### 3.2.2.2. Les savons de plomb purs

Pour comprendre l'impact des savons de plomb sur les systèmes réels (huiles traitées, systèmes picturaux), une première approche consiste à synthétiser et à caractériser des savons de plomb purs. La quasi-totalité des analyses sur les savons de plomb purs ont été réalisées sur des systèmes constitués de chaînes saturées. Les systèmes de savons de plomb purs et saturés forment des systèmes cristallins organisés (Martínez Casado, Riesco, et Cheda 2012; F. J. Martínez-Casado et al. 2017; F. Martínez-Casado et al. 2019), qui peuvent être caractérisés en DRX (Corbeil et Robinet 2002; Robinet et Corbeil 2003). Des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide ont permis de mettre en lumière la coordination du plomb en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique associée (Catalano et al. 2015). Enfin, différentes mésophases de savons de plomb ont été mises en évidence en combinant les résultats de DRX et de RMN à des mesures complémentaires de spectroscopie infrarouge et calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry »). Les résultats obtenus avec ces différentes techniques analytiques sont décrits ci-dessous.

### 3.2.2.2.1. Structure cristalline

Des analyses DRX montrent que tous les savons de plomb purs et saturés présentent une structure cristalline lamellaire avec un atome de Pb et deux chaînes aliphatiques dans l'unité asymétrique (Figure 1-14). Les chaînes aliphatiques présentent une conformation trans, et les plans formés par les atomes de carbone des chaînes sont disposés selon une structure à chevrons (« herringbone structure »), ce qui témoigne d'un ordre d'orientation interne.

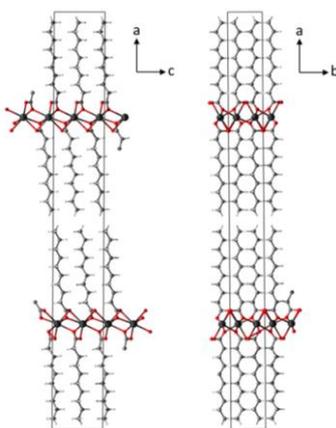


Figure 1-14 : Structure cristalline de  $Pb(C_{10})_2$  en coordination « holodirected », représentatif des savons de plomb à longues chaînes. D'après Martínez Casado et al., 2017

Cette structuration lamellaire a été mise en évidence pour les savons de plomb saturés dont le nombre d'atomes de carbones par chaîne varie de 8 à 18 (F. J. Martínez-Casado et al. 2017). La structuration lamellaire de l'oléate de plomb (C18:1) a également été mise en évidence en DRX (Corbeil et Robinet 2002). La longueur des chaînes et la présence d'insaturation influencent la longueur des lamelles.

### 3.2.2.2.2. Coordination

Bien que tous les savons de plomb s'organisent en lamelles, deux polymorphes cristallins existent, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée des savons de plomb. On distingue les savons à courtes chaînes ( $Pb(C_2)_2$  à  $Pb(C_{10})_2$ ) et les savons à longues chaînes ( $Pb(C_9)_2$  à  $Pb(C_{18})_2$ ). La différence entre les deux polymorphes réside dans la répartition des ligands dans la sphère de coordination du plomb.

- Pour les savons à longues chaînes, une structure localement sphérique a été identifiée autour du site Pb : la configuration est dite « holodirected », c'est-à-dire que les liaisons avec les ligands sont dirigées uniformément dans toutes les directions autour du site Pb (Figure 1-15.b). Chaque site Pb est entouré de six atomes d'oxygène dans un réseau octaédrique déformé. Une analyse fine des distances Pb – O suggère que la sphère de coordination de plomb est plus justement constituée de 7 atomes d'oxygène.
- En comparaison, pour les savons de plomb à courtes chaînes, la coordination est également de 7 mais les atomes d'oxygène sont dirigés dans un hémisphère de la sphère de coordination, qui est dite « hemidirected » (Figure 1-15.c).

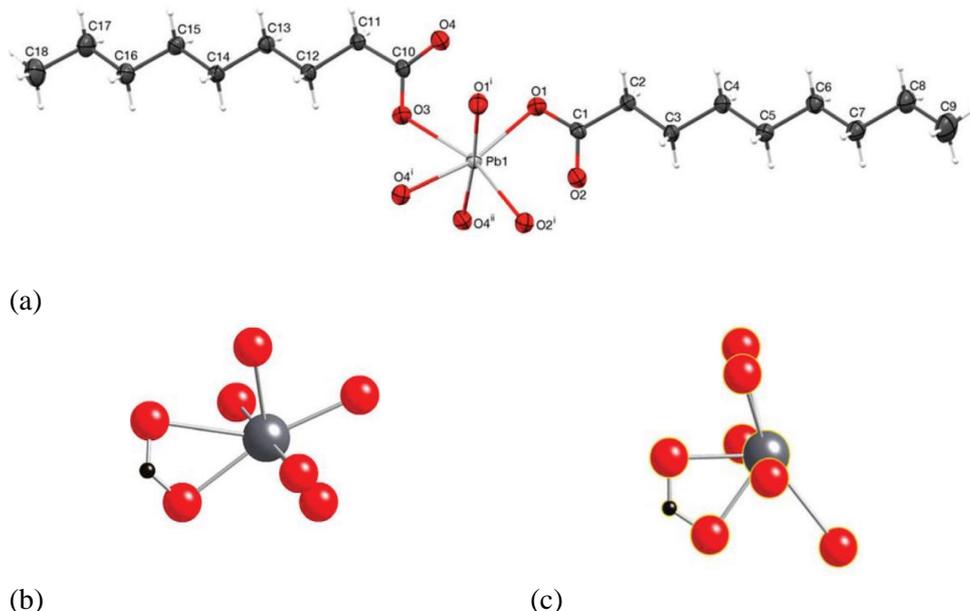


Figure 1-15 : (a) Monomère de nonanoate de plomb à l'état solide, et sphère de coordination de l'atome de plomb, montrant la liaison monodentate à chaque groupe carboxylate. (b) Structure locale autour de l'atome de plomb d'un nonanoate de plomb, représentatif des savons à longues chaînes, dit « holodirected », et (c) d'un heptanoate de plomb, représentatif des savons à courtes chaînes, dit « hemidirected ». D'après Catalano *et al.* 2015.

Seuls le nonanoate (Figure 1-15.a) et le décanoate de plomb existent sous les deux formes.

### 3.2.2.2.3. Mésophases

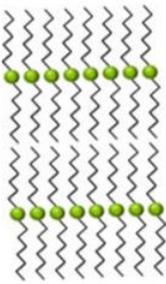
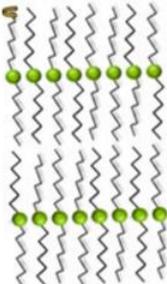
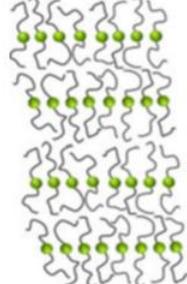
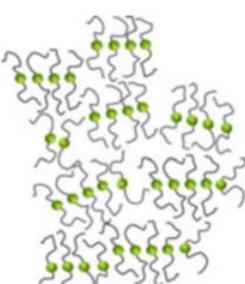
Les études précédemment citées ont été menées sur des savons de plomb purs à température ambiante, parfaitement organisés à l'état solide. En complément, Martínez-Casado *et al.* ont considéré l'effet de la température sur le degré d'ordre des savons (F. Martínez-Casado *et al.* 2019). En fonction de la température, les savons de plomb se présentent sous forme de solide cristalline (notée SII), d'une phase solide intermédiaire (SI) et une mésophase cristal liquide (LC pour « Liquid Crystal »), avant de fondre dans la phase liquide isotrope (IL pour « Isotropic Liquid »). La phase dans laquelle se trouvent les savons de plomb a une forte incidence sur les propriétés physico-chimiques de ces derniers.

Ces différentes phases ont été caractérisées par FTIR, RMN du solide, DRX et microscopie optique (Tableau 1-8 et Figure 1-16) :

- La phase solide intermédiaire (notée SI) est cristalline et semi-ordonnée : l'ordre de position et d'orientation externe des molécules et la conformation trans des chaînes alkyles sont conservés, mais une rotation des chaînes est permise, ce qui provoque la perte de l'ordre d'orientation interne. La structure lamellaire est conservée, mais les données obtenues en FTIR et RMN du solide présentent de légères modifications par rapport à la phase solide cristalline SII. La détection de liaisons en conformation gauche et de coudées dans les chaînes alkyles suggère que la phase solide intermédiaire SI est moins ordonnée que la phase solide cristalline SII. Tout comme la phase SII, la phase SI est biréfringente.

- La mésophase cristaux liquides (notée LC) est fluide. La présence de quelques pics de diffractions aux petits angles permet d'affirmer que la structuration en lamelles (ordre de position) est conservée : les savons de plomb s'organisent en domaines lamellaires suffisamment grands pour que l'échantillon soit biréfringent. Cependant, les chaînes alkyles sont fondues : la conformation trans est donc perdue. La phase LC existe uniquement pour les savons dont la longueur de la chaîne aliphatique est comprise entre celles de  $Pb(C_6)_2$  et  $Pb(C_{12})_2$ , tous deux inclus.
- La phase liquide isotrope (notée IL) est caractérisée par le désordre de position et d'orientation des molécules. L'échantillon n'est plus biréfringent, et les chaînes alkyles sont complètement désordonnées (absence de pics de diffraction). Cependant, un ordre local demeure, jusqu'à 10 Å : les molécules ne sont donc pas isolées les unes des autres. L'absence de biréfringence est liée à la trop petite taille des domaines organisés. La différence majeure entre la phase LC et IL réside donc dans la taille des domaines ordonnés.

Tableau 1-8 : Phases et mésophases des savons de plomb saturés à  $Pb(C_n)_2$  : représentation schématique et caractéristiques principales. D'après F. Martínez-Casado et al. 2019.

	Solide cristallin SII	Solide intermédiaire SI	Cristal Liquide LC	Liquide isotrope IL
				
<b>Ordre de position</b>	Oui	Oui	Partiel Organisation en domaines lamellaires	Partiel Ordre à très courte portée (10 Å)
<b>Ordre d'orientation externe/directionnel</b>	Oui	Oui	Oui	Partiel Ordre à très courte portée (10 Å)
<b>Ordre d'orientation interne</b>	Oui	Non Rotation des chaînes alkyles	Non	Non
<b>Ordre de conformation</b>	Oui	Oui Quelques défauts (coudée, conformation gauche)	Non Chaînes alkyles fondues	Non

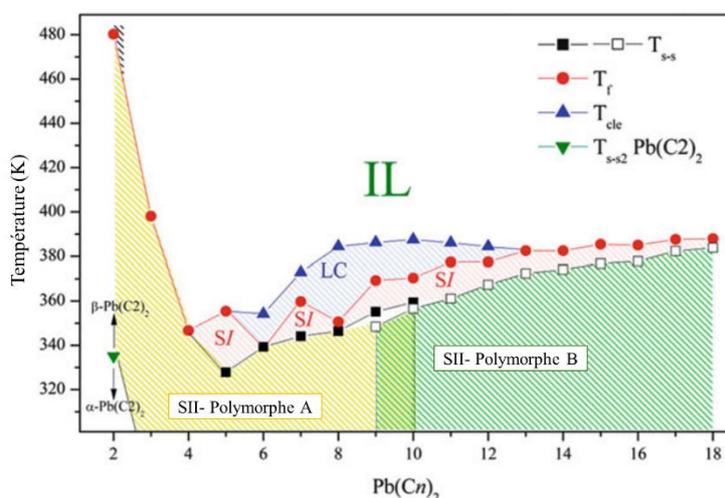


Figure 1-16 : Diagramme de phase des savons de plomb, en fonction du nombre de carbone par chaîne aliphatique et de la température. Le polymorphe SII-A fait référence à la coordination « hemidirected » des savons à courtes chaînes et SII- polymorphe B à la coordination « holodirected » des savons à longues chaînes.  $T_{s-s}$  correspond à la transitions SII – SI,  $T_f$  aux transitions SI – LC et SI – IL ;  $T_{cle}$  à la transition LC – IL ;  $T_{s-s2}$  à la transition polymorphique  $\alpha$ - $\beta$  spécifique à  $Pb(C_2)_2$ , non détaillée ici. D'après F. Martínez-Casado et al. 2019.

### 3.2.2.3. Influence du chauffage en présence de siccatifs au plomb

#### 3.2.2.3.1. Avant séchage

##### 3.2.2.3.1.1. Composition chimique des huiles traitées

Certaines méthodes adaptées à la caractérisation des huiles siccatives ont été transposées à la caractérisation des huiles saponifiées. Ainsi, Cotte *et al.* ont développé une méthodologie pour suivre et quantifier la formation de savons au cours du chauffage en FTIR (M. Cotte 2004; M. Cotte et al. 2006). En comparant l'aire des bandes d'absorption propres aux esters et aux savons de plomb, il est possible de calculer un taux de saponification, c'est-à-dire la proportion de liaisons esters saponifiées à un instant donné dans le système. Nous avons appliqué cette méthode pour quantifier la proportion de savons formés dans nos systèmes, le principe sera expliqué dans le chapitre 2.

Enfin, toujours dans le cadre du programme de recherche MOLART, l'effet du chauffage d'une huile en présence d'oxyde de plomb (II) a été étudié (van den Berg et al. 2004; Bonaduce et al. 2012a). La teneur en PbO a été fixée à 30 %m, et la durée du chauffage à 20 min. Le mélange n'a pas été agité au cours du chauffage <sup>9</sup>. Le tableau ci-dessous (Tableau 1-9) synthétise les résultats obtenus :

<sup>9</sup> Dans nos reconstitutions (afin de suivre au mieux les recettes de Théodore Turquet de Mayerne décrites précédemment), nous avons fixé une durée de chauffage plus longue (jusqu'à 3 h), et le système a été maintenu sous agitation tout au long du chauffage. Ce protocole sera détaillé en chapitre 2.

Tableau 1-9 : Modification de la composition chimique d'huile de lin chauffée à 150°C en présence de 30 %m de PbO, d'après les données de J. D. J. van den Berg et al. 2004 et Bonaduce et al. 2012a.

Réaction chimique	Technique analytique	Observations	Huile de lin chauffée à 150°C en présence de PbO
Oligomérisation	ATG	Décalage du pic de dégradation principale vers les hautes températures	Oui
	HPSEC	Détection de composés dont les temps de rétention sont plus courts que ceux des triglycérides	Oui (prononcé)
	MALDI-TOF-MS	Détection de composés de hauts poids moléculaires	Oui (dimères)
Oxydation	GC-MS	Augmentation de l'aire des signaux des diacides (acide azélaïque, etc)	Oui (prononcé)
	MALDI-TOF-MS	Augmentation du nombre d'atomes d'oxygène incorporés par triglycéride	Oui (4 O par TAG)
Oligomérisation et/ou oxydation	DTMS	Diminution de la proportion de chaînes triplement insaturées	Oui (prononcé)
	FTIR	Diminution de la bande d'absorption caractéristique des insaturations en conformation cis	Oui (léger)
Hydrolyse	ATG	Détection d'une nouvelle étape de dégradation caractéristique des di- et monoglycérides	Oui
	MALDI-TOF-MS	Détection de signaux caractéristiques des diglycérides	Oui (léger)
Isomérisation Conjugaison Cyclisation (intra)	DEMS	Détection de nouveaux signaux caractéristiques des chaînes triplement insaturées	Oui
	HPSEC	Décalage du maximum d'absorption vers les hautes longueurs d'onde	Oui (léger)
	FTIR	Diminution de la bande d'absorption caractéristique des insaturations en conformation cis et augmentation celle des insaturations en conformation trans	Non

Le chauffage d'huile en présence d'oxyde de plomb a une influence marquée sur la composition chimique du système. Des composés de plus haute masse molaire se forment : des dimères sont détectés, comme pour l'huile chauffée à 150°C sans PbO. En parallèle, les systèmes obtenus sont nettement plus oxydés que ceux chauffés sans PbO : la proportion de diacides est 20 fois plus élevée que pour le chauffage à 150°C sans PbO, et jusqu'à 4 atomes d'oxygène sont incorporés par triglycéride. L'auto-oxydation semble donc favorisée en présence du siccatif, ce qui est cohérent avec les données de la littérature obtenues sur d'autres systèmes (Frankel 1984; Dubrulle et al. 2017).

La formation de di- et monoglycérides a été mise en évidence en ATG et des traces de diglycérides ont été identifiées en MALDI-TOF-MS. Enfin, les données obtenues en DEMS et HPSEC suggèrent qu'une portion des chaînes aliphatiques sont cyclisées et/ou isomérisées pour former des systèmes conjugués, mais les mesures FTIR sont trop peu sensibles pour quantifier ce phénomène. De manière surprenante, la formation de savons de plomb n'a pas été discutée en FTIR. Le temps de chauffage est cependant assez court (20 min), et le mélange n'a pas été agité au cours du chauffage, la formation de savons est donc probablement limitée.

### 3.2.2.3.1.2. Propriétés rhéologiques

À l'échelle macroscopique, le traitement des huiles induit une modification des propriétés rhéologiques des huiles et des peintures. Plusieurs travaux se focalisent sur ce sujet. De Viguerie *et al.* ont étudié l'influence de divers traitements. En particulier, l'effet du chauffage en présence d'oxyde de plomb (II) a été considéré. Au-delà d'une certaine concentration initiale en PbO, les huiles traitées ne se comportent plus comme des fluides newtoniens, mais comme des fluides rhéofluidifiants (de Viguerie et al. 2008; de Viguerie 2009), c'est-à-dire que leur viscosité diminue sous application d'un taux de cisaillement croissant. L'effet de l'ajout de l'eau au cours du séchage a également été testé, conduisant à une atténuation de la rhéofluidification. Ce travail a servi de base méthodologique pour la caractérisation des huiles traitées formulées au cours de cette thèse. Les propriétés d'écoulement des huiles, peuvent être interprétées en se basant sur les critères d'évaluation utilisés dans l'industrie des peintures (de Viguerie et al. 2009). Ces critères sont détaillés ci-dessous (Tableau 1-10).

En bref, une peinture idéale (peinture en bâtiment, pour les voitures, etc...), est stable au repos, et s'étale sous le pinceau au cours de l'application. Une fois appliquée, elle doit retrouver sa viscosité initiale dans un intervalle de temps suffisamment court pour éviter les coulures et suffisamment long pour qu'un nivellement de ses irrégularités soit possible.

Tableau 1-10 : Propriétés d'une peinture idéale en industrie et caractéristiques rhéologiques associées

Propriétés recherchées	Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ correspondant (s <sup>-1</sup> )	Caractéristiques rhéologiques
Stabilité au repos	0,001 – 0,01	Viscosité élevée à faibles taux de cisaillement
Bonne ouvrabilité, étalement sous le pinceau au cours de l'application	>100	Rhéofluidification : faible viscosité à cisaillement élevé (0,2 - 0,5 Pa.s)
Maintien d'un film tendu après application. Pas de coulures ni d'irrégularités (marque de pinceau, etc)	0,01 – 0,1	Thixotropie : recouvrance de la viscosité après la fin du cisaillement

### 3.2.2.3.2. Au cours du séchage

#### 3.2.2.3.2.1. Catalyse du séchage

Les savons de plomb ont également un impact sur le comportement des huiles au cours du séchage, à court et long terme. Les recettes décrites par Théodore Turquet de Mayerne, en particulier le chauffage des huiles en présence de siccatifs au plomb visent à obtenir une huile qui « *fait seicher le noir et toutes les autres couleurs* », autrement dit accélère le séchage du liant (de Mayerne 1620, 18). Par la suite, l'effet catalytique des savons de plomb, et plus généralement des savons métalliques, a été mis en évidence dans plusieurs études. Les savons métalliques peuvent être classés en fonction des cations métalliques qui les composent. On distingue les siccatifs actifs (ou primaires) des siccatifs auxiliaires (ou secondaires) (Tableau 1-11). Il n'existe pas de limite franche entre les deux catégories et la classification varie en fonction des études.

Tableau 1-11 : Classification des siccatifs métalliques selon Bieleman et Lomölder 2007.

Siccatifs actifs/primaires	Siccatifs auxiliaires/secondaires
Co <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
Ce <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
V <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>

- Les siccatifs actifs/primaires favorisent la formation et la décomposition des hydroperoxydes ROOH, autrement dit l'auto-oxydation. L'ensemble des réactions radicalaires impliquées dans l'auto-oxydation pouvant être catalysées par les siccatifs actifs/primaires a été synthétisé par Dubrulle *et al.* (Dubrulle et al. 2017).

- Les siccatisifs auxiliaires/secondaires ne sont pas eux-mêmes catalytiquement actifs à température ambiante, mais ils améliorent l'activité catalytique des siccatisifs actifs.

Une seconde classification (Tableau 1-12) distingue les siccatisifs qui catalysent le séchage depuis la surface vers la profondeur du film (« surface driers »), de ceux qui permettent un séchage homogène de l'ensemble du film (« through driers »).

Tableau 1-12 : Classification des siccatisifs métalliques selon Soucek, Khattab, et Wu 2012.

Siccatisifs de surface	« Through » driers	Siccatisifs auxiliaires
Co <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	K <sup>+</sup>
Ce <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Li <sup>+</sup>
V <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Fe <sup>2+</sup>		

- Les siccatisifs de surface sont globalement les siccatisifs actifs/primaires de la première classification, c'est-à-dire ceux qui catalysent l'auto-oxydation de l'huile. Ils possèdent un défaut majeur : employés seuls, ils ralentissent la diffusion de l'oxygène depuis la surface vers le volume du film, la surface du film est donc durcie avant le volume. La surface solidifiée se plisse pour s'adapter à la diminution de surface libre engendrée par le passage d'un liquide à un solide, et des ridules apparaissent (Soucek, Khattab, et Wu 2012).
- Au contraire, les « through driers » ne participent pas à l'auto-oxydation, mais favorisent la réticulation du liant lorsqu'ils sont utilisés avec un siccatisif de surface. Ils permettent un séchage homogène, dans toute la profondeur du film (Meneghetti et al. 1998; van Gorkum et Bouwman 2005; Soucek, Khattab, et Wu 2012).
- Les siccatisifs auxiliaires améliorent l'efficacité des siccatisifs de surface. Il s'agit des mêmes siccatisifs que les siccatisifs auxiliaires/secondaires de la première classification.

La catégorie de siccatisifs à laquelle appartient le plomb n'est pas clairement décrite. Son mécanisme d'action a été peu étudié car il a été proscrit au début du XX<sup>e</sup> siècle en raison de sa toxicité, et des contradictions demeurent concernant son influence sur le processus d'auto-oxydation :

- « *Lead is a strong polymerization drier which promotes the oxygen absorption onto the resin molecule; furthermore, lead has, to some degree, a catalytic effect on the formation of radicals.* » (Bieleman et Lomölder 2007, 217).
- « *Through driers have no effect on the oxidation/reduction process as the surface driers, albeit besides inhibition.* » (Soucek, Khattab, et Wu 2012, 443).

Il est possible de suivre par spectroscopie infrarouge l'effet catalytique des savons de plomb sur le séchage des huiles (de Viguerie et al. 2016) : des hydroperoxydes sont détectés à partir de 3 h dans les huiles chauffées en présence de PbO, contre environ 10h dans l'huile de lin chauffée non saponifiée. D'autre part, il a été démontré par MALDI-TOF-MS que l'huile de lin chauffée en présence de PbO est nettement plus oxydée que l'huile chauffée sans siccatif (Bonaduce et al. 2012a). Ces expériences tendent à démontrer un effet catalytique du plomb sur le processus d'auto-oxydation. De plus des expériences par RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) ont démontré que l'acétate de plomb permet la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène confirmant l'hypothèse selon laquelle le plomb jouerait aussi un rôle dans la décomposition des peroxydes et hydroperoxydes (de Viguerie et al. 2017).

Il est important de noter que pour catalyser la réaction de séchage d'une peinture, le siccatif doit être en contact avec le liant, c'est-à-dire qu'il doit être soluble dans celui-ci, comme c'est le cas pour les savons de plomb. En effet, la présence de la chaîne aliphatique en tant que ligand favorise la solubilisation des savons dans le liant. Dans le cas des huiles traitées, les savons de plomb sont formés *in situ* suite au chauffage des huiles en présence d'oxyde de plomb (II). Les savons de plomb sont ensuite dispersés dans l'huile, et peuvent alors catalyser le processus d'auto-oxydation.

#### **3.2.2.3.2.2. Influence à long terme : altérations des œuvres d'art**

L'impact des savons de plomb ne se limite pas au séchage à court terme, car leur présence a aussi une incidence sur la stabilité des œuvres à long terme. Au début du XXI<sup>e</sup> siècle, les programmes de recherche MOLART et De Mayerne ont permis de mettre en évidence le lien entre la présence de savons de plomb et des altérations observées sur les peintures à l'huile datant du XV<sup>e</sup> au XIX<sup>e</sup> siècle. Les dégradations observées au cours du vieillissement long terme, apparemment disparates, sont en fait liées à la présence de savons de plomb dans les œuvres.

Parmi ces altérations, une des plus fréquemment rencontrées est la présence d'agrégats affleurants à la surface des tableaux. Ces agrégats sont désignés en anglais par le terme « protrusion », protubérance en français. Le tableau « *Vue de Delft* » de Johannes Vermeer est un bon exemple de peinture à l'huile marquée par ces agrégats de savons de plomb (Figure 1-17.a). Les morceaux blanchâtres dans la peinture rouge des toits ont longtemps été considérés comme le résultat d'une inclusion volontaire par l'artiste de sable ou de particules de blanc de plomb, dans le but de donner au tableau un effet de texture délibéré. Des analyses FTIR sur les agrégats ont permis de mettre en évidence la présence de savons de plomb saturés (palmitates C16:0 et stéarates C18:0) (Plater et al. 2003). Ces composés seraient formés par une réaction entre les acides gras libres et les pigments à base de plomb (blanc de plomb, minium, jaune de plomb-étain).

L'abrasion des agrégats protubérants en surface peut également conduire à la formation de cratères de quelques centaines de micromètres de diamètre (Figure 1-17.b). Ces trous microscopiques rendent les opérations de nettoyage très délicates, et mettent en danger la stabilité de l'œuvre (Heeren et al. 1999).

Enfin, au cours du vieillissement long-terme, certaines couches de peinture à huile deviennent progressivement de plus en plus transparentes (Figure 1-17.c). Ce gain de transparence a été attribué à la conversion de pigments tels que le blanc de plomb en savons de plomb, mise en évidence par analyses FTIR et microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB – EDX). En raison de la présence de matière organique (chaînes aliphatiques, réseau réticulé), les zones saponifiées sont moins riches en plomb et faiblement organisées

Une conséquence de ce phénomène est l'assombrissement des tableaux, en raison de la tonalité foncée des sous-couches de peintures qui sont progressivement révélées. Dans « *Orphée enchantant les animaux avec sa musique* », de Roelandt Savery, la teinte marron clair du premier plan a progressivement viré au brun foncé, rendant les animaux au premier plan difficilement discernables à l'œil nu (van Loon 2008).

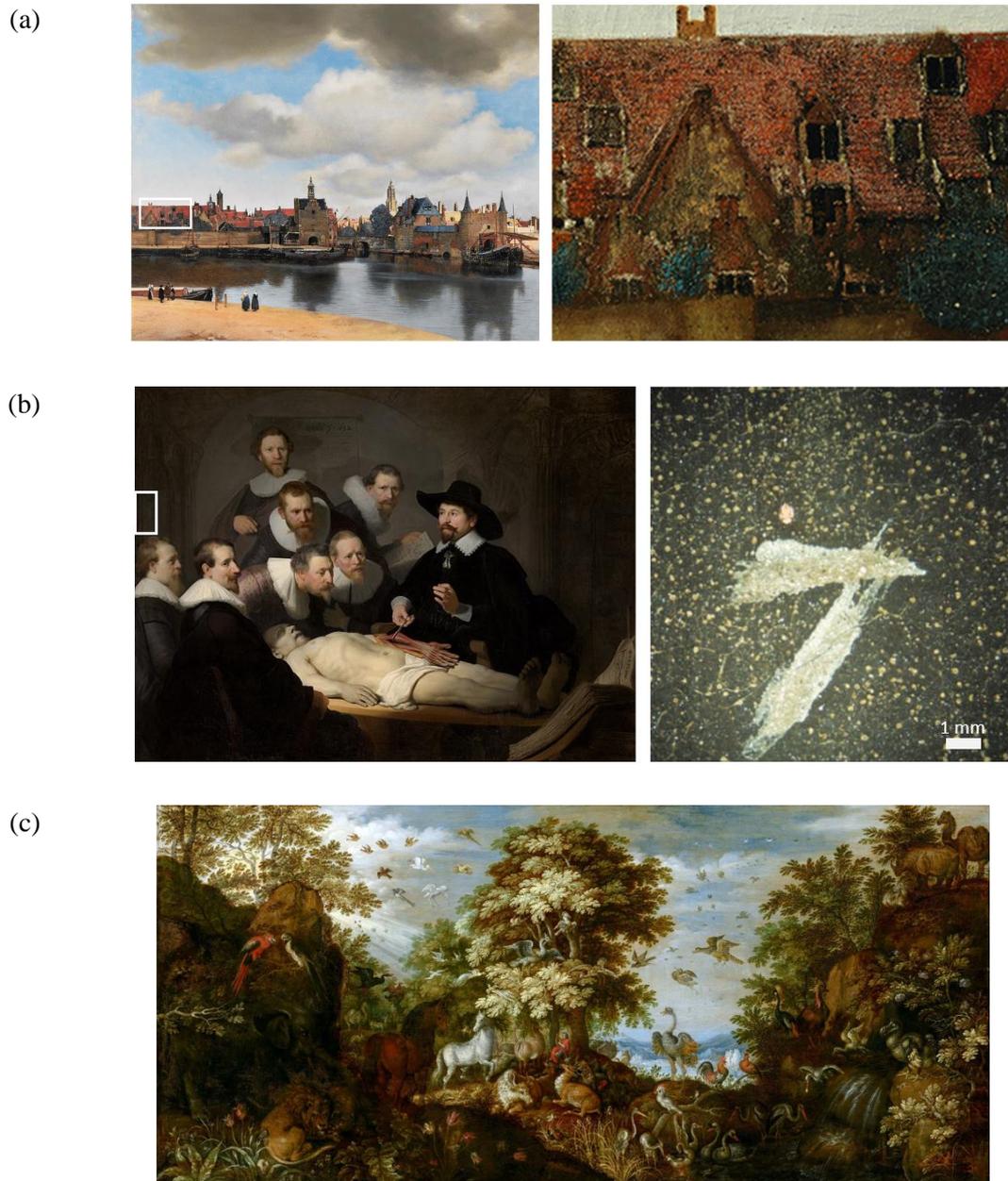


Figure 1-17 : Exemple d'altérations communément identifiées sur les œuvres, associées à la présence de savons métalliques. (a) Protrusions - « *Vue de Delft* », Johannes Vermeer (1632 – 1675), env. 1660–61, huile sur toile, La Haye, Mauritshuis. Ensemble et détails des toitures rouges (Noble 2019) (b) Perte de matière – « *La leçon d'anatomie du Docteur Tulp* », Rembrandt van Rijn (1606–1669), 1632, huile sur toile, La Haye, Mauritshuis. Ensemble et détail du fond brun observé au microscope (Heeren et al. 1999). (c) Noircissement - « *Orphée enchantant les animaux avec sa musique* », Roelandt Savery (1579-1639), 1627, huile sur panneau de chêne, la Haye, Mauritshuis (van Loon 2008).

### 3.2.2.3.2.3. Stabilité du liant : le modèle ionomère

Pour comprendre les mécanismes à l'origine de ces altérations au cours du séchage, en particulier la formation d'agrégats de savons de plomb, l'hypothèse de la formation d'un réseau ionomère dans les couches picturales vieilles a été proposée (van den Berg, van den Berg, et Boon 2001; van der Weerd, van Loon, et Boon 2005)<sup>10</sup>. Un système ionomère est un polymère réticulé composé d'unités répétitives électriquement neutres et ionisées, liées de manière covalente au squelette du polymère. Le pontage ionique entre les chaînes est formé par des cations bivalents ( $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ). Pour des systèmes d'huiles non traitées et de pigments, la formation de systèmes ionomériques s'opérerait en trois étapes (J. J. Hermans et al. 2019) (Figure 1-18.a) :

1. Des groupements carboxylates se forment dans le milieu. Ils sont issus d'une part du mécanisme d'auto-oxydation et d'autre part de la saponification des liaisons ester des triglycérides.
2. Les ions métalliques diffusent depuis la surface du pigment vers le liant polymérisé, de groupement carboxylate en groupement carboxylate.
3. Les savons métalliques se regroupent et forment un système ionomérique.

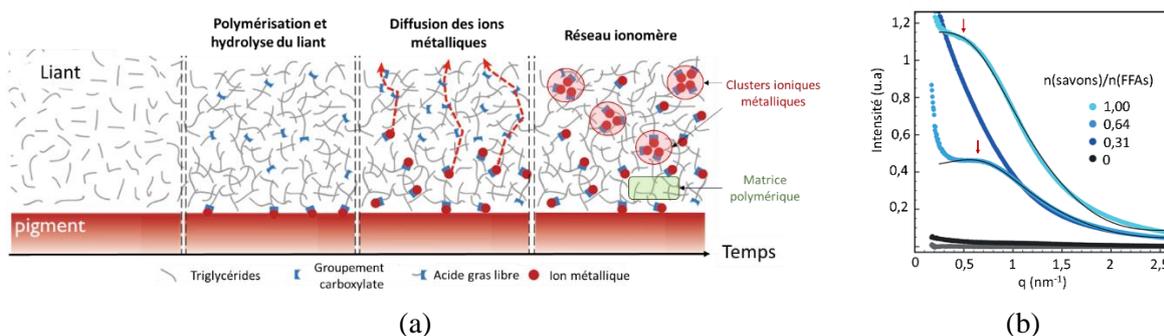


Figure 1-18 : (a) Illustration des processus de formation du système ionomérique pendant le séchage dans les peintures à l'huile contenant des pigments susceptibles de développer des savons métalliques. Le schéma a été adapté de J. J. Hermans et al. 2019. (b) Profils d'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  de ionomères de plomb obtenu à partir d'un mélange d'huile de lin, d'acide sorbique et de sorbate de plomb pour différents ratios molaires savons/FFAs = 0,64. Le ratio molaire (FFAs + savons)/TAGs est de 1,1. Les pics larges caractéristiques des clusters ioniques sont indiqués par des flèches. La figure a été adaptée de J. Hermans, Keune, van Loon, Corkery, et al. 2016.

<sup>10</sup> L'hypothèse du modèle ionomère proposée par J. Boon et al. s'appuie initialement sur une observation faite à l'échelle microscopique : les bandes d'absorption relatives au carboxylates métalliques dans les œuvres vieilles sont larges et décalées vers grands nombres d'onde par rapport à celles des savons purs et cristallisés. Cet élargissement a été attribué à la présence de carboxylates non organisés (J. J. Hermans et al. 2015). Il pourrait simplement s'agir de savons de plomb non liés au réseau polymérique, et piégés à l'état amorphe. Cette première hypothèse a cependant été réfutée par analyses FTIR. Le raisonnement est le suivant : les savons de plomb concernés ne peuvent être que saturés, sans quoi ils prendraient part au réseau polymérique. Or, l'aire de la bande d'absorption relative aux carboxylates de plomb observée en FTIR est trop élevée pour être attribuée aux seuls savons saturés. Pour expliquer cette apparente contradiction, le modèle ionomère a donc été proposé. Il est intéressant de noter que dans cette hypothèse, les auteurs ne prennent pas en compte les chaînes monoinsaturées. Cette approximation pourrait être discutée. En effet, les chaînes monoinsaturées ne possèdent pas de sites doublement allyliques. Or, c'est sur ces sites que s'initie préférentiellement le mécanisme d'auto-oxydation à l'origine de la réticulation du liant (cf. p.20). L'implication des chaînes monoinsaturées dans la formation du réseau polymérique réticulé n'est donc pas triviale.

4. La formation d'agrégats de savons de plomb est corrélée à la stabilité du réseau ionomère : tant que les concentrations en cations métalliques et en groupements carboxylates sont constantes dans le système, le ionomère est stable car tous les groupes carboxylates sont liés aux ions métalliques. En revanche, si une fraction significative des triglycérides qui constituent le réseau est hydrolysée, des acides gras libres en excès sont formés (Baij et al. 2019). Ces derniers forment ensuite des savons métalliques, très peu solubles dans l'huile (J. Hermans et al. 2016). Par conséquent, le milieu est devenu saturé en savons métalliques, ce qui conduit à une cristallisation spontanée de ces derniers.

Comme nous l'avons vu précédemment, la cristallisation des savons de plomb est la cause de multiples altérations des peintures au cours du séchage à long terme. Comprendre dans quelles conditions les systèmes ionomériques se forment permet de rendre compte du comportement supramoléculaire des peintures vieilles et présente donc un grand intérêt pour prévenir les dégradations observées à long terme.

## 4. Conclusion

À partir du XV<sup>e</sup> siècle, la peinture à l'huile devient une technique picturale privilégiée et maîtrisée. Le traitement des huiles en amont du broyage avec les pigments s'effectuait majoritairement par chauffage et adjonction de siccatifs à base de plomb. L'objectif de ces traitements était d'accélérer le séchage du liant, mais d'autres propriétés sont également modifiées, comme la couleur, ou la texture.

Le chauffage des huiles induit des modifications de composition chimique mettant en jeu un grand nombre de réactions d'oxydation, d'oligomérisation, d'hydrolyse, d'isomérisation et de cyclisation. En présence de PbO, la formation de savons de plomb a également été mise en évidence. Ces derniers accélèrent le séchage du liant. À long terme, ils sont responsables d'altérations et peuvent gêner la lisibilité des œuvres d'art. En parallèle, des savons de plomb purs et saturés ont également été caractérisés, ainsi que leur organisation en systèmes lamellaires. Peu de travaux ont cependant été menés sur des systèmes représentatifs de cas réels, c'est-à-dire des huiles partiellement saponifiées et contenant une majorité de chaînes insaturées. De plus, l'impact du pré-traitement sur les propriétés d'écoulement des peintures à l'huile artistique a rarement été quantifié, et aucun lien n'a été établi entre le comportement macroscopique d'une huile traitée et son organisation.

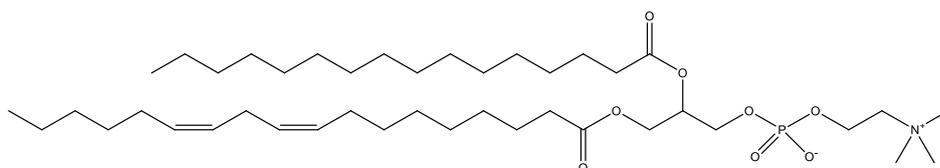
Cette étude bibliographique constitue le point de départ de notre travail expérimental. Nous avons vu que l'huile traitée constituait un système complexe. Pour appréhender le système dans sa globalité, une approche multi-échelle a été mise en place. Nous souhaitons répondre à la question suivante : comment le traitement des huiles par des siccatifs à base de plomb impacte-t-il les propriétés des huiles obtenues ? Autrement dit, que se passe-t-il lorsque l'on passe d'un mélange de triglycérides à un liant partiellement saponifié contenant des savons de plomb ? Pour y répondre, nous avons dans un premier temps traduit les recettes en protocoles de formulation reproductibles (chapitre 2). Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'influence du chauffage de l'huile en présence d'oxyde de plomb (II) (chapitre 3). La structuration des systèmes a été caractérisée sous cisaillement dans le chapitre 4. Enfin, l'instabilité des huiles saponifiées chauffées en présence d'eau a été étudiée (chapitre 5).

# Annexe – Chapitre 1

## Annexe I-A : Composés minoritaires des huiles

### Phospholipides

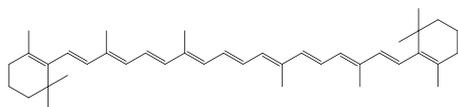
Le phospholipides sont des lipides possédant un groupe phosphate, caractéristique des huiles végétales. Les phosphatidylcholines sont les plus connus et étudiés : il s'agit de molécules tensioactives constituées d'un résidu de choline, d'un phosphate, d'un résidu de glycérol et de deux résidus d'acides gras.



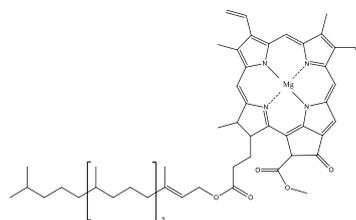
Exemple de phosphatidylcholine, la 1-palmitoyl-2-linoleyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine

### Composés colorés

Les composés colorés identifiés dans l'huile sont le bêta-carotène et la chlorophylle :



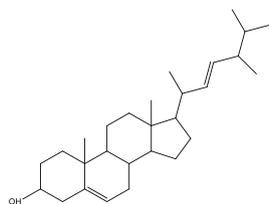
Bêta-carotène



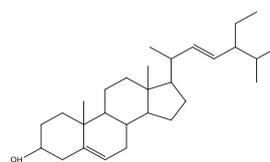
Chlorophylle a <sup>11</sup>

### Phytostérols

Les phytostérols sont une classe de stérols naturellement présents dans les plantes, et particulièrement dans les huiles végétales. Pour l'huile de lin, environ 0,2 à 0,4 % de phytostérols sont présents, dont les deux principaux composés sont le brassicastérol et le stigmastérol.



Brassicastérol

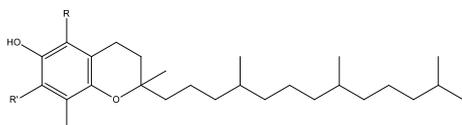


Stigmastérol

<sup>11</sup> Il existe sept sortes de chlorophylle : a, b, c1, c2, d, e et f. La chlorophylle a est le pigment photosynthétique le plus commun du règne végétal.

## Tocophérols

Les tocophérols sont des composés organiques aux propriétés antioxydantes. Bien que présents en faible quantité, ils ont une influence sur le séchage des huiles.



Noyau de base des tocophérols

	R	R'
<b>α - tocophérol</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>β - tocophérol</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>γ - tocophérol</b>	H	CH <sub>3</sub>
<b>δ - tocophérol</b>	H	H

## Paraffines

Des traces de paraffines normales et ramifiées (0,01-0,1 %), et de cires ont également été identifiées. Les cires sont très généralement définies comme « un mélange de lipides apolaires à longue chaîne » et peuvent ainsi être constituées de lipides très divers (Lecomte 2009).

## Métaux

Plusieurs métaux ont été identifiés à l'état de trace dans les huiles crues (Schöne et al. 1998). Les huiles de lin se sont révélées significativement riches en métaux, ainsi qu'en phosphore et en soufre. Ces métaux sont généralement liés à des composés organiques.

Liste des métaux identifiés dans l'huile de lin crue. *Preßöl* = huile pressée, *Extraktionsöl* = huile d'extraction (à l'hexane), *Mischöl* = huile mixte (extraite à l'hexane et ayant subi un démulcinage). D'après Schöne et al. 1998.

	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [µg/kg]	Cd [µg/kg]
Preßöl	311 ± 63	42 ± 3	3,9 ± 0,5	0,75 ± 0,22	0,6 ± 0,3	0,03 ± 0,01	92 ± 8	8 ± 7
Extraktionsöl	213 ± 10	25 ± 2	3,4 ± 0,1	0,65 ± 0,04	<0,4	<0,02	61 ± 6	5 ± 0
Mischöl	134 ± 17	17 ± 3	2,1 ± 0,2	0,37 ± 0,04	<0,4	0,04 ± 0,01	48 ± 6	3 ± 0



## Chapitre 2

# Techniques expérimentales et méthodologie

*Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord les protocoles de formulation des huiles mis en place au laboratoire, basés sur des recettes anciennes décrites dans le chapitre 1. Ensuite, la méthodologie des techniques analytiques utilisées sera détaillée. Ces méthodes ont été classées en trois catégories, selon l'échelle à laquelle elles permettent de sonder la matière. Une attention particulière sera portée au principe des mesures de rhéologie et de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).*

### 1. Protocole de formulation des huiles traitées

La première étape de ce travail a consisté à transcrire les recettes anciennes en des protocoles de formulation reproductibles permettant d'obtenir des systèmes modèles d'huiles saponifiées. Deux recettes ont été testées : un chauffage d'huile de lin et de PbO sans eau et un chauffage d'huile de lin et de PbO en présence d'eau. Pour rappel, nous nous sommes basés sur les écrits de Théodore Turquet de Mayerne (de Mayerne 1620, 138) et sur de précédents travaux dans lesquels des recettes similaires d'huiles saponifiées ont été étudiées (Carlyle 2000; de Viguerie et al. 2008; de Viguerie 2009; de Viguerie et al. 2016). Deux exemple de recettes originales sont redonnées ci-dessous :

#### Chauffage sans eau :

*« Prenés de l'huile un demi sextier de Paris, qui pèse environ une demi livre, mestés le dedans un pot de terre vernissé, et y jetés demi once de lytharge d'or <sup>12</sup> pulvérisée très subtilement remués un peu avec une spatule de bois et laissés bouillir à lent feu, soubs une cheminée ou à l'air dans une court, par l'espace de deux heures. »*

Folio 17

#### Chauffage avec eau :

*« Prenez huile de lin (ou de noix) voyés celle de pavot. Versés-là hors du feu dans un pot neuf bien vernissé, sur la Sixsiesme partie de son poids de Litharge d'or bien nette pulvérisée <sup>13</sup> ; remuez bien avec un baston, environ un demy quart d'heure ; après avoir versés sur l'huyle et sur la Litharge le double d'eau de fontaine ou de plage ; faittes bouillir assez doucement sur le feu, guarduant l'exondation, par l'espace de une bonne heure pour le moings, ou deux : escumenat légèrement ostés de dessus le feu. Laissés rassoir et versés la liqueur, puis séparés l'huile d'avec l'eau et la guardés pour votre usage. »*

Folio 143

---

<sup>12</sup> Pour ce chauffage sans eau, la quantité de PbO correspond environ à 8 %m (de Viguerie et al. 2016).

<sup>13</sup> Pour ce chauffage avec eau, la quantité de PbO correspond à 17 %m.

## 1.1. Proportion des différents composés

Nous nous sommes focalisés sur des formulations modèles constituées d'huile de lin commerciale, non traitée, pressée à froid puis filtrée, afin d'éliminer les potentiels effets liés à un traitement. Une grande quantité d'huile (3L) a été achetée au début de la thèse. L'huile a été conditionnée dans des contenants de 250 mL et stockée au réfrigérateur, à l'abri de la lumière. Pour sélectionner l'oxyde de plomb (II), nous nous sommes basés sur de précédentes études sur les huiles traitées mentionnant l'utilisation de massicot. Les références des produits sont indiquées ci-dessous (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Matériaux utilisés pour la formulation des huiles traitées.

Produit	CAS	Fournisseur	Référence	Contenance
Huile de lin	8001-26-1	Kremer	73020.20250.156	250 mL
PbO	1317-36-8	EMSURE	1074010250	250 g

Au cours du chauffage d'huile en présence d'oxyde de plomb (II), une réaction de saponification se produit (cf. chapitre 1, section 3.2.2.1, p.34). Nous avons fait varier la concentration en PbO de 0 à 43 %m. L'ensemble des concentrations testées est détaillé ci-dessous (Tableau 2-2). De 0 à 20 %m, les proportions d'huile et de PbO sont représentatives des recettes d'huiles traitées. Au-delà, les échantillons obtenus constituent des cas limites utiles à la compréhension des formulations modèles les moins concentrées en PbO.

De 0 à 27 %m, le PbO est le réactif limitant. La saponification des liaisons ester des triglycérides (TAGs) est donc partielle : en fin de chauffage, il reste du matériel non saponifié. Le mélange final à caractériser est un mélange de savons de plomb, et, en fonction de la concentration initiale en PbO, de tri-, di- et monoglycérides, de glycérol, ainsi que d'acides gras libres, et d'une fraction minoritaire d'oligomères et de molécules de faible masse molaire (van den Berg et al. 2004; Bonaduce et al. 2012a).

Tableau 2-2 : Proportions d'huile et de PbO utilisées.

%m de PbO	%mol de PbO	Ratio molaire PbO/TAGs	Réactif limitant
0	0	n.a	
1	4	1/25	
5	17	1/5	
10	31	1/2	PbO
20	50	1	
25	57	5/4	
27	60	2/3	Mélange stœchiométrique
30	63	5/3	
43	74	10/3	Huile de lin

Dans la suite de ce manuscrit, sauf mention contraire, les proportions seront exprimées en pourcentage molaire de PbO par rapport à l'huile.

## 1.2. Protocole de chauffage sans eau

Pour toutes les formulations, la masse totale d'huile et de siccatif est de 20 g. Pour les chauffages sans eau, la température de chauffage a été fixée à 150°C, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de précédentes études (de Viguerie et al. 2016). Le protocole de chauffage sans eau est le suivant :

1. L'huile et le PbO ont été pesés à l'aide d'une balance (précision :  $10^{-4}$  g).
2. Le PbO a été versé dans un mortier en porcelaine, puis 2 mL d'huile ont été ajoutés.
3. Le mélange a été broyé pendant 20 s.
4. Le reste de l'huile a progressivement été ajouté dans le mortier et le broyage a été maintenu pendant 40 s supplémentaires.
5. Le mélange a été versé dans un bécher en verre de 100 mL, en prenant soin de ne pas laisser d'oxyde de plomb au fond du mortier.
6. Le mélange a été chauffé pendant 120 min dans un bain d'huile siliconée préalablement mis à chauffer à une température de contrôle de 150°C.
  - a. Si la concentration initiale en PbO était supérieure à 17 % mol, le mélange était agité manuellement à l'aide d'une spatule pendant les 30 premières minutes de chauffage pour prévenir la formation d'un dépôt de PbO au fond du bécher, puis le mélange était agité à l'aide d'un barreau magnétique.
  - b. Si la concentration initiale en PbO était inférieure ou égale à 17 % mol, une agitation au barreau aimanté était suffisante.
7. À la fin du chauffage, l'échantillon a été transvasé dans un pilulier en verre, laissé à refroidir à température ambiante puis scellé à la paraffine et stocké au réfrigérateur.

## 1.3. Protocole de chauffage en présence d'eau

Comme pour les formulations sans eau, la masse totale d'huile et de siccatif est de 20 g. La masse d'eau ajoutée est égale à celle de l'huile. La présence d'eau limite la température de chauffage à 100°C. Le protocole de chauffage avec eau est le suivant :

1. L'huile, le PbO et l'eau distillée ont été pesés à l'aide d'une balance (précision :  $10^{-4}$  g).
2. Le PbO a été versé dans un mortier en porcelaine, puis 2 mL d'huile ont été ajoutés.
3. Le mélange a été broyé pendant 20 s.

4. Le reste de l'huile a progressivement été ajouté dans le mortier et le broyage a été maintenu pendant 40 s supplémentaires.
5. Le mélange a été versé dans un ballon monocol en verre de 100 mL, en prenant soin de ne pas laisser d'oxyde de plomb (II) au fond du mortier.
6. L'eau a été ajoutée et le mélange a été homogénéisé à la spatule pendant 1 min.
7. Le mélange a été chauffé pendant 180 min dans un bain d'huile siliconée préalablement mis à chauffer à une température de contrôle de 100 °C. Quelle que soit la concentration initiale en PbO, le mélange a été agité à l'aide d'un barreau magnétique.
8. À la fin du chauffage, l'échantillon a été transvasé dans un pilulier en verre ou dans des tubes de centrifugation de 10 mL et laissé à refroidir à température ambiante.
9. L'eau en excès, surnageante, a été retirée à la pipette.
10. Les différentes phases obtenues ont été transvasées dans des piluliers, scellées à la paraffine et stockées au réfrigérateur.

Bien que ces deux protocoles soient simples, l'expérience nous a démontré qu'un changement minime dans la préparation pouvait entraîner d'importantes modifications des huiles traitées obtenues. Par exemple, si les échantillons n'étaient pas suffisamment agités, ou si la température de chauffage n'était pas stabilisée, nous avons observé qu'un dépôt de PbO subsistait à la fin du chauffage. Les échantillons résultants étaient donc hétérogènes, avec une viscosité inférieure à celle des échantillons correctement préparés. Autre exemple : la température de chauffage a un fort impact sur la couleur finale des échantillons. Un exemple est donné ci-dessous pour un chauffage avec eau (Figure 2-1).

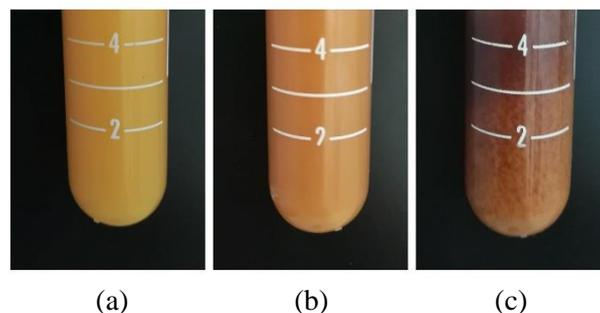


Figure 2-1 : Huile de lin chauffée en présence d'eau avec 50 %mol de PbO : (a) chauffage à 90°C avec agitation (b) chauffage à 100°C avec agitation et (c) chauffage à 100°C sans agitation.

Pour s'assurer de la répétabilité du protocole, il est donc important de veiller à ce que la verrerie, la vitesse d'agitation, et la température de chauffage soient identiques. Notons également que le temps de chauffage diffère en fonction du protocole. Les temps de chauffage ont été fixés de telle sorte que la quantité de savons formés dans les échantillons soit reproductible. Enfin, certaines formulations ont été réalisées dans des conditions légèrement différentes de celles des deux protocoles généraux décrits ci-dessus (chauffage sous atmosphère inerte, etc.). Dans ce cas, les variations de protocole seront précisées dans la partie dédiée.

## 1.4. Déphasage et protocole de séparation des phases

Les huiles saponifiées ne sont pas toutes stables dans le temps : en effet, nous avons observées un déphasage progressif des échantillons. Le temps au bout duquel il se produit dépend du protocole de formulation :

- Pour les huiles chauffées sans eau, le déphasage est visible au bout de quelques jours. Il se produit pour les huiles contenant initialement 4 à 31 % mol de PbO.
- Pour les échantillons chauffés en présence d'eau, le déphasage est plus rapide et systématique : il se produit au bout de quelques heures pour les huiles contenant initialement 4 à 50 % mol de PbO.

Nous avons cherché à comprendre l'origine de ce déphasage ; les données obtenues sur les échantillons chauffés en présence d'eau sont présentées dans le chapitre 5. Le déphasage étant un phénomène progressif, nous avons établi un protocole de séparation permettant d'obtenir deux phases de manière reproductible.

1. À la fin du chauffage, l'échantillon a été transvasé dans deux tubes de centrifugation de 10 mL et laissé à refroidir à température ambiante.
2. L'eau en excès, surnageante, a été retirée à la pipette une fois l'échantillon refroidi.
3. Vingt-quatre heures après la fin du chauffage, l'échantillon a été centrifugé 10 min à 10 000 rpm avec une centrifugeuse Sigma 2-16P. La centrifugation vise à améliorer la séparation des deux phases et ainsi à faciliter leur caractérisation.
4. Les deux phases ont été transvasées dans des piluliers en verre, avant d'être caractérisées. Comme précédemment, les piluliers ont été scellés à la paraffine et stockés au réfrigérateur.

Il est important que la durée au bout de laquelle la centrifugation de l'échantillon est effectuée soit identique pour toutes les huiles, car elle conditionne l'efficacité de la séparation. Si la centrifugation est réalisée 1 h après la fin du chauffage, la séparation des phases n'est pas efficace (Figure 2-2). Attendre 24 h permet d'obtenir une bonne séparation des phases.

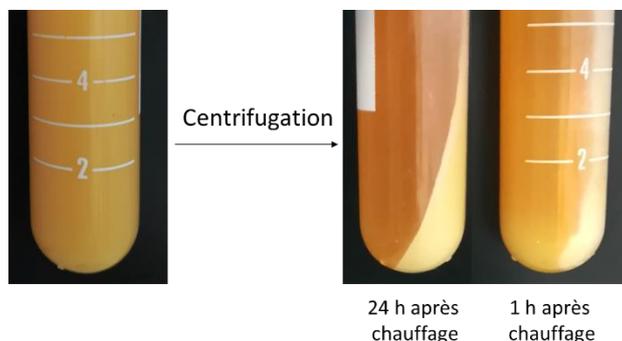


Figure 2-2 : Centrifugation de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau, 24 h après la fin du chauffage et 1 h après la fin du chauffage. Une séparation correcte est obtenue dans le premier cas.

La quantité de phase inférieure récupérée dépend de la concentration initiale en PbO ; elle est insuffisante pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 4 %mol et ne permet pas une caractérisation approfondie.

## 2. Méthodes analytiques

L'ensemble des techniques analytiques mises en œuvre au cours de ce travail est listé dans le tableau ci-dessous (Tableau 2-3).

*Tableau 2-3 : Ensemble des techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser les huiles traitées. Les techniques en bleus sont celles que nous avons directement implémentées et dont nous avons traité les résultats.*

Propriétés macroscopiques	Organisation	Composition chimique
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="#">Rhéologie</a></li> <li>• <a href="#">Colorimétrie</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="#">SAXS</a></li> <li>• Cryofracture - MET</li> <li>• DIC</li> <li>• <a href="#">MOLP</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="#">ART - FTIR</a></li> <li>• Karl Fischer</li> <li>• <a href="#">ATG</a></li> <li>• <a href="#">DSC</a></li> <li>• <a href="#">RMN</a></li> <li>• GC - MS</li> <li>• SFC - HRMS</li> </ul>
- <a href="#">RhéoSAXS</a> -		- <a href="#">DRX</a> -

Dans la suite de ce chapitre, nous nous bornerons à rappeler les principes généraux des techniques utilisées pour caractériser l'huile de lin de référence et les huiles traitées. Les principes des analyses de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour « Small Angle X-Ray Scattering ») et de rhéologie seront davantage détaillés. La méthodologie rhéo-SAXS, spécifique à l'étude de la structuration des échantillons sous cisaillement, sera décrite à part dans le chapitre 4. Le nombre d'échantillons que nous avons pu analyser de façon approfondie en chromatographie étant limitée (les analyses n'ayant pu être réalisées qu'à la fin de la thèse), nous nous sommes concentrées sur le déphasage pour lequel elle semblait incontournable.

## 2.1. Propriétés macroscopiques

Le traitement des huiles induit deux grands changements à l'échelle macroscopique : la couleur et la consistance sont modifiées. Dans un premier temps, nous avons quantifié ces variations par des mesures de rhéologie et de colorimétrie.

### 2.1.1. Rhéologie

#### 2.1.1.1. Objectifs

La rhéologie est la science de l'écoulement des matériaux, plus précisément l'étude de la déformation de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. À ce titre, elle est indissociable de l'étude des peintures. Les mesures de rhéologie nous permettent de caractériser le comportement macroscopique des huiles formulées. Deux types de sollicitation ont été appliquées aux huiles saponifiées : dans un premier temps, les huiles ont été soumises à des déformations oscillatoires (ou sinusoïdales) pour sonder les propriétés viscoélastiques. Puis, les viscosités des matériaux étudiés ont été obtenues sous l'effet de cisaillements continus. Le principe de ces deux mesures est décrit dans la partie suivante.

#### 2.1.1.2. Principe

##### 2.1.1.2.1. Écoulement

Ce type de mesure permet d'observer l'écoulement d'un matériau, c'est-à-dire la variation de sa viscosité sous l'effet d'une rampe de vitesses de cisaillement, analogue à l'application d'une peinture sur un support. Pour décrire quantitativement le comportement d'écoulement d'un fluide, plusieurs paramètres rhéologiques sont nécessaires. Pour les définir, nous utiliserons le modèle à deux plaques (Figure 2-3) : le fluide est contenu entre une plaque inférieure fixe et une plaque supérieure mobile de surface  $A$  qui se déplace parallèlement à la plaque inférieure, à une vitesse  $V$ .

Le fluide s'écoule alors en couches planes, parallèles entre elles et animées de vitesses qui varient continûment de 0 pour la couche en contact avec la plaque fixe à  $V$  pour la couche en contact avec la plaque mobile, en faisant l'hypothèse que les couches de matériau en contact avec les surfaces sont solidaires de ces surfaces (hypothèse de non glissement à la paroi).

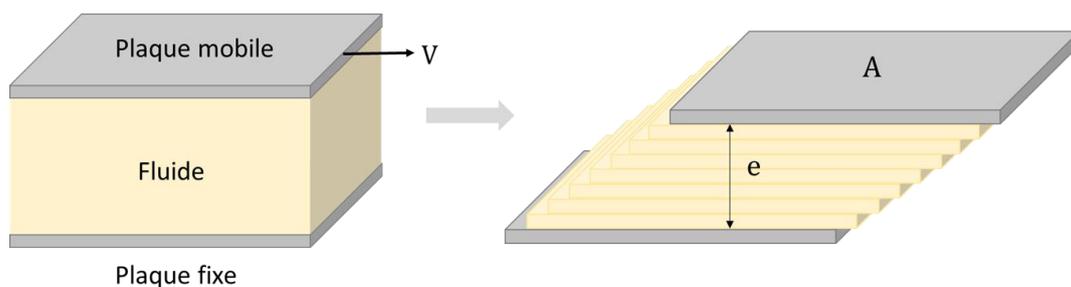


Figure 2-3 : Illustration de la contrainte de cisaillement et du gradient de cisaillement à l'aide d'un modèle à deux plaques avec une surface de cisaillement  $A$ , une largeur d'entrefer  $e$ , une vitesse de déplacement  $V$ .

Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  correspond à la vitesse de déformation du fluide et s'exprime en  $s^{-1}$ . Il correspond au rapport entre la vitesse de la plaque mobile et la hauteur de la zone cisailée.

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{e} \quad (2 - 1)$$

Sous l'effet du déplacement relatif des couches, il apparaît des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface des couches et dont la résultante est notée  $F$ . La contrainte de cisaillement  $\tau$  correspond à ces forces de frottement divisées par la surface  $A$ . Elle s'exprime en Pa :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2 - 2)$$

Dans le cas d'un fluide simple, la viscosité dynamique  $\eta$  est le rapport entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement. Elle quantifie la résistance à l'écoulement du fluide, et s'exprime en Pa.s selon la loi de Newton :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2 - 3)$$

Une fois les données collectées, on trace la contrainte de cisaillement ou la viscosité en fonction du taux de cisaillement (Figure 2-4). Les rhéogrammes obtenus permettent de définir le comportement rhéologique d'un matériau. Un fluide pour lequel la viscosité est indépendante du taux de cisaillement est dit newtonien. Si la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, le fluide est dit rhéofluidifiant. On définit également le seuil d'écoulement  $\tau_c$  comme la contrainte minimale à appliquer à un système pour provoquer son écoulement. Un système rhéofluidifiant dont la contrainte seuil est non nulle sera dit plastique. Le comportement plastique est commun à la plupart des peintures.

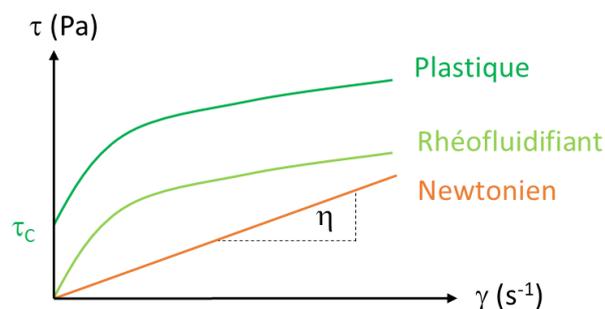


Figure 2-4 : Courbes d'écoulement d'un fluide visqueux idéal (newtonien), d'un fluide rhéofluidifiant et d'un fluide plastique.

Un autre type de comportement peut être défini en considérant l'évolution de la viscosité en fonction du temps : il s'agit de la thixotropie. Un fluide thixotrope voit sa viscosité diminuer en fonction du temps lorsqu'il est cisailé et récupère progressivement sa viscosité initiale lorsque le cisaillement est interrompu (Houška et Žitný 2017). En pratique, les peintures commerciales combinent le plus souvent des comportements plastiques et thixotropes, garantissant à la fois une faible viscosité aux taux de cisaillement élevés, et une recouvrance de la viscosité lorsque le cisaillement est stoppé.

### 2.1.1.2.2. Viscoélasticité

À condition de posséder une structure relativement complexe, les matériaux fluides présentent en plus de leur propriétés visqueuses, des propriétés élastiques. Cette élasticité se manifeste en particulier par le fait que lorsque le matériau subit un cisaillement et que ce cisaillement est interrompu, il apparaît un régime transitoire pendant lequel la structure du matériau évolue avant de se stabiliser. Ces matériaux sont dits viscoélastiques. La viscoélasticité est mise en évidence à l'aide de mesures de cisaillement oscillatoire.

L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale  $\gamma$  (%) :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2 - 4)$$

Avec  $\gamma_0$  l'amplitude maximale de la déformation. Simultanément, la contrainte sinusoïdale  $\tau$  résultante est mesurée :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2 - 5)$$

Avec  $\tau_0$  l'amplitude maximale de la contrainte. Le matériau est donc soumis à une sollicitation sinusoïdale en déformation. La réponse en contrainte est également sinusoïdale avec un déphasage  $\delta$ . (Figure 2-5).  $\delta$  est le déphasage entre la contrainte et la déformation. Pour un solide élastique parfait, le déphasage est nul. Au contraire, un fluide visqueux présentera un déphasage de  $90^\circ$ . Les matériaux viscoélastiques présentent un déphasage compris entre 0 et  $90^\circ$ . Le déphasage est un indicateur précieux du partage entre les propriétés élastiques et visqueuses

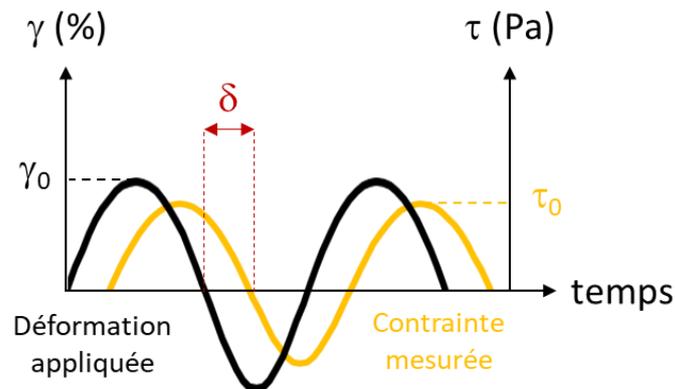


Figure 2-5 : Mesure de la contrainte en fonction du déformation sinusoïdale appliquée.

Deux grandeurs sont communément utilisées pour quantifier la viscoélasticité. Il s'agit du module élastique  $G'$  (Pa) et le module visqueux  $G''$  (Pa), tel que :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (2 - 6)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (2 - 7)$$

Lorsqu'un matériau est sollicité :

- Il emmagasine de l'énergie qu'il est susceptible de restituer après la suppression du cisaillement. Les processus mis en jeu pour atteindre la configuration d'équilibre sont des mécanismes de réarrangements moléculaires, des mouvements de chaînes à très petite échelle, ces phénomènes sont d'autant plus nombreux que le matériau est complexe. Ce comportement est caractérisé par le module élastique  $G'$ .
- Une partie de l'énergie est dissipée sous la forme de frottements, de mouvements à grande échelle qui correspondent au module visqueux  $G''$ .

Les modules  $G'$  et  $G''$  s'expriment en Pascal. Ces paramètres dépendent du matériau considéré, de la fréquence à laquelle il est sollicité, ainsi que de sa température. La gamme de déformation pour laquelle  $G'$  et  $G''$  sont indépendants de la déformation est appelée plateau viscoélastique linéaire.

La tangente de perte (« loss tangent »), notée  $\tan \delta$  est proportionnelle au rapport entre l'énergie dissipée et emmagasinée par l'échantillon sollicité, elle s'exprime :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2 - 8)$$

Avec  $\delta$  le déphasage entre déformation et déformation défini ci-dessus. Pour un solide élastique parfait,  $\tan \delta$  est nulle. Au contraire, pour un fluide visqueux,  $\tan \delta$  tend vers l'infini.

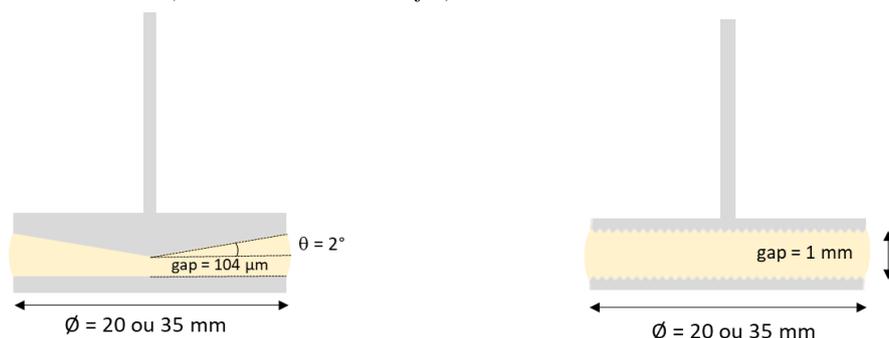
### 2.1.1.3. Instruments de mesure et géométrie

Les mesures ont été réalisées avec 2 rhéomètres rotatifs à contrainte imposée :

- Un rhéomètre HAAKE MARS 40 (Thermo Fisher Scientific), équipé de géométrie cône-plan à texture sablée ou plan-plan à texture quadrillée (Tableau 2-4). Afin de limiter la déstructuration de l'échantillon avant la mesure, la vitesse de mise en place de la géométrie mobile est limitée à 10 mm/min. Sauf indication contraire, les mesures ont été réalisées à 25°C, la température est maintenue par un module Peltier. L'acquisition et le traitement des données sont effectués avec le logiciel RheoWin (version 4.87).

En géométrie cône-plan, la contrainte et le taux de cisaillement sont constants en tout point de l'échantillon : l'écoulement est donc homogène et les résultats obtenus, précis. Pour l'étude de formulation pâteuse plus compacte, la géométrie plan-plan est à privilégier. D'une part, le gap peut être ajusté. D'autre part, l'utilisation de la texture quadrillée permet de supprimer, ou du moins de limiter, les phénomènes de glissement aux parois. Le glissement se produit quand le fluide cisailé n'adhère plus à la géométrie mobile, il n'est donc pas entraîné. Ce problème, qui dépend à la fois de la viscosité du matériau et de la vitesse de rotation de la partie mobile, peut provoquer des erreurs dans les mesures et l'interprétation des résultats. Une vigilance particulière a été portée à ces phénomènes de glissement qui sont responsables d'artéfacts de mesure et qui dépendent de la nature du matériau et de la manière dont il est sollicité

Tableau 2-4 : Illustrations et caractéristiques principales des géométries cône-plan et plan-plan utilisées avec le rhéomètre HAAKE MARS 40 (Thermo Fisher Scientific).



Nom	CP 20	CP 35	Nom	PP 20	PP 35
Diamètre (mm)	20	35	Diamètre (mm)	20	35
Gap (µm)	104	104	Gap (mm)	1	1
Angle (°)	2	2			

- Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, les mesures ont également été réalisées avec un rhéomètre DHR3 (TA Instruments) équipée d'une géométrie cône-plan sablée (diamètre 40 mm, angle 2°, gap 54 µm). Les mesures ont été réalisées au laboratoire SIMM.

#### 2.1.1.4. Méthodes

La méthodologie était la même pour les deux appareils. Pour tous les échantillons, une série de mesures systématiques a été réalisée, en 4 étapes :

1. L'échantillon a d'abord été soumis à un balayage en déformation de 0,05 à 1000 %, avec une fréquence constante de 1 Hz (Figure 2-6.a). Ce test étant destructif, un nouvel échantillon devait être utilisé pour les étapes suivantes (mesures 2 à 4). L'objectif de cette mesure était double : d'une part, il permet de mettre en évidence un éventuel plateau viscoélastique linéaire. D'autre part, la contrainte seuil  $\tau_c$  peut être déterminée en traçant la contrainte en fonction de la déformation,  $\tau = f(\gamma)$ . Si l'échantillon est visqueux ( $G'' > G'$ ), il n'est pas utile de poursuivre les mesures oscillatoires (mesures 2 et 3). Une mesure d'écoulement (étape 4) est alors directement réalisée sur un nouvel échantillon.
2. Un nouvel échantillon a été soumis à un court balayage en déformation sur le plateau viscoélastique linéaire à une fréquence constante de 1 Hz. Cette mesure est arrêtée avant la fin du plateau de manière à ne pas détruire le matériau. Ainsi, on vérifiait la reproductibilité des valeurs de  $G'$  et  $G''$  sur le plateau viscoélastique linéaire.
3. Ensuite le matériau a été soumis à une rampe de fréquence angulaire de 100 à 0,1 rad/s dans le domaine viscoélastique linéaire (Figure 2-6.b). L'amplitude de déformation fixée est faible ( $\gamma = 0,1$  %) afin de caractériser le comportement viscoélastique en fonction de la fréquence. Dans la suite de ce manuscrit, Les données sont présentées de 0,1 à 20 rad/s uniquement, car au-delà, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  mesurées sont faussées par l'inertie du moteur de l'instrument.

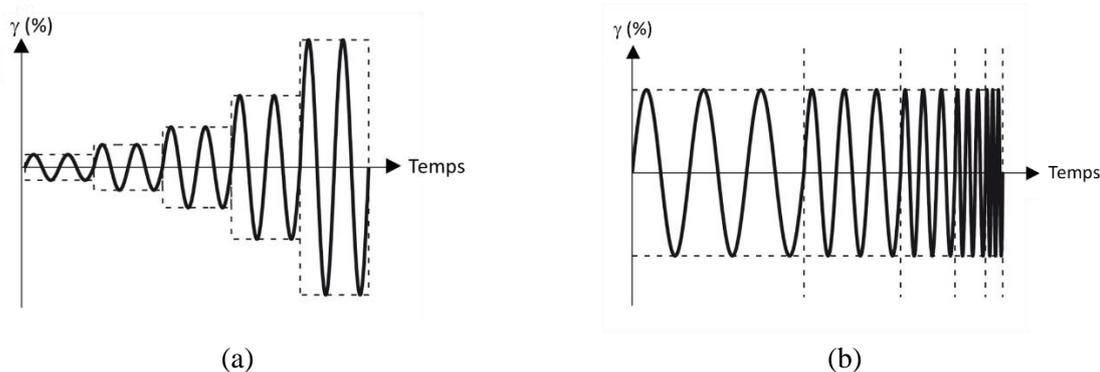


Figure 2-6 : (a) Réglage d'une rampe de cisaillement oscillatoire avec une amplitude de déformation croissante à fréquence constante. (b) Réglage d'une rampe de cisaillement oscillatoire à fréquence croissante et amplitude de déformation constante.

4. Enfin, l'échantillon a été soumis à une rampe de cisaillement continu croissante, de 0,01 à 1000 s<sup>-1</sup>, aller et retour.

Les échantillons viscoélastiques ont été soumis à des tests supplémentaires, afin d'évaluer leur potentielle restructuration. Nous avons mis en place le protocole suivant :

1. L'échantillon a été soumis à un essai de balayage de déformation à  $f = 1$  Hz. Trois gammes d'amplitude de déformation ont été testées : de 0,1 à 10 % ; 0,1 à 100 % et enfin 0,1 à 1000 %.
2. À la fin du cisaillement, des mesures de  $G'$  et  $G''$  de 0,1 à 0,5 % de déformation ont été effectuées à intervalle réguliers, pendant plusieurs heures.

La durée maximale de la mesure a été fixée à 16 h. Cependant, pour les huiles utilisées en peinture, nous savons que le séchage entre en jeu. En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour « Fourier-Transform Infrared spectroscopy »), le séchage des huiles saponifiées est mis en évidence à partir de 4 h après leur application sous forme de film (de Viguerie et al. 2016). En pratique, la restructuration doit donc se produire dans cet intervalle de temps pour être représentative de systèmes réels. Pour prévenir tout séchage au cours des mesures de restructuration, une cellule hermétique a été placée autour de la zone de mesure.

Pour tous les tests réalisés, au moins deux échantillons de chaque formulation ont été préparés dans les mêmes conditions et les résultats ont été comparés pour vérifier la reproductibilité des mesures.

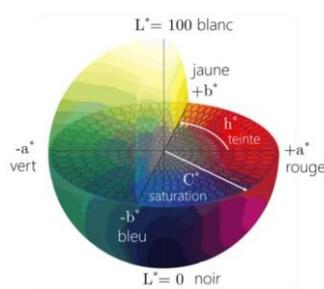
## 2.1.2. Colorimétrie

### 2.1.2.1. Principe et objectifs

La colorimétrie est utilisée pour quantifier et décrire physiquement la perception humaine des couleurs. Une des manières d'y parvenir est de mesurer le spectre de réflectance du matériau étudié, puis d'en extraire les coordonnées chromatiques. Au cours de cette étude, l'espace colorimétrique tridimensionnel CIELab a été utilisé : cet espace est entièrement défini par et les coordonnées chromatiques cartésiennes  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .  $L^*$  mesure la clarté,  $a^*$  et  $b^*$  définissent l'écart de la couleur par rapport à une couleur grise de même clarté (Figure 2-7). Les coordonnées polaires  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$  peuvent également être déterminées :  $C^*$  caractérise la saturation de la couleur et  $h^*$  la teinte.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (2 - 9)$$

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (2 - 10)$$



(a)

Coordonnée chromatique	Notation	Valeurs
Clarté	$L^*$	0 → 100
Rouge-vert	$a^*$	-100 → 100
Bleu-jaune	$b^*$	-100 → 100
Saturation	$C^*$	0 → 100
Angle de teinte, tonalité	$h^*$	0 → 360°

(b)

Figure 2-7 : (a) : Espace colorimétrique CIELab (Godet 2017) (b) Coordonnées colorimétriques du système CIELab.

À partir des coordonnées colorimétriques, il est possible de déterminer la différence entre deux couleurs, notées  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2 - 11)$$

Les huiles saponifiées sont de nuances variées, du jaune pâle au marron foncé en passant par l'orangé. Les mesures de colorimétrie nous ont permis de quantifier les changements de couleurs liés aux traitements. Nous avons considéré l'influence de la proportion initiale de PbO, de l'ajout d'eau, ainsi que de l'atmosphère de chauffage sur la couleur finale des échantillons.

### 2.1.2.2. Méthode

Les mesures de colorimétrie ont été effectuées sur des huiles liquides, appliquées sous forme de films de 90 µm d'épaisseur avec un applicateur en acier inoxydable (Erichsen) sur des cartes de contraste (Leneta). Le montage consiste en une lampe à impulsion électrique continue (Source Lumineuse Halogène Ocean Optic R HL-2000-HP, puissance 8,8 mW, illuminant D65) équipée d'un diaphragme et d'un spectromètre (Ocean Optic R USB4000). Les analyses ont été effectuées sur une gamme de longueur d'onde comprises entre 344 et 1040 nm, sur la partie blanche de cartes de contraste. Les spectres ont été normalisés à l'aide d'un blanc (le Spectralon), et un noir. La réflectance normalisée  $R_{norm}$  (%) a finalement été obtenue en fonction de la longueur d'onde telle que :

$$R_{norm} = \frac{R_{brute} - R_{noir}}{R_{blanc} - R_{noir}} \quad (2 - 12)$$

Pour toutes les mesures, la distance échantillon/dispositif a été maintenue constante à 2 cm. Pour chaque échantillon, les mesures ont été faites en trois points du film. Une mesure correspondait à une accumulation de 100 scans pendant 300 ms. Les coordonnées colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ , et  $b^*$  ont été collectées avec le logiciel Ocean View R 2.0.7.

## 2.2. Organisation

Dans un second temps, nous avons relié les propriétés macroscopiques des huiles saponifiées, notamment les mesures de rhéologie, à leur organisation. Deux techniques complémentaires ont été utilisées : le SAXS, qui apporte des informations sur la structuration globale, et plusieurs techniques de microscopie, qui permettent de sonder localement les échantillons.

### 2.2.1. Diffusion des rayons X aux petites angles

#### 2.2.1.1. Objectifs

Des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été appliquées à l'étude des huiles traitées. L'objectif premier était de caractériser l'organisation supramoléculaire des huiles saponifiées en fonction de la concentration initiale en PbO (chapitre 3). L'influence du cisaillement l'étude du déphasage des huiles saponifiées seront présentés dans les chapitres 4 et 5. Les analyses ont été réalisées avec Frédéric Gobeaux au LIONS – NIMBE (Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie ; Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, CEA, Saclay). Le principe de la mesure est détaillé ci-dessous :

## 2.2.1.2. Principe

### 2.2.1.2.1. La diffusion élastique

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique qui permet d'accéder à la structuration de la matière sur une échelle allant de l'angström au micromètre. Comme la technique de diffraction des rayons X (DRX), elle résulte de l'interaction élastique (c'est-à-dire sans changement d'énergie associé) entre le faisceau incident de rayons X et les électrons de l'échantillon.

Le faisceau de rayons X incident peut être décrit comme une onde plane. Si cette dernière rencontre une hétérogénéité, elle est diffusée sous forme d'onde sphérique. Lorsqu'un échantillon interagit avec un faisceau de rayons X, un ensemble d'ondes sphériques individuelles émane de chaque centre de diffusion au sein du volume de la particule. S'il existe des distances de corrélation intra- ou interparticulaires au sein de l'échantillon, les ondes diffusées seront cohérentes (c'est-à-dire de même fréquence, avec un déphasage constant). Les amplitudes des ondes de chaque centre de diffusion se combinent (Figure 2-8). De l'ensemble des interférences constructives et destructives résulte une figure d'interférence bidimensionnelle dans le plan du détecteur (Jeffries et al. 2021).

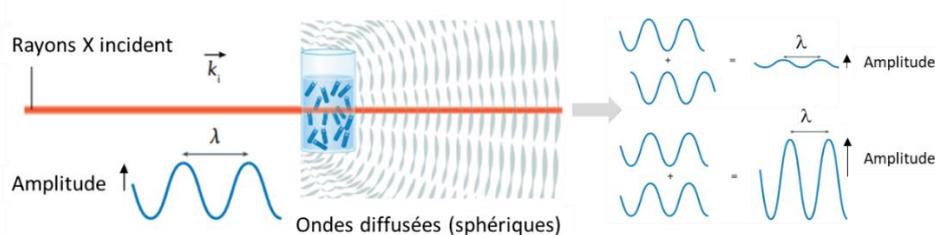


Figure 2-8 : Principe de la diffusion élastique, adapté de Jeffries et al. Lorsque le faisceau incident est diffusé de manière élastique et s'il existe des distances de corrélations entre les centres de diffusion dans l'échantillon, un front d'onde cohérent se développe. Des interférences constructives et destructives se produisent alors.

### 2.2.1.2.2. Dispositif général

Pour une expérience classique de SAXS en transmission, le montage expérimental consiste en une source de rayons X et un ensemble d'optiques qui définissent l'énergie du faisceau et façonnent la géométrie et la direction du faisceau. Un échantillon est placé sur le trajet du faisceau incident et le profil de diffusion est enregistré sur un détecteur 2D (Figure 2-9).

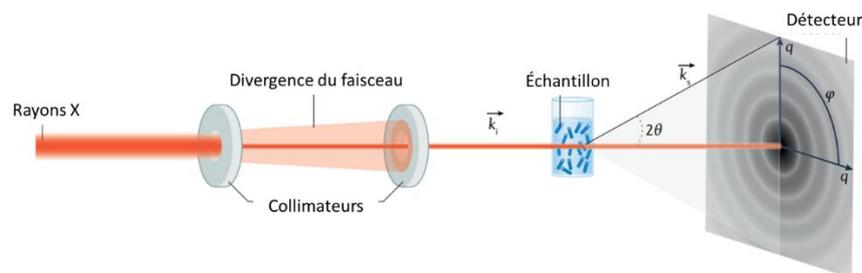


Figure 2-9 : Dispositif de diffusion des rayons X en transmission, adapté de de Jeffries et al. Un faisceau collimaté éclaire l'échantillon. Lorsque le faisceau incident, de vecteur d'onde  $k_i$ , traverse l'échantillon, une fraction de celui-ci interagit avec les atomes : des photons sont alors diffusés élastiquement (vecteur d'onde  $k_s$ ). L'intensité du rayonnement diffusé est collectée sur un détecteur bidimensionnel. La dépendance angulaire est exprimée en fonction du vecteur de diffusion,  $q$  et de l'angle azimutal  $\varphi$ .

### 2.2.1.2.3. Probabilité de diffusion

Chaque atome a une certaine probabilité d'absorber ou de diffuser un photon de rayons X. La probabilité de produire un événement de diffusion (un changement de direction du photon incident) dans une direction donnée est quantifiée par la section efficace de diffusion (notée  $\sigma$ ). Elle s'exprime en  $\text{cm}^2$ . On définit ensuite la longueur de diffusion (notée  $b$  ; « scattering length » en anglais) : cette grandeur est liée à la section efficace de diffusion  $\sigma$ , selon :

$$b = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \quad (2 - 13)$$

$b$  s'exprime en cm. Un électron possède une longueur de diffusion définie, appelée longueur de diffusion de Thomson ( $2,8179 \cdot 10^{-13}$  cm). La longueur de diffusion élastique des atomes est proportionnelle à leur numéro atomique : plus un atome possède d'électrons, plus la probabilité qu'il produise un phénomène de diffusion élastique est élevée. Par exemple, un atome de plomb a une plus grande probabilité de diffuser des rayons X qu'un atome de carbone. Enfin, on définit la densité de longueur de diffusion (notée  $\rho$ , ou SLD pour « Scattering Length Density »), comme la somme combinée des longueurs de diffusion des atomes d'un matériau (en cm) par unité de volume  $V$  (en  $\text{cm}^3$ ). Par conséquent, la densité de longueur de diffusion est exprimée en  $\text{cm}^{-2}$ , ou plus communément en  $\text{\AA}^{-2}$ .

$$\rho = \frac{\sum_i b_i}{V} \quad (2 - 14)$$

Il est important de noter que le solvant produit également un signal de diffusion. La densité de longueur de diffusion du solvant est notée  $\rho_s$ . Il s'agit la plupart du temps d'une matrice de diffusion sans caractéristique. En effet, il n'y a pas d'organisation longue portée entre les molécules de solvant. Le signal du solvant est donc généralement mesuré séparément et soustrait du signal de l'échantillon. On définit le contraste  $\Delta\rho$  comme la différence entre la densité de longueur de diffusion des particules de l'échantillon et celle du solvant. Le contraste conditionne l'amplitude du signal de diffusion : si les densités de longueur de diffusion de l'échantillon et du solvant sont identiques,  $\Delta\rho$  sera proche de 0. Par conséquent, les intensités de diffusion après soustraction seront extrêmement faibles. Nous pouvons estimer les valeurs de  $\rho$  des différents constituants des huiles saponifiées (Tableau 2-5), et les utiliser pour le traitement de données.

Tableau 2-5 : Exemple de SLD, calculées pour un faisceau de rayons-X de 12 keV. Les masse volumiques indiquées sont celles à 20°C.

	Trilinoléine	Stéarate de plomb	Oxyde de plomb (II)
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,93	1,40	9,53
$\rho$ ( $\text{\AA}^{-2}$ )	$8,72 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$6,02 \times 10^{-5}$

### 2.2.1.2.4. Quelles données extraire des images et des spectres de diffusion ?

La mesure des phénomènes de diffusion élastique et cohérente fournit des informations structurales relatives aux corrélations spatiales entre les centres de diffusion. Considérons un volume  $V$  dans lequel se trouve une unique particule de volume  $v_1$  incorporée dans une matrice de solvant, alors l'intensité diffusée s'exprime :

$$I_1(q) = \frac{1}{V} (\Delta\rho)^2 \cdot v_1^2 \cdot P(q) \quad (2 - 15)$$

$P(q)$  et le facteur de forme. Comme son nom l'indique, il décrit la forme de la particule qui diffuse le rayonnement. Un ensemble de  $N$  particules identiques dans un volume  $V$  diffusera donc une intensité totale :

$$I(q) = \frac{N}{V} (\Delta\rho)^2 \cdot v_1^2 \cdot P(q)S(q) \quad (2 - 16)$$

Le terme  $S(q)$  est le facteur de structure. Il décrit l'interférence des ondes de diffusion de particules voisines dans l'échantillon. En effet, quand la densité en particules est élevée, les distances interparticulaires sont du même ordre de grandeur que les distances intra-particulaires. La figure d'interférence fournit donc des informations sur la contribution de particules voisines, et le facteur de structure renseigne sur ces interactions entre les particules de l'échantillon. Pour un système dilué, l'interaction entre particules est nulle et  $S(q) \sim 1$ .

### 2.2.1.2.5. Traitement des données

Les données brutes de toutes les expériences de diffusion aux petits angles sont un ensemble d'images 2D (figures d'interférence). Dans un premier temps, un masque a été appliqué sur les images. Ce masque permet de s'affranchir de tout signal parasite lié à la jonction entre les détecteurs, ou encore au beamstop<sup>14</sup>. Pour faciliter leur interprétation, ces données sont ensuite réduites à des profils unidimensionnels. Pour cela, les images peuvent être intégrées de deux manières :

- $I = f(q)$  (Figure 2-10) : l'intensité diffusée est tracée en fonction du vecteur de diffusion  $q$ . Si la diffusion est isotrope, l'intégration couvre toute la gamme de  $\varphi$  ( $\varphi \in [0, 360^\circ]$ ). Cependant, de nombreuses structures génèrent des figures de diffusion anisotropes, causées par des orientations structurales préférentielles. Dans ce cas, il est judicieux de moyenner sur des plages de  $\varphi$  réduites. On parle alors d'intégration en secteurs.

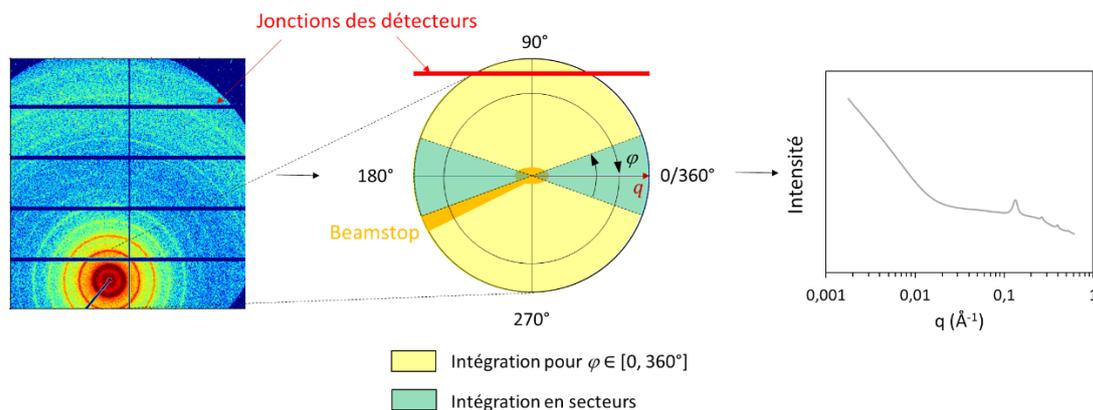


Figure 2-10 : Intégration selon  $\varphi$  d'une figure d'interférence 2D : pour l'échantillon présenté, isotrope, une intégration sur toute la gamme de  $\varphi$  ( $0 - 360^\circ$ ) est privilégiée.

<sup>14</sup> Il s'agit du dispositif utilisé pour couper le flux du faisceau incident après son interaction avec l'échantillon, afin que le détecteur ne soit pas endommagé.

- $I = f(\varphi)$  : si la diffusion est anisotrope, il est également intéressant de regarder l'évolution de  $I$  en fonction de  $\varphi$  pour une valeur de  $q$  fixée. Cette dernière est choisie de manière à ce que l'amplitude du profil azimutal soit la plus élevée (anisotropie maximale). Les profils obtenus sont appelés profils azimutaux.

Une fois le profil obtenu, les données doivent être normalisées par l'épaisseur d'échantillon traversée  $e_{ech}$  et par la transmission de l'échantillon  $T_{ech}$ . Enfin, la contribution du contenant de l'échantillon, dans cet exemple un capillaire, est soustraite. Le matériau des contenants est choisi de manière à minimiser cette contribution. Finalement, l'intensité diffusée absolue s'exprime :

$$I_{abs} = \frac{I_{ech}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{capillaire}}{e_{capillaire}T_{capillaire}} \quad (2 - 17)$$

Dans le cas de particules diluées en solution, la contribution du solvant est également soustraite. Dans le cas d'huiles partiellement saponifiées, l'huile ne constitue pas à proprement parler un solvant. En effet, comme cela sera détaillé par la suite, l'huile prend part à la réaction de saponification et influence la structuration du système. C'est pourquoi, sauf mention contraire, les profils présentés dans ce manuscrit correspondent sont ceux des huiles traitées auxquels seule la contribution du contenant a été supprimée.

### 2.2.1.3. Méthodes

Pour les mesures statiques, sans cisaillement, nous avons utilisé un appareil SAXS de laboratoire et une ligne de faisceau synchrotron (SWING, SOLEIL, Gif-sur-Yvette).

#### 2.2.1.3.1. SAXS de laboratoire

Les mesures ont été réalisées avec un appareil de laboratoire Xeuss 2.0 (Xenocs) du LIONS-NIMBE (CEA, Saclay, France) à une longueur d'onde de 1,54 Å (source Cu K $\alpha$ ). La gamme de  $q$  affichée (0,02 – 0,16 Å<sup>-1</sup> après application du masque) a été atteinte avec une unique distance échantillon-détecteur de 54 cm. Ce dernier a été calibré avec du tétradécanol et du béhénate d'argent. Le comptage du détecteur a été normalisé par des mesures directes du faisceau.

Les échantillons ont été préparés de différentes manières en fonction du type de mesure :

- Pour les mesures de cinétique de saponification (chapitre 3), les huiles ont été transvasées dans des capillaires en verre borosilicaté de 1 mm de diamètre et 0.01 mm d'épaisseur (WJM-Glas) (Figure 2-11.a). Les échantillons ont été introduits dans les capillaires à l'aide d'une seringue et d'une aiguille de 0,8 mm de diamètre. Lorsque l'échantillon était trop visqueux pour être introduit à la seringue, nous avons utilisé une centrifugeuse (Sigma 2-16P). L'échantillon était déposé sur les rebords du capillaire puis centrifugé à 2000 rpm pendant 1 min. Des acquisitions ont été faites en plusieurs points du capillaire afin de s'assurer que la centrifugation n'ait pas entraîné un déphasage ou une structuration hétérogène de l'échantillon.

- Pour les autres mesures, les échantillons ont été déposés sur un support métallique perforé (Figure 2-11.b). Pour limiter le séchage de l'huile, chaque échantillon était retenu entre deux films de Kapton (polyimide). Ces deux supports ont été placés sur une platine mobile de façon à ce que l'échantillon puisse être systématiquement balayé à différentes positions dont les coordonnées sont fixées au préalable.

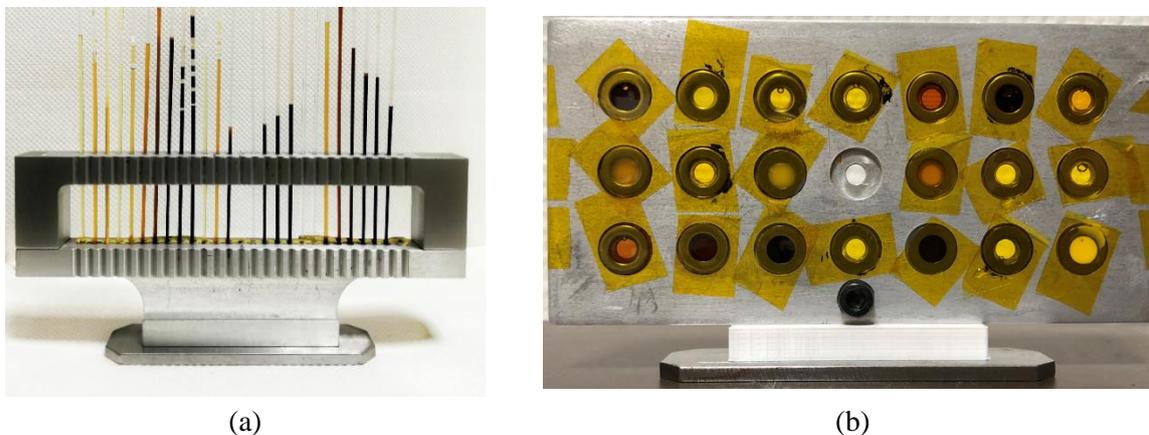


Figure 2-11 : (a) Porte échantillon pour capillaires. (b) Support perforé dans lequel les échantillons sont retenus entre deux films de Kapton (en jaune).

Les temps d'acquisition étaient de 45 min, à l'exception des mesures de chauffage et de refroidissement pour lesquelles il a été fixé à 2 min afin de suivre l'évolution de l'échantillon avec une résolution temporelle adéquate. Le traitement des images 2D et des profils de diffusion résultants a été effectué avec pySAXS 3.2, SASView 5.0.4 et Fityk 1.3.1.

En raison de l'incertitude sur les diamètres des capillaires et des épaisseurs d'échantillons entre les 2 films de kapton, les données seront présentées en unités arbitraires (u.a) et non en valeurs absolues.

### 2.2.1.3.2. Ligne de faisceau SWING

Certains échantillons ont également été analysé en capillaire au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière SWING (Gif-sur-Yvette). L'avantage était de minimiser le temps de mesure et d'accéder à de plus petites valeurs de  $q$ . Comme pour les mesures en capillaire sur le SAXS de laboratoire, l'échantillon a été prélevé à l'aide d'une seringue et d'une aiguille de 0,8 mm de diamètre. L'échantillon est introduit dans des capillaires cylindriques en quartz (Hilgenberg) de 1 mm d'épaisseur et de 0,01 mm d'épaisseur, qui ont ensuite été scellés au chalumeau. Les échantillons ont été irradiés par un faisceau de 12 keV. L'intensité diffusée a été collectée par un détecteur Eiger 4 M (Dectris). Pour chaque échantillon, 10 images ont été enregistrées et moyennées. Deux distances échantillon-détecteur de 0,5 m et 6 m ont été utilisées, afin d'obtenir une gamme totale de vecteur d'onde de 0,002 à 0,6 Å<sup>-1</sup>. Toutes les figures de diffusion obtenues étant isotropes, une intégration selon  $\varphi$  a été effectuée pour  $\varphi \in [0 - 360^\circ]$ . Comme pour les données obtenues avec le SAXS de laboratoire, nous ne travaillons pas en unité absolue à cause de l'incertitude sur le diamètre du capillaire. Nous considérons donc l'intensité diffusée en SAXS en unités arbitraires (u.a).

## **2.2.2. Techniques de microscopie**

En complément des analyses SAXS, des observations en microscopie ont été réalisées de manière ponctuelle sur certains échantillons, afin d'étudier la structuration des matériaux sur une échelle s'étendant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ .

### **2.2.2.1. Microscopie électronique en transmission après cryofracture**

#### **2.2.2.1.1. Principe et objectifs**

La microscopie électronique en transmission après cryofracture (cryofracture – MET), permet de visualiser des structures à l'échelle du micron (0,1  $\mu\text{m}$  – 10  $\mu\text{m}$ ). La cryofracture est une technique de préparation adaptée à l'observation d'échantillons liquides ou pâteux. Le principe consiste à congeler rapidement des échantillons afin de les figer tout en conservant leurs propriétés structurales. Dans un second temps, les échantillons sont fracturés et une empreinte de la surface fracturée est réalisée. Cette empreinte est ensuite observée par microscopie électronique en transmission. La texture de l'empreinte est caractéristique de la structure interne de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées par Thierry Pouget et Nicolas Benoot, au sein du centre de recherche Hélios de LVMH Recherche (Saint-Jean de Braye), au département Innovation Matériaux.

#### **2.2.2.1.2. Méthode**

Les échantillons ont été congelés directement dans du propane liquide refroidi à la température de l'azote liquide. Les échantillons ont été fracturés à  $-125^{\circ}\text{C}$ , sous vide, et la surface de coupe a été recouverte d'une couche de 4 nm de platine et de 40 nm de carbone. Les répliques ainsi obtenues ont été lavées avec un mélange 50/50 de tétrahydrofurane (THF) et de chloroforme. Les visualisations ont été réalisées sur un MET CM 120 – FEI (Thermo Fisher Scientific) équipé d'une source  $\text{LaB}_6$  (hexaborure de lanthane). Les répliques ont été observées à température ambiante sur grilles MET en cuivre.

### **2.2.2.2. Microscopie à contraste interférentiel différentiel**

#### **2.2.2.2.1. Principe et objectif**

La microscopie à contraste interférentiel différentiel (DIC, pour « Differential Interference Contrast microscopy ») est une technique de microscopie optique utilisée pour améliorer le contraste d'échantillons transparents, comme les huiles. Des structures adjacentes ayant des indices de réfraction différents apparaissent contrastées, donnant l'apparence d'un relief physique tridimensionnel. Plus précisément, la technique repose sur le principe de l'interférométrie : deux faisceaux cohérents espacés de quelques microns traversent l'échantillon, puis interfèrent avant l'observation. Les interférences produites dépendent de la différence de chemin optique, qui est le produit de l'indice de réfraction et de la longueur du chemin géométrique (ce dernier varie en fonction de l'épaisseur locale de l'échantillon). Le contraste est proportionnel à la variation de la densité optique de l'échantillon, soulignant les bords sans toutefois fournir une image topographiquement représentative.

Les observations en DIC sont complémentaires à celles réalisées en cryofracture - MET, puisqu'elles permettent d'appréhender la structuration à une plus grande échelle (1 – 100  $\mu\text{m}$ ).

#### **2.2.2.2. Méthode**

Les observations ont été réalisées en transmission entre lame et lamelle sur un microscope Axio Imager 2 (Zeiss) avec une source lumière blanche.

#### **2.2.2.3. Microscopie Optique en Lumière Polarisée**

##### **2.2.2.3.1. Principe et objectif**

La microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) est une technique généralement utilisée pour détecter l'existence de phases ordonnées à l'échelle du micron. Le microscope à lumière polarisée est conçu pour observer des échantillons qui sont visibles principalement en raison de leur caractère optiquement anisotrope, dits biréfringents.

La MOLP permet donc de mettre en évidence des systèmes organisés grâce à leurs propriétés de biréfringence. Le lien pourra donc être fait avec les structures identifiées en cryofracture - MET et en microscopie DIC, afin de comprendre la structuration des huiles saponifiées à plus grande échelle que celle accessible en SAXS. L'échelle sondée est comprise entre 10 et 1000  $\mu\text{m}$ .

##### **2.2.2.3.2. Méthode**

Les observations ont été réalisées avec un microscope BX41 (Olympus) équipé d'une caméra numérique DP70 de 12,5 millions de pixel, et muni d'un polariseur et d'un analyseur. Pour les observations, les échantillons liquides et pâteux ont été observés entre lame et lamelle.

### **2.3. Composition chimique**

Enfin, nous avons caractérisé la composition chimique des huiles saponifiées. Certaines analyses, comme la mesure du taux de saponification par spectroscopie infrarouge, ont été réalisées de manière systématique. D'autres techniques, comme les analyses chromatographiques et la résonance magnétique nucléaire, ont été mises en place pour un nombre restreint d'échantillons, afin de répondre à une question spécifique.

## 2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

### 2.3.1.1. Principe et objectif :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour « Fourier-Transform Infrared spectroscopy ») est une technique de spectroscopie vibrationnelle basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé ; elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Les mesures en mode réflectance totale atténuée (ATR pour « Attenuated Total Reflectance ») ne nécessitent pas de préparation préalable de l'échantillon et sont adaptées aux échantillons liquides et pâteux (Servant, Le Bourdon, et Buffeteau 2011). L'échantillon est simplement déposé sur un cristal à fort indice de réfraction. Le faisceau incident parvient sur l'échantillon à un angle d'incidence qui garantit sa réflexion totale d'après la loi de Snell-Descartes. Une onde dite évanescente pénètre néanmoins dans l'échantillon sur une distance de l'ordre du micromètre. Le spectre infrarouge de l'échantillon est alors obtenu, à condition qu'il y ait une surface de contact suffisante entre le cristal et l'échantillon. Les échantillons solides sont donc pressés sur le cristal au moyen d'une vis.

L'objectif des analyses ATR-FTIR est double :

1. Dans un premier temps, nous avons quantifié le degré d'avancement de la réaction de saponification (appelé taux de saponification) au cours du chauffage des huiles en présence de PbO. La procédure est décrite ci-dessous. Pour chaque huile formulée, une mesure du taux de saponification finale a été réalisée, afin de s'assurer de la reproductibilité du protocole de chauffage. Il s'agit donc d'une mesure de contrôle simple préalablement à une caractérisation plus poussée des échantillons.
2. Dans un second temps, nous avons procédé à une analyse plus fine des différentes bandes d'absorption, afin de mettre en évidence des modifications de compositions chimiques liées au traitement.

### 2.3.1.2. Méthode

Les mesures ATR-FTIR ont été réalisées à température ambiante avec un spectromètre Cary 630 (Agilent Technologies), équipé du logiciel d'acquisition MicroLab. En fonction du type d'échantillon analysé, deux modules ont été utilisés :

- Un capteur ATR en diamant à réflexion unique muni d'une presse à échantillon, adapté pour les substances pures. La presse a été utilisée uniquement les échantillons solides, afin d'assurer un bon contact entre le cristal et l'échantillon, des poudres ou d'autres matériaux durs.
- Un capteur ATR multi-réflexion (5 réflexions) qui offre une plus grande sensibilité de la mesure, adapté pour l'analyse de solution diluée.

Les mesures ont été effectuées avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Chaque échantillon est analysé trois fois : deux mesures à 64 scans et une à 256 scans. Le bruit de fond est mesuré à nouveau entre chaque acquisition. Les spectres ont été traités avec le logiciel Omnic 9.2.86 (Thermo Fisher Scientific).

### 2.3.1.3. Mesure du taux de saponification

Le degré d'avancement de la réaction de saponification peut-être quantifié par le taux de saponification, c'est-à-dire la fraction d'ester saponifiée dans le mélange à un instant donné. Il peut être estimé par la méthode des ajouts dosés (Cotte 2004; Cotte et al. 2006) :

1. Un échantillon d'huile + PbO 31 %mol a été formulé. À la fin du chauffage, l'échantillon contenait une quantité inconnue de savons de plomb : les liaisons ester initiales sont soit intactes, soit saponifiées.
2. L'échantillon a été analysé par ATR-FTIR.
3. Une quantité connue d'huile ( $m_A = 1$  g) a été ajoutée au mélange et ce dernier a été homogénéisé. À température ambiante, la cinétique de saponification est très lente donc la quantité de savons formés est négligeable.
4. L'échantillon a été analysé par ATR-FTIR. En raison de l'huile ajoutée, la bande d'absorption relative aux liaisons ester augmente par rapport à celle liée aux savons de plomb.
5. D'après la loi de Beer-Lambert, l'augmentation relative s'exprime :

$$\frac{A_E^{(n)}}{A_S^{(n)}} = k \times \frac{m_E + m_A^{(n)}}{m_0 - m_E} \quad (2 - 18)$$

où  $A_E^{(n)}$  l'aire de la bande d'absorption de la liaison ester (zone d'intégration :  $1728 - 1759 \text{ cm}^{-1}$  ; ligne de base :  $1690 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ),  $A_S^{(n)}$  l'aire de la bande d'absorption des savons de plomb (zone d'intégration :  $1493 - 1577 \text{ cm}^{-1}$  ; ligne de base :  $1483 - 1617 \text{ cm}^{-1}$ ),  $k$  le rapport des coefficients d'absorption massique de la bande  $\nu(\text{CO})$  des esters et des savons,  $m_E$  la masse d'ester non saponifiées et  $m_A^{(n)}$  la masse totale d'huile ajoutée après la n-ième addition.

6. Les étapes 3 et 4 ont été réitérées jusqu'à ce que la masse totale d'huile ajoutée soit de 10 g. En traçant le rapport de l'aire des deux bandes d'absorption d'intérêt en fonction de la masse totale d'huile ajoutée, nous avons obtenu une droite (Figure 2-12) dont la valeur de  $k$  a été extraite.

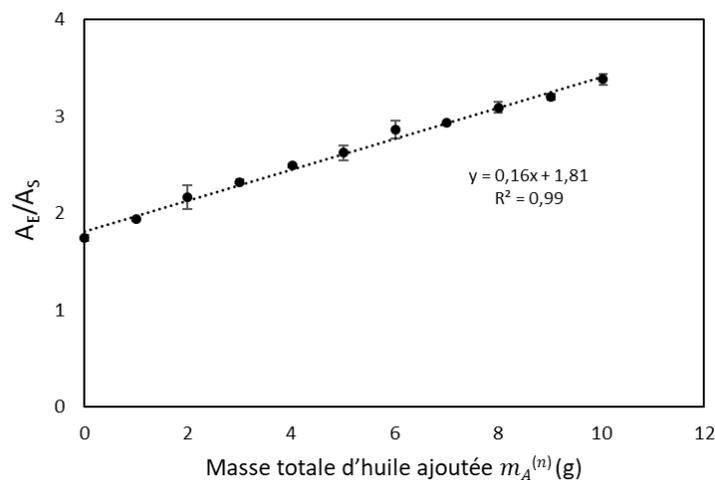


Figure 2-12 : Détermination du taux de saponification par la méthode des ajouts dosés, à partir d'une huile de lin chauffée pendant 120 min en présence de 31 %mol de PbO.

7. Connaissant  $k$ ,  $A_E$  et  $A_S$ , il est possible de calculer le taux de saponification  $\tau_S$  :

$$\tau_S(\%) = \frac{100}{1 + \frac{A_E}{k} \times A_S} \quad (2 - 19)$$

Nous avons obtenu  $k = 1,16 \pm 0,04$ . En première approximation, tous les taux de saponification des huiles de lin + PbO ont été calculés à partir de cette valeur.

## 2.3.2. Diffraction des rayons X

### 2.3.2.1. Principe et objectifs

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les agencements périodiques des plans cristallographiques de l'échantillon. L'intensité des rayons diffractés est collectée en fonction de l'angle de déviation du faisceau incident. Cette technique permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques diffèrent (polymorphisme).

Les analyses DRX ont été utilisées de manière ponctuelle : dans un premier temps, nous avons vérifié la structure cristalline du PbO (massicot) utilisé comme réactif dans la réaction de saponification. Puis, nous avons analysé une huile de lin + PbO 50 % mol à la fin du chauffage, afin de vérifier si les signaux caractéristiques du PbO étaient toujours détectés.

### 2.3.2.2. Méthode

Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre D8 Discover (Bruker) opérant à 40 kV et 30 mA, équipé d'un tube à RX scellé à anode en Cu (doublet Cu  $K\alpha_1$  et Cu  $K\alpha_2 = 1,5406 \text{ \AA}$  et  $1,5444 \text{ \AA}$  respectivement) et d'un détecteur 1D (190 canaux) LYNXEYE XE T (Bruker). Les acquisitions ont été réalisées en mode Bragg-Brentano (scan  $\theta - 2\theta$ ) dans la plage angulaire  $0,5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  (incrément =  $0,02^\circ$  et temps d'exposition par pas et par canal = 0,4 s), en fente de divergence variable (taille du faisceau sur l'échantillon = 6 mm).

Les supports ont été choisis en fonction de la nature de l'échantillon. Pour le PbO, sous forme de poudre, nous avons utilisé des plots en PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Pour l'huile formulée, des plots avec support en silicium bas bruit de fond ont été utilisés. Les traitements de données ont été effectués à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker, version 4.2). La base de données PDF 4+ 2021 a été utilisée pour l'identification des profils obtenus.

### 2.3.3. Karl Fischer

#### 2.3.3.1. Principe et objectifs

La méthode de Karl Fischer est une méthode de titrage permettant de mesurer la teneur en eau d'un échantillon. La méthode se base sur l'oxydation du dioxyde de soufre en présence d'eau et de diode. Pour que la mesure soit quantitative est suffisamment sensible, elle doit s'effectuer en présence d'une base (l'imidazole, notée RN) et d'un alcool (le plus souvent du méthanol). La réaction bilan s'écrit:



L'eau réagit avec du diode en proportion 1:1 jusqu'à ce qu'elle soit entièrement consommée. Au point d'équivalence, un excès de diode se forme. Il existe deux méthodes de titrage pour détecter le point d'équivalence : volumétrique et coulométrique. La méthode coulométrique est adaptée lorsque l'eau est présente à l'état de trace, de l'ordre du ppm, son principe est décrit en détail ailleurs (Connors 2008).

Nous souhaitons quantifier l'eau résiduelle présente dans notre huile de lin de référence et les huiles partiellement saponifiées. Plusieurs références d'huile ont été analysées. Les mesures ont été réalisées avec Mireille Turmine au LRS (Laboratoire Réactivité de Surfaces, Sorbonne Université, Paris)

#### 2.3.3.2. Méthode

Nous avons utilisé un coulomètre Karl Fischer C20 (Mettler Toledo). Les mesures ont été réalisées en boîte à gant sous gaz inerte (N<sub>2</sub>) pour que l'humidité atmosphérique n'altère pas les résultats. L'électrolyte était une solution méthanolique de dioxyde de soufre et d'imidazole. Le point final du titrage a été détecté avec une électrode de mesure double platine. Les échantillons d'huiles ont directement été prélevés à l'aide d'une seringue et la masse injectée était de 0,1g par injection. Chaque échantillon a été titré trois fois, sous agitation magnétique. Une mesure du blanc, sans injection de l'échantillon, est réalisée entre toutes les mesures.

### 2.3.4. Analyse thermogravimétrique

#### 2.3.4.1. Principe et objectifs

Une analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température, sous atmosphère contrôlée. Au cours du chauffage, la masse de l'échantillon évolue : les pertes de masse sont associées à différentes réactions de déshydratation, décomposition ou combustion.

Au contraire, l'absorption d'oxygène génère une augmentation de la masse de l'échantillon. Les différentes réactions observées dépendent de l'atmosphère de chauffage (air, N<sub>2</sub>, etc.). Nous avons comparé les thermogrammes des huiles saponifiées afin d'évaluer l'impact du traitement (par exemple de la teneur initiale en PbO) sur les réactions de dégradation. Les différences observées ont été liées à des différences de composition chimique induite par les traitements (hydrolyse, oxydation, etc.).

#### **2.3.4.2. Méthode**

Les mesures ont été réalisées avec un appareil SDT Q600 (TA instruments), sur une gamme de température de 25 à 1000°C, avec une rampe de chauffage de 5°C/min, sous flux d'azote et d'air à 75 mL/min. La précision du système de pesée est de 10<sup>-7</sup> g. Entre 3 et 5 mg d'échantillon ont été introduits dans un creuset en alumine avec couvercle, aux côtés d'un creuset vide de référence. Chaque acquisition a été réalisée deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les données ont été traitées avec le logiciel TA Universal Analysis 2000 4.5.

#### **2.3.5. Calorimétrie différentielle à balayage**

##### **2.3.5.1. Principe et objectifs**

Comme l'ATG, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») est une technique d'analyse thermique. Elle est utilisée pour détecter les changements d'états physique d'un échantillon, autrement dit ses transitions de phase. L'échantillon est chauffé à vitesse contrôlée au côté d'une référence sous un flux de gaz inerte. Lorsqu'une transformation physique se produit, un échange de chaleur a lieu entre l'échantillon et le milieu extérieur. Le flux de chaleur nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon identique à celle de la référence est mesuré. Ainsi, on peut mesurer la quantité de chaleur absorbée (processus endothermique) ou libérée (processus exothermique) au cours d'une transition. La température à laquelle se produit la transition est également connue.

Nous avons appliqué cette technique à l'étude de systèmes, pâteux à température ambiante (cf. chapitre 5) afin de déterminer à quelle température avait lieu leur fusion.

##### **2.3.5.2. Méthode**

L'appareil utilisé pour les mesures ATG et DSC est identique (SDT Q600 - TA instruments), mais le protocole de chauffage est différent. Nous avons reproduit celui développé par Hermans *et al.* qui ont étudié la fusion de savons de plomb purs (J. Hermans et al. 2016), afin de comparer les données obtenues. L'échantillon a été déposé dans un creuset en alumine avec couvercle, puis chauffé de 35 à 130°C avec une rampe de 2,5°C/min sous flux de gaz inerte (N<sub>2</sub>) à 75 mL/min. La masse d'échantillon était comprise entre 7,5 et 8,5 mg. Une fois le chauffage terminé, l'échantillon était laissé à refroidir dans l'appareil puis une deuxième rampe de chauffage, identique à la première, était réalisée. La deuxième courbe de chauffage était utilisée pour la détermination des transitions de fusion, car la première courbe de chauffage s'est avérée être peu reproductible.

## 2.3.6. Résonance magnétique nucléaire

### 2.3.6.1. Principe et objectifs

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une technique qui utilise les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques pour déterminer la structure moléculaire et la composition chimique des matériaux étudiés. Le noyau d'un atome, composé de protons et de neutrons, peut être assimilé à une sphère chargée positivement tournant autour de son axe. Ce mouvement circulaire induit un champ magnétique, appelé moment magnétique nucléaire, noté  $\vec{\mu}$ . En présence d'un champ magnétique externe, noté  $\vec{B}_0$ , les moments magnétiques nucléaires d'un échantillon s'orientent dans la direction du champ magnétique  $\vec{B}_0$  et génèrent une aimantation nucléaire, notée  $\vec{M}$ . L'aimantation  $\vec{M}$  d'un l'échantillon n'est pas mesurable tant qu'elle est parallèle à la direction de  $\vec{B}_0$ . Pour cette raison, il est nécessaire d'appliquer transitoirement un autre champ magnétique, orienté perpendiculairement à  $\vec{B}_0$ , noté  $\vec{B}_1$  et de fréquence  $\nu_0$ , exprimée en MHz, telle que :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2 - 21)$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique, constant pour un noyau donné. Les rapports gyromagnétiques du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  sont respectivement de  $267,513 \cdot 10^6$  et de  $67,262 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ . La fréquence paramétrée est donc propre au noyau dont on souhaite mesurer l'aimantation. S'ensuit une période de détection du signal au cours du retour de  $\vec{M}$  à sa position d'équilibre, autrement appelé relaxation. Une mesure de la relaxation selon l'axe  $\vec{x}$  (Figure 2-13), prendra la forme d'une sinusoïde amortie. Le signal électrique résultant est appelé signal de précession libre (FID, pour « Free Induction Decay »).

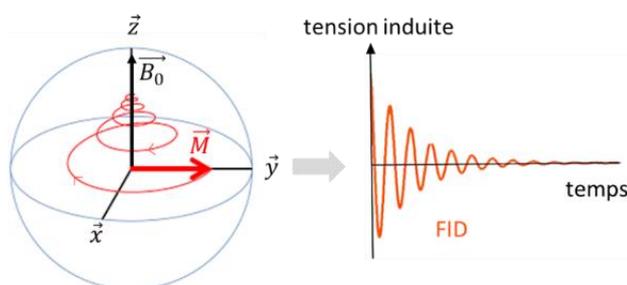


Figure 2-13 : Retour à l'équilibre de l'aimantation  $\vec{M}$  après arrêt du champ magnétique  $\vec{B}_1$  et mesure du signal FID associé. Le mouvement de l'aimantation est composé de la précession et de la relaxation.

En appliquant une transformée de Fourier au signal FID, on obtient un spectre RMN interprétable : les signaux sont présentés en fonction de leur déplacement chimique  $\delta$  (ppm), c'est-à-dire leur fréquence  $\nu$  par rapport à un composé de référence  $\nu_{ref}$ :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu} \cdot 10^6 \quad (2 - 22)$$

La méthode de mesure dépend de l'état physique des échantillons. À l'état liquide, l'échantillon est isotrope, en raison du mouvement brownien des particules. Au contraire, un échantillon solide sera anisotrope, car le mouvement des particules est plus lent que la durée de l'expérience RMN.

Il en résulte des signaux larges, dont les profils de fréquence et d'intensité reflètent les distributions d'orientations des molécules dans l'échantillon. Pour limiter l'élargissement des signaux et la perte de résolution associée, l'échantillon doit subir une rotation sur un axe de  $54^\circ$  par rapport à  $\vec{B}_0$  (rotation à l'angle magique ou MAS pour « Magic Angle Spinning ») (Polenova, Gupta, et Goldbourt 2015). La vitesse de rotation est de l'ordre de 10 à 50 kHz.

En RMN  $^{13}\text{C}$  du solide, nous avons utilisé une séquence de découplage haute puissance (HPDEC pour « High Power Decoupling ») : les noyaux  $^1\text{H}$  sont irradiés avec un champ radiofréquence fort, ce qui supprime les couplages  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  (Ernst 2003). Cette séquence permet donc de s'affranchir du couplage hétéronucléaire  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  qui peut limiter l'interprétation des spectres obtenus en raison de la superposition d'un grand nombre de signaux.

Les analyses RMN ont été restreintes aux deux phases de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau, afin de comprendre l'origine de la démixtion observée. Les analyses ont été réalisées avec Baptiste Rigaud (Institut des Matériaux de Paris Centre, Sorbonne Université, Paris).

### 2.3.6.2. Méthodes

Dans un premier temps, nous avons travaillé en RMN en solution. Les échantillons ont donc été dilués dans de l'acétone deutéré (Merck) : 100  $\mu\text{L}$  d'échantillon ont été dilués dans 400  $\mu\text{L}$  de solvant. Les mesures de RMN en solution ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Advance III 500 SB (champ magnétique : 11,7 T) réglé à 500,07 MHz et 125,75 MHz pour la résonance du  $^{13}\text{C}$  et du  $^1\text{H}$  respectivement. Les déplacements chimiques ont été calibrés par rapport au TMS (TetraMéthylSilane).

- Les expériences  $^{13}\text{C}$  utilisent une impulsion de  $90^\circ$  et sont découplées du  $^1\text{H}$  pendant la période d'acquisition. Ces dernières ont été enregistrées avec un nombre de scans *NS* de 512 et avec un délai de recyclage *DI* de 60 s.
- Les expériences réalisées du  $^1\text{H}$  utilisent une impulsion de  $90^\circ$ . Ces dernières ont été enregistrées avec un nombre de scans *NS* de 16 et avec un délai de recyclage *DI* de 1 s.

Pour les huiles saponifiées, des analyses complémentaires ont été menées en RMN du solide, afin de s'affranchir des problèmes de solubilisation des savons de plomb. Les échantillons ont été déposés dans un rotor en zirconium de 4 mm et scellés avec un bouchon Kel-F (PolyChloroFluoroEthylène). Puis, le rotor a été immergé dans de l'azote liquide, afin que l'échantillon adopte un comportement solide. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Advance III 500 SB (champ magnétique : 11,6 T), équipé d'une sonde MAS de 4 mm, réglé à 500,50 MHz et 125,85 MHz pour la résonance du  $^{13}\text{C}$  et du  $^1\text{H}$  respectivement. Les mesures ont été réalisées à  $-30^\circ\text{C}$ , à une vitesse de rotation de 10 kHz. Pour permettre la rotation du rotor, l'échantillon devait impérativement être rempli de manière homogène. Les déplacements chimiques ont été calibrés en utilisant l'adamantane comme standard externe.

- Les expériences  $^{13}\text{C}$  – HPDEC - MAS ont été enregistrées avec un nombre de scans *NS* de 512 et avec un délai de recyclage *DI* de 120 s.
- Les expériences réalisées du  $^1\text{H}$  utilisent une impulsion de  $90^\circ$ . Ces dernières ont été enregistrées avec un nombre de scans *NS* de 32 et avec un délai de recyclage *DI* de 1 s.

Toutes les données ont été traitées avec le logiciel Topspin 4.1.1

## 2.3.7. Techniques chromatographiques

Deux techniques chromatographiques ont été utilisées : la chromatographie en phase gazeuse, et la chromatographie en phase supercritique, toutes deux couplées à la spectrométrie de masse.

### 2.3.7.1. Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse

#### 2.3.7.1.1. Principe et objectifs

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC - MS pour « Gas Chromatography - Mass Spectrometry ») est une technique qui combine les deux méthodes que sont la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, c'est-à-dire une méthode de séparation et une méthode de détection. En résumé, les constituants du mélange sont injectés sous forme de liquide volatil. Ils sont alors vaporisés et élués dans une colonne capillaire. Chaque composant du mélange possède un temps de rétention caractéristique, défini par son affinité avec la phase stationnaire et leur volatilité. Une fois élués, les différents composants sont ionisés, séparés en fonction de leur rapport masse sur charge  $m/z$  et déviés vers un détecteur (Wu et al. 2020). Cette technique a été largement utilisée pour caractériser la composition chimique des huiles végétales (Frankel 1984; Mungure et Birch 2014; Lluveras et al. 2010; Bonaduce et al. 2012a; C. Li et al. 2013; Daher, Pimenta, et Bellot-Gurlet 2014).

Dans un premier temps, nous avons caractérisé l'huile commerciale de référence pour comparer les données obtenues à celles indiquées par le fournisseur. Avant l'analyse, il a été nécessaire d'effectuer une dérivatisation pour diminuer la masse molaire des triglycérides et ainsi accroître leur volatilité. Les triglycérides ont donc été convertis en esters méthyliques d'acides gras (FAMES pour « Fatty Acid Methyl Esters »). Nous obtenons des informations sur la répartition totale en acides gras, indistinctement de leur forme première (tri-, di- et monoglycérides, acides gras libres).

Nous avons également utilisé la GC - MS pour caractériser les huiles saponifiées. Comme pour la RMN, nous nous sommes limités à la comparaison des deux phases résultant du déphasage spontané des échantillons chauffés en présence d'eau (chapitre 5).

Le protocole utilisé devait être adapté à l'analyse d'échantillons contenant des savons de plomb. Pour cela, nous nous sommes basés sur un protocole développé par La Nasa *et al.* (La Nasa, Modugno, et al. 2018; La Nasa, Lluveras-Tenorio, et al. 2018) dans lequel l'agent de dérivatisation était le BSTFA (Bis(triméthylSilyl)TriFluoroAcétamide). Ce dernier dérivatise efficacement les savons de plomb et les acides gras libres. En revanche, le BSTFA n'est pas réactif vis-à-vis des tri-, di- et monoglycérides. Pour comparer les distributions de ces composés, des analyses complémentaires de chromatographie en phase supercritique couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (SFC – HRMS pour « Supercritical Fluid Chromatography - High Resolution Mass Spectrometry ») ont donc été réalisées.

### **2.3.7.1.2. Méthodes**

Toutes les analyses ont été réalisées par Amandine Hueber, Houssein Louati et David Touboul à l'ICSN (Gif-sur-Yvette).

#### **2.3.7.1.2.1. Caractérisation de l'huile de lin de référence**

Dans une fiole, 10 mg d'huile de lin ont été pesés et des dilutions successives dans l'isopropanol ont été effectuées afin d'obtenir une solution concentrée à 20 µg/mL. L'échantillon a ensuite été dérivatisé par une solution de TMSH (Hydroxyde de TriMéthylSulfonium, Supelco), ajouté en proportion 1:1 (v/v). À l'issue de cette préparation, la concentration finale d'échantillon injectée était de 10 µg/mL. Après homogénéisation, la solution a été injectée. Les pics d'élution des analytes ont été comparés à ceux d'une solution standard de 37 FAMES communément présents dans les huiles végétales (Supelco). La liste des FAMES est disponible en annexe 2-A. L'objectif était de comparer les temps de rétention à ceux des composés présents dans les huiles traitées afin de faciliter leur identification. D'autres part, les standards étant en solution à des concentrations connues, une quantification des acides gras est possible.

Les analyses ont été réalisées avec un système GC Agilent 7890B-GC (Agilent Technologies) couplé à un spectromètre de masse à simple quadripôle Agilent MSD 5977B (Agilent Technologies). Les composés volatils ont été séparés avec une colonne Select FAME (50 m × 0,25 mm × 0,25 µm, Agilent Technologies) soumise au gradient de température suivant : 80°C pendant 10 min, puis une rampe de 15°C/min jusqu'à 280°C, suivie d'une isotherme à 280°C pendant 10 min. Pour tous les échantillons, l'injection a été réalisée en mode splitless (sans fuite), la température de l'injecteur a été réglée à 320°C et le débit du gaz porteur (hélium) à 1,2 mL/min. Pour la détection, une ionisation par impact électronique a été réalisée. L'énergie des électrons était de 70 eV. La température de la source d'ions était de 250°C, celle du quadripôle de 230°C. La gamme de rapports m/z balayée était de 50 à 600, à une vitesse de 3,5 scans/s.

#### **2.3.7.1.2.2. Caractérisation des huiles saponifiées**

Les échantillons d'huiles saponifiées ont été pesés dans une fiole et des dilutions successives dans l'isooctane ont été effectuées afin d'obtenir une solution concentrée à 40 µg/L. 20 µL d'une solution de BSTFA (Supelco) ont été ajoutés dans 150 µL de la solution diluée, puis le mélange a été chauffé à 90°C (± 5°C) pendant 80 min. La solution résultante a été injectée.

Le volume d'injection était de 1 µL. L'appareillage utilisé est le même que pour l'analyse de l'huile de lin de référence, mais la programmation en température a été adaptée comme suit : 80°C pendant 10 min, puis 15°C/min jusqu'à 280°C, suivi d'une isotherme à 280°C pendant 10 min, soit un temps total de mesure de 33 min.

## **2.3.7.2. Chromatographie en phase supercritique - spectrométrie de masse**

### **2.3.7.2.1. Principe et objectifs**

La chromatographie en phase supercritique est une technique séparative dans laquelle un fluide supercritique est utilisé comme phase mobile. Un fluide supercritique est un fluide utilisé au-delà de sa température et de sa pression critiques et qui peut donc être assimilé à un gaz dense (David, Medvedovici, et Sandra 2000). Il possède une masse volumique de l'ordre de celle d'un liquide (ordre de grandeur:  $1 \text{ g/cm}^3$ ), ce qui permet une bonne solubilisation des composés à des températures inférieures à celles de la chromatographie en phase gazeuse. En revanche, sa viscosité est de l'ordre de celle d'un gaz (ordre de grandeur :  $10^{-2} \text{ mPa.s}$ ), ce qui garantit des transferts de masse entre phase mobile et phase stationnaire plus rapides que pour une analyse en phase liquide (Chollet et al. 2019). De ce fait, la SFC réunit les avantages des chromatographies en phase liquide et gazeuse. De plus, la densité du fluide supercritique (et donc son pouvoir de solubilisation) peut être ajustée en modifiant à la fois la pression et la température. En pratique, le fluide supercritique le plus utilisé est le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), en raison de sa faible température critique ( $31^\circ\text{C}$ ) et de sa faible pression critique (73 atm).

La SFC-HRMS est avantageuse pour la caractérisation des huiles puisque contrairement à la GC - MS, elle fournit une « empreinte » caractéristique pour chaque huile, sans dérivation préalable (Laboureur, Ollero, et Touboul 2015). Nous avons donc utilisé cette méthode pour comparer les profils des di- et triglycérides de notre huile de lin de référence à ceux des phases résultantes de la démixtion de l'huile de lin + PbO 50 %mol. Les analyses ont été réalisées par Houssein Louati et David Touboul à l'ICSN (Gif-sur-Yvette).

### **2.3.7.2.2. Méthode**

Les échantillons ont été préparé à  $1 \text{ mg/mL}$  dans l'isopropanol et dilué au 1/100 avant injection, leur concentration finale était donc de  $10 \text{ }\mu\text{g/mL}$ . La méthode a été adaptée de celle développée par Chollet *et al.* (Chollet et al. 2019). Les analyses ont été réalisées sur un système SFC 1260 Infinity (Agilent Technologies) équipé d'une colonne Torus - DEA (Waters,  $150 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm} \times 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ). Le système SFC était couplé à un spectromètre de masse haute résolution en tandem quadripôle-temps de vol Agilent 6540 (Agilent Technologies) équipé d'un système d'ionisation par électrospray (ESI pour « ElectroSpray Ionization »). La température de la colonne a été fixée à  $60^\circ\text{C}$ . La phase mobile était composée de  $\text{CO}_2$  et de méthanol comme co-solvant. L'analyse a été programmée avec un gradient de méthanol comme suit : 0 min : 1 % ; 1 min 30 s : 4 % ; 2 min 30 s – 5 min 30 s : 15 % ; 7 min 30 s : 30 % ; 8 min 30 s – 15 min : 45 %. Le débit a été fixé à  $1,4 \text{ mL/min}$ . Pour améliorer la solubilité des analytes en sortie de colonne et ainsi faciliter leur ionisation, un mélange de méthanol, d'éthanol et d'acétate d'ammonium a été ajouté dans la phase mobile ( $\text{MeOH/EtOH } 1:1 \text{ (v/v)} + 20 \text{ mM CH}_3\text{COONH}_4$ ). Enfin, afin d'éviter la condensation du  $\text{CO}_2$  lors de son expansion, une gaine chauffante appelée « Caloratherm » (Sandra Selerity Technologies), a été placé juste avant la source ionisante ( $T = 60^\circ\text{C}$ ).

### **3. Conclusion**

Suite à l'étude bibliographique du chapitre 1, le fil directeur de ce travail a tout d'abord consisté à transposer deux recettes anciennes de cuisson d'huile de lin et de PbO (l'une avec eau, l'autre sans), en un protocole de laboratoire reproductible. Dans un second temps, nous avons défini les techniques analytiques appropriées à l'étude des huiles saponifiées, selon une approche multi-échelle. Les principales techniques mises en œuvre sont la rhéologie et les analyses de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). L'enjeu des chapitres suivants est de présenter les résultats obtenus et de corréler les observations réalisées aux différentes échelles.

# Annexe – chapitre 2

## Annexe 2-A : Certificat d'analyse des esters méthyliques d'acides gras (FAMES)

**TraceCERT**<sup>®</sup>  
Traceable Certified Reference Materials

**SUPELCO**<sup>®</sup>  
Solutions within.<sup>™</sup>  
595 North Harrison Road - Bellefonte, PA  
16823-0048 USA - Phone(814)359-3441

### Certificate of Analysis

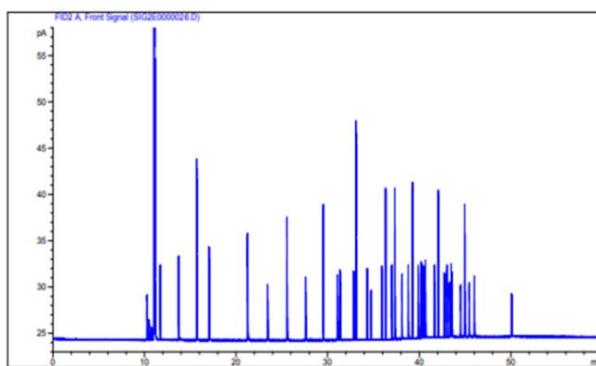
Description: Supelco 37 Component FAME Mix, 1x1ml, Varied conc. in dichloromethane

Part Number: CRM47885

Lot Number: XA18647V

Analytical Method Parameters:

Column: SP 2560 100m x 0.25mm x 0.2µm  
100°C (5min) to 240°C (20min) at 4°C/min  
Detector: FID, 260°C  
Injection Volume: 1µl



Elution	Analyte	Lot Number	CAS Number	Chromatographic Purity %	Certified Gravimetric Conc. µg/ml	Expanded Uncertainty µg/ml	Analytical Conc. µg/ml
1.	Methyl butyrate	LC07315	623-42-7	99.9	399.6	±16	410.1
2.	Methyl hexanoate	LC02577	106-70-7	99.9	399.6	±11	408.3
	Internal Standard	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4.	Methyl octanoate	LC13561	111-11-5	99.9	399.6	±9.3	407.2
5.	Methyl decanoate	LC04160	110-42-9	99.9	399.6	±8.3	407.0
6.	Methyl undecanoate	LC03679	1731-86-8	99.9	199.8	±4.1	203.7
7.	Methyl laurate	LB97659	111-82-0	99.9	399.7	±8.4	408.1
8.	Methyl tridecanoate	LC02845	1731-88-0	98.8	197.6	±3.8	203.4
9.	Methyl tetradecanoate	LC16280	124-10-7	99.9	399.6	±7.9	406.6
10.	Myristoleic Acid Methyl Ester	LB96087	56219-06-8	99.6	199.2	±3.6	203.3
11.	Methyl pentadecanoate	LC02852	7132-64-1	99.9	199.8	±4.6	202.2
12.	cis-10-Pentadecenoic acid methyl ester	LC14326	90176-52-6	99.0	198.0	±4.6	203.3
13.	Methyl palmitate	LC02625	112-39-0	99.9	599.4	±14	610.0
14.	Methyl Palmitoleate	LC05477	1120-25-8	99.9	199.8	±4.8	201.6
15.	Methyl heptadecanoate	LC05285	1731-92-6	99.6	199.3	±5.0	189.0
16.	cis-10-Heptadecenoic acid methyl ester	LC17238	75190-82-8	99.9	199.8	±4.9	203.2
17.	Methyl octadecanoate	LC13654	112-61-8	99.9	399.7	±12	406.7
18.	trans-9-Elaidic acid methyl ester	LC15380	1937-62-8	99.9	199.8	±5.6	200.0
19.	cis-9-Oleic acid methyl ester	LC02936	112-62-9	99.9	399.7	±11	406.7
20.	Linoleic acid methyl ester	LC15670	2566-97-4	99.9	199.8	±5.5	192.6
21.	Methyl Linoleate	LC06225	112-63-0	98.9	197.8	±6.2	202.1
22.	Methyl Arachidate	LC05925	1120-28-1	99.9	399.7	±13	407.1
23.	gamma-Linolenic acid methyl ester	LC17723	16326-32-2	98.8	197.6	±5.9	203.2
24.	Methyl cis-11-eicosanoate	LC13359	2390-09-2	99.6	199.2	±6.3	203.6
25.	Methyl Linolenate	LC03119	301-00-8	99.9	199.8	±6.2	201.6
26.	Methyl heneicosanoate	LB81634	6064-90-0	99.4	198.9	±6.2	204.1
27.	cis-11,14-Eicosadienoic acid methyl ester	LC13790	2463-02-7	99.9	199.8	±6.2	203.1
28.	Methyl docosanoate	LC03090	929-77-1	99.7	398.8	±14	407.6
29.	cis-8,11,14-Eicosatrienoic acid methyl ester	LC11925	21061-10-9	99.9	199.8	±6.4	198.4
30.	Methyl Erucate	LB99614	1120-34-9	99.9	199.8	±6.2	203.6
31.	cis-11,14,17-Eicosatrienoic acid methyl ester	LB94324	55682-88-7	96.8	199.9	±6.3	196.8
32.	Methyl tricosanoate	LC06065	2433-97-8	99.6	199.3	±7.1	204.1
33.	Methyl cis-5,8,11,14-Eicosatetraenoic	LC15184	2566-89-4	99.9	199.9	±7.3	201.6
34.	cis-13-16-Docosadienoic acid methyl ester (22:2)	LC06471	61012-47-3	99.9	199.8	±5.8	189.5
35.	Methyl lignocerate	LC07615	2442-49-1	99.9	399.6	±14	407.1
36.	Methyl cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoate	LC10715	2734-47-6	99.9	199.8	±5.7	196.5
37.	Methyl Nervonate	LC17242	2733-88-2	98.4	196.9	±6.6	203.8
	All cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoate	LC06943	2566-90-7	99.9	199.9	±6.7	195.3

**ANAB**  
ACCREDITED  
Cert# AT-1607

**ANAB**  
ACCREDITED  
Cert# AR-1606

Produced in double accredited  
laboratory fulfilling  
**ISO/IEC 17025** and  
**ISO Guide 34**

**SIGMA-ALDRICH**<sup>®</sup>



## Chapitre 3

# Caractérisation multi-échelle des huiles traitées : chauffage en présence de PbO

*Le chapitre 3 est consacré aux huiles de lin chauffées en présence d'oxyde de plomb (II). Dans un premier temps, nous avons caractérisé nos matériaux de référence, c'est-à-dire l'huile de lin et le PbO. Les huiles formulées ont ensuite été caractérisées selon une approche multi-échelle. Nous détaillerons tout d'abord la composition chimique des huiles saponifiées, étudiée par spectroscopie infrarouge et analyses thermogravimétriques en fonction de la concentration initiale en PbO et de l'atmosphère de chauffage. Nous aborderons ensuite les modifications induites par le traitement à l'échelle macroscopique : la couleur et les propriétés rhéologiques des huiles. Enfin, nous préciserons la structuration des huiles saponifiées, en corrélant ces résultats aux différentes échelles.*

## 1. Caractérisation des matériaux de références

Dans un premier temps, nous avons caractérisé séparément l'huile de lin de référence (Kremer, non traitée et pressée à froid), puis l'oxyde de plomb (II) (EMSURE).

### 1.1. Huile de lin

#### 1.1.1. Quantification de l'eau présente dans l'huile de lin

La quantité d'eau mesurée par la méthode Karl Fischer dans notre huile de lin de référence a été évaluée à  $0,17 \pm 0,02$  %m, ce qui est cohérent avec les valeurs indiquées dans la littérature (van den Berg 2002).

#### 1.1.2. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de notre huile de lin de référence est présenté ci-dessous (Figure 3-1) :

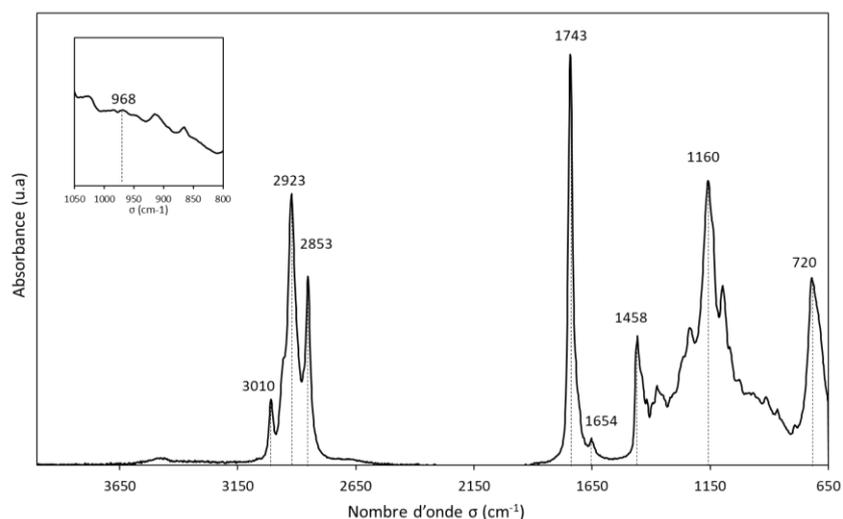


Figure 3-1 : Spectre infrarouge notre huile de lin de référence (Kremer, non traitée et pressée à froid).

Les données de la littérature nous permettent d'attribuer les principales bandes de vibration observées (Tableau 3-1) :

Tableau 3-1 : Principales bandes d'absorption dans l'huile de lin (de Viguerie et al. 2016).  $\nu_s$ ,  $\nu_a$ ,  $\delta$ ,  $\beta$  correspondent respectivement à des vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques, de cisaillement (scissoring) et de rotation (rocking)(Cotte 2004).

$\sigma$ observé (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ tabulé (cm <sup>-1</sup> )	Bande d'absorption
2922	2927	$\nu_a(\text{CH})$ des CH <sub>2</sub>
2853	2853 - 2855	$\nu_s(\text{CH})$ de CH <sub>2</sub>
1743	1747-1737	$\nu(\text{C}=\text{O})$ des esters
1458	1456 - 464	$\delta(\text{CH})$ des CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1160	1160 - 1170	$\nu(\text{C}-\text{O})$ des esters
720	720	$\beta(\text{CH})$ des CH <sub>2</sub>

En particulier, les tables disponibles dans la littérature nous informent sur les types d'insaturations présentes dans l'huile (conformation et conjugaison) (Tableau 3-2) :

Tableau 3-2 : Principales bandes d'absorption relatives aux insaturations des chaînes aliphatiques de l'huile de lin.  $\nu$ ,  $\omega$  et  $\delta$  correspondant respectivement à des vibrations d'élongation, de balancement (wagging) et de cisaillement (scissoring) (Cotte 2004).

$\sigma$ observé (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ tabulé (cm <sup>-1</sup> )	Bande d'absorption	Conjugaison	Conformation
3010	3008-3011	$\nu(\text{C}-\text{H})$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	Non	cis
1652	1652	$\nu(\text{C}=\text{C})$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	Non précisée	cis
Non observée	985-987	$\omega(\text{C}-\text{H})$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	Oui	trans-trans
967 (faible)	968-970	$\omega(\text{C}-\text{H})$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	Non	trans
Non observée	947-950	$\omega(\text{C}-\text{H})$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	Oui	trans-cis
Non observée	722	$\delta(-\text{C}=\text{C}-\text{H})$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	Non précisée	cis

La présence de la bande d'absorption à 3010 cm<sup>-1</sup> confirme que l'huile de lin contient des chaînes aliphatiques insaturées non conjuguées en conformation cis. En revanche, nous ne pouvons pas distinguer les chaînes polyinsaturées (linoléique C18:2 et linoléinique C18:3) des chaînes monoinsaturées (oléique C18:1). Si la bande d'absorption à 722 cm<sup>-1</sup> est présente, elle est possiblement superposée à la bande d'absorption intense à 720 cm<sup>-1</sup>, et ne sera donc pas observable.

### 1.1.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les proportions des différentes chaînes aliphatiques de l'huile de lin ont été déterminées expérimentalement en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC - MS pour « Gas Chromatography - Mass Spectrometry »).

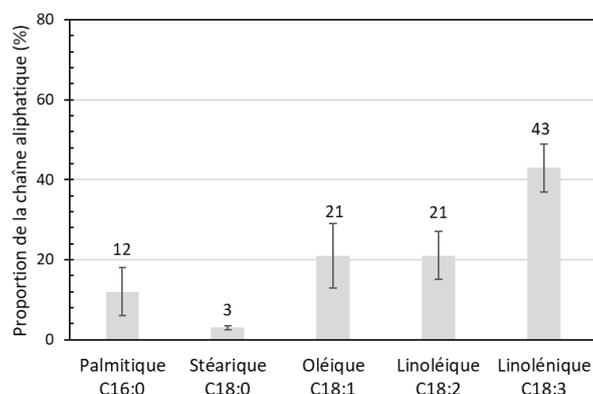


Figure 3-2 : Proportion des chaînes aliphatiques de l'huile de lin de référence après dérivatisation . Les cinq chaînes aliphatiques principales de l'huile de lin ont été considérées : palmitique (C16:0), stéarique (C18:0), oléique (C18:1), linoléique (C18:2) et linoléique (C18:3).

Les proportions obtenues correspondent à ce qui est attendu pour une huile de lin : les chaînes linoléiques, triplement insaturées, prédominent, et l'indice de siccativité (DI pour « Drying Index ») est supérieur à 70 ( $DI = 107$ ).

## 1.2. Oxyde de plomb (II)

L'oxyde de plomb (II) utilisé pour la formulation des huiles traitées a été analysé en diffraction des rayons X (DRX, Figure 3-3). Les analyses DRX montrent sans ambiguïté que le produit commercialisé correspond à du massicot.

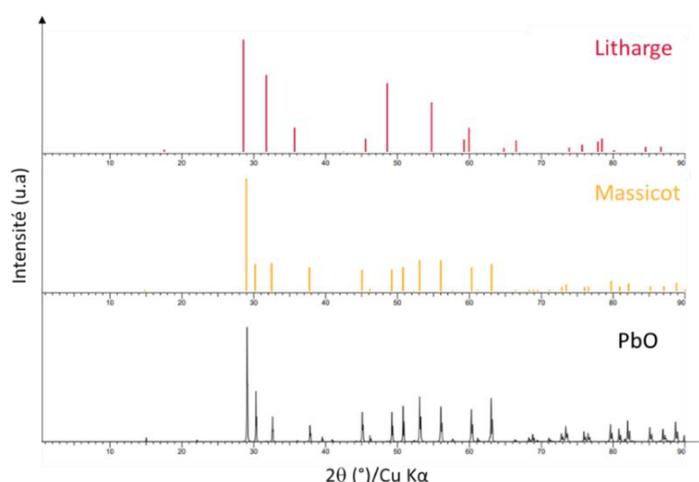


Figure 3-3 : Diffractogrammes des rayons X de l'oxyde de plomb (II) commercialisé par EMSURE (ref. 1074010250), et comparaison avec le diffractogramme de la litharge (base de données PDF 4+ 2021, ref. 00-005-0561) et du massicot (ref. 00-038-1477).

## 2. Composition chimique des huiles saponifiées

Cette partie est consacrée à la caractérisation de la composition chimique des huiles saponifiées, obtenues par chauffage de l'huile de lin et de PbO, sans eau : par spectroscopie infrarouge puis par analyse thermogravimétrique. Ces deux méthodes sont rapides à mettre en œuvre et elles ne nécessitent pas de préparation des échantillons en amont

### 2.1. Étude des taux de saponification

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la formation de savons de plomb par spectroscopie infrarouge et étudié l'influence de la proportion initiale de PbO et de l'atmosphère de chauffage sur le taux de saponification final.

#### 2.1.1. Cinétique de saponification

Au cours du chauffage des huiles en présence de PbO, les liaisons ester des triglycérides sont saponifiées et des savons de plomb sont formés (Figure 3-4).

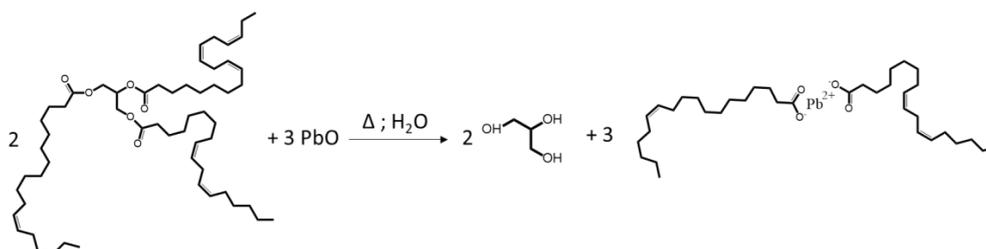


Figure 3-4 : Exemple de réaction de saponification de triglycérides d'huile en présence d'oxyde de plomb (II). Si la saponification du triglycéride est incomplète, des di- et monoglycérides sont formés.

Ces savons peuvent être identifiés par spectroscopie infrarouge via des mesures de taux de saponification. Ce type de mesure a déjà été réalisé par Marine Cotte sur de la trioléine et de l'huile de noix chauffées en présence de PbO (Cotte 2004; Cotte et al. 2006). Nous avons reproduit la méthode et mesuré les taux de saponification pour chaque système formulé. Dans un premier temps, nous avons quantifié la quantité de savons de plomb formés au cours du chauffage. La figure ci-dessous (Figure 3-5) illustre les changements observés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - réflectance totale atténuée (ATR - FTIR pour « Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared spectroscopy) pendant le chauffage d'huile de lin et de 50 %mol de PbO.

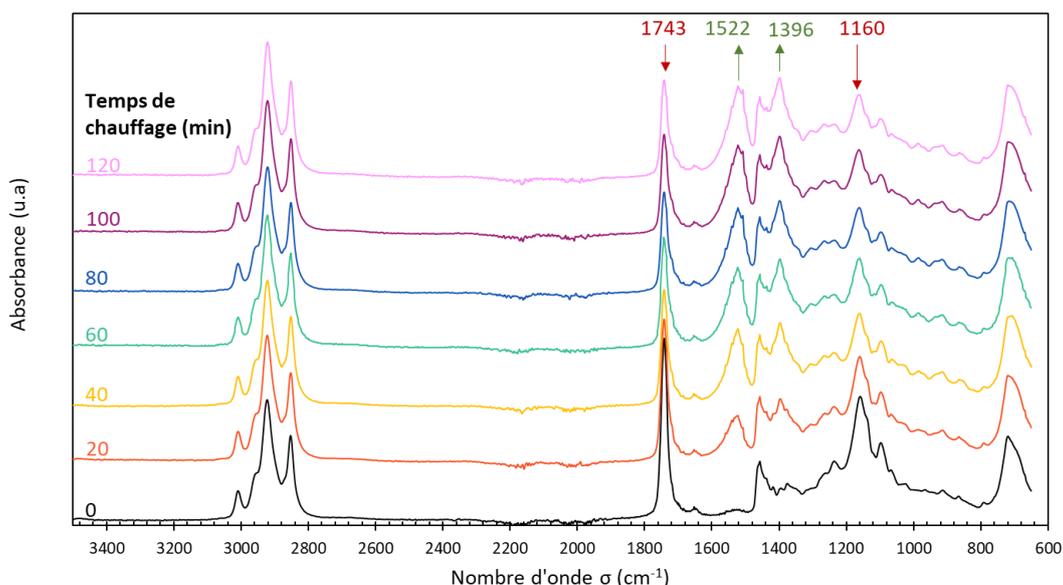


Figure 3-5 : Évolution des spectres infrarouge de l'échantillon huile de lin + PbO 50 %mol au cours du chauffage. Les principaux marqueurs de la saponification sont indiqués par des flèches. Les bandes croissantes sont notées en vert, et les décroissantes en rouge.

Au cours du chauffage, les liaisons ester des triglycérides sont saponifiées, ce qui conduit à une atténuation des bandes d'absorption à 1160 et 1743  $\text{cm}^{-1}$ . En parallèle, des savons de plomb se forment, entraînant une augmentation des bandes d'absorption aux alentours de 1400 et 1520  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations d'élongation symétriques ( $\nu_S$ ) et antisymétrique ( $\nu_{AS}$ ) des carboxylates de plomb. En comparant les aires des bandes d'absorption des vibrations  $\nu_{AS}$  (CO) des savons et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  des esters, le taux de saponification peut être calculé (méthode détaillée au chapitre 2). Ces deux bandes d'absorption présentent l'avantage de ne pas se superposer à d'autres signaux. Nous avons quantifié la formation des savons de plomb à un instant  $t$  au cours du chauffage (Figure 3-6).

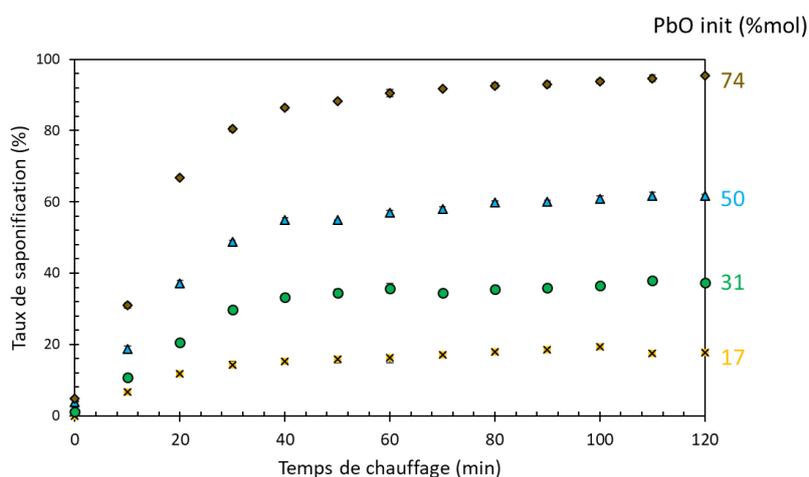


Figure 3-6 : Évolution du taux de saponification au cours du chauffage d'huile de lin contenant 17, 31, 50 et 74 %mol de PbO, en l'absence d'eau. Les barres d'erreur sont incluses dans la taille des symboles utilisés et ne sont donc pas visibles.

Comme attendu, le taux de saponification augmente avec le temps de chauffage et avec la quantité initiale de PbO (notée  $PbO_{init}$  ci-dessus). Pour chaque échantillon, au bout de 60 min de chauffage, le taux de saponification est de l'ordre de 95 % de sa valeur finale. La durée de chauffage a donc été fixée à 120 min afin de garantir une bonne reproductibilité des taux de saponification.

### 2.1.2. Comparaison des taux de saponification finaux

En complément de ces cinétiques, d'autres concentrations initiales en PbO ont été testées. La figure ci-dessous (Figure 3-7) indique le taux de saponification final de l'ensemble des huiles saponifiées formulées.

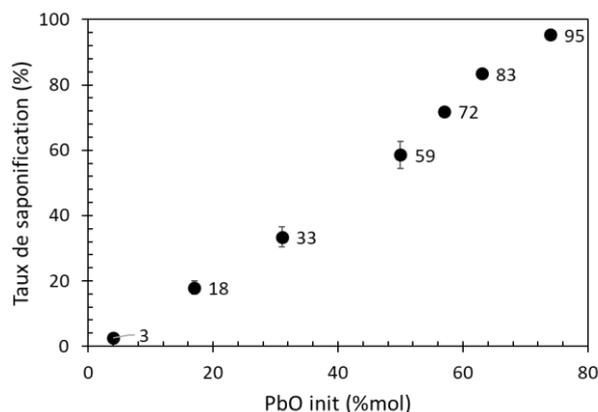


Figure 3-7 : Taux de saponification final des échantillons d'huile de lin chauffés à 150°C en présence de PbO pendant 120 min, en fonction de la quantité initiale de PbO.

Pour chaque huile saponifiée, une mesure du taux de saponification a systématiquement été réalisée préalablement aux autres caractérisations : nous nous sommes ainsi assurés que les taux de saponification d'échantillons formulés dans des conditions identiques étaient comparables. Nous avons observé une bonne reproductibilité des valeurs pour toutes les concentrations initiales en PbO testées (maximum  $\pm 5$  % par rapport de la valeur moyenne). Plus la proportion de PbO initial est élevée, plus le taux de saponification est important. Les taux de saponification obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux décrits dans la littérature. Par exemple, un échantillon de trioléine + PbO 66 %mol chauffé à 160°C pendant 80 min atteint un taux de saponification de 80% (Cotte 2004), contre 83% pour notre échantillon d'huile de lin + PbO 63 %mol chauffé dans des conditions proche (150°C, 120 min).

Pour les échantillons contenant initialement 0 à 57%mol de PbO, il n'y a plus de particules de PbO visibles à la fin des 120 min de chauffage. En complément, des analyses de DRX réalisées sur l'huile saponifiée contenant initialement 50 %mol de PbO ont confirmé qu'il n'y avait pas de signaux relatifs à la présence de PbO à l'issue du chauffage (cf. annexe 3-A).

Dans les huiles contenant initialement 63 et 74 %mol de PbO, ce dernier est en excès <sup>15</sup>. Pourtant, une bande résiduelle à 1743  $\text{cm}^{-1}$  indique qu'il subsiste des liaisons ester à la fin du chauffage (cf. annexe 3-B). Les huiles saponifiées obtenues ont une viscosité très élevée, même à chaud. Nous pouvons supposer que cette forte viscosité limite fortement la dispersion du PbO, et la diffusion des espèces dans le milieu réactionnel, ce qui rend plus difficile le renouvellement de l'interface entre les espèces réactives.

<sup>15</sup> Pour les deux échantillons, il restait un amas de PbO dans le fond du bécher à l'issue du chauffage.

### 2.1.3. Influence de l'atmosphère de chauffage sur le taux de saponification

La saponification des liaisons ester des triglycérides induit également la formation de glycérol (Figure 3-4), et de mono- et diglycérides. Pour former ces composés, des atomes d'hydrogène sont nécessaires.

En première hypothèse, nous supposons que ces derniers sont fournis par les molécules d'eau présentes dans le milieu réactionnel. En considérant une réaction de saponification totale, nous pouvons estimer la quantité d'eau nécessaire à la formation du glycérol  $n_{\text{eau sapo}}$ , connaissant la quantité initiale d'huile de lin et de PbO dans nos systèmes, ainsi que la teneur en eau initiale dans l'huile de référence ( $0,17 \pm 0,02$  %m d'après les mesures Karl Fischer). Nous avons comparé  $n_{\text{eau sapo}}$  à la quantité d'eau effectivement disponible dans l'huile avant chauffage  $n_{\text{eau init}}$ . Dans le cas de l'huile contenant initialement 50 %mol de PbO,  $1,8 \times 10^{-2}$  mol d'eau serait nécessaire alors qu'uniquement  $1,5 \times 10^{-3}$  mol d'eau résiduelle sont disponibles d'après les mesures Karl Fischer. Le même type de calcul pour chacun de nos systèmes indique qu'à l'exception de l'échantillon d'huile de lin + PbO 4 %mol, la quantité d'eau présente initialement dans les huiles ne permet pas une saponification complète des échantillons (Tableau 3-3).

Tableau 3-3 : Comparaison de la quantité d'eau disponible  $n_{\text{eau init}}$  et de la quantité d'eau nécessaire à la réaction de saponification  $n_{\text{eau sapo}}$ , en fonction de la proportion initiale de PbO <sup>16</sup>, pour une masse d'échantillon formulé de 20 g.

PbO init (%mol)	0	4	17	31	50	63	74
$n_{\text{eau init}}$ (mol)	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
$n_{\text{eau sapo}}$ (mol)	0,0	$9,0 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$

Autrement dit, pour obtenir les taux de saponification observés en spectroscopie infrarouge, un apport d'eau extérieur est nécessaire. Nous avons supposé qu'une partie de l'eau nécessaire à la saponification provenait de l'atmosphère environnant l'échantillon au cours de son chauffage. Afin de quantifier le rôle de l'atmosphère dans le processus de chauffage, nous avons formulé deux échantillons en atmosphère contrôlée, sous flux d'argon, et mesuré le taux de saponification final atteint dans ces conditions. Le protocole de formulation est identique à celui d'un chauffage sans eau, mais nous avons utilisé un ballon tricol :

1. Le premier montage était non scellé ; avec un flux entrant d'argon et deux sorties.
2. Le second montage était scellé : nous avons d'abord chassé l'air du ballon avec un flux d'argon, puis les deux sorties ont été scellées. Nous avons maintenu un flux résiduel d'argon entrant pour garantir qu'il n'y ait pas d'air.
3. Enfin, comme nous avons remplacé l'habituel bécher de 150 mL par un ballon tricol, nous avons vérifié que ce changement n'impactait pas le taux de saponification final atteint. C'est pourquoi un troisième montage a été réalisé à l'air libre, avec le ballon tricol non scellé.

<sup>16</sup> Pour les échantillons d'huile de lin + PbO 63 et 74 %mol, pour lesquels le PbO est en excès, cela revient à calculer la quantité d'eau nécessaire à une complète saponification des triglycérides.

Pour chaque montage, trois échantillons d'huile de lin + PbO 17 %mol ont été formulés. Pour cette quantité initiale de PbO, une agitation au barreau aimanté est suffisante, ce qui permettait de maintenir le montage clos pendant la totalité de la formulation. Les taux de saponification obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 3-8).

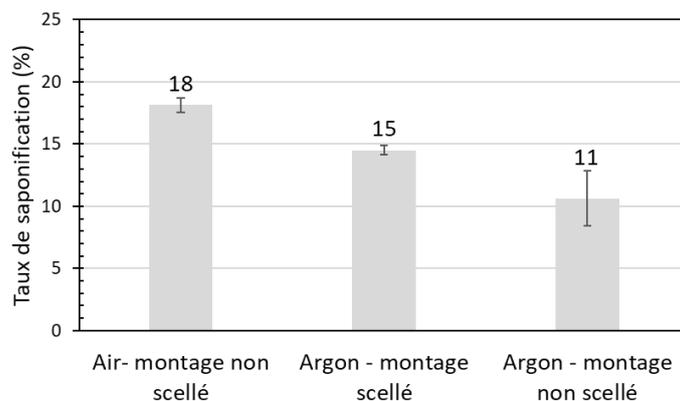


Figure 3-8 : Comparaison des taux de saponification obtenus après chauffage (150°C, 120 min) d'huile de lin en présence de 17 %mol de PbO, sous air et sous atmosphère inerte d'argon (montage scellé et non scellé).

Les taux de saponification obtenus sous flux d'argon sont significativement plus faibles que ceux obtenus après chauffage à l'air ambiant, ce qui confirme le rôle de l'eau présente dans l'atmosphère dans le processus de saponification.

Par ailleurs, le taux de saponification obtenu sous flux d'argon avec le montage scellé est significativement plus élevé que celui obtenu avec le montage non scellé. Pour l'expliquer, nous pouvons supposer que certaines espèces du milieu réactionnel se décomposent thermiquement et forment des molécules d'eau, qui ne peuvent pas s'évaporer car le montage est scellé. Par exemple, la décomposition du glycérol au cours du chauffage a déjà été mise en évidence (Qadariyah et al. 2011; Jaegers et al. 2021), mais sous atmosphère oxydante uniquement. Des analyses plus poussées sont nécessaires pour comprendre quels seraient les composés susceptibles de se dégrader sous atmosphère inerte.

En résumé, les atomes d'hydrogène nécessaires à la formation du glycérol proviendraient à la fois de l'eau résiduelle contenue dans les huiles, de l'humidité atmosphérique et possiblement de la dégradation thermique de composés présents dans le mélange réactionnel.

## 2.2. Analyse approfondie des bandes d'absorption

En complément, les spectres infrarouges des huiles saponifiées contenant initialement 4 à 74 % mol de PbO ont été comparés de façon plus approfondie. .

### 2.2.1. Spectroscopie infrarouge

Nous avons comparé les zones des spectres infrarouge dans lesquelles des variations significatives étaient observées en fonction de la concentration initiale en PbO. Les différences observées ont été reliées à des variations de la composition chimique des huiles saponifiées.

#### 2.2.1.1. Bandes d'absorption des savons de plomb

Comme nous l'avons vu précédemment, l'aire de la bande d'absorption caractéristique des vibration  $\nu_{AS}$  (C=O) des carboxylates de plomb augmente avec la concentration initiale en PbO. Pour toutes les huiles saponifiées, cette bande présente un maximum à  $1522\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3-9). Une bande d'absorption mineure est visible à  $1508\text{ cm}^{-1}$ .

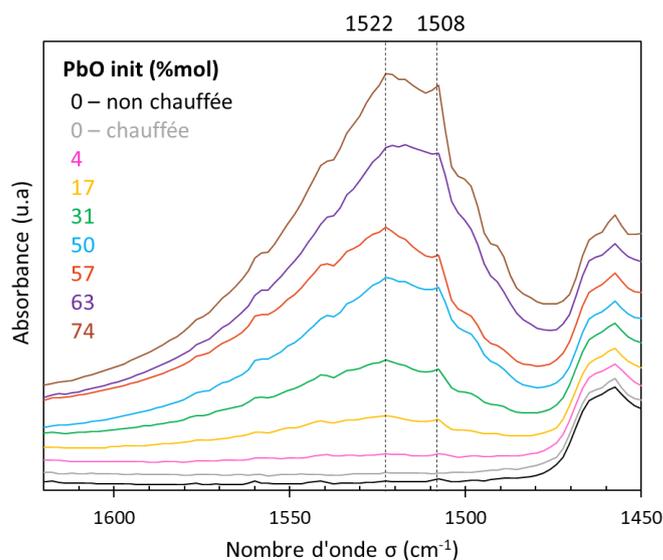


Figure 3-9 : Détail des spectres infrarouge d'huile de lin chauffées avec 0 à 74 %mol de PbO, de 1450 à 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Pour plus de clarté, les courbes sont décalées selon l'axe des ordonnées.

Ces deux bandes suggèrent qu'au cours de la saponification, plusieurs types de savons de plomb sont formés simultanément. Dans une étude récente, Hermans *et al.* ont étudié l'impact de la cristallisation des palmitates de plomb purs sur la position de la bandes d'absorption  $\nu_{AS}$  des carboxylates de plomb (J. Hermans et al. 2021). Dans cette étude, des molécules de palmitates de plomb ont été chauffées à  $150^\circ\text{C}$ , puis l'échantillon a progressivement été refroidi à température ambiante. La bande d'absorption est initialement centrée à  $1530\text{ cm}^{-1}$  lorsque les savons sont liquides et non organisés. Au cours du refroidissement, une bande d'absorption à  $1508\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux savons de plomb cristallisés, apparaît. Aucun état intermédiaire n'a été observé.

En transposant ces résultats à notre étude, nous pouvons supposer que la bande d'absorption mineure à  $1508\text{ cm}^{-1}$  correspond à des savons de plomb cristallisés. En revanche, nous n'observons pas de signal à  $1530\text{ cm}^{-1}$ , mais à  $1522\text{ cm}^{-1}$ . Soit cette bande résulte d'une superposition de deux bandes centrées à  $1508\text{ cm}^{-1}$  et  $1530\text{ cm}^{-1}$ , soit elle est le signe d'une mésophase de structuration intermédiaire à celle d'un solide et liquide. En effet, rappelons que les savons de plomb ont la capacité de former plusieurs mésophases plus ou moins organisées, notamment une phase solide intermédiaire cristalline et semi-ordonnée, notée SI (cf. chapitre 1). En fonction du niveau de cristallinité, et donc de la phase adoptée, la coordination du plomb et la longueur de liaison Pb-O sont susceptibles de varier, ce qui donne lieu à un déplacement de la bande de vibration  $\nu\text{AS}$  (C=O) des carboxylate de plomb (J. Hermans et al. 2021). Des analyses par fonction de distribution de paires (PDF pour « Pair Distribution Function ») ont été récemment menées sur des savons de plomb saturés SII (phase solide cristalline) et SI (phase solide intermédiaire) (F. Martínez-Casado et al. 2019), mais la coordination du plomb des savons SI n'a pas encore été strictement établie, ni mise en lien avec les bandes d'absorption observées aux alentours de  $1500\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie infrarouge. Ici, plus qu'une différence de composition chimique, c'est une différence de structuration qui semble être à l'origine de ces deux bandes d'absorption.

### 2.2.1.2. Mise en évidence des mono- et diglycérides, et du glycérol

Lorsque les savons de plomb se forment, les triglycérides de l'huile sont convertis en glycérol (Figure 3-4) et/ou en mono- et diglycérides. Ces composés sont observables en ATR - FTIR, puisqu'ils possèdent des bandes caractéristiques d'absorption, en particulier de  $800$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$  et de  $3200$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

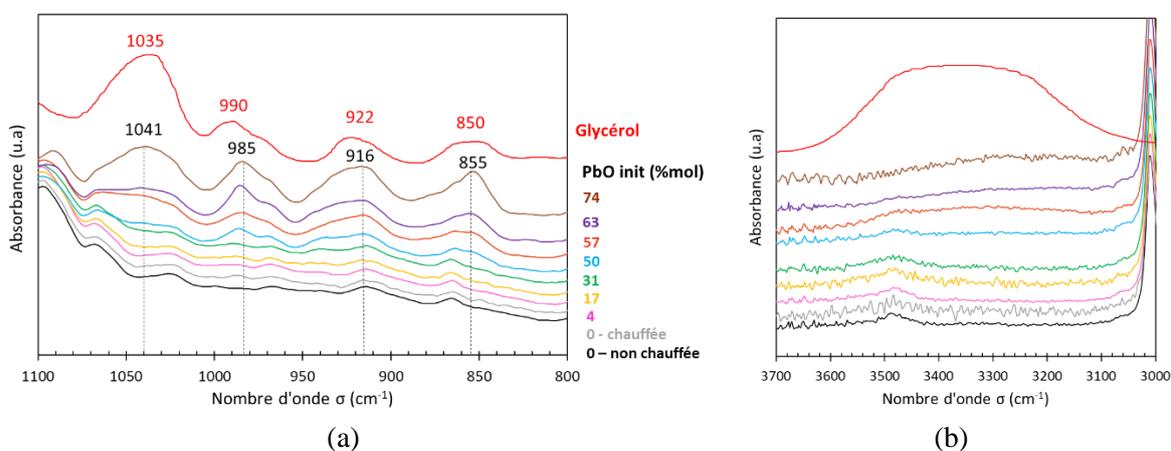


Figure 3-10 : Détail des spectres infrarouge d'huile de lin chauffées avec 0 à 74 %mol de PbO, (a) de  $800$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , (b) de  $3000$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$ .

Pour les huiles saponifiées contenant initialement 4 à 31 % mol de PbO, les différences observées de  $800$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$  sont minimales. En revanche, les spectres d'absorption des huiles contenant initialement au moins 50 % mol de PbO sont graduellement modifiés : les signaux à  $855$ ,  $916$  et  $985$  et  $1041\text{ cm}^{-1}$  sont de plus en plus marqués avec l'augmentation du taux de saponification (Figure 3-10.a). Nous avons comparé la position de ces bandes à celles du glycérol, et de divers monoglycérides et diglycérides (mono- et di-palmitine, stéarine, oléine, linoléine et linoléine, d'après la base de données Sigma *Fatty acids, glycerides, oils and waxes*). Les bandes coïncident avec celle du glycérol et des différents monoglycérides étudiés, qui présentent également quatre maxima dans cette zone, à  $850$ ,  $922$ ,  $990$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$  pour le glycérol, et à  $868$ ,  $933$ ,  $990$  et  $1056\text{ cm}^{-1}$  pour la monolinoléine (cf. annexe 3-C). En revanche, les diglycérides ne présentent pas de bande d'absorption caractéristique dans cette zone.

Le léger décalage observé entre les maxima du glycérol et ceux de l'huile saponifiée est probablement lié à une convolution de plusieurs signaux dans l'huile de lin saponifiée, par exemple à une superposition des bandes d'absorption des monoglycérides et du glycérol. Le fait qu'aucune évolution du signal ne soit observée pour les huiles peu saponifiées signifie soit que la quantité de glycérol et/ou de monoglycérides formées est trop faible pour être détectée, soit que le taux de saponification atteint ne permet pas la formation de glycérol et de monoglycérides à l'issue du chauffage.

En parallèle, nous avons observé une bande large de 3200 à 3600  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3-10.b), caractéristique des vibrations  $\nu(\text{OH})$  des diglycérides, monoglycérides et du glycérol.

Il est important de noter que le glycérol est susceptible de se dégrader au cours du chauffage : sous atmosphère oxydante, la dégradation du glycérol a été mise en évidence dès 130°C (Qadariyah et al. 2011; Jaegers et al. 2021), ce qui est en deçà de notre température de chauffage (150°C). Cette dégradation induit la libération de molécules d'eau et la formation de nombreuses espèces chimiques volatiles parmi lesquelles l'acroléine et l'acide acrylique (Figure 3-11). Une partie du glycérol formé au cours de la saponification est donc probablement dégradé dans nos conditions de chauffage. La croissance des bandes observées de 800 à 1100  $\text{cm}^{-1}$  serait alors majoritairement due aux monoglycérides, et celle de 3200 à 3600  $\text{cm}^{-1}$  aux groupements OH des mono- et diglycérides.

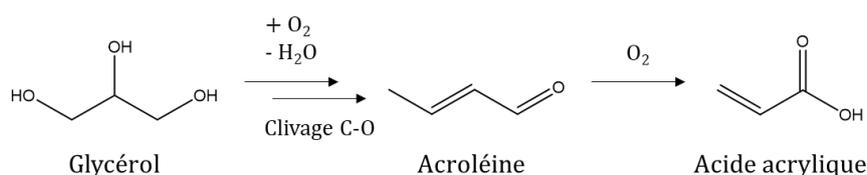


Figure 3-11 : Exemple de dégradation du glycérol. Les mécanismes réactionnels sont détaillés dans Jaegers et al. 2021.

### 2.2.1.3. Isomérisation des chaînes aliphatiques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le chauffage des huiles végétales induit une isomérisation cis  $\rightarrow$  trans d'une fraction des chaînes aliphatiques (Chan, Levett, et Matthew 1979; Porter et al. 1981; Martin, Dobarganes, et al. 1998; van den Berg 2002; Christy 2009b; 2009b; C. Li et al. 2013). Plus spécifiquement, une caractérisation de la composition chimique d'huiles de lin chauffées à 150°C en présence de PbO a été réalisée (van den Berg et al. 2004; Bonaduce et al. 2012a; 2012b) et montre que dans ces conditions de chauffage, une isomérisation des chaînes triplement insaturées peut être mise en évidence en GC - MS.

Nous avons confronté nos données à ces observations. Dans un premier temps, nous avons donc comparé l'aire de la bande d'absorption centrée à 3010  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des insaturations non conjuguées en conformation cis (Meilunas, Bentsen, et Steinberg 1990), à l'aire du massif des vibrations d'élongation des liaisons  $\text{CH}_n$ , de 2750 à 3040  $\text{cm}^{-1}$ , pour tous nos systèmes. Le rapport de ces deux aires n'évolue pas significativement avec la concentration initiale en PbO (Figure 3-12).

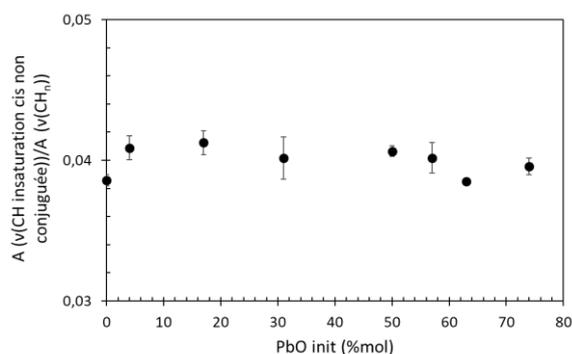


Figure 3-12 : Comparaison du rapport des aires de la bande d'absorption  $\nu(\text{C-H})$  des insaturations non conjuguées en conformation cis ( $3040\text{-}2987\text{ cm}^{-1}$ ) et du massif des vibrations d'élongation des groupements  $\text{CH}_n$  ( $3040\text{-}2670\text{ cm}^{-1}$ ), en fonction de la concentration initiale en PbO.

Dans un second temps, nous avons cherché des bandes d'absorption spécifiques aux insaturations en conformations trans, en nous basant sur les données de la littérature (Tableau 3-2). Aucune de ces bandes n'est visible sur nos systèmes, quelle que soit la concentration initiale en PbO. Il est important de noter qu'une bande à  $987\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations  $\omega(\text{C-H})$  des insaturations conjuguées trans-trans, pourrait possiblement être superposée à la bande observée à  $985\text{ cm}^{-1}$  et attribuée aux monoglycérides et au glycérol. L'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans n'est donc pas clairement établie dans le cas de nos reconstitutions d'huiles saponifiées. Soit aucune isomérisation ne se produit au cours du chauffage en présence de PbO, soit le phénomène est trop faible pour être détecté par spectroscopie infrarouge.

## 2.3. Analyse thermogravimétrique

En complément, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur notre huile de lin de référence et sur les huiles saponifiées contenant initialement 17 et 50%mol de PbO.

### 2.3.1. Perte de masse relative

Dans un premier temps, considérons la perte de masse relative en fonction de la température, sous flux d'air et d'azote (Figure 3-13) :

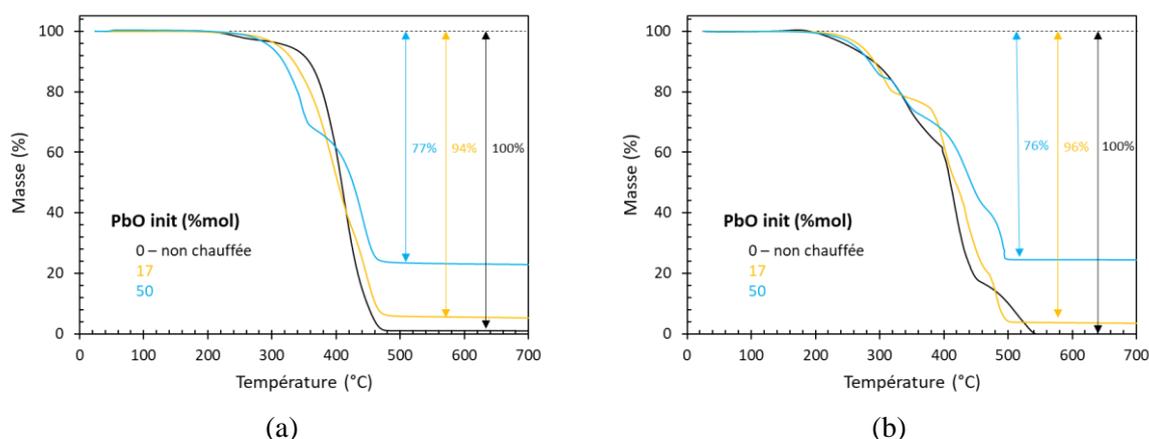


Figure 3-13 : Perte de masse relative en fonction de la température pour l'huile de référence, et les huiles + PbO 17 et 50%mol, sous flux (a) d'azote et (b) d'air. Les pourcentages indiqués correspondent à la perte de masse relative totale sur la gamme de température présentée (25-700 °C).

Pour un échantillon donné, la perte de masse relative totale est identique pour les deux atmosphères testées. L'huile de lin de référence est complètement volatilisée à la fin du chauffage. Pour les huiles saponifiées, l'ensemble des composés n'est pas dégradé à la fin du chauffage, et la masse relative résiduelle est plus importante pour l'échantillon le plus saponifié. Pour tous les échantillons, la perte de masse est fractionnée en un plus grand nombre d'étapes sous flux d'air que sous flux d'azote, car la présence d'oxygène complexifie les mécanismes de dégradation de l'huile : on parle de dégradation thermo-oxydante.

Nous pouvons ensuite comparer les dérivées de la perte de masse en fonction de la température de chauffage (Figure 3-14). On remarque des modifications importantes avec et sans plomb, mais aussi en fonction de la teneur en PbO.

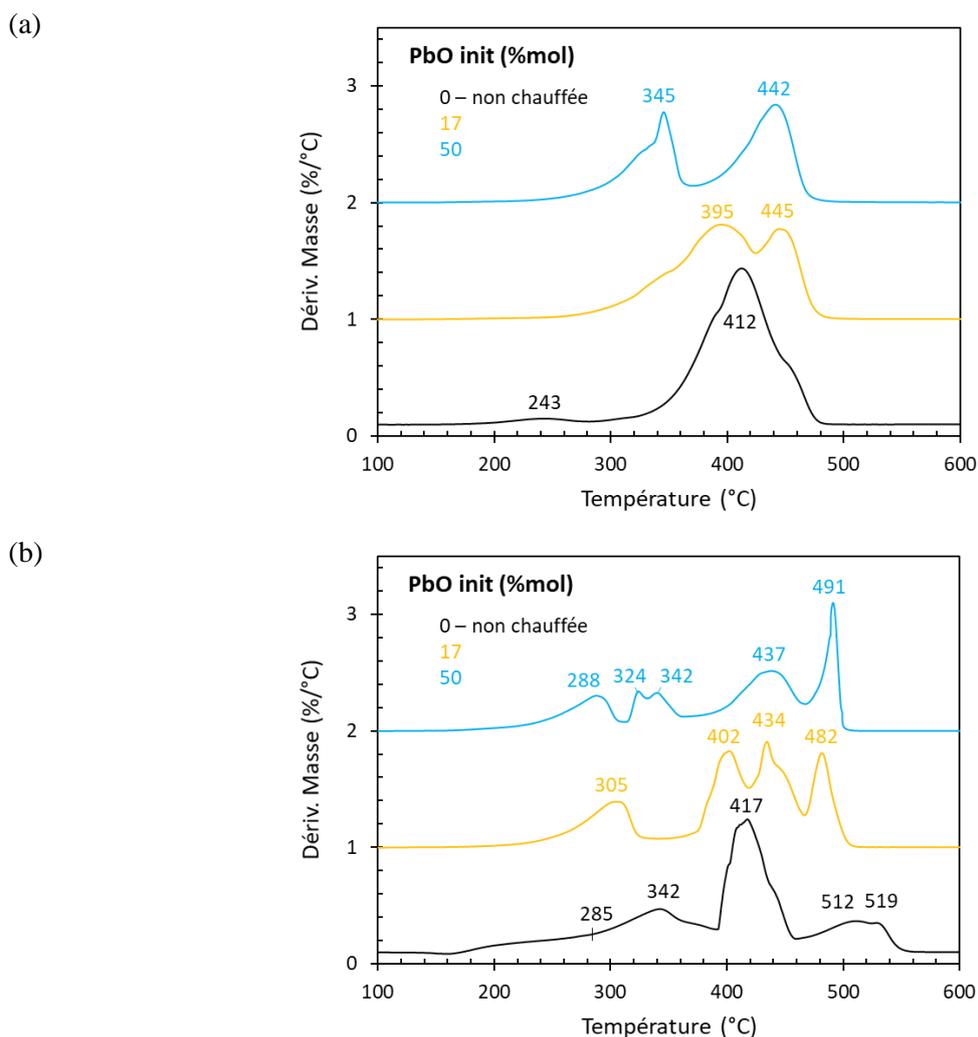


Figure 3-14 : Dérivées de la perte de masse en fonction de la température pour l'huile de référence, et les huiles + PbO 17 et 50%mol, sous flux (a) d'azote et (b) d'air. Pour plus de clarté, les données sont décalées selon l'axe des ordonnées. Les températures indiquées correspondent aux maxima des signaux relatifs à chaque réaction de dégradation.

### 2.3.2. Identification des étapes de dégradation

Chaque signal des dérivées de la perte de masse (Figure 3-14) correspond à une réaction de dégradation. L'attribution des signaux n'est pas triviale car un signal ne correspond pas nécessairement à la dégradation d'un composé initialement présent dans l'échantillon : un composé A peut se dégrader en un composé B. Le composé B se dégrade ensuite à plus haute température, ce qui conduit à l'apparition d'un second signal.

Dans un premier temps, nous avons interprété les données de l'huile de lin de référence, en nous basant sur plusieurs études portant sur la dégradation thermo-oxydante des huiles végétales (Eychenne, Mouloungui, et Gaset 1998; Dweck et Sampaio 2004; Garcia et al. 2007; dos Santos Politi, de Matos, et Sales 2013), dont l'huile de lin (Lazzari et Chiantore 1999; Bonaduce et al. 2012a). Quatre étapes de dégradation sont communément observées sous air (Figure 3-14.b)

1. Étape 1 : entre 100 et 150°C, la perte de masse est associée à l'évaporation de l'eau résiduelle et/ou à l'oxydation des antioxydants. Nous n'observons pas cette étape sur notre huile de référence. D'après les mesures Karl Fischer, la quantité d'eau présente dans l'huile de lin Kremer est de l'ordre de 0,1 %m, ce qui est trop faible pour générer une perte de masse significative lors de son évaporation.
2. Étape 2 : entre 150°C et 250°C, l'oxydation des chaînes aliphatiques insaturées se produit. Au cours de cette étape, des radicaux alkyls ( $R\cdot$ ) se forment et réagissent avec l'oxygène de l'air pour former des hydroperoxydes ROOH puis des peroxydes  $RO\cdot$ . Cette étape est conditionnée par le degré d'insaturation de l'huile : plus elle est insaturée, plus la température de dégradation correspondante est faible (J. Li et al. 2018). Par ailleurs, il a été démontré que les mono- et diglycérides sont plus prompts à s'oxyder que les triglycérides : le nombre de groupements hydroxyles OH de la molécule impacte la stabilité de la molécule et donc la température à laquelle la dégradation se produit (Eychenne, Mouloungui, et Gaset 1998). Les températures de dégradation de chaînes d'acides gras sous forme d'acides gras libres et de triglycérides ont également été comparées (J. Li et al. 2018) : ces derniers s'oxydent à plus haute température. Enfin, à notre connaissance, la stabilité des savons n'a pas été comparée à celle des acides gras libres. Sur notre huile de lin de référence, la perte de masse débute à 160°C, et un point d'inflexion à 285°C semble marquer la fin de cette étape.
3. Étape 3 : les signaux observés entre 250 et 400°C marquent la première étape de la décomposition oxydante. Dans cette gamme de température, un signal est observé sur notre huile de lin de référence, à 342°C.
4. Étape 4 : deux signaux sont observés sur notre huile de lin de référence, à 417 et 512°C, plus un épaulement à 519°C. Ces deux étapes génèrent respectivement une perte de masse de 52 et 19%. L'étape responsable de la perte de masse principale, à 417°C, est liée à la dégradation des chaînes aliphatiques (dos Santos Politi, de Matos, et Sales 2013). Le signal à 512°C correspond à la dégradation des résidus carbonés formés lors des précédentes étapes.

Sous chauffage inerte d'azote, seules deux réactions de dégradation sont observées (Figure 3-14.a): une première générant une perte de masse de 3%, à 243°C, et une étape de dégradation principale à 412°C, qui génère 97% de la perte de masse. Cette dernière étape correspond à la principale étape de décomposition décrite plus haut. Les étapes 2 et 3 étant liée à la présence d'oxygène, elles ne sont pas observées. L'étape à 243°C n'a pas été clairement attribuée.

Dans un second temps, nous avons comparé les données obtenues pour l'huile seule à celles des huiles saponifiées. Plusieurs modifications ont été observées :

- Sous flux d'azote, l'étape de dégradation observée sur l'huile seule se fractionne en deux étapes (Figure 3-14.a), à 395°C et 445°C pour l'huile de lin + PbO 17 %mol. Ce fractionnement indique que des espèces de masse molaire variable ont été formées à l'issue du traitement des huiles. L'étape à plus faible température, qui correspond probablement à la dégradation de composés de plus faibles masses molaires, se décale vers les basses températures à mesure que la concentration en PbO augmente. En revanche, l'étape observée à 445°C pour l'huile de lin + PbO 17 %mol est toujours visible sur l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, et se devine également sous la forme d'un épaulement pour l'huile de lin de référence.
- Sous flux d'air (Figure 3-14.b), l'étape d'oxydation des chaînes insaturées (étape 2), attendues entre 150 et 250°C, n'est plus clairement observée. Cette étape était déjà peu visible pour l'huile de lin seule. Nous pouvons supposer qu'elle est masquée par le signal de la première étape de décomposition oxydante (étape 3), qui est asymétrique pour les deux échantillons d'huiles traitées. La première étape de décomposition oxydante est décalée vers les basses températures, à 305°C pour l'huile de lin + 17 %mol de PbO, contre 342°C initialement. Pour l'huile de lin + PbO 50 %mol, on observe un maximum à 288°C, suivi de deux autres signaux à 324 et 342°C. L'attribution de ces deux derniers signaux est complexe : correspondent-ils à de nouvelles étapes de dégradation oxydante ? Ou bien à une dégradation des chaînes aliphatiques ? De même, il est délicat de comprendre à quoi sont dues les modifications observées au-delà de 400°C, puisque deux étapes sont observées pour l'huile de lin de référence et l'huile chauffée en présence de 50 %mol de PbO, contre trois pour l'huile de lin + PbO 17 %mol.

### 2.3.3. Analyse des résidus de chauffage en spectroscopie infrarouge

Pour clarifier l'attribution des étapes de dégradation identifiées ci-dessus, nous avons réalisé des mesures ATR - FTIR sur les huiles saponifiées chauffées dans un four à moufle, aux températures correspondant aux réactions de dégradation identifiées en ATG, sous flux d'air. L'objectif était d'identifier les composés résiduels après chaque étape de dégradation.

Pour chaque échantillon, quatre prélèvements de 0,1 g ont été déposés dans des creusets en alumine, dont la surface est de 1 x 3 cm. Bien que la masse déposée soit plus importante que pour les mesures d'ATG, l'échantillon formait donc un film au fond du creuset, ce qui garantissait un chauffage homogène. Les creusets ont été chauffés au four à moufle (Nabertherm), de 25 à 1000°C, avec une rampe de chauffage de 5°C/min. Lorsque la température de chauffage correspondait à la fin d'une réaction de dégradation (par exemple 336°C pour la première réaction de dégradation de l'huile de lin + PbO 17 %mol), un creuset était retiré du four.

Les températures de chauffage testées sont notées ci-dessous (Figure 3-15). Après refroidissement, chaque résidu de chauffage a été broyé dans un mortier et analysé en ATR - FTIR<sup>17</sup>.

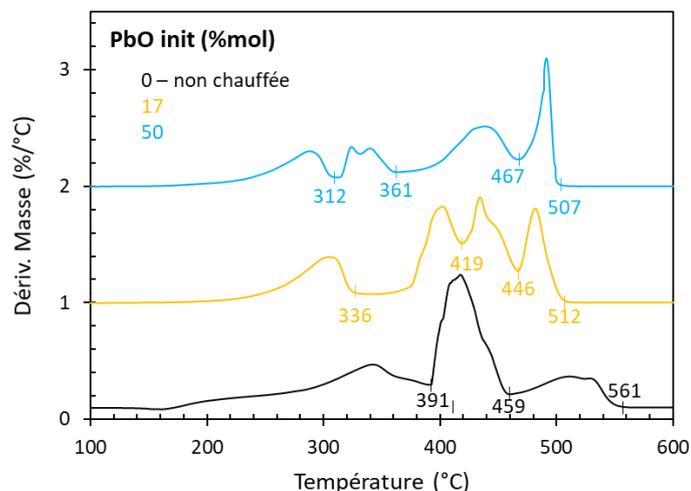
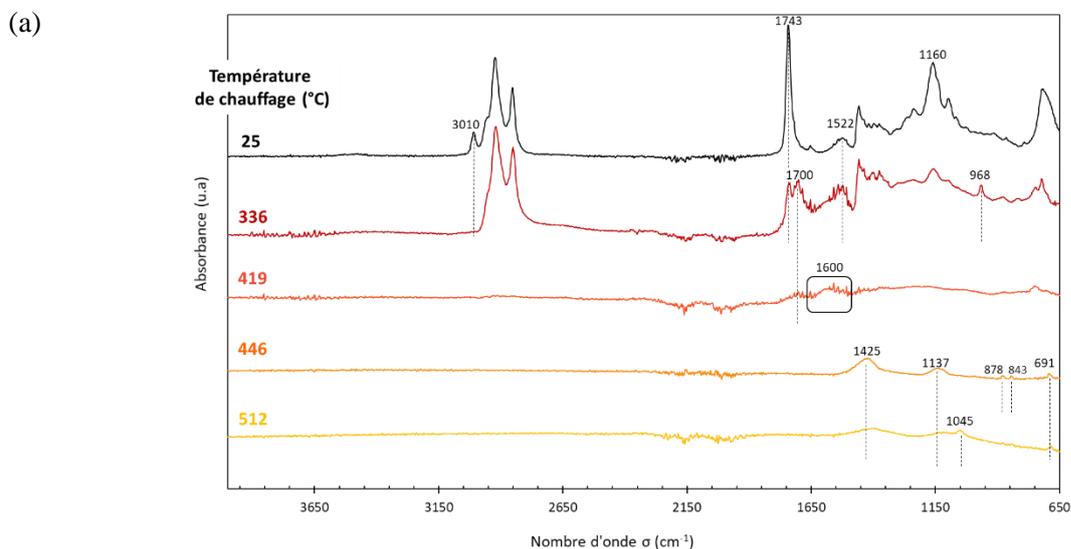


Figure 3-15 : Températures auxquelles les échantillons ont été retirés du four à moufle pour les analyses en ATR - FTIR. Chaque température correspond à la fin d'une réaction de dégradation.

Les mesures sur l'huile de lin de référence n'ont pas donné de résultats satisfaisants : la masse résiduelle d'échantillon était trop faible pour permettre une analyse en ATR - FTIR, même pour le premier échantillon prélevé (à 391°C). Nous nous sommes donc concentrés sur les résultats obtenus avec les huiles saponifiées, en commençant par l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol (Figure 3-16.a). Les spectres infrarouge des échantillons chauffés ont été comparés à celui de l'échantillon formulé, non chauffé.



<sup>17</sup> Plus la température de chauffage était élevée, plus les spectres obtenus se sont avérés bruités en raison d'une faible absorption des résidus de chauffage. Pour optimiser les mesures, nous avons essayé de faire des mesures en transmission sur des pastilles KBr, et de dissoudre les résidus de chauffage pour analyser les résidus avec le capteur ATR multi-réflexion après évaporation. Les résidus de chauffage se sont révélés insolubles dans les solvants testés (éthanol, acétone, éther diéthylique, toluène, hexane et diméthylsulfoxyde (DMSO)). Les pastilles KBr n'ont pas permis une amélioration probante du signal. Le broyage est donc la méthode qui a fourni les meilleurs résultats, et qui a été conservée pour l'ensemble des analyses.

(b)

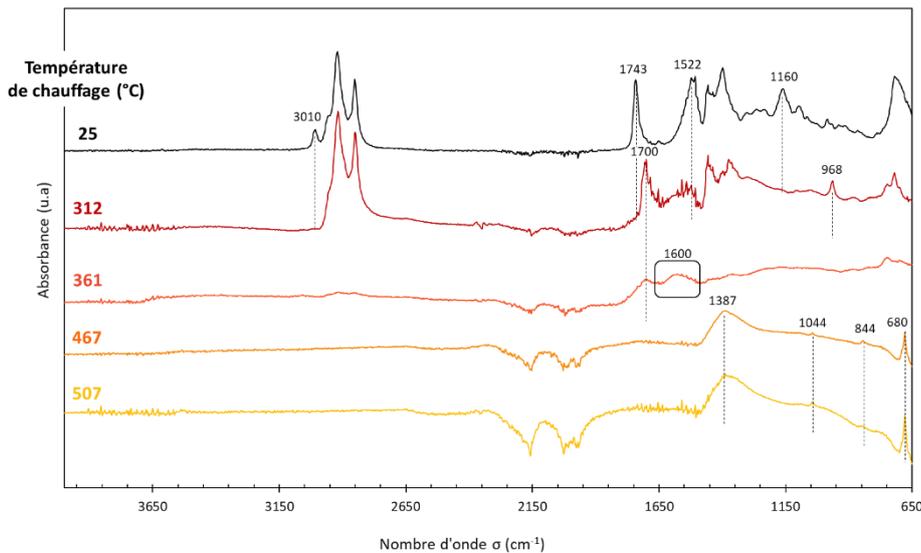


Figure 3-16 : Évolution des spectres infrarouge après chauffage au four à moufle, pour les échantillons d'huile de lin chauffés en présence de (a) 17 et (b) 50 %mol de PbO. Les températures de chauffage sont choisies en fonction des réactions de dégradations identifiées en ATG.

- Le spectre infrarouge de l'échantillon chauffé à 336°C, est marqué par une diminution des signaux relatifs aux liaisons ester (1743 et 1160  $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui signifie que ces dernières sont hydrolysées. Le signal relatif aux savons de plomb, dont le maximum est à 1522  $\text{cm}^{-1}$ , est toujours visible. En parallèle, le signal à 1743  $\text{cm}^{-1}$  s'élargit vers les petits nombres d'onde, avec un maximum à 1700  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations d'élongation C=O des acides, aldéhydes et cétones (de Viguerie et al. 2016) : une oxydation des chaînes aliphatiques s'est donc produite. Enfin, nous observons que le signal à 3010  $\text{cm}^{-1}$  a complètement disparu, au profit de l'apparition du signal à 968  $\text{cm}^{-1}$  : cette étape de dégradation semble donc également corrélée à l'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans des insaturations des chaînes aliphatiques.
- À 419°C, le massif des vibrations d'élongation des liaisons  $\text{CH}_n$  (2670 - 3030  $\text{cm}^{-1}$ ) est très fortement atténué : les chaînes aliphatiques sont donc dégradées. Deux bandes d'absorption très bruitées sont tout de même visibles à 2915 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'une large bande d'absorption à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , non attribuée. Le signal relatif aux liaisons carboxylates des savons de plomb a disparu.
- À 466°C, les trois bandes d'absorption visibles à 1425, 878 et 691  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à l'hydrocérusite, un carbonate de plomb de formule  $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (Figure 3-17). Une large bande à 1137  $\text{cm}^{-1}$  et une bande fine à 878  $\text{cm}^{-1}$  n'ont pas été attribuées, mais correspondent probablement à un autre composé inorganique résiduel. La réaction se produisant de 419 à 446°C n'est pas clairement identifiée mais génère une perte de masse relative de 29%.
- À 512°C, les bandes d'absorption précédemment identifiées sont atténuées, ce qui suggère que le composé a commencé à se dégrader. Une bande supplémentaire est apparue à 1145  $\text{cm}^{-1}$ , elle se retrouve également sur le spectre de l'hydrocérusite.

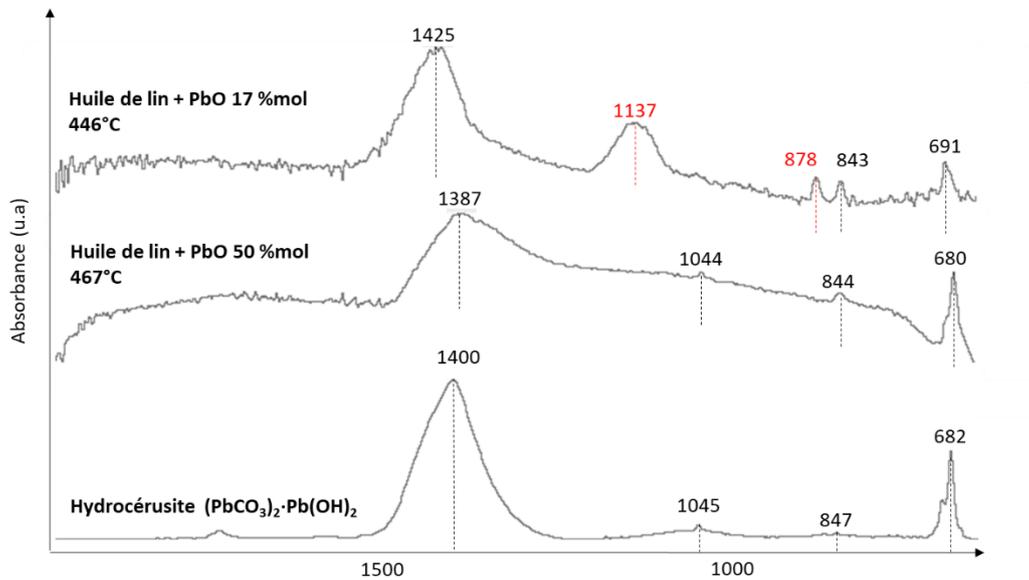


Figure 3-17 : Comparaison des spectres infrarouge des résidus de chauffage des huiles de lin saponifiées et du spectre infrarouge de l'hydrocérusite (base de données Sigma Commercial Materials Painter Minerals). La bande à  $1045\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations  $\delta(\text{OH})$ , et celles à  $1400$  et  $683\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$  (Rampazzi et Corti 2019). Les bandes non attribuées sont notées en rouge.

Les mêmes tendances sont observées pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol (Figure 3-16.b) :

- À la fin de la première réaction de dégradation ( $312^\circ\text{C}$ ), des réactions d'isomérisation, d'hydrolyse et d'oxydation se sont produites.
- Ensuite, l'étape de dégradation des chaînes aliphatiques semble se produire en deux étapes distinctes : une première étape de  $312$  à  $361^\circ\text{C}$ , générant une faible perte de masse (11%) et après laquelle les bandes d'absorption à  $1700$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  sont légèrement visibles, de même qu'une large bande d'absorption à  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Le signal relatif aux liaisons carboxylates des savons de plomb a disparu. Cette première étape de dégradation des chaînes aliphatiques a lieu à plus basse température que pour l'huile de lin + PbO 17 %mol. Nous pouvons supposer que cette étape est liée à la dégradation des savons de plomb, mais les composés formés à l'issue de cette étape ne sont pas clairement identifiés.
- Une seconde étape, de  $361$  à  $467^\circ\text{C}$ , induit une perte de masse de 32%, à l'issue de laquelle les bandes caractéristiques de l'hydrocérusite sont visibles.
- Enfin, il n'y a pas de différence notable entre les spectres à  $466^\circ\text{C}$  et  $507^\circ\text{C}$ , bien qu'une réaction de dégradation se soit produite dans cette plage de température d'après les mesures d'ATG, générant une perte de masse de 17%.

### 2.3.4. Bilan

Des différences notables sont donc observées entre les différentes huiles traitées. L'attribution des réactions de dégradation n'est pas triviale, car les mesures complémentaires réalisées avec le four à moufle ne permettent pas une correspondance parfaite entre les différentes températures de chauffage, et les spectres de l'huile de lin de référence chauffée n'ont pas pu être obtenus. Cependant, pour les huiles saponifiées, une tendance se dessine : dans un premier temps les tri-, di- et monoglycérides sont hydrolysés, conjointement à une oxydation et isomérisation cis  $\rightarrow$  trans des chaînes aliphatiques. Les mono- et diglycérides et acides gras libres sont plus prompts à s'oxyder que les triglycérides : plus l'échantillon est saponifié, plus le début de la perte de masse se décale vers les basses températures. D'après les données de la littérature, il est envisageable que ces deux étapes soit distinctes (oxydation et isomérisation puis hydrolyse), mais que les mesures d'ATG ne permettent pas de les distinguer. Ensuite, les chaînes aliphatiques sont dégradées, en deux étapes distinctes en ATG (mais pas en ATR - FTIR). Pour l'huile de lin + PbO 50 %mol, la première étape de dégradation des chaînes aliphatiques est fortement décalée vers les basses températures, probablement en raison de la présence de composés de plus faible masse molaire. Enfin, de l'hydrocérusite est formée, et cette dernière semble se dégrader au cours de la dernière étape, bien que ses bandes d'absorption caractéristiques soient toujours visibles à l'issue du chauffage.

Pour affiner notre compréhension de ces données, il serait pertinent de réaliser des analyses en Py-CG-MS, c'est-à-dire de coupler le chauffage des échantillons à une séparation des composés volatils formés par chromatographie en phase gaz, suivie d'une analyse en spectrométrie de masse. Les composés dégradés à chaque étape pourraient alors être identifiés, ce qui fournirait des données complémentaires à celles obtenues en ATR - FTIR sur les résidus de chauffage. En particulier, les deux étapes de dégradation des chaînes aliphatiques pourraient être résolues.

---

#### Bilan de la caractérisation moléculaire

---

✓ ATR - FTIR :

- Le taux de saponification augmente avec la concentration initiale en PbO.
- Un chauffage sous atmosphère inerte d'argon limite l'apport d'eau dans le milieu réactionnel et réduit significativement le taux de saponification.
- De 0 à 74 %mol PbO, la bande d'absorption  $\nu_{AS}$  (CO) des carboxylates de plomb est large et présente deux maxima, ce qui suggère que différents types de savons sont formés.
- À partir de 50 %mol PbO, le glycérol et/ou les mono- et diglycérides sont mis en évidence.

✓ ATG :

- Plus l'huile de lin est saponifiée, plus elle contient d'espèces sensibles à la thermo-oxydation.
  - Des analyses complémentaires (Py-GC-MS) sont nécessaires pour différencier les espèces dégradées.
-

### 3. Propriétés macroscopiques des huiles saponifiées

Nous avons ensuite quantifié les modifications observées à l'échelle macroscopique. Les deux changements les plus frappants concernent la couleur et les propriétés rhéologiques des huiles saponifiées.

#### 3.1. Couleur

Dans un premier temps, nous avons évalué la couleur des huiles formulées en fonction de la proportion initiale d'oxyde de plomb (II). Pour cela, nous avons comparé les coordonnées colorimétriques obtenues sur des films d'huile de 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Tableau 3-4) déposés sur un fond blanc.

Tableau 3-4 : Coordonnées colorimétriques des huiles chauffée avec différentes quantités initiales de PbO.

PbO init (%mol)	L*	a*	b*	C*	h*	Couleur
0 – non chauffée	94,2 $\pm$ 0,7	-0,4 $\pm$ 0,1	3,7 $\pm$ 0,1	3,7 $\pm$ 0,2	-1,5 $\pm$ 0,0	
0 – chauffée	96,0 $\pm$ 1,2	-0,4 $\pm$ 0,1	3,4 $\pm$ 0,5	3,4 $\pm$ 0,5	-1,4 $\pm$ 0,0	
4	96,8 $\pm$ 0,5	-1,7 $\pm$ 0,1	14,2 $\pm$ 0,1	14,3 $\pm$ 0,1	-1,5 $\pm$ 0,0	
14	83,6 $\pm$ 2,6	2,4 $\pm$ 0,8	20,7 $\pm$ 3,1	20,8 $\pm$ 1,2	1,5 $\pm$ 0,0	
31	74,7 $\pm$ 2,1	6,6 $\pm$ 0,5	29,4 $\pm$ 1,2	30,2 $\pm$ 1,3	1,3 $\pm$ 0,0	
50	60,6 $\pm$ 5,3	9,4 $\pm$ 1,5	32,3 $\pm$ 2,5	33,7 $\pm$ 2,8	1,3 $\pm$ 0,0	

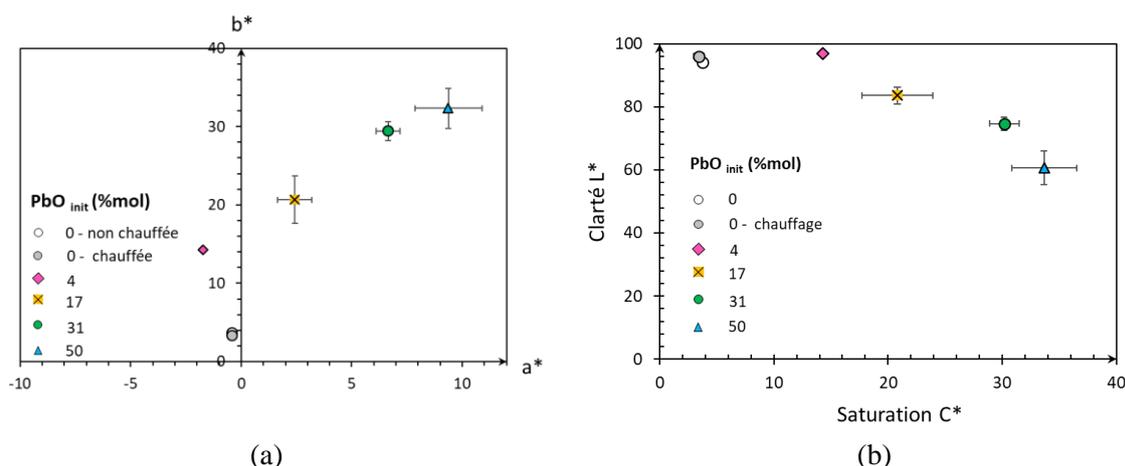


Figure 3-18 : (a) Représentation du paramètre  $b^*$  (bleu – jaune) en fonction du paramètre  $a^*$  (vert – rouge), (b) Représentation de la clarté  $L^*$  en fonction de la saturation  $C^*$ .

L'huile chauffée seule (sans PbO) ne noircit pas, mais jaunit légèrement. L'écart de couleur entre l'huile de référence et l'huile de lin chauffée n'est pas perceptible à l'œil nu ( $\Delta E = 2$ ). En revanche, dès que du plomb est présent au cours du chauffage, la couleur est fortement modifiée.

Pour l'échantillon contenant initialement 4 %mol de PbO, la couleur obtenue est plus jaune que celle de l'huile de lin de référence ( $\Delta b^* = +10,5$ ), mais la clarté  $C^*$  et le paramètre  $a^*$  ne sont pas significativement modifiés. Puis, lorsque la concentration en PbO augmente de 17 à 50 %mol, le jaunissement s'accroît graduellement ( $+17,0 < \Delta b^* < +28,6$ ). L'augmentation progressive du paramètre  $a^*$  ( $+2,0 < \Delta a^* < +9,0$ ) montre que les huiles ont également une teinte plus rouge. Conjointement, la clarté  $L^*$  diminue ( $-33,6 < \Delta L^* < -10,6$ ). Comme les mesures ont été faites sur support blanc, la diminution de la clarté peut être attribuée à une augmentation de l'opacité des huiles. Enfin, quelle que soit la quantité initiale de PbO, l'augmentation des paramètres  $a^*$  et  $b^*$  se traduit par une hausse de la saturation ( $+10,6 < \Delta C^* < +30,0$ ).

Pour expliquer le noircissement des huiles en présence de PbO, nous avons premièrement supposé que le chauffage en présence d'une atmosphère oxydante conduisait à une oxydation du PbO (II) en PbO<sub>2</sub> (IV). Le dioxyde de plomb, aussi appelé plattnérite, est un composé de couleur noire qui pourrait justifier le brunissement progressif de nos systèmes au cours du chauffage. Cependant, nos analyses DRX sur l'huile saponifiée contenant initialement 50 %mol de PbO n'ont pas permis de le mettre en évidence (cf. annexe 3-A).

Pour améliorer notre compréhension du système, nous nous sommes ensuite intéressés aux hypothèses proposées dans la littérature pour expliquer le noircissement de l'huile au cours du chauffage, en l'absence de siccatifs métalliques. En l'absence de traitement avec des siccatifs, le noircissement des huiles végétales est observé à des température plus élevées, de l'ordre 230°C pour l'huile de lin (de Viguerie 2009). Il est attribué à la dégradation de l'huile. Plus précisément, une des causes identifiées du noircissement serait l'oxydation des divers composés contenus dans l'huile, notamment les composés colorés (bêta-carotène, chlorophylle) (van den Berg 2002) ou les phospholipides (Latha et Nasirullah 2014), et la formation subséquente de cétones, d'acides diénoïques et de peroxydes (Tarmizi, Ismail, et Kuntom 2016). Une autre étude (Bonaduce et al. 2012a) suggère que le noircissement de l'huile serait lié à la formation de systèmes conjugués au cours du chauffage, à partir des chaînes poly-insaturées initialement non conjuguées en conformation *cis*. En effet, l'extension de la conjugaison entraîne généralement des décalages bathochromes<sup>18</sup> et hyperchromes<sup>19</sup> dans l'absorption de la lumière UV-visible de l'huile. Par exemple, une étude en spectrophotométrie UV-visible menée sur l'huile végétale de colza (Baig et al. 2022) montre qu'en l'absence de traitement, le maximum d'absorption de l'huile se situe à 510 - 520 nm. Sur l'huile chauffé à 200°C il se décale dans la gamme 545 – 550 nm.

En complément, nous avons également comparé l'évolution de la couleur des huiles en fonction de l'atmosphère de chauffage. Des photographies ont été réalisées au cours du chauffage d'une huile + PbO 17 %mol, sous atmosphère oxydante (air) et sous une atmosphère inerte d'argon. (Figure 3-19).

---

<sup>18</sup> Décalage de la position de la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde.

<sup>19</sup> Augmentation de l'absorption.

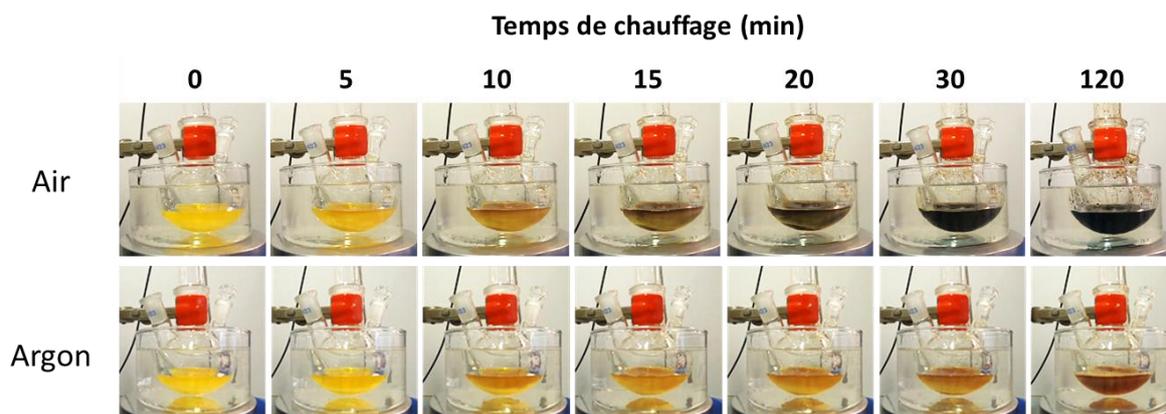


Figure 3-19 : Évolution de la couleur de l'échantillon d'huile de lin + PbO 17%mol PbO au cours du chauffage, sous air et sous flux d'argon. À  $t_0$ , la couleur jaune est due au PbO.

Comme attendu, le chauffage sous atmosphère oxydante conduit à un noircissement progressif de l'échantillon. Sous atmosphère inerte, le noircissement est plus lent et plus limité : au bout de 120 min de chauffage, l'huile traitée obtenue est marron clair. La différence de couleur est également marquée lorsque les échantillons sont appliqués sous forme de films de 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur un support blanc (Tableau 3-5). L'écart de couleur  $\Delta E$  entre l'échantillon chauffé sous atmosphère inerte et sous atmosphère oxydante est de 20, la différence entre les deux couleurs est donc perceptible.

Tableau 3-5 : Comparaison des coordonnées colorimétriques d'huile de lin chauffée en présence de 17 %mol de PbO sous air et sous flux d'argon.

	L*	a*	b*	C*	h*	Couleur
Huile de lin + PbO 17 %mol – air	83,6 $\pm$ 2,6	2,4 $\pm$ 0,8	20,7 $\pm$ 3,1	20,8 $\pm$ 3,1	1,5 $\pm$ 0,0	
Huile de lin + PbO 17 %mol – argon	98,7 $\pm$ 0,9	-1,8 $\pm$ 0,2	8,5 $\pm$ 1,2	8,7 $\pm$ 3,7	-1,4 $\pm$ 0,0	

Le rôle de l'oxygène dans le processus de noircissement est clairement mis en évidence puisque, sous atmosphère inerte, il est largement limité. Le noircissement des huiles est un phénomène complexe qui semble lié à un effet combiné de l'atmosphère oxydante de chauffage et de la présence d'oxyde de plomb. Pour limiter le noircissement, plusieurs auteurs (de Mayerne 1620, Maroger 1948) suggèrent d'ajouter de l'eau au cours du chauffage. L'effet de l'eau sur la couleur du liant obtenu sera abordé dans le chapitre 5.

### Bilan de la colorimétrie

- ✓ Le chauffage de l'huile de lin en présence de PbO modifie sa couleur :
  - Sous atmosphère oxydante, l'huile noircit progressivement. Plus la concentration initiale en PbO est élevée, plus l'huile saponifiée est opaque.
  - Sous atmosphère inerte d'argon, le noircissement est limité.
- ✓ Dans nos conditions de chauffage ( $T \leq 150^\circ\text{C}$ ), le noircissement est lié à un effet combiné du PbO et de l'oxygène.

## 3.2. Propriétés rhéologiques

En plus de ces modifications de couleurs, les propriétés rhéologiques des huiles sont visiblement modifiées : les huiles contenant initialement 0 à 17 %mol de PbO peuvent facilement être prélevées à la pipette, ce qui n'est pas le cas des huiles de lin plus saponifiées (Figure 3-20). L'échantillon d'huile de lin + PbO 31 %mol PbO s'écoule au repos, en revanche l'échantillon contenant initialement 50 %mol de PbO ne s'écoule pas sous l'effet de son propre poids et présente l'aspect d'un gel comme le montre la figure 3-1. Nous avons étudié les matériaux en dynamique (viscoélasticité) et en écoulement (viscosité)

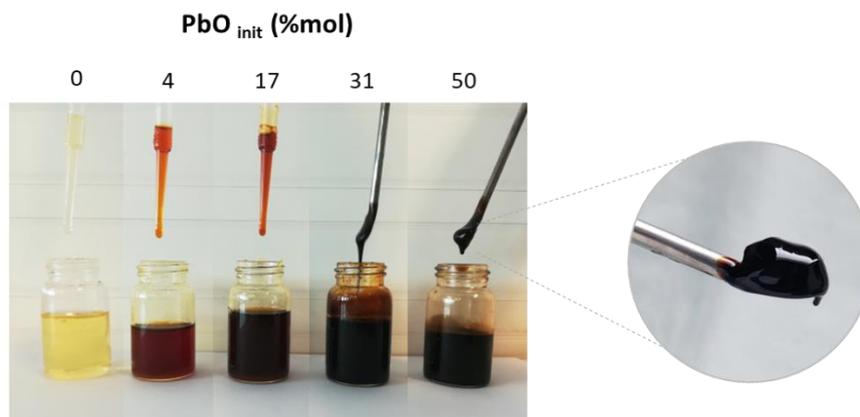


Figure 3-20 : Illustration de l'évolution des propriétés d'écoulement d'échantillons d'huile de lin chauffés en présence de PbO.

### 3.2.1. Viscoélasticité

#### 3.2.1.1. Comportement rhéologique en fréquence

Les huiles de lin chauffées en présence de 0 à 57 %mol de PbO ont été soumises à un balayage en fréquence (de 100 à 0,1 rad/s) à une amplitude de déformation fixée de 0,1%, située dans le domaine linéaire. Il faut noter que la concentration de 57 %mol est trop élevée pour être représentative de systèmes réels utilisés par les peintres. Cependant nous avons estimé intéressant d'étudier cette concentration limite afin de comprendre l'évolution des propriétés macroscopiques sur une large gamme de concentration en PbO. Les observations suivantes ont été faites :

- Les huiles contenant initialement 0 à 31 %mol de PbO sont visqueuses : les modules de perte  $G''$  sont systématiquement supérieurs aux modules élastiques  $G'$ , les données ne sont pas présentées ici.
- La figure 3-2 montre l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  de l'huile contenant 50 %mol de PbO :  $G'$  est supérieur à  $G''$  sur toute la gamme de fréquence étudiée, et les deux modules augmentent presque parallèlement en fonction de la fréquence selon une loi de puissance d'exposant 0,27 ( $G'$ ) et 0,34 ( $G''$ ). Contrairement aux huiles moins concentrées en PbO, cet échantillon présente un comportement viscoélastique.

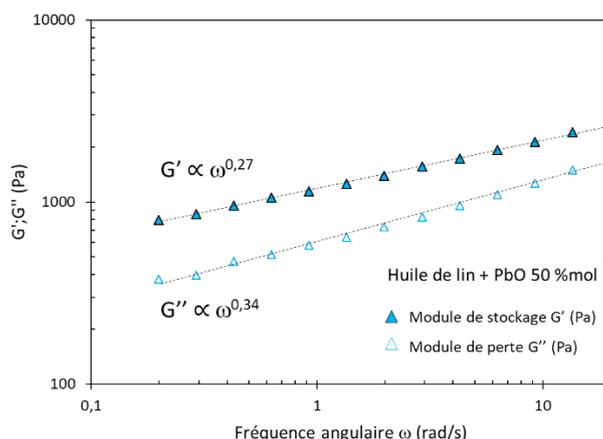


Figure 3-21 : Huile de lin + PbO 50 %mol – Mesure oscillatoire de balayage en fréquence, de 20 à 0,1 rad/s ( $\gamma = 0,1\%$ ).

Nous avons remarqué que pour cet échantillon viscoélastique, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  à faibles amplitude de déformation dépendent fortement de la manière dont l'échantillon est déposé entre les deux géométries avant le début de la mesure : le fait de prélever l'échantillon dans son contenant à l'aide de la spatule induit nécessairement un cisaillement non contrôlé, de même que la descente de la géométrie mobile préalablement à la mesure. L'échantillon étant fragile, il est nécessaire de limiter au maximum les perturbations. C'est pourquoi nous avons fractionné un même échantillon dans plusieurs piluliers, de telle sorte qu'une mesure corresponde au prélèvement de tout le contenu d'un pilulier. De plus, la vitesse de descente de la géométrie mobile a été ralentie à 10 mm/min. Après ces ajustements, nous avons vérifié la répétabilité des mesures de  $G'$  et  $G''$  dans le domaine linéaire, sur 20 échantillons formulés à différents moments de la thèse. La figure ci-dessous (Figure 3-22) présente les valeurs des modules  $G'$  et  $G''$  obtenues à  $\gamma = 0,5\%$  et  $f = 1$  Hz.

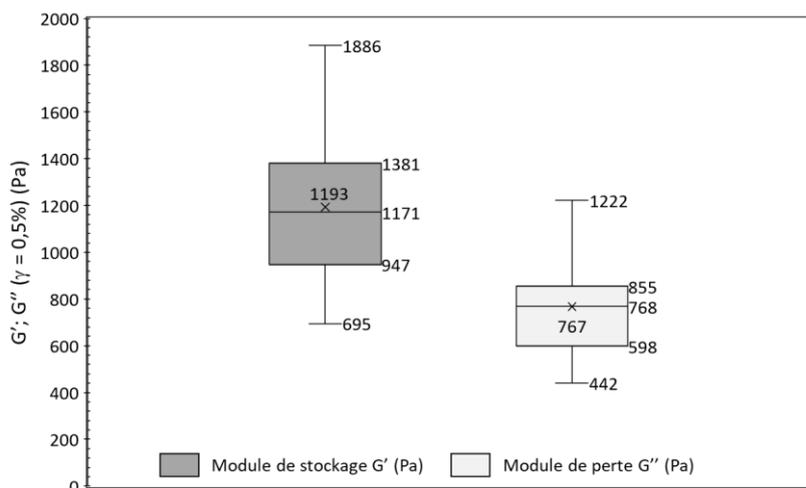


Figure 3-22 : Diagramme en boîte illustrant la dispersion des valeurs de  $G'$  et  $G''$  à faible amplitude de déformation ( $\gamma = 0,5\%$ ,  $f = 1$  Hz) pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol. Les résultats de 20 mesures ont été utilisés.

Sur les 20 expériences, 50 % des valeurs de  $G'$  sont comprises entre 947 et 1381 Pa, et 50 % des valeurs de  $G''$  sont comprise entre 598 et 855 Pa. Les valeurs de  $G''$  sont donc moins dispersées que celles de  $G'$ . Sur certains échantillons, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  sont significativement plus élevées, de l'ordre de 2000 Pa pour  $G'$  et 1000 Pa pour  $G''$ . En revanche, pour ces mêmes expériences, la valeur de  $\tan(\delta)$  sur le plateau viscoélastique linéaire est reproductible :  $\tan(\delta)$  est égal à  $0,64 \pm 0,04$  % lorsque l'amplitude de déformation est de 0,5 %. Ce résultat rassurant montre que quel que soit l'échantillon, le rapport des composantes visqueuse et élastique est identique.

- L'huile la plus saponifiée, contenant initialement 57 %mol de PbO est visqueuse. Étonnement, lorsque le taux de PbO augmente au-delà de 50 %, les propriétés viscoélastiques ne sont pas renforcées comme nous aurions pu le supposer.

### 3.2.1.2. Comportement rhéologique en déformation

La figure ci-dessous présente l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  au cours du balayage en déformation (Figure 3-23.a) et la contrainte mesurée en réponse à la déformation appliquée (Figure 3-23.b).

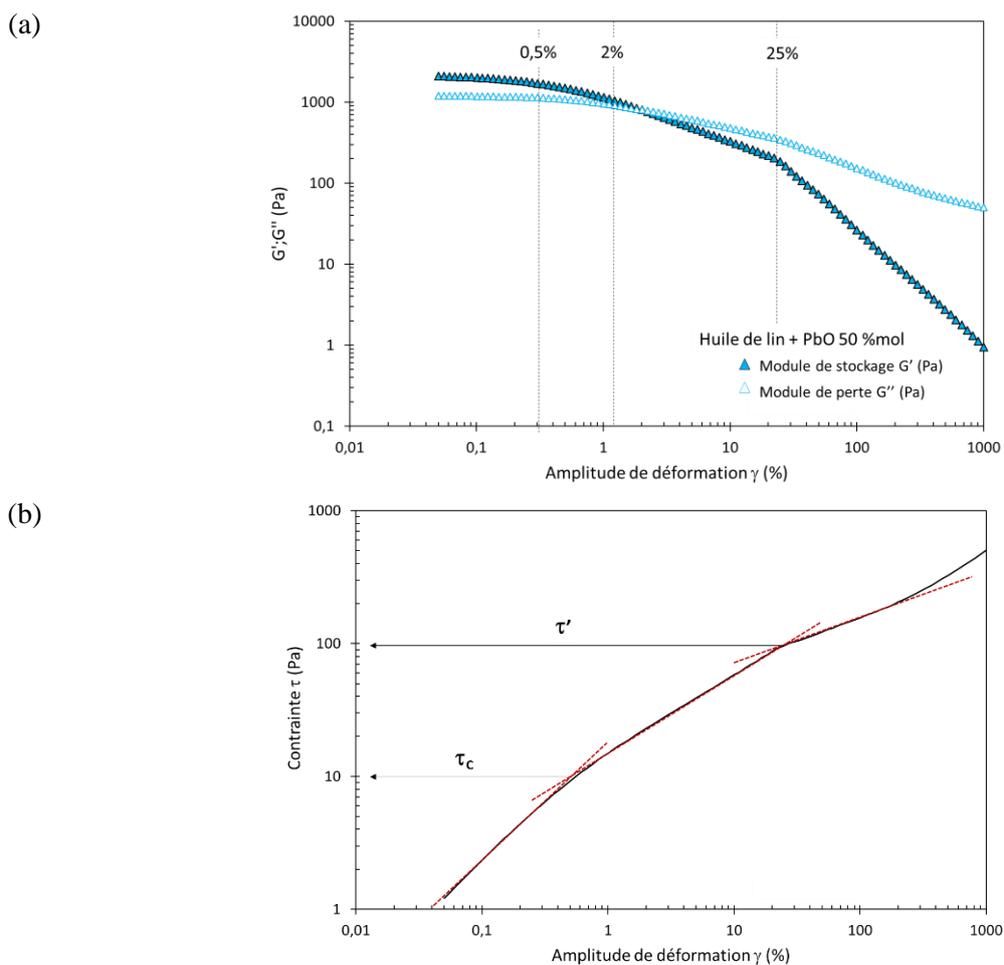


Figure 3-23 : Huile de lin + PbO 50 %mol – évolution de (a)  $G'$  et  $G''$  et (b) de la contrainte en fonction de l'amplitude de déformation, de 0,05 à 1000 % ( $f = 1$  Hz).

Sur le plateau viscoélastique linéaire situé entre 0,05 et 0,5 % de déformation,  $G'$  est supérieur à  $G''$  et les valeurs des deux modules sont approximativement constantes. À partir de 0,5 % de déformation,  $G'$  et  $G''$  commencent à diminuer puis se croisent aux environs de 2 % de déformation. Le comportement visqueux prédomine dans l'échantillon, qui s'écoule alors. Au-delà de 25 %, un second changement des pentes des modules  $G'$  et  $G''$  est observé.

Si on considère la variation de la contrainte mesurée en fonction de la déformation appliquée, nous observons un premier point d'inflexion qui correspond à la fin du plateau viscoélastique linéaire qui peut être assimilé à la contrainte seuil notée  $\tau_c$  de l'ordre de 10 Pa, située au croisement des deux domaines linéaire et non linéaire. Un second point d'inflexion est observé à une contrainte  $\tau'$  d'environ 100 Pa.

Il semble donc qu'au cours de ce balayage en déformation, l'huile contenant 50 %mol de PbO se déstructure à deux niveaux de déformation, ce qui suggère une organisation de l'échantillon à deux échelles différentes. Pour corrélérer ce comportement rhéologique à l'organisation, des expériences de rhéo-SAXS ont été menées et seront présentées dans le chapitre 4.

Nous avons ensuite évalué la recouvrance des propriétés viscoélastiques de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol au repos, après un cisaillement oscillatoire préalable. La durée de la mesure a été fixée à 16 h.

Premièrement, l'impact d'un balayage en amplitude de 0,1 à 10 % de déformation sur la restructuration au cours du temps a été évalué (Figure 3-24), en regardant l'évolution de  $G'$  et  $G''$  à très faible amplitude de déformation (0,1 – 0,5 %) au cours du temps. À la fin du balayage oscillatoire de 0,1 à 10 %, l'échantillon ne semble pas déstructuré. En effet, à  $t_0$ ,  $G'$  est supérieur à  $G''$ , le comportement élastique prédomine toujours au sein de l'échantillon.  $G'$  est cependant significativement plus faible que sa valeur initiale, avant cisaillement (802 contre 1262 Pa).  $G'$  et  $G''$  atteignent une valeur seuil similaires à leur valeur initiale respective, à partir de 70 min ( $G'$ ) et 20 min ( $G''$ ). Après un temps de repos de 80 min, l'échantillon a donc retrouvé ses propriétés viscoélastiques initiales.

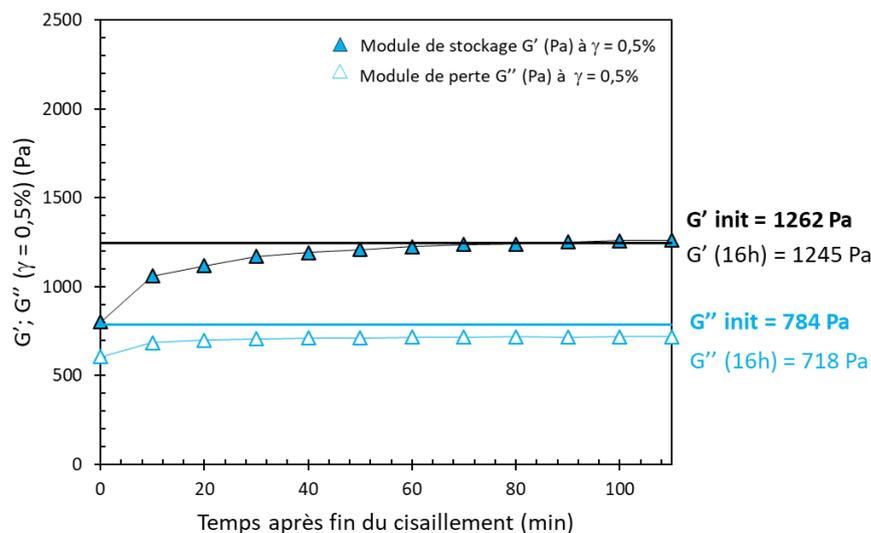


Figure 3-24 : Huile de lin + PbO 50 %mol - évolution des modules  $G'$  et  $G''$  à faible amplitude de déformation ( $\gamma = 0,5\%$ ;  $f = 1$  Hz) après un cisaillement oscillatoire de 0,1 à 10 % de déformation ( $f = 1$  Hz). Les lignes droite pleines représentent les valeurs initiales de  $G'$  et  $G''$  à 0,5 % de déformation, avant cisaillement.

Nous avons réitéré cette mesure sur un nouvel échantillon avec un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 100 % (Figure 3-25). Cette fois, après l'arrêt de la sollicitation, l'échantillon est détroucturé : le comportement élastique prédomine immédiatement après la destruction, mais  $G'$  et  $G''$  sont du même ordre de grandeur (respectivement 453 et 443 Pa). Les valeurs de  $G'$  et  $G''$  augmentent progressivement : 300 min (soit 5 h) après le cisaillement,  $G''$  atteint une valeur seuil de l'ordre de 650 Pa. À partir de 840 min (soit 14 h),  $G'$  atteint une valeur seuil de l'ordre de 1200 Pa. Une fois les valeurs de  $G'$  et  $G''$  stabilisées, le comportement élastique prédomine donc nettement. La stabilisation de  $G'$  et  $G''$  est significativement plus lente que pour le cisaillement de 0,1 à 10 % d'amplitude de déformation. Par ailleurs, au bout de 960 min (soit 16 h) après le cisaillement,  $G'$  et  $G''$  restent bien inférieurs à leur valeur initiale respective. Ainsi, à partir de 100 % de déformation, l'échantillon est irréversiblement détroucturé.

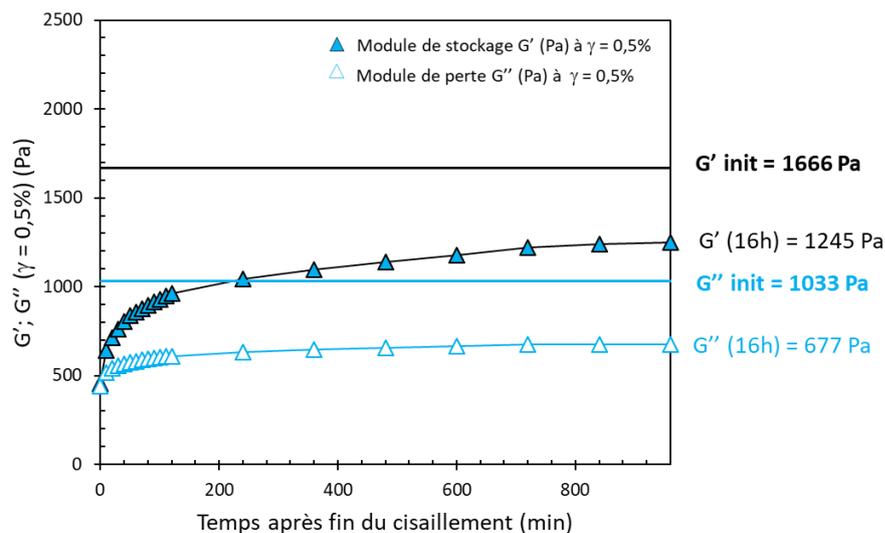


Figure 3-25 : Huile de lin + PbO 50 %mol - évolution des modules  $G'$  et  $G''$  à faible amplitude de déformation ( $\gamma = 0,5\%$  ;  $f = 1$  Hz) après un cisaillement oscillatoire de 0,1 à 100 % de déformation ( $f = 1$  Hz). Les lignes droites pleines représentent les valeurs initiales de  $G'$  et  $G''$  à 0,5 % de déformation, avant cisaillement.

Enfin, l'effet d'un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 1000 % a été étudié sur un nouvel échantillon (Figure 3-26). Immédiatement après le cisaillement, l'échantillon est détroucturé : le comportement visqueux prédomine de 0 à 120 min après le cisaillement. Entre 120 et 240 min,  $G'$  redevient très légèrement supérieur à  $G''$ . Les modules élastique et visqueux atteignent des valeurs seuils après 300 min, correspondant respectivement à 15 % et 19 % de leur valeur initiale. Par la suite, aucun changement majeur n'a été observé : au bout de 960 min (soit 16 h),  $G'$  est toujours du même ordre de grandeur que  $G''$ .

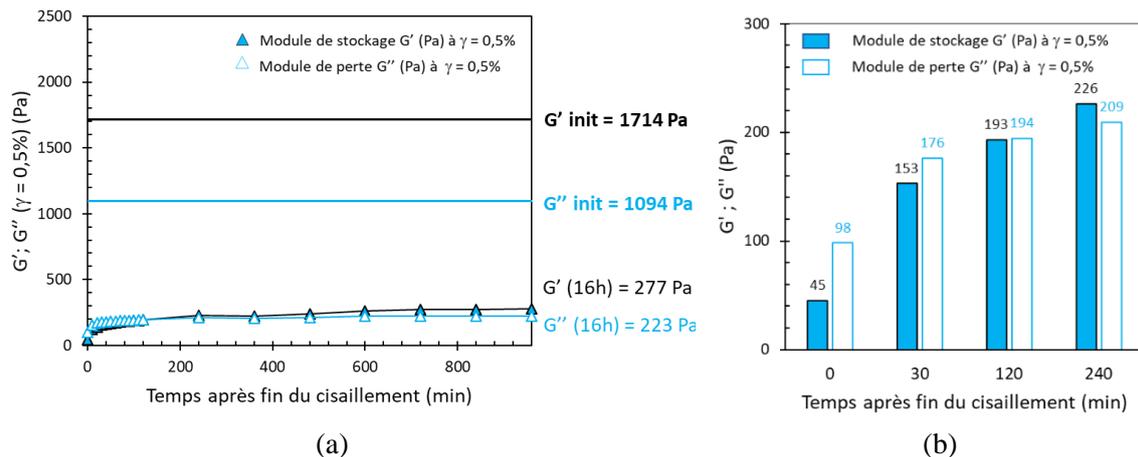


Figure 3-26 : Huile de lin + PbO 50 %mol (a) Évolution des modules  $G'$  et  $G''$  à faible amplitude de déformation ( $\gamma = 0,5\%$  ;  $f = 1$  Hz) après un cisaillement oscillatoire de 0,1 à 1000 % de déformation ( $f = 1$  Hz). Les lignes droites pleines représentent les valeurs initiales de  $G'$  et  $G''$  à 0,5 % de déformation, avant cisaillement. (b) Détail sur l'évolution de  $G'$  et  $G''$  ( $\gamma = 0,5\%$ ,  $f = 1$  Hz) de 0 à 240 min après la fin du cisaillement.

Ces trois mesures montrent que la recouvrance des propriétés viscoélastiques dépend fortement de l'amplitude de déformation appliquée. Nous avons observé que si la déformation maximale appliquée est de 10 %, l'échantillon est totalement réversible. En revanche, si le cisaillement oscillatoire est stoppé à 100 % ou à 1000 % de déformation, l'échantillon se restructure partiellement après un long temps de repos mais ne récupère pas ses propriétés initiales.

### 3.3. Écoulement

#### 3.3.1.1. Rampe croissante de cisaillement

En complément de ces mesures en dynamique, nous avons soumis tous les échantillons à un cisaillement continu. Ces mesures permettent d'obtenir les profils rhéologiques des huiles, autrement dit de caractériser la dépendance de la viscosité au taux de cisaillement appliqué (Figure 3-27). Bien que le cisaillement ait été appliqué de 0,1 à 1000  $s^{-1}$ , les données sont présentées de 1 à 1000  $s^{-1}$ . En effet, pour les échantillons de faible viscosité, les valeurs obtenues à faible taux de cisaillement n'étaient pas correctes car elles sont en dehors de la réponse fiable du rhéomètre.

Les observations suivantes ont été faites :

- L'huile de lin non chauffée, prise comme référence, se comporte comme un fluide newtonien, avec une viscosité d'environ 40 mPa.s. L'huile chauffée à 150°C est légèrement plus visqueuse, sa viscosité est de 55 mPa.s.

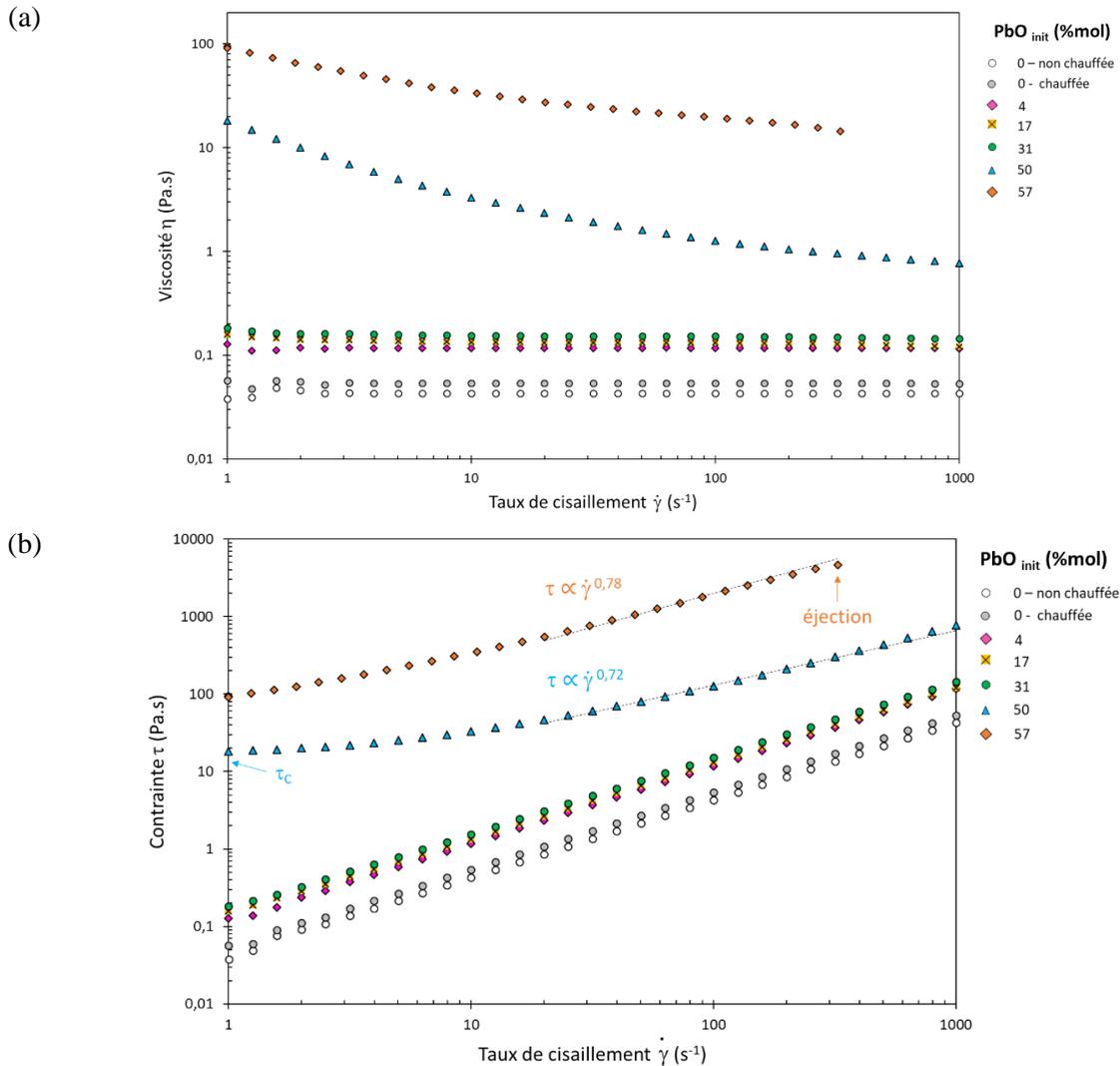


Figure 3-27 : Rampe croissante de cisaillement de 1 à 1000 s<sup>-1</sup> sur des échantillons d'huiles de lin chauffés avec de 0 à 57 %mol de PbO.

- Les huiles contenant initialement 4 à 31 %mol de PbO sont également newtoniennes. Leur viscosité augmente de 115 à 155 mPa.s avec la concentration initiale en PbO. Les valeurs de viscosité mesurées sont reproductibles. En revanche, l'huile de lin chauffée avec 50 %mol de PbO présente une augmentation prononcée de la viscosité aux faibles taux de cisaillement et un comportement rhéofluidifiant aux taux de cisaillement intermédiaires et élevés. La viscosité tend vers un plateau d'une viscosité de l'ordre de 770 mPa.s à 1000 s<sup>-1</sup>. Ainsi, comme pour les mesures en dynamique, l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol présente des caractéristiques distinctes de celles des échantillons moins saponifiés. Ce comportement est en cohérence avec les propriétés viscoélastiques que nous avons mises en évidence ci-dessus. De plus, la Figure 3-27 montre bien un seuil d'écoulement à environ 15 Pa, du même ordre de grandeur que celui mesuré en rhéologie dynamique.
- L'huile de lin + PbO 57 %mol est également rhéofluidifiante, avec une viscosité significativement plus élevée. Pour un taux de cisaillement appliqué 10 s<sup>-1</sup>, la viscosité est 10 fois supérieure à celle de l'huile de lin + PbO 50 %mol. Cependant, les huiles contenant initialement 50 et 57 %mol de PbO présentent un indice de rhéofluidification similaire, respectivement de 0,72 et 0,78 au-delà de 20 s<sup>-1</sup> (Figure 3-5.b) Du fait de sa viscosité élevée ; l'huile de lin + PbO 57 %mol est éjectée au-delà de 500 s<sup>-1</sup>.

### 3.3.1.2. Évaluation de la thixotropie

Nous avons ensuite évalué la thixotropie des huiles saponifiées rhéofluidifiantes soumise à un cisaillement continu. Pour cela, l'échantillon a été soumis à une rampe de cisaillement croissante suivi d'une rampe de cisaillement décroissante identique. Cette mesure est facile à mettre en œuvre, mais ne renseigne pas sur le temps que met le matériau pour récupérer sa viscosité initiale. Pour cela, des mesures complémentaires doivent être réalisées.

Les résultats sont présentés ci-dessous pour les huiles de lin + PbO 50 % mol (Figure 3-28.a) et 57 % mol (Figure 3-28.b) :

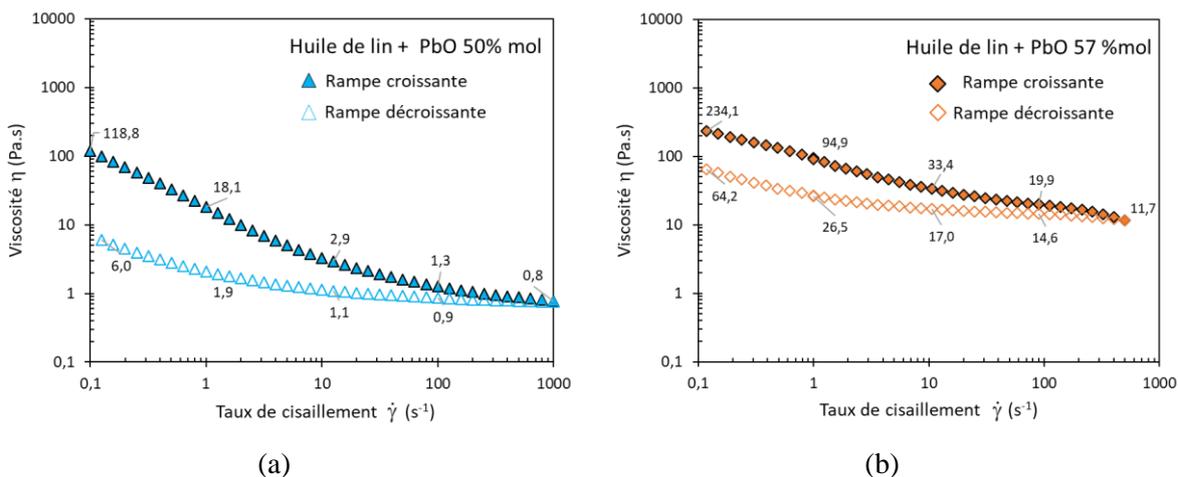


Figure 3-28 : Évolution de la viscosité sous cisaillement continu, croissant puis décroissant, pour les échantillons d'huile de lin + PbO (a) 50 et (b) 57 %mol. Chaque taux de cisaillement a été appliqué pendant 30 s.

Pour ces deux échantillons, les courbes de viscosité aller et retour ne sont pas superposables : la viscosité dépend à la fois du taux de cisaillement appliqué et du temps. De plus, nous n'avons pas observé de retour à l'équilibre à l'issue de la mesure. Comme observé en dynamique, les huiles traitées au PbO ne sont pas réversibles, leur viscosité est fortement impactée par le cisaillement.

Pour l'huile de lin + PbO 50 %mol, nous avons réitéré l'expérience en appliquant des taux de cisaillement par plateau de 60 min, de 1 à 1000 s<sup>-1</sup> (Figure 3-29). Le temps total de la mesure est de 20h.

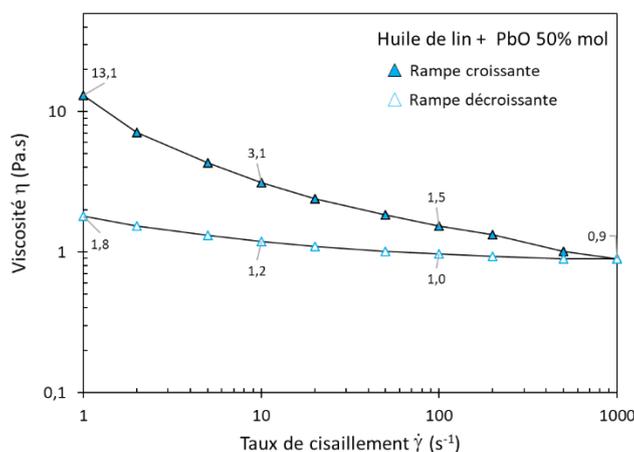


Figure 3-29 : Huile de lin + PbO 50 %mol - évolution de la viscosité sous cisaillement continu, croissant puis décroissant. Chaque taux de cisaillement a été appliqué pendant 60 min, pour une durée totale de 20 h. Les lignes sont uniquement des guides visuels.

Une fois cisailé à  $1000 \text{ s}^{-1}$ , l'échantillon ne retrouve pas ses propriétés initiales : l'organisation initiale a donc été partiellement modifiée, et l'échantillon a été déstructuré de manière irréversible, quelle que soit la durée de la rampe.

---

### Bilan de la rhéologie

---

- ✓ Les huiles de lin + PbO de 0 à 31 %mol sont visqueuses et newtoniennes.
  - ✓ L'huile de lin + PbO 50 %mol est viscoélastique et rhéofluidifiante, non réversible même après un long temps de repos.
  - ✓ L'huile de lin + PbO 57 %mol est visqueuse et rhéofluidifiante, non réversible.
- 

Pour comprendre les causes des modifications des propriétés rhéologiques induites par le traitement des huiles, nous avons caractérisé et comparé l'organisation des huiles saponifiées grâce à des analyses de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour « Small Angle X-Ray Scattering ») et de microscopie.

## 4. Organisation des huiles saponifiées

### 4.1. Diffusion des rayons X aux petits angles

Nous avons comparé les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour les échantillons d'huiles de lin chauffées en présence de 0 à 57% mol de PbO (Figure 3-30).

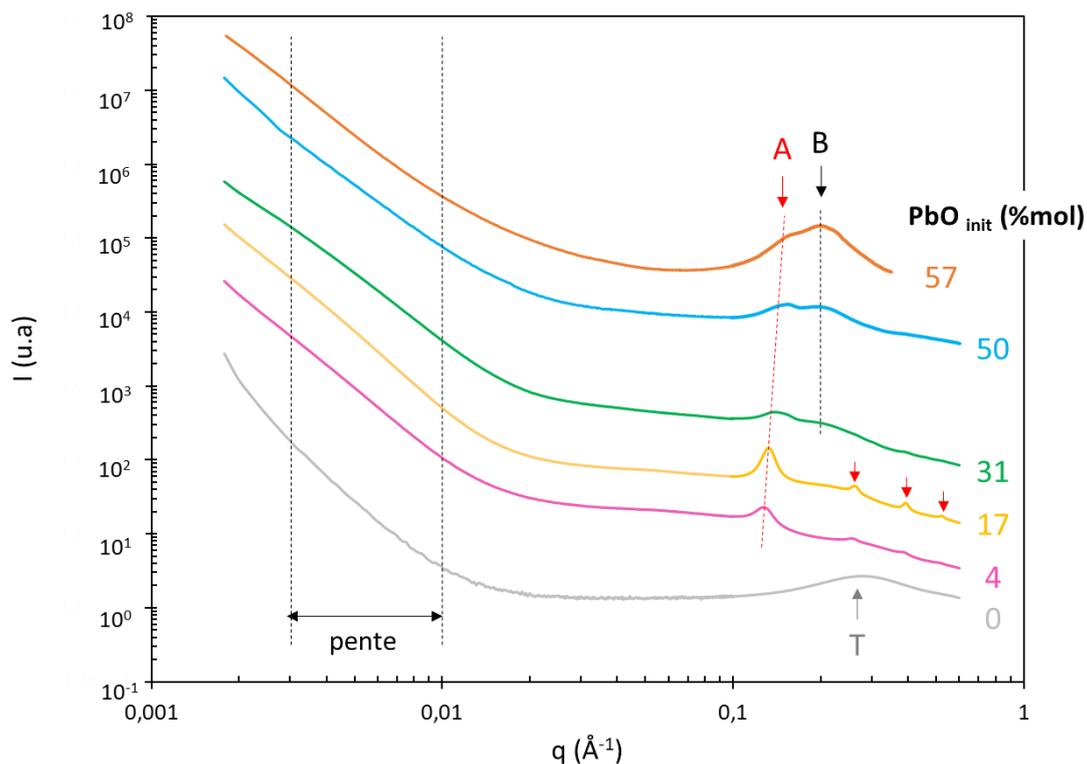


Figure 3-30 : Profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour les huiles chauffées en présence de PbO, sans eau, de 0,002 à 0,6  $\text{\AA}^{-1}$ . Les données ont été normalisées en transmission et le signal du capillaire vide a été soustrait. Le pic large observé sur l'huile de lin de référence, correspondant aux cœurs polaires des triglycérides, est noté T. Les deux contributions observées sur les profils des huiles traitées sont notées A (organisation lamellaire, en rouge) et B (savons non organisés). À gauche, les lignes pointillées indiquent la zone dans laquelle le calcul de la pente aux petits angles a été effectué. Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 57 %mol, les données sont présentées de 0,002 à 0,35  $\text{\AA}^{-1}$ , en raison d'un défaut du masque.

Les profils de l'huile seule et des huiles saponifiées diffèrent. Dans ce sous-chapitre, les contributions T, A et B visibles en figure 3-30 seront détaillées et associées aux différentes espèces présentes dans les huiles saponifiées :

- Le signal large, noté T, visible sur le profil de l'huile de lin de référence, est caractéristique des triglycérides non organisés.
- Pour les échantillons d'huiles les moins saponifiées (4 et 17 %mol de PbO), une série d'oscillations périodiques est visible entre 0,1 à 1  $\text{\AA}^{-1}$  (indiquées en rouge sur la figure ci-dessus, la première oscillation est notée A). Ces oscillations sont le signe d'une organisation lamellaire locale au sein des huiles saponifiées.

- Au-delà de 17 %mol de PbO, les oscillations périodiques s'atténuent et sont progressivement masquées par un signal large, noté B. Ce signal indique la présence d'espèces non organisées.

#### 4.1.1. Attribution des signaux

##### 4.1.1.1. Huile de lin seule

Les profils de l'huile de référence et de l'huile chauffée 120 min à 150°C sont identiques, seul le profil de l'huile de lin chauffée est présenté ici. Comme ce qui était attendu, l'huile de lin ne présente pas d'organisation particulière. Seul un pic large, centré à  $0,28 \text{ \AA}^{-1}$ , est visible. Ce signal a déjà été observé sur d'autres types d'huiles végétales (Y. Li et al. 2015). La position de ce pic correspond à la distance de corrélation moyenne entre les parties polaires des triglycérides ( $\overline{d_T} = 23 \text{ \AA}$ ), autrement dit les résidus glycérol, représentés schématiquement ci-dessous (Figure 3-31). Un pic large additionnel (non présenté ici), est visible à  $q = 1,40 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce pic résulte de corrélations intermoléculaires dont la distance caractéristique est de  $4,5 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à la distance moyenne typique entre les chaînes aliphatiques dans les huiles liquides.

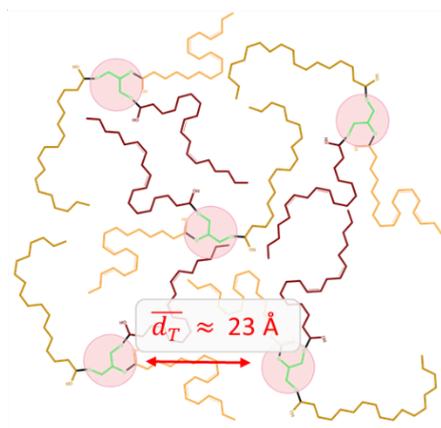


Figure 3-31 : Représentation schématique de l'organisation des triglycérides de l'huile de lin seule, responsable du pic large centré à  $q = 0,28 \text{ \AA}^{-1}$  observé en SAXS (noté T). Les résidus glycérol sont représentés en vert et cerclés de rouge.

##### 4.1.1.2. Huiles de lin saponifiées : organisation lamellaire et chaînes désorganisées

Les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  des huiles saponifiées diffèrent visiblement de ceux de l'huile seule. Sur le profil des huiles de lin saponifiées, le signal SAXS est dominé par la diffusion élastique des atomes de plomb, qui possèdent une longueur de diffusion élastique plus élevée que celle des autres atomes du système (majoritairement C, H et O). Pour expliquer les signaux observés, nous avons pris comme point de référence de précédentes études portant sur la structuration de savons de plomb purs et saturés, parfaitement cristallisés. Dans un second temps, nous avons considéré les différents facteurs susceptibles de modifier la structuration de ces systèmes cristallisés.

#### 4.1.1.2.1. Huiles + PbO 4 et 17 %mol : comparaison avec l'organisation lamellaire des savons cristallisés

Dans de précédentes études, l'organisation des savons de plomb purs et saturés a été mise en évidence par diffraction des rayons X. Il a été démontré que les savons métalliques saturés pouvaient s'organiser en domaines lamellaires, dans lesquels les ions métalliques forment un plan de part et d'autre duquel les acides gras à longues chaînes sont alignés par les interactions de Van der Waals (Corkery 1997). Les diffractogrammes des savons métalliques cristallisés présentent une série de pics fins régulièrement espacés dans la gamme de  $2\theta$  comprise entre 1 et  $20^\circ$ . Ces pics correspondent aux ordres de réflexion multiples des plans  $(00l)$  formés par les feuillettes d'ions métalliques. La distance associée est nommée long spacing en anglais (noté  $l$ ) et caractérise l'agencement longitudinal des savons de plomb.

D'après ces études, les valeurs de long-spacing mesurées par diffraction des rayons X sont de  $45 \text{ \AA}$  pour le palmitate de plomb (C16:0) et de  $50$  à  $51 \text{ \AA}$  pour le stéarate de plomb (C18:0) (Tableau 3-10).

Tableau 3-6 : Comparaison des distances entre les feuillettes d'ions  $Pb^{2+}$  (long-spacing) mesurées par diffraction des rayons X sur poudre sur phases cristallines de savons de plomb saturés.

Référence	Palmitate de plomb	Stéarate de plomb
(Robinet et Corbeil 2003; Corbeil et Robinet 2002)	$44,74 \text{ \AA}$	$50,19 \text{ \AA}$
(F. J. Martínez-Casado et al. 2017)	$45,37 \text{ \AA}$	$50,49 \text{ \AA}$
(J. J. Hermans et al. 2014)	$45 \text{ \AA}$	$51 \text{ \AA}$

Pour les huiles saponifiées, en particulier celles contenant initialement 4 et 17 %mol de PbO, les profils sont également caractérisés par une série d'oscillations périodiques (notée contribution A, en rouge). Le rapport des positions des différents pics est 1:2:3:4 (Tableau 3-7), ce qui est caractéristique d'un ordre local lamellaire dont la distance caractéristique moyenne  $\overline{d_A}$  est donnée par :

$$\overline{d_A} = \frac{2\pi}{q^*} \quad (3 - 1)$$

avec  $q^*$  la position du premier pic (Kulkarni et al. 2011).

Tableau 3-7 : Position des réflexions périodiques pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 % mol.

Réflexion périodique	$q^*$	2	3	4
$q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	0,13	0,26	0,39	0,52

Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol,  $q^*$  est égal à  $0,13 \text{ \AA}^{-1}$ , donc la distance caractéristique de l'organisation lamellaire  $\overline{d_A}$  est de  $47 \text{ \AA}$ , de l'ordre de grandeur des long-spacing des palmitates et stéarates de plomb cristallisés. Nous pouvons donc en déduire qu'au cours de la saponification, une partie des savons de plomb formés s'organisent en domaines lamellaires. De la même manière que ce qui a été observé pour les savons de plomb purs et saturés, la distance caractéristique de cette organisation lamellaire correspond à la distance moyenne entre deux ions  $Pb^{2+}$  dans deux lamelles consécutives. Une représentation schématique est donnée ci-dessous (Figure 3-32).

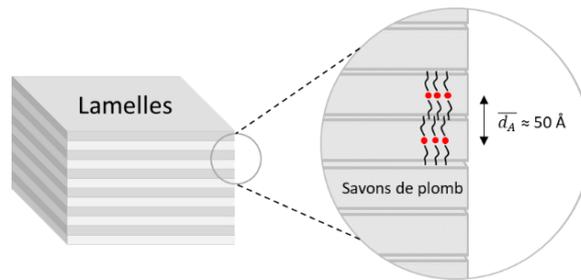


Figure 3-32 : Représentation schématique de l'organisation lamellaire des savons de plomb.

#### 4.1.1.2.2. Huiles au-delà de 17 %mol de PbO : de l'origine du désordre

Les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  évoluent graduellement en fonction de la concentration initiale en PbO : pour les échantillons contenant 31 à 57 %mol de PbO, les oscillations caractéristiques de l'organisation lamellaire sont peu marquées. De plus, le premier harmonique, attendu à  $0,26 \text{ \AA}^{-1}$ , est masqué par une contribution additionnelle, notée B, qui prend la forme d'un pic large centré à  $q_{max B} = 0,20 \text{ \AA}^{-1}$ , soit une distance caractéristique  $\overline{d_B}$  de  $30 \text{ \AA}$ . Cela signifie qu'une partie des savons formés n'est pas impliquée dans l'organisation lamellaire.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, l'une des principales caractéristiques physico-chimique des savons de plomb est leur capacité à former plusieurs mésophases (autrement appelé polymésomorphisme), notamment en fonction de la température. Lorsque celle-ci augmente, les savons solides cristallins (phase notée SII) évoluent en une phase solide intermédiaire (SI) puis en une mésophase cristal liquide (LC pour « Liquid Crystal »), avant de fondre dans la phase liquide isotrope non structurée (IL pour « Isotropic Liquid ») (F. J. Martínez-Casado et al. 2017). Dans notre étude, toutes les mesures SAXS ont été réalisées à température ambiante, et l'effet de la température n'a pas été testé. En revanche, nous travaillons sur des systèmes complexes, d'autres paramètres sont donc susceptibles de modifier le comportement des savons de plomb, et donc l'organisation lamellaire précédemment décrite. Nous considérerons ici l'impact de l'huile environnante et de la présence de chaînes insaturées.

Dans les huiles saponifiées étudiées, les savons de plomb sont environnés de molécules non saponifiées (triglycérides), partiellement saponifiées (di- et monoglycérides) et complètement saponifiées (glycérol). Cette matrice d'huile est susceptible de modifier la structuration des savons. Il a notamment été démontré (J. Hermans et al. 2016) que les températures de transition des différentes mésophases (SII  $\rightarrow$  SI et SI  $\rightarrow$  IL) des savons de plomb évoluaient fortement avec la concentration en huile. Par exemple, le palmitate de plomb pur présente deux températures de transition, à  $109^\circ\text{C}$  (SII  $\rightarrow$  SI) et à  $115^\circ\text{C}$  (SI  $\rightarrow$  IL). Quand 50 %mol d'huile de lin sont ajoutés, une unique transition (probablement SI  $\rightarrow$  IL) est observée à  $108^\circ\text{C}$ . Enfin, aucune transition n'a été observée pour des systèmes contenant 90 %mol d'huile. Ainsi, nous pouvons supposer que la matrice d'huile a une influence sur la (mésophase) dans laquelle se trouvent les savons de plomb. Ces derniers voient leurs propriétés physico-chimiques modifiées en fonction de leur concentration dans l'huile.

Une autre différence majeure entre les savons de plomb purs et saturés et les huiles saponifiées est la présence d'insaturations. L'huile de lin contient une majorité de chaînes polyinsaturées dont les insaturations sont en conformation cis (van den Berg 2002). Les huiles saponifiées contiennent donc nécessairement des savons de plomb insaturés. Or, si une organisation lamellaire des savons de plomb monoinsaturés a été mise en évidence (Corbeil et Robinet 2002), il n'y a pas de données sur les savons de plomb insaturés car ces derniers ne cristallisent pas à température ambiante.

Plusieurs tendances peuvent cependant être dégagées sur la base d'études ayant comparé le comportement de chaînes d'acides gras dans les systèmes membranaires lipidiques en fonction de leur nombre d'insaturations :

- La cohésion est favorisée pour les chaînes aliphatiques saturées, pour lesquelles les interactions de Van der Waals sont maximisées car les chaînes sont rectilignes. Dans certains systèmes membranaires biologiques, les molécules d'acides gras saturées sont par exemple regroupées en réseaux quasi-cristallins (Siram et al. 2019). Au contraire, pour les acides gras insaturés, la présence de doubles liaisons en conformation cis provoque une courbure des chaînes aliphatiques qui ne favorise pas un regroupement optimal des molécules. Les interactions intermoléculaires sont donc réduites en présence d'insaturations en conformation cis.
- Au contraire, les chaînes insaturées en conformation trans se comportent de manière comparables aux chaînes saturées (Roach et al. 2004). En effet, l'impact d'une insaturation trans sur la courbure de la chaîne aliphatique est minime et la cohésion des chaînes est donc optimale.

Tableau 3-8 : Probabilité de formation des savons de plomb, dans l'hypothèse d'une saponification aléatoire des liaisons ester. Le nombre total d'insaturations portées par chaque savons est également indiqué. P, S, O, L et Ln désignent respectivement les chaînes palmitique, stéarique, oléique, linoléique et linoléique. Les calculs ont été réalisés à partir des proportions des cinq chaînes aliphatiques principales de l'huile de lin Kremer de référence obtenues en GC - MS (Figure 3-2 p.85).

Type de savons	Probabilité (%)	Chaînes	Insaturations	Probabilité (%)
Saturés	2	P-P	0	1
		P-S	0	1
		S-S	0	0,1
Mixtes	26	P-O	1	5
		S-O	1	1
		P-L	2	5
		S-L	2	1
		P-Ln	3	10
		S-Ln	3	3
Insaturés	72	O-O	2	4
		O-L	3	9
		O-Ln	4	18
		L-L	4	4
		L-Ln	5	18
		Ln-Ln	6	18

La présence d'insaturations est donc un second facteur susceptible de modifier le comportement des savons de plomb. Le nombre d'insaturations portées par les chaînes du savon influence le comportement de ce dernier : un oléate de plomb sera plus à même de se structurer qu'un linoléate de plomb (Corbeil et Robinet 2002). La distinction saturé/insaturé n'est pas triviale car chaque savon de plomb est constitué de deux carboxylates. Un savon peut donc être constitué de deux chaînes saturées ou insaturées, mais aussi d'une chaîne saturée et d'une chaînes insaturée : il est alors dit « mixte ». Dans l'hypothèse où toutes les liaisons ester ont la même probabilité d'être saponifiées, 26% des savons formés à un instant  $t$  du chauffage seraient mixtes, c'est-à-dire constitués d'une chaîne saturée et d'une chaîne insaturée (Tableau 3-8). La capacité d'un savons mixte à se structurer n'a pas encore été étudiée. Par exemple, il serait intéressant d'évaluer si un ensemble de savons constitués d'une chaîne palmitique (C16:0) et d'une chaîne linoléique (C18:3) serait à même de former une organisation lamellaire.

### 4.1.1.2.3. Bilan

Nous pouvons maintenant transposer ces observations aux données SAXS obtenues pour les huiles saponifiées :

- L'organisation lamellaire (contribution A) est plus à même de provenir des savons de plomb dont l'auto-assemblage est favorisé, c'est à dire les savons saturés (Figure 3-33.a). Les savons de plomb monoinsaturés sont également susceptibles de s'organiser. L'organisation lamellaire pourrait aussi potentiellement provenir de savons insaturés et isomérisés en conformation trans au cours du chauffage.
- La contribution B correspondrait aux savons de plomb non organisés, dispersés dans l'huile partiellement saponifiée. Les savons de plomb susceptibles de générer cette contribution sont les savons polyinsaturés, pour lesquels aucune organisation n'a été mise en évidence à température ambiante (Figure 3-33.b).

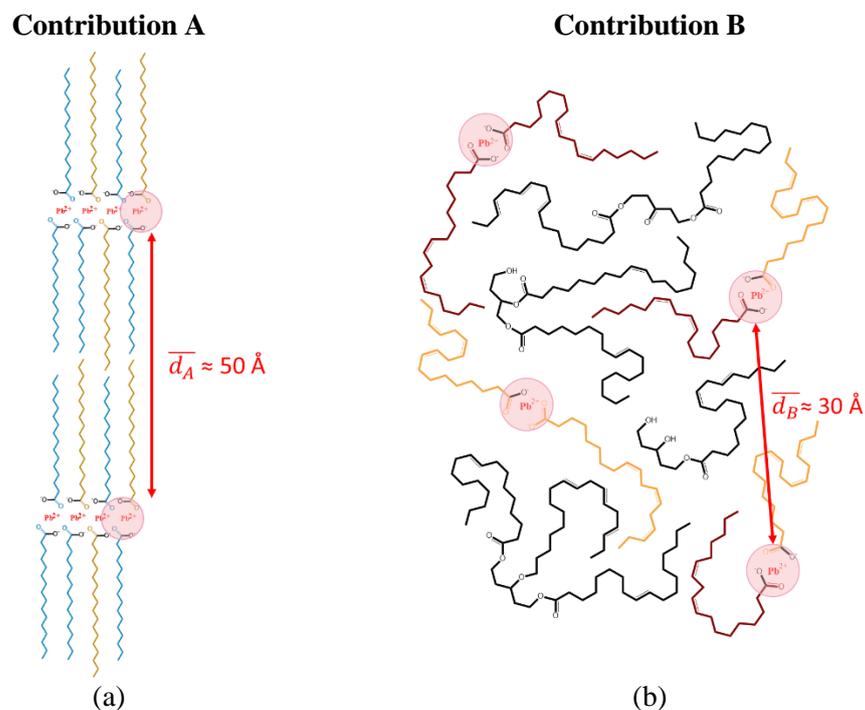


Figure 3-33 : Représentation schématique des organisations des savons de plomb responsables des contributions (a) A et (b) B observées en SAXS sur les échantillons d'huile de lin chauffés en présence de PbO. Les distances caractéristiques  $\overline{d}_A$  et  $\overline{d}_B$  indiquées sont susceptibles d'évoluer avec la concentration initiale en PbO, ce point sera abordé dans la suite du chapitre. Pour la contribution A (organisation lamellaire), les savons de plomb représentés sont saturés, avec des chaînes C16:0 et/ou C18:0. Par souci de simplification, les savons monoinsaturés, isomérisés en conformation trans et mixtes ne sont pas représentés. Pour la contribution B, les savons de plomb désorganisés, probablement polyinsaturés, sont représentés en couleur. La matrice d'huile est représentée en noir. Les ions  $Pb^{2+}$  sont cerclés de rouge.

#### 4.1.1.2.4. Cinétique de saponification

Pour approfondir ces observations, nous avons étudié l'évolution des profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  au cours de la saponification de l'huile de lin par le PbO. Pour cela, une fraction du mélange réactionnel a été prélevée à intervalles réguliers au cours du chauffage, et les prélèvements ont été analysés en SAXS. Les cinétiques ont été réalisées sur les échantillons contenant initialement 17, 31 et 50 %mol de PbO. La figure ci-dessous (Figure 3-34) représente les profils obtenus à différents temps de chauffage, de 0 à 120 min.

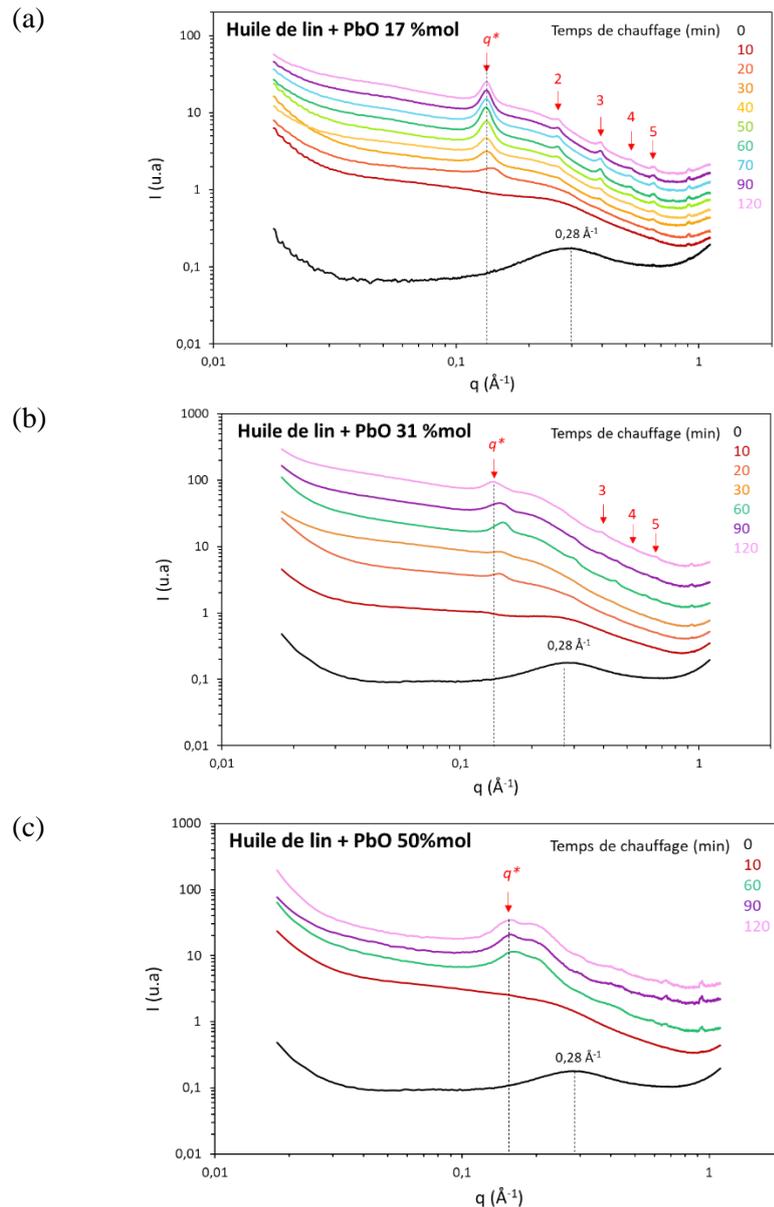


Figure 3-34 : Évolution des profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour les échantillons d'huile de lin + PbO (a) 17 %mol, (b) 31 %mol, (c) 50 %mol au cours du chauffage. Chaque mesure est réalisée sur l'échantillon refroidi à température ambiante. Les oscillations périodiques caractéristique d'un ordre local lamellaire sont désignées par des flèches rouges<sup>20</sup>. Pour plus de clarté, les courbes sont décalées selon l'axe des ordonnées.

<sup>20</sup> Le pic à  $0,90 \text{ \AA}^{-1}$  ne correspond pas à une réflexion périodique mais à un défaut du masque, il n'est donc pas pris en compte.

Pour toutes les cinétiques, l'évolution des profils est graduelle, les contributions A et B apparaissent progressivement (pour l'huile de lin + PbO 17 %mol, elle est cependant peu visible). Pour affiner ces observations, les signaux A et B ont été déconvolués pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 31 %mol, pour lequel la contribution B est significative, et pour lequel un nombre suffisant de prélèvements a été fait au cours du chauffage. La déconvolution a été effectuée avec le logiciel Fityk, après suppression de la ligne de base. Les déconvolutions sont présentées dans la figure ci-dessous (Figure 3-35).

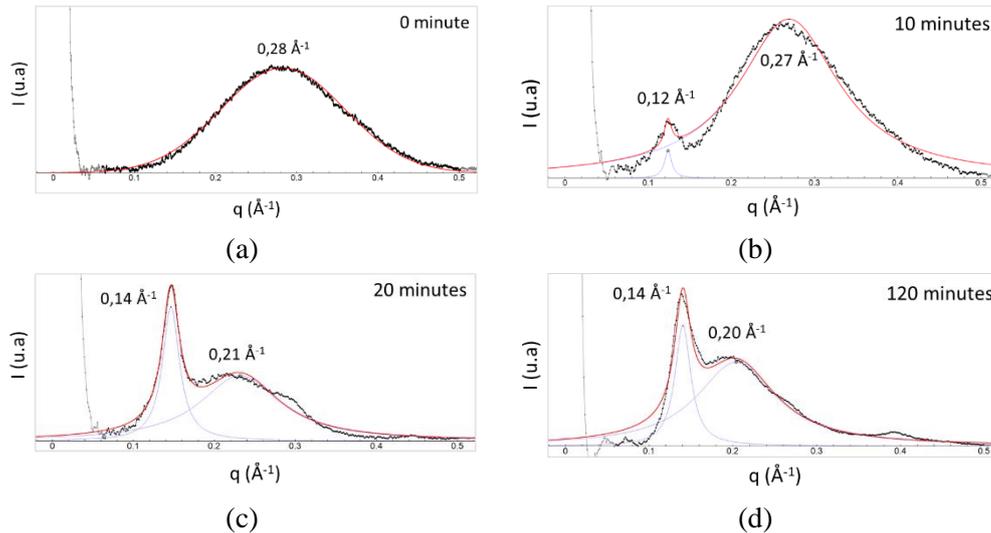


Figure 3-35 : Huile de lin + PbO 31 %mol au cours du chauffage - déconvolution des deux contributions A et B, à (a) 0, (b) 10 et (c) 20 min et (d) 30 min de chauffage.

Nous pouvons faire les observations suivantes :

- À  $t_0$  (huile seule), on observe logiquement un pic large correspondant aux cœurs polaires des triglycérides à  $0,28 \text{ \AA}^{-1}$ , aucun autre signal n'est attendu.
- Au bout de 10 min de chauffage, ce signal des triglycérides est toujours visible. Un signal mineur à  $0,12 \text{ \AA}^{-1}$  est également présent. Sa position est proche de celle du pic fondamental du signal lamellaire observé sur l'échantillon en fin de chauffage ( $q^* = 0,14 \text{ \AA}^{-1}$ ). Aucun signal caractéristique des savons désorganisés (contribution B) n'est visible.
- À partir de 20 min de chauffage, la contribution de l'huile de lin seule n'est plus visible. Le signal lamellaire est plus prononcé et centré à  $0,14 \text{ \AA}^{-1}$ . Les harmoniques d'ordre 2 et 3 sont également visible, le signal d'ordre 2 étant superposé au pic large et intense à  $0,21 \text{ \AA}^{-1}$  caractéristique des savons désorganisés. Le rapport  $A_B/A_A$ <sup>21</sup> est de 11 : c'est à cet instant que la contribution lamellaire est la plus marquée, par rapport à la contribution B.
- De 30 à 120 min, le rapport  $A_B/A_A$  diminue progressivement : il est de 9 à 30 min, et de 4 au bout de 120 min de chauffage. La proportion de savons désorganisés augmente donc au cours du chauffage.

<sup>21</sup> À mesure que le taux de saponification augmente, les valeurs de l'intensité diffusée, et par conséquent les aires relatives aux contributions A et B, diffèrent de plusieurs ordre de grandeur entre les prélèvements. Pour pouvoir comparer les prélèvements entre eux, il est donc nécessaire de considérer le rapport  $A_B/A_A$  de chaque échantillon.

Ces cinétiques de chauffage nous confirment que la proportion des contributions A et B dépend du taux de saponification. La contribution lamellaire semble visible avant la contribution des savons non organisés, et la proportion des deux contributions évolue progressivement. Il serait pertinent de réaliser davantage de prélèvements au début du chauffage, de 0 à 20 min, pour tous les échantillons formulés. Rappelons que c'est durant cette période que le taux de saponification augmente le plus rapidement. Par exemple, pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 31 %mol,  $\tau_s$  double de 10 à 20 min de chauffage (il est respectivement de 11 et 21% (Figure 3-6). L'évolution de la structuration doit donc se produire majoritairement au début du chauffage.

## 4.1.2. Analyse approfondie des données SAXS

Pour mieux comprendre l'influence du taux de saponification sur l'organisation supramoléculaire, nous avons extrait plusieurs grandeurs des profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$ . Le rapport des aires des contributions A et B, la distance caractéristique des contributions et l'épaisseur des domaines lamellaires et de la pente au petits angles ont été comparés pour toutes les huiles saponifiées. Puis, nous avons proposé plusieurs hypothèses pour expliquer les tendances observées.

### 4.1.2.1. Grandeurs caractéristiques des domaines lamellaires

#### 4.1.2.1.1. Évolution du rapport des aires

Nous avons également remarqué que l'aire de la contribution B croît avec l'augmentation du taux de saponification, et que les harmoniques du signal lamellaire sont progressivement masquées. Pour les échantillons d'huile de lin + PbO 31 et 50 %mol, seul le pic fondamental  $q^*$ , situé à environ  $0,13 \text{ \AA}^{-1}$ , est clairement visible, et on devine l'harmonique situé à  $0,39 \text{ \AA}^{-1}$  (ordre 3). L'augmentation progressive de la contribution B a également été mise en évidence au cours de la cinétique de chauffage, pour l'huile de lin + PbO 31 %mol. Pour quantifier cette évolution, nous avons comparé la contribution des signaux A et B pour chaque échantillon (Tableau 3-9) :

Tableau 3-9 : Rapport entre les aires des contributions B et A après déconvolutions des profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$ . Pour la contribution de l'organisation lamellaire, A, seul le pic fondamental, centré à environ  $q^* = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ , a été pris en compte.

PbO init (%mol)	4	17	31	50	57
$A_B/A_A$	0,0	0,7	2,6	3,5	13,1

Pour l'échantillon le moins saponifié, l'huile de lin + PbO 4 %mol, la contribution B n'est pas visible. Pour l'échantillon le plus saponifié, l'huile de lin + PbO 57 % mol, l'aire de ce signal B est 13 fois plus importante que celui de l'organisation lamellaire. Plus l'échantillon est saponifié, plus la contribution de l'organisation lamellaire (A) diminue au profit de la contribution des chaînes non organisées (B).

#### 4.1.2.1.2. Évolution des distances caractéristiques moyennes des contributions

Nous avons ensuite comparé les distances caractéristiques correspondant aux contributions A et B des différents échantillons formulés (Tableau 3-10 et Figure 3-36).

Tableau 3-10 : Position des maxima  $q^*$  et  $q_{max B}$  des contributions A et B et distances caractéristiques  $\bar{d}$  correspondantes pour les échantillons d'huile de lin + PbO dont les profils sont présentés p.114 (Figure 3-30).

PbO init (%mol)	4	17	31	50	57
$q^*$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,127	0,132	0,143	0,150	0,159
$\bar{d}_A$ ( $\text{\AA}$ )	49	47	44	42	40
$q_{max B}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,209	0,208	0,205	0,207	0,209
$\bar{d}_B$ ( $\text{\AA}$ )	30	30	31	30	30

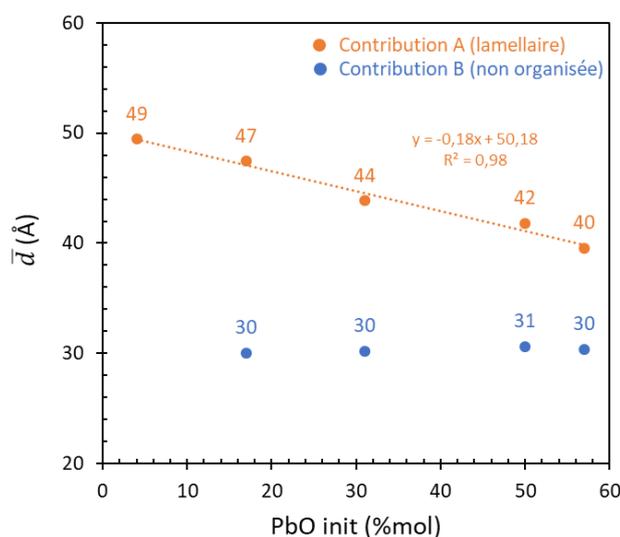


Figure 3-36 : Évolution des distances caractéristiques  $\bar{d}$  des contributions A et B en fonction de la proportion initiale de PbO.

Nous observons que la distance caractéristique  $\bar{d}_A$  décroît<sup>22</sup> avec l'augmentation de la teneur initiale en PbO, donc du taux de saponification: pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 4 %mol,  $\bar{d}_A = 49 \text{ \AA}$ , et pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 57 %mol,  $\bar{d}_A = 40 \text{ \AA}$ . Au contraire, la position du signal B est située à  $q_{max B} = 0,20 \text{ \AA}^{-1}$  quelle que soit la proportion initiale en PbO. La distance caractéristique du signal B est donc constante avec l'augmentation du taux de saponification, de 30  $\text{\AA}$ . Cela signifie que plus il y a de savons de plomb dans le système, plus la phase lamellaire est compacte, mais que la distance de corrélation entre les espèces non organisées reste constante.

<sup>22</sup> Les valeurs de  $\bar{d}_A$  et  $\bar{d}_B$  ont été calculées à partir des profils SAXS obtenus sur une ligne de faisceau Synchrotron (SWING, SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Pour ce type de dispositif, l'incertitude relative sur la valeur de  $q$  est d'environ 0,5% (Hodoroaba 2021). Bien que proches, les valeurs de  $\bar{d}_A$  mesurées pour différentes concentrations initiales en PbO sont donc significativement différentes.

### 4.1.2.1.3. Évolution de l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires

Enfin, il est clair que plus l'huile est saponifiée, plus les signaux relatifs à l'organisation lamellaire s'élargissent. La largeur à mi-hauteur du signal lamellaire est directement liée à l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires  $D$  (en Å) par l'équation de Scherrer (Klug et Alexander 1974):

$$D = \frac{2\pi \times K}{FWHM} \quad (3 - 2)$$

Avec  $K$  une constante relative à la forme des domaines lamellaires, fixée à 0,9 lorsque la forme est inconnue (Acevedo et Marangoni 2010). FWHM (« Full Width at Half Maximum », en Å<sup>-1</sup>) est la largeur à mi-hauteur du signal lamellaire déconvolué, après soustraction de la ligne de base, obtenu en SAXS. Cette équation est valable pour les domaines organisés de taille inférieure à 100 nm. Enfin, connaissant  $\overline{d_A}$  et  $D$ , nous pouvons accéder au nombre moyen de lamelles par domaine lamellaire, noté  $N$ , selon :

$$N = \frac{D}{\overline{d_A}} \quad (3 - 3)$$

Reconsidérons les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  obtenus pour nos huiles partiellement saponifiées. Le tableau ci-dessous (Tableau 3-11) indique les valeurs de  $D$  et  $N$  extraites des profils de la série d'échantillons d'huile de lin saponifiés. La FWHM extraite des profils a été corrigée afin de supprimer l'élargissement instrumental<sup>23</sup>.

Tableau 3-11 : Comparaison des valeurs de  $D$  et  $N$  obtenues à partir des profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour les échantillons d'huile de lin + PbO. La largeur à mi-hauteur a été déterminée à partir de la réflexion périodique la plus intense (le fondamental) après soustraction de la ligne de base et déconvolution des signaux A et B.

PbO init (%mol)	4	17	31	50	57
$D$ (Å)	267	382	176	171	174
$N$	5	8	4	4	4

De 4 à 17 %mol de PbO, le nombre de lamelles augmente significativement : l'échantillon d'huile de lin chauffée en présence de 17 %mol de PbO est celui où le nombre moyen de lamelles par domaine est le plus élevé. Pour les échantillons plus saponifiés, le nombre moyen de lamelles par domaines est de 4, il n'évolue plus avec l'augmentation du taux de saponification. Comme les distances caractéristiques moyennes de l'organisation lamellaire sont du même ordre de grandeur pour tous les échantillons, l'épaisseur moyenne du domaine lamellaire suit une tendance similaire : elle est maximale pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol, puis elle est environ deux fois plus petite pour les échantillons plus saponifiés.

<sup>23</sup> L'élargissement instrumental a été évalué à 0,000445 Å<sup>-1</sup> à partir du profil SAXS du bécénate d'argent. Pour corriger la valeur des FWHM, nous avons appliqué la méthode détaillée par (Harrison et al. 1981), pour une organisation lamellaires approximée par une fonction lorentzienne.

#### 4.1.2.1.4. Discussion

Les valeurs de  $A_B/A_A$ ,  $\overline{d_A}$ ,  $D$  et  $N$  évoluent donc graduellement avec la teneur initiale en PbO. Lorsque celle-ci augmente, l'organisation lamellaire est de moins en moins prononcée, et l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires diminue. Pour expliquer ces évolutions, nous avons dans un premier temps considéré l'effet de la cinétique de saponification sur la structuration.

La structuration des savons en domaines lamellaires semble dépendre de la cinétique de saponification, autrement dit de la vitesse à laquelle les savons de plomb sont formés dans le milieu réactionnel. Pour formuler cette hypothèse, nous nous sommes appuyés sur les cinétiques obtenues en ATR - FTIR et en SAXS :

- Lorsque la concentration initiale en PbO est élevée, par exemple pour une huile de lin contenant initialement 50 % mol de PbO, la croissance du taux de saponification est rapide et la concentration en savons de plomb est élevée dès les premiers instants du chauffage ( $\tau_S = 19$  % au bout de 10 min, 37 % au bout de 20 min). Cette forte concentration limite la formation de domaines lamellaires : une fraction des savons potentiellement capables de s'organiser reste dispersée au milieu des savons non organisés, par exemple polyinsaturés. Il en résulte une phase désorganisée (contribution B), et la contribution lamellaire (A) est peu marquée. La ségrégation spatiale des savons responsables des contributions A et B est limitée.
- Au contraire, lorsque la concentration initiale en PbO est faible, par exemple pour l'huile de lin + PbO 17 % mol, la croissance du taux de saponification est lente, et la concentrations en savons au début du chauffage est faible ( $\tau_S = 7$  % au bout de 10 min, 12 % au bout de 20 min). Au début du chauffage, les savons susceptibles de se structurer peuvent facilement se regrouper en domaines lamellaires: la contribution A prédomine, et les domaines lamellaires sont constitués d'un grand nombre de lamelles. La ségrégation spatiale des savons responsables des contribution A et B est favorisée.

De plus, au cours du chauffage, des réactions additionnelles se produisent, notamment via l'auto-oxydation des huiles. La présence de siccatifs catalyse ce processus (Bonaduce et al. 2012a; de Viguerie et al. 2016). Par exemple, Van den Berg *et al.* ont mis en évidence la formation d'oligomères de triglycérides dans les huiles saponifiées (van den Berg et al. 2004). Ces espèces de masses molaires plus élevées sont également susceptibles de limiter la mobilité des savons, et donc leur structuration en domaines lamellaires.

Ces hypothèses sont cohérentes avec les évolutions des valeurs de  $A_B/A_A$ ,  $D$  et  $N$ . Elles n'expliquent en revanche pas pourquoi la distance caractéristique de l'organisation lamellaire diminue avec l'augmentation du taux de saponification (Figure 3-36). En complément, nous proposons donc les hypothèses suivantes :

1. Une différence de composition de la phase lamellaire pourrait expliquer cette diminution de la distance caractéristique de la phase lamellaire. Considérons l'échantillon d'huile de lin + PbO 4 % mol . Pour cet échantillon,  $\overline{d_A} = 49$  Å, soit une valeur intermédiaire entre le long-spacing  $l$  du palmitate C16:0 (45 Å) et du stéarate de plomb C18:0 (50 Å). Hermans *et al.* (J. J. Hermans et al. 2014) ont justement mesuré le long spacing de divers mélanges de palmitate et de stéarate de plomb.

Pour toutes les compositions testées, les diffractogrammes présentaient un unique ensemble de réflexions ( $00l$ ) : l'absence d'une deuxième série de réflexions signifie que palmitate et stéarate sont mélangés au sein d'une particule cristalline. Le long spacing obtenu est intermédiaire à celui de chacun des savons purs, et croît avec l'augmentation de la fraction molaire de stéarate de plomb. La valeur de  $\overline{d_A} = 49 \text{ \AA}$  obtenue pour la phase lamellaire de notre échantillon d'huile de lin + PbO 4 % mol pourrait donc correspondre à un mélange de savons constitués de deux chaînes palmitiques (P-P), de deux chaînes stéariques (S-S) et d'une chaîne palmitique et stéarique (P-S).

La diminution de  $\overline{d_A}$  pourrait alors être liée à l'intégration progressive de quelques chaînes insaturées en conformation cis dans la phase lamellaire. En effet, le long-spacing de l'oléate de plomb (C18:1) est de  $47,00 \text{ \AA}$  (Corbeil et Robinet 2002; Robinet et Corbeil 2003), soit environ  $3 \text{ \AA}$  de moins que son homologue saturé, car la présence d'un coude réduit la longueur de la chaîne. Les long-spacing du linoléate de plomb (C18:2) et du linoléate de plomb (C18:3) ne sont pas connues, car ces composés ne cristallisent pas à température ambiante. Cependant, la flexibilité<sup>24</sup> des chaînes d'acides gras en fonction de leur nombre d'insaturations (non conjuguées) a été étudiée (Rabinovich et Ripatti 1991; Gawrisch, Eldho, et Holte 2003; Law et al. 2005) : plus une chaîne porte d'insaturations, plus elle peut adopter des conformations différentes, plus elle est flexible et plus la longueur moyenne de la chaîne est réduite.

Pour expliquer cette intégration progressive de chaînes insaturées dans la phase lamellaire, nous pouvons imaginer que les savons de plomb saturés se forment préférentiellement au début de la saponification. Cette hypothèse a déjà été proposée par Erhardt *et al.*, en raison de la prévalence des chaînes aliphatiques saturées sur les positions externes des triglycérides (Erhardt, Tumosa, et Mecklenburg 2005; Nawar et Fennema 1996; Drozdowski 1977; Mungure et Birch 2014). Par effet stérique, les chaînes en position externes seraient saponifiées en premier, et la proportion de savons saturés serait maximale au début de la saponification. Puis, les savons formés seraient majoritairement insaturés, et une fraction d'entre eux prendrait part à l'organisation lamellaire. Cette hypothèse est difficile à prouver expérimentalement car cela nécessiterait de caractériser séparément la composition chimique des savons responsables des signaux A et B.

2. D'autres phénomènes physiques pourraient expliquer la diminution de la distance caractéristique  $\overline{d_A}$ , comme une interdigitation partielle des chaînes aliphatiques, de plus en plus marquée à mesure que le taux de saponification augmente. L'interdigitation des chaînes aliphatiques a été mise en évidence dans de nombreux systèmes modèle de membranes biologiques (Ranck, Keira, et Luzzati 1977; Small 1984; Levin et al. 1985; Frewein et al. 2021). Par ailleurs, l'interdigitation pourrait justement être une conséquence d'une évolution de la répartition des chaînes aliphatiques constituant les domaines lamellaires avec le taux de saponification. L'impact des insaturations des chaînes sur leur interdigitation a été étudié sur des systèmes différant largement des huiles saponifiées (sphingomyélines et eau) (Niemelä, Hyvönen, et Vattulainen 2006).

---

<sup>24</sup> La flexibilité des chaînes peut-être simplement définie comme le rapport de la distance moyenne entre les deux atomes terminaux de la molécule, notée  $\langle h_0 \rangle$  et de la longueur de la chaîne déployée  $L$ . Plus le rapport  $\langle h_0 \rangle/L$  est faible, plus la chaîne est flexible.

Il a été démontré que la présence de mono-insaturations accentuait l'interdigitation. Enfin, certains auteurs suggèrent que l'interdigitation augmente la résistance des lamelles au cisaillement (Frewein et al. 2022) : plus les chaînes seraient enchevêtrées, plus la force à appliquer pour cisailer les domaines lamellaires serait importante, et plus la viscosité résultante serait élevée. Cela est compatible avec nos observations sur les huiles traitées : plus le taux de saponification est élevé, plus la distance caractéristique de la phase lamellaire  $\overline{a_A}$  est réduite et plus la viscosité des huiles traitées est importante. Le lien entre interdigitation et viscosité n'a cependant jamais été clairement démontré pour les systèmes lipidiques (Horner, Akimov, et Pohl 2013). Un tel phénomène d'interdigitation nécessiterait une analyses approfondie, via la génération de profil de densité d'électrons (EDP pour « Electrons Density Profile »), une technique déjà largement appliqué aux lipides (Tessier et al. 2008; Gupta et al. 2022).

#### 4.1.2.2. Évolution de la pente aux petits angles

Nous avons calculé la valeur de la pente aux petits angles pour  $q$  allant de de 0,003 à 0,01  $\text{\AA}^{-1}$  (Tableau 3-12).

Tableau 3-12 : Valeurs de la pente pour  $q = 0,003 - 0,01 \text{\AA}^{-1}$ , extraites des profils présentés ci-dessus (Figure 3-30), après normalisation en transmission et soustraction du signal du capillaire vide.

PbO init (%mol)	4	17	31	50	57
Pente	-3,2	-3,4	-3,0	-2,8	-2,9
R <sup>2</sup>	1,000	1,000	1,000	1,000	0,998

La valeur de la pente calculée pour l'huile de lin seule n'est pas représentative du système considéré et ne sera pas discutée ici <sup>25</sup>. Pour interpréter les valeurs des pentes des huiles saponifiées, il faut considérer la structuration multi-échelle des huiles saponifiées. Un bon exemple nous est donné par la structuration des huiles végétales, qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, peuvent se structurer en nanoplaquettes cristallines constituées de lamelles de triglycérides. Ces nanoplaquettes cristallines peuvent s'agréger et former des structures de plus grande dimension. Nous nous basons ici sur de précédents travaux qui ont évalué la structuration de la tristéarine dans de la trioléine à l'état liquide (Peyronel et al. 2013). En combinant les données de diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS pour « Ultra Small Angle X-Ray Scattering » <sup>26</sup> et SAXS obtenues sur ces systèmes, les trois niveaux de structuration de la tristéarine ont été identifiés, grâce aux valeurs de trois pentes notées P1, P2 et P3 :

- P1 décrit la morphologie de la surface des nanoplaquettes cristallines.
- P2 décrit l'agrégation des nanoplaquettes cristallines entre elles.
- P3 décrit l'agencement des agrégats précédents en structures de plus grandes dimensions.

<sup>25</sup> La valeur de la pente obtenue pour l'huile de lin seule ne sera pas considérée ici, car elle n'est pas représentative de l'échantillon. En effet, aux petits angles, les signaux du capillaire vide et de l'huile sont presque superposés. La valeur de la pente après soustraction du signal du capillaire vide varie significativement en fonction de l'épaisseur de celui-ci (l'épaisseur est précise à  $\pm 0,25$  mm d'après les données fournisseurs, cf. annexe 3-D).

<sup>26</sup> L'analyses USAXS est basée sur le même principe qu'une mesure SAXS, mais l'intensité diffusée est collectée sur une gamme de vecteur d'onde plus faible, ce qui permet d'obtenir des informations sur la structuration à l'échelle nanométrique et micrométrique.

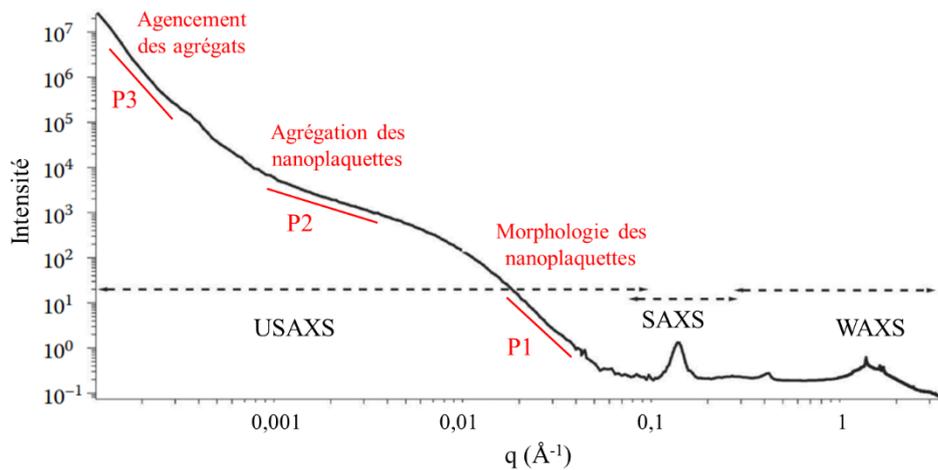


Figure 3-37 : Adapté de Akoh 2017 – profils USAXS, SAXS et WAXS d'un échantillon de 20% de tristéarine et de 80% de trioléine. Les trois niveaux d'agrégation observés sont annotés en rouge. En fonction de l'échantillon étudié, les valeurs de  $q$  correspondant aux différents niveaux structurels peuvent varier (Ramel et al. 2016).

En transposant ces observations à nos systèmes, nous voyons que les données SAXS dont nous disposons nous permettent d'accéder à la valeur de la pente P1, qui nous renseigne donc sur la texture de la surface des domaines lamellaires. Une loi de puissance en  $q^{-4}$  est généralement interprétée comme une surface lisse, tandis qu'une dépendance en  $q^{-3}$  est caractéristique d'une surface rugueuse (Sinha et al. 1988; Chavez Panduro et al. 2012; White et al. 2017). Les valeurs de pentes observées pour les huiles saponifiées sont comprises entre -2,9 et -3,4, ce qui suggère que la surface des domaines est rugueuse mais aucune tendance ne se dégage avec l'augmentation de la concentration initiale en PbO.

### Bilan des analyses SAXS

- ✓ Deux contributions des savons de plomb ont été observées sur les profils SAXS des huiles saponifiées :
  - Une organisation lamellaire (A) comparable à celle des savons de plomb purs et saturés ( $\bar{d}_A \approx 50 \text{ \AA}$ ).
  - Une contribution des savons non organisés (B), dispersés dans la matrice d'huile ( $\bar{d}_B \approx 30 \text{ \AA}$ ).
- ✓ Lorsque la concentration initiale en PbO augmente de 4 à 57 %mol de PbO :
  - L'épaisseur moyenne des lamelles  $\bar{d}_A$  diminue de 49 à 40  $\text{\AA}$ .
  - L'épaisseur moyenne des domaines lamellaires  $D$  atteint un maximum à 17 %mol puis diminue de 400 à 200  $\text{\AA}$ .
  - La contribution des savons non organisés est plus marquée.
  - La distance de corrélation entre les savons non organisés  $\bar{d}_B$  est inchangée.

## 4.2. Microscopies

Afin de compléter nos observations SAXS, nous avons mené des observations de microscopies optique et électronique, sur les échantillons contenant initialement 17 et 50 %mol de PbO. Ces observations sont complémentaires aux données SAXS et nous renseignent sur la structuration des huiles saponifiées à une échelle s'étendant du micron à la centaine de microns.

### 4.2.1. Microscopie électronique en transmission après cryofracture

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission après cryofracture (cryofracture – MET) de l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol révèlent la présence d'objets isolés (Figure 3-38.a, en vert) dont le diamètre moyen varie entre 1 et 4  $\mu\text{m}$ . Ces objets sont dispersés de manière discontinue dans une phase désorganisée. Au sein des objets, des feuillettes de lamelles orientés dans différentes directions sont mis en évidence par la fracture (Figure 3-38.b, en rouge).

#### Huile de lin + PbO 17 %mol

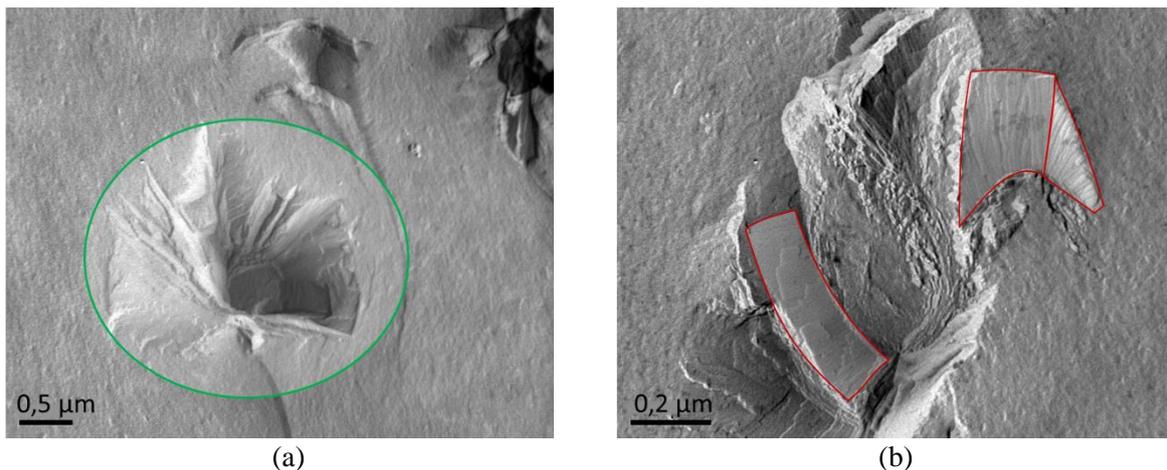


Figure 3-38 : Images obtenues en cryofracture - MET de l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol. À gauche, l'agrégat de domaines lamellaires est entouré en vert. À droite, quelques feuillettes de lamelles sont délimités en rouge.

Dans l'huile de lin + PbO 50 %mol, les domaines lamellaires sont visibles sous forme de fissures dans la phase continue (Figure 3-39.a et b, en jaune). L'ordre de grandeur de la longueur d'une fissure est de 1  $\mu\text{m}$ . Contrairement à l'huile de lin + PbO 17 %mol, la plupart des fissures sont fines, et non pas constituées de feuillettes de lamelles. De plus, elles ne sont pas agrégées mais réparties de manière homogène dans la phase continue. Néanmoins, quelques agrégats de feuillettes de lamelles sont visibles (Figure 3-39.c et d, en vert et en rouge).

### Huile de lin + PbO 50 %mol

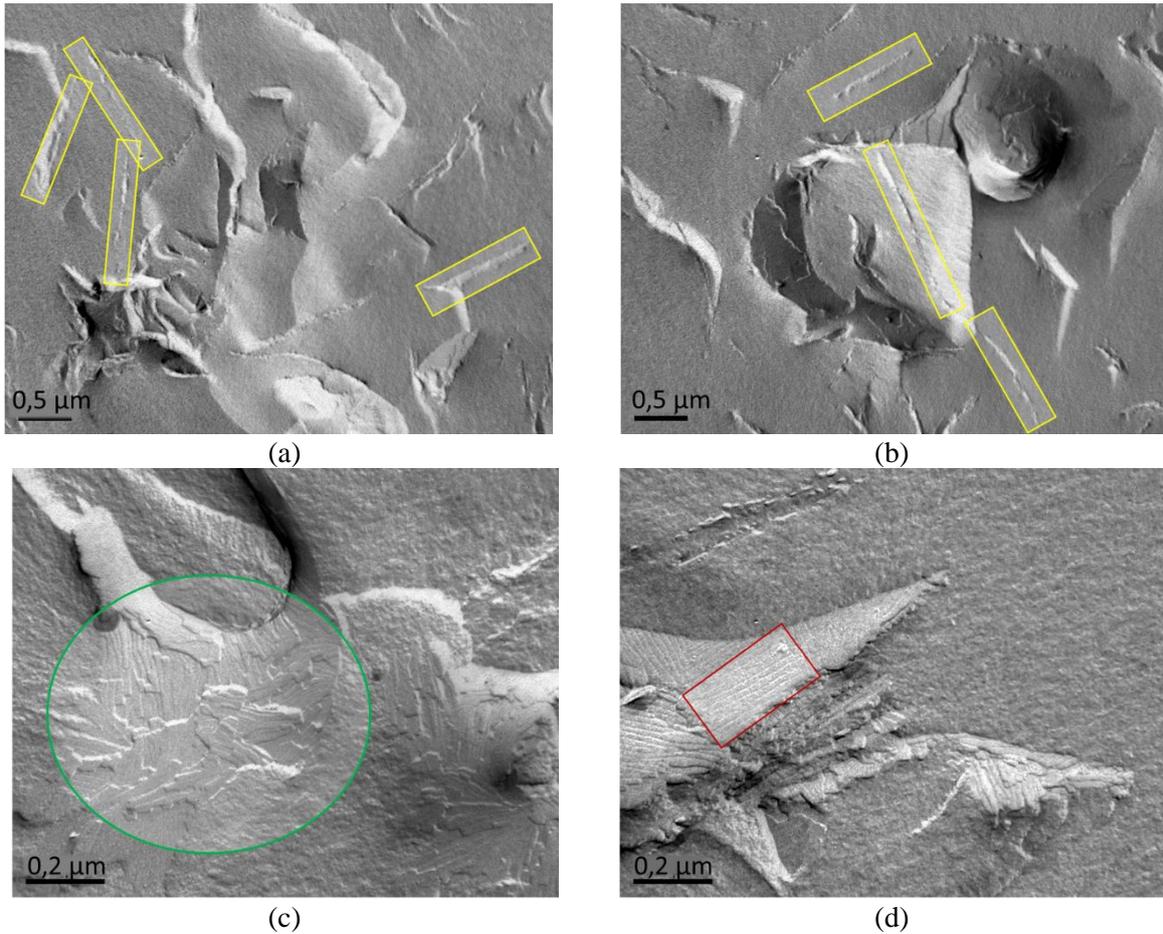


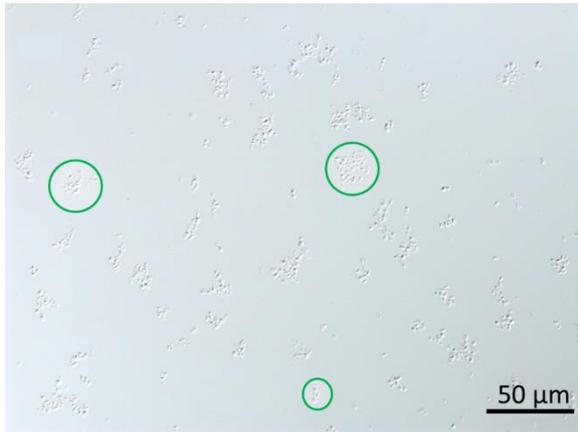
Figure 3-39 : Images obtenues en cryofracture - MET de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol. Quelques fractures fines sont entourées en jaune. L'agrégat de domaines lamellaires est entouré en vert, et un exemple de feuillet de lamelles est délimité en rouge.

Ces observations sont en cohérence avec ce qui a été observé en SAXS et confirme les tendances observées concernant le nombre moyen de lamelles par domaine lamellaire  $N$ . Plus la concentration initiale en PbO est élevée, moins il semble y avoir de lamelles par domaine, et moins ces derniers sont épais. La répartition des domaines lamellaires dans la phase continue est également modifiée. Dans l'échantillon le moins saponifié, ces derniers s'agrègent en des objets de dimension finie, tandis que dans l'échantillon le plus saponifié, la répartition des domaines lamellaires semble homogène à plus grande échelle. Pour confirmer ces observations, des observations à l'échelle de la dizaine de microns ont été réalisées.

#### 4.2.2. Microscopie à contraste interférentiel différentiel

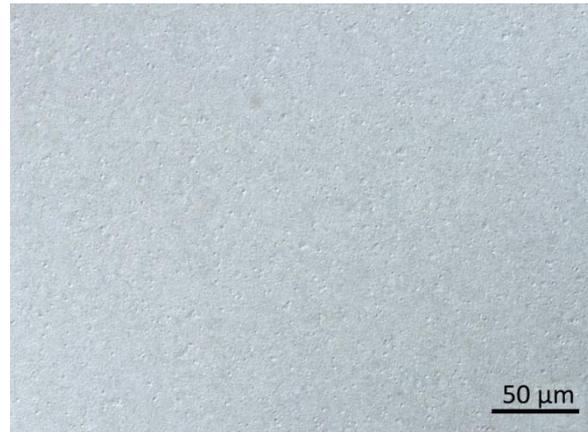
Les images obtenues en microscopie à contraste interférentiel différentiel pour les deux échantillons diffèrent également: pour l'huile de lin + PbO 17 %mol, on observe des objets dont la dimension varie de 1 à 10 μm, dispersés de manière discontinue dans la phase huileuse non organisée (Figure 3-40.a, en vert). Ces objets correspondent au agrégats de domaines lamellaires identifiés en cryofracture – MET. Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol (Figure 3-40.b), l'image semble entièrement texturée : l'échantillon est structuré de manière continue, il n'y a pas de frontières entre la phase continue non organisée et les domaines lamellaires.

**Huile de lin + PbO 17 %mol**



(a)

**Huile de lin + PbO 50 %mol**



(b)

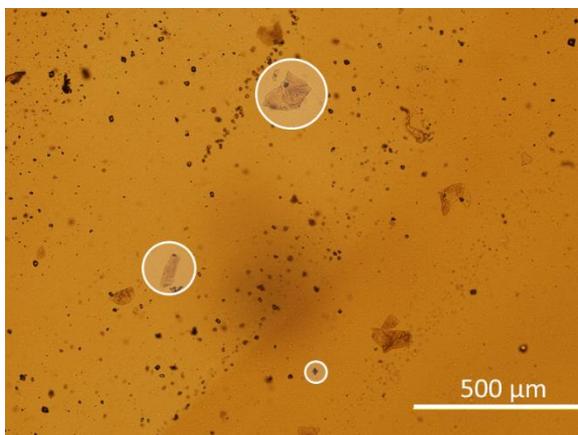
Figure 3-40 : Images obtenues par microscopie à contraste interférentiel différentiel pour l'échantillon (a) huile de lin + PbO 17 %mol, (b) huile de lin + PbO 50 %mol. Plusieurs agrégats de domaines lamellaires sont entourés en vert.

Les données obtenues avec les deux techniques de microscopie concordent donc. Bien qu'une organisation lamellaire avec une distance caractéristique du même ordre de grandeur soit mise en évidence dans les deux échantillons, la répartition des domaines lamellaires au sein de ces derniers n'est pas la même. Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol, les domaines lamellaires sont regroupés en agrégats répartis de manière discontinue dans le système. Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, les domaines lamellaires sont répartis de façon homogène et continue.

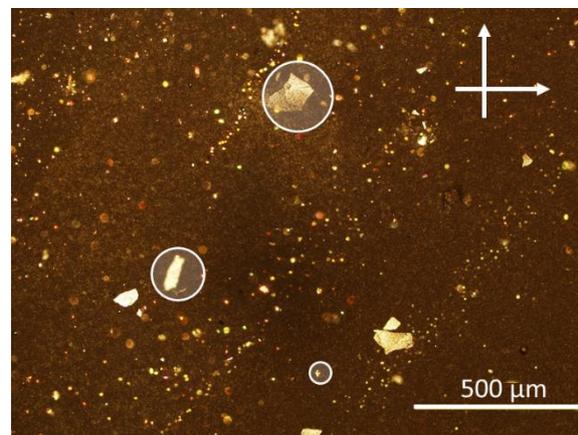
#### 4.2.3. Microscopie Optique en Lumière Polarisée

En complément, des observations de microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) ont été menées. L'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol n'est pas biréfringent (cf. annexe 3-E). En revanche, dans l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, des domaines biréfringents sont dispersés dans toutes l'épaisseur de l'échantillon, de manière discontinue (Figure 3-41). La phase continue semble isotrope. La dimension des domaines biréfringents est très variable, de 15 à 130 μm.

**Huile de lin + PbO 50 %mol**



(a)



(b)

Figure 3-41 : Images obtenues par microscopie optique en lumière polarisée pour l'échantillon huile de lin + PbO 50 %mol (a) en lumière blanche, (b) en lumière polarisée. Quelques domaines biréfringents sont entourés en blanc.

Ces domaines biréfringents correspondent à des zones structurées au sein de l'échantillon. L'analogie peut être faite avec la matière grasse alimentaire, où des zones biréfringentes correspondant aux agrégats de domaines lamellaires ont été observées : les domaines polycristallins apparaissent brillants entre deux filtres polarisés croisés, tandis que l'huile liquide apparaît sombre (Acevedo et Marangoni 2015). De la même manière, dans notre échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, la structuration observée à l'échelle nanométrique s'étend en zone organisée à une échelle d'une dizaine de micromètres.

Au contraire, l'huile de lin + PbO 17 %mol n'est pas biréfringente. Pourtant, une organisation lamellaire locale a été mise en évidence en SAXS, et des agrégats de domaines lamellaires ont été observés en cryofracture – MET et en microscopie DIC. Cette absence de biréfringence pourrait être due à la trop faible étendue des domaines organisés. Nous pouvons également supposer que la concentration en domaines biréfringents était trop faible pour être observée dans les conditions d'analyse (les observations ont été réalisées sur un film très fin, entre lame et lamelle). Pour le vérifier, il faudrait réitérer l'observation sur un film plus épais.

---

### Bilan de la microscopie

---

- ✓ L'huile de lin + PbO 17 %mol contient des agrégats de domaines lamellaires de 1 à 5  $\mu\text{m}$ , isolés dans une phase continue non organisée. Chaque domaine lamellaire est constitué d'un grand nombre de lamelles. L'échantillon n'est pas biréfringent.
  - ✓ L'huile de lin + PbO 50 %mol contient des domaines lamellaires de faible épaisseur, non agrégés et répartis de manière homogène dans la phase continue. L'échantillon est biréfringent : des domaines structurés, de 10 à 100  $\mu\text{m}$ , sont répartis dans une phase continue isotrope.
-

### 4.3. Corrélation structure/propriétés

Les résultats obtenus en rhéologie peuvent maintenant être reconsidérés à la lumière des observations faites en SAXS et en microscopie. Trois tendances principales ont été dégagées en rhéologie :

1. Tout d'abord, nous avons observé un gain de viscosité conjointement à l'augmentation de la concentration initiale en PbO. Cette hausse de la viscosité est graduelle, et semble liée à la formation de savons de plomb.
2. À partir de 50 %mol de PbO, les échantillons sont rhéofluidifiants, et l'augmentation de la viscosité est très marquée, ce qui suggère une évolution particulière de la structuration sous cisaillement au-delà d'un certain taux de saponification. Pour comprendre comment la structuration évolue au cours d'un cisaillement continu, sur la gamme de taux de cisaillement pour laquelle la rhéofluidification est observée, une étude rhéo-SAXS a été menée. Les résultats seront présentés dans le chapitre 4.
3. Enfin, l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol est caractérisée par un plateau viscoélastique linéaire lorsqu'il est soumis à un cisaillement oscillatoire avec une amplitude de déformation croissante. Un tel comportement n'a pas été observé sur les échantillons moins saponifiés, ni sur les échantillons les plus saponifiés (huile de lin + PbO 57 et 63% mol). Cette viscoélasticité ponctuelle suggère une organisation particulière des domaines lamellaires.

En SAXS, deux contributions ont été identifiées : un ensemble de réflexions périodiques caractéristiques d'une organisation lamellaire (A), et un large pic de corrélation des espèces non organisées (B). La proportion de ces deux contributions évolue graduellement avec la concentration initiale en PbO, de même que la distance caractéristique de la phase lamellaire, qui diminue. La structuration des échantillons d'huile de lin + PbO 17 et 50 %mol décrite grâce aux images obtenues en cryofracture - MET, et aux résultats SAXS permet de mieux comprendre les propriétés rhéologiques des systèmes :

- Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol, les domaines lamellaires sont regroupés en agrégats dispersés dans une phase continue. Le nombre moyen de lamelles par feuillet est également le plus élevé ( $N = 8$ ). Nous avons supposé que la cinétique de saponification au début du chauffage (0 - 20 min) était suffisamment lente pour favoriser la formation de domaines lamellaires de grande dimension, qui s'agrègent (Figure 3-42.a). Dans ce cas de figure, les agrégats de domaines lamellaire sont isolés les uns des autres par la phase continue non organisée : l'échantillon est newtonien et sa viscosité correspond à celle de la phase continue.
- Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, les domaines lamellaires sont davantage dispersés dans la phase désorganisée : les contributions A et B sont moins ségréguées spatialement. De plus, les domaines lamellaires ont une épaisseur moindre ( $N = 4$ ). Pour l'expliquer, nous avons supposé que la cinétique de saponification, plus rapide, empêchait la structuration des savons en domaines lamellaires de grande dimension (quelques agrégats de domaines lamellaires semblent tout de même se former d'après les images de cryofracture - MET).

La majorité des domaines lamellaires sont donc de faible épaisseur et répartis de manière homogène dans la phase désorganisée riche en savons. Cette répartition homogène favoriserait alors l'interaction entre les domaines lamellaires à plus grande échelle : les connexions entre domaines lamellaires et/ou agrégats de domaines lamellaires permettent la création d'un réseau tridimensionnel au sein du matériau (Figure 3-42.b).

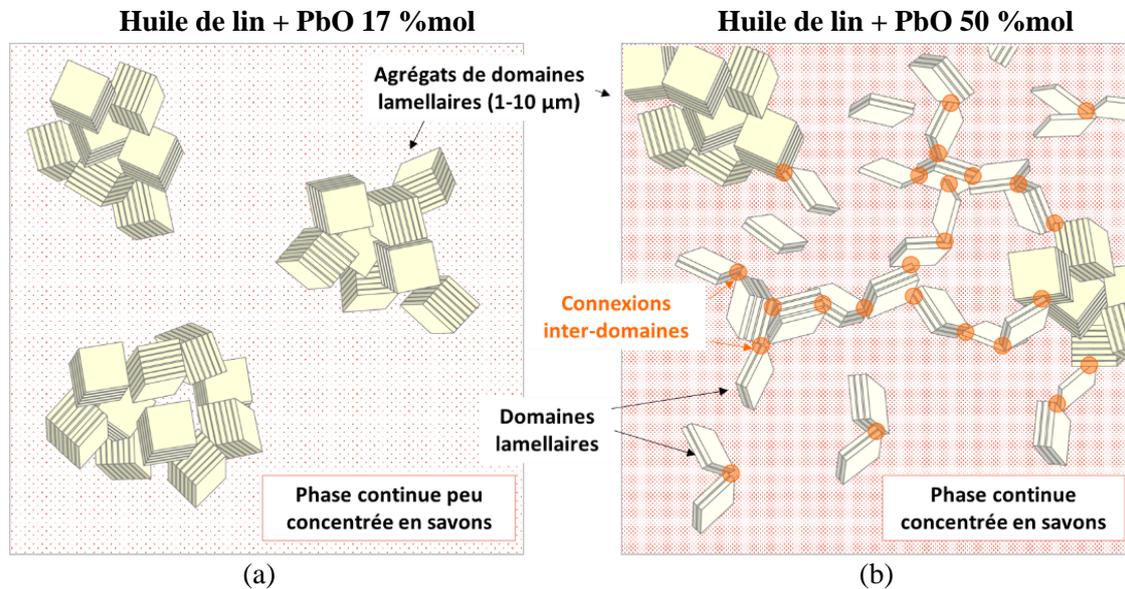


Figure 3-42 : Représentation schématique de la structuration des échantillons d'huile de lin chauffés en présence de (a) 17 %mol de PbO et (b) 50 %mol de PbO, d'après les observations réalisées en SAXS, microscopie cryofracture - MET et DIC.

Notre hypothèse est la suivante : lorsque l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol est soumis à un cisaillement oscillatoire, les connexions entre des domaines lamellaires sont suffisamment nombreuses pour que ces derniers se contraignent mutuellement, ce qui génère une viscoélasticité à l'échelle macroscopique. Le réseau est fragile et se déstructure au-delà d'une certaine amplitude de déformation, de l'ordre de 1 %. Le comportement spécifique de cet échantillon serait donc dû à une répartition optimale des domaines lamellaires dans la phase continue. Nous pouvons supposer l'existence de deux cas limites :

- Si la concentration en PbO initiale est inférieure à 50 %mol, les domaines lamellaires s'agrègent et il n'y a pas ou trop peu de connexions entre eux à grande échelle. Lorsque le cisaillement oscillatoire est appliqué, ils ne sont donc pas suffisamment contraints pour générer une viscoélasticité.
- Si la concentration en PbO initiale est supérieure à 50 %mol, la concentration en savons de plomb est très élevée dès le début du chauffage : la formation de domaines lamellaires est limitée et le comportement de la phase continue désorganisée prédomine. Le plateau viscoélastique linéaire n'est donc pas observé.

Il serait utile de réitérer les observations en microscopie sur des échantillons avec des concentrations encadrant 50 %mol de PbO, par exemple sur les échantillons contenant initialement 31 et 57 %mol de PbO. En complément, l'évolution de l'organisation supramoléculaire au cours du cisaillement oscillatoire a été étudiée en rhéo-SAXS spécifiquement pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol.

## 5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de répondre aux questions suivantes : en quoi les propriétés macroscopiques des huiles sont-elles modifiées par un chauffage en présence de PbO ? Peut-on corrélérer l'évolution des propriétés macroscopiques à une modification de l'organisation et/ou de la composition chimique du système ?

Premièrement, nous nous sommes intéressés à la composition chimique des huiles saponifiées. En ATR - FTIR, la bande caractéristique des carboxylates de plomb est large et suggère que plusieurs types de savons se sont formés, sans que leur signature spectroscopique ne soit suffisamment distincte pour permettre de les différencier. En parallèle, la formation de glycérol et/ou de mono- et diglycérides a été mise en évidence à partir de 50% mol. PbO. En ATG, les différentes étapes de dégradation des huiles saponifiées ont été identifiées, et des variations significatives de compositions chimiques ont été observées entre les différentes huiles saponifiées. Des analyses GC - MS et en Py - GC - MS pourraient être envisagées pour affiner ces données. L'atmosphère dans laquelle est réalisée la formulation joue aussi un grand rôle sur les propriétés des huiles traitées obtenues. D'une part, l'humidité de l'air semble fournir une partie de l'eau qui concourt à la réaction de saponification. D'autre part, l'atmosphère oxydante induit un noircissement progressif des huiles au cours de la saponification. Dans la littérature, de nombreuses hypothèses ont été formulées pour expliquer ce noircissement, mais nous n'avons pas observé de tendances franches permettant de les valider.

En rhéologie, nous avons vu que les propriétés des huiles dépendaient fortement de la concentration initiale en PbO. Sous cisaillement continu, l'évolution est graduelle : la viscosité augmente avec la concentration initiale en PbO, et les échantillons contenant au moins 50 %mol de PbO sont rhéofluidifiants. Sous cisaillement oscillatoire, l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol est caractérisé par un plateau viscoélastique linéaire. Pour tous les autres échantillons, le comportement visqueux prédomine, même à faible amplitude de déformation.

Nous avons ensuite étudié l'impact de la concentration initiale en PbO sur l'organisation des huiles traitées. Deux contributions distinctes des savons ont été observées en SAXS : l'une caractéristique des savons de plomb non organisés, l'autre caractéristique d'une structuration en domaines lamellaires. Cette organisation lamellaire avait déjà été décrite dans de précédentes études, mais uniquement pour des systèmes modèles de savons de plomb purs et saturés, cristallisés. Dans le cas des huiles saponifiées, plusieurs facteurs semblent impacter le comportement des savons de plomb :

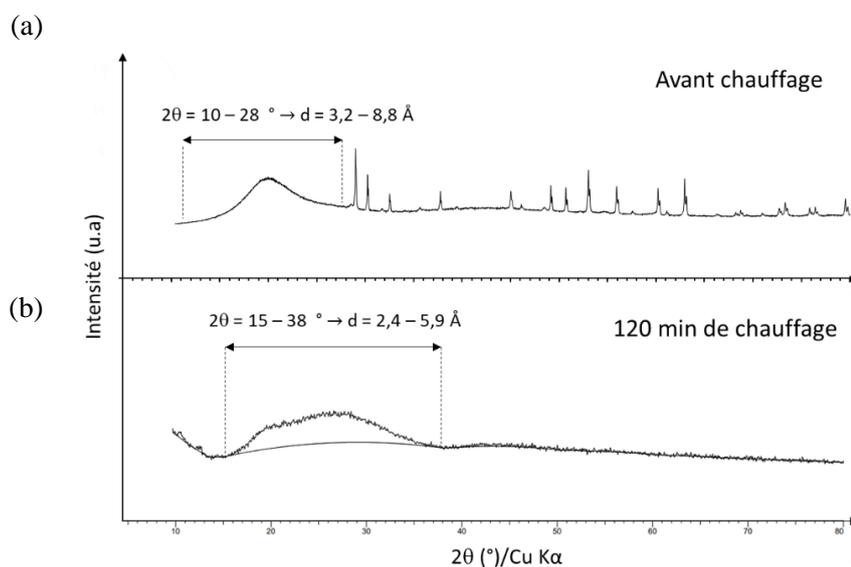
- La présence d'insaturations limite l'agencement des savons en domaines lamellaires. Par exemple, les oléates de plomb sont capables de se structurer à température ambiante, mais ce n'est pas le cas des linoléates et linoléates de plomb. En plus, la conformation des insaturations modifie la capacité d'un savon à se structurer : les insaturations en conformation trans favorisent l'agencement des savons en domaine lamellaires.
- Les savons sont dispersés dans une matrice d'huile qui limite leur structuration. Cette matrice d'huile est elle-même constituée d'un mélange complexe de molécules plus ou moins saponifiées portant des chaînes d'acide gras saturées ou insaturées.

L'organisation des huiles saponifiées est donc complexe, et gouvernée par de nombreux paramètres. Deux tendances se dégagent néanmoins à mesure que la proportion initiale en PbO augmente. D'une part, la contribution de l'organisation lamellaire diminue au profit du signal caractéristique des savons désorganisés. D'autre part, la distance caractéristique de l'organisation lamellaire diminue. Pour expliquer ces tendances, nous avons formulé plusieurs hypothèses, en prenant en compte l'effet de la cinétique de saponification, de la composition chimique de la phase lamellaire, et d'une possible interdigitation des chaînes aliphatiques. Des caractérisations additionnelles seront nécessaires pour valider ces hypothèses.

Les observations réalisées en microscopie ont apporté des informations supplémentaires : dans l'huile de lin + PbO 50 %mol les domaines lamellaires sont répartis de manière homogène dans la phase continue désorganisée. Nous pouvons supposer que ces domaines lamellaires forment un réseau dans la phase continue non organisée, à l'origine du comportement élastique prédominant à faible amplitude de déformation. Au contraire, pour les huiles moins saponifiées, les domaines lamellaires sont agrégés, et il n'y a pas d'interactions entre les agrégats de domaines lamellaires. La structuration s'opère donc à différentes échelles : l'agencement des savons en lamelles (observé en SAXS) et la répartition des domaines lamellaire dans la phase continue (observée en microscopie) sont deux composantes à prendre en compte pour comprendre l'origine des propriétés rhéologiques des huiles saponifiées.

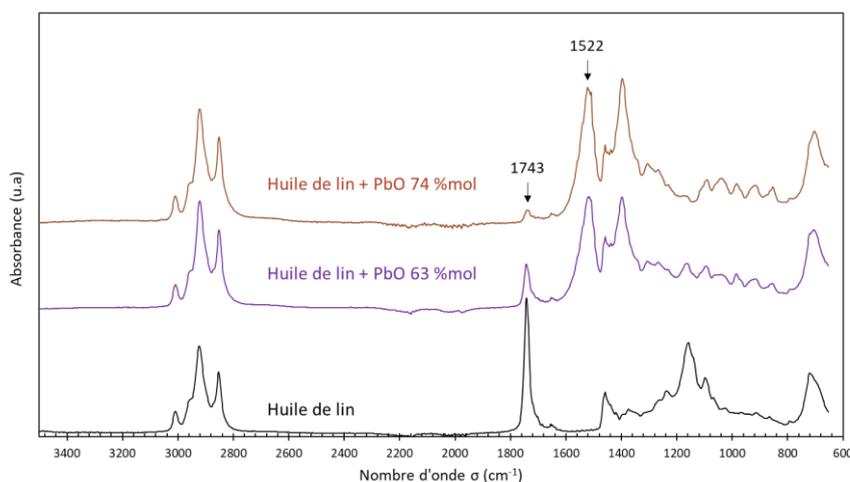
## Annexes – chapitre 3

**Annexe 3-A :** Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, au bout de (a) 0 et (b) 120 min de chauffage. La ligne pleine noire représente la ligne de base.

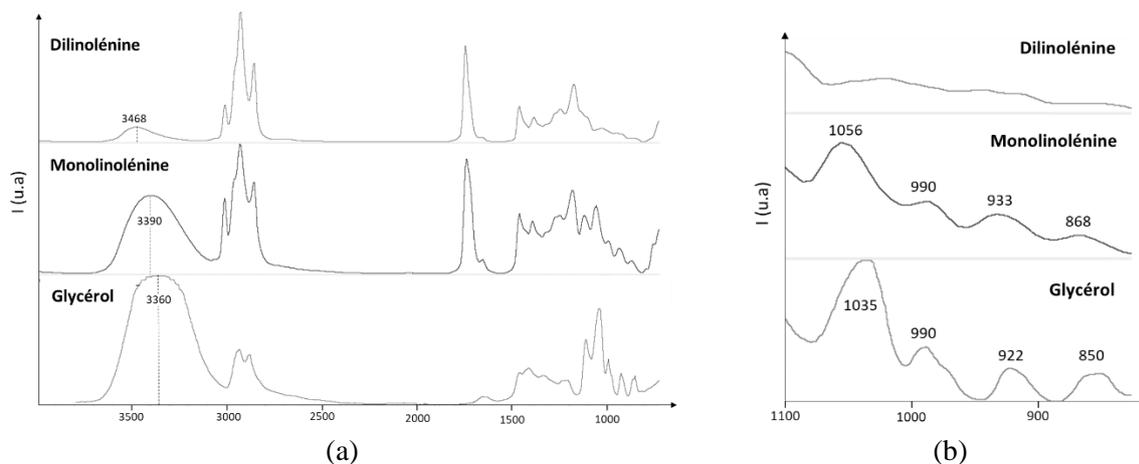


Avant le chauffage, l'oxyde de plomb (II) est dispersé dans l'huile, on distingue aisément ses pics de diffraction. Nous remarquons un nouveau signal large, centré à  $2\theta = 20^\circ$ . La loi de Bragg nous indique que la distance caractéristique associée est de  $4,5 \text{ \AA}$ . Cette distance correspond à la distance moyenne typique entre les chaînes aliphatiques dans les huiles liquides non cristallisées (Y. Li et al. 2015). À l'issue du chauffage, les signaux relatifs au PbO ne sont plus visibles. Le signal large correspondant à la distance moyenne entre les chaînes aliphatiques présente un maximum à  $2\theta = 27^\circ$  ( $d = 3,3 \text{ \AA}$ ), et un épaulement à  $2\theta = 20^\circ$  ( $d = 4,5 \text{ \AA}$ ).

**Annexe 3-B :** Comparaison des spectres infrarouge de l'huile de lin de référence et des huiles de lin + PbO 63 et 74 %mol à. À la fin du chauffage, la bande à  $1743 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des liaisons  $\nu(C=O)$  des esters, est toujours visible.

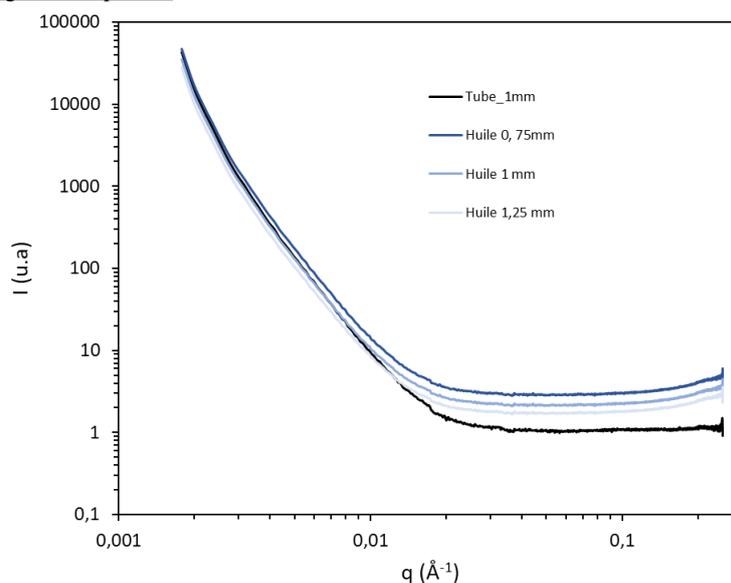


**Annexe 3-C :** Comparaison des spectres infrarouge du glycérol, de la monolinoléine et de la dilinoléine, (a) de 700 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  et (b) de 800 à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres infrarouge proviennent de la base de données Sigma Fatty acids, glycerides, oils and waxes.



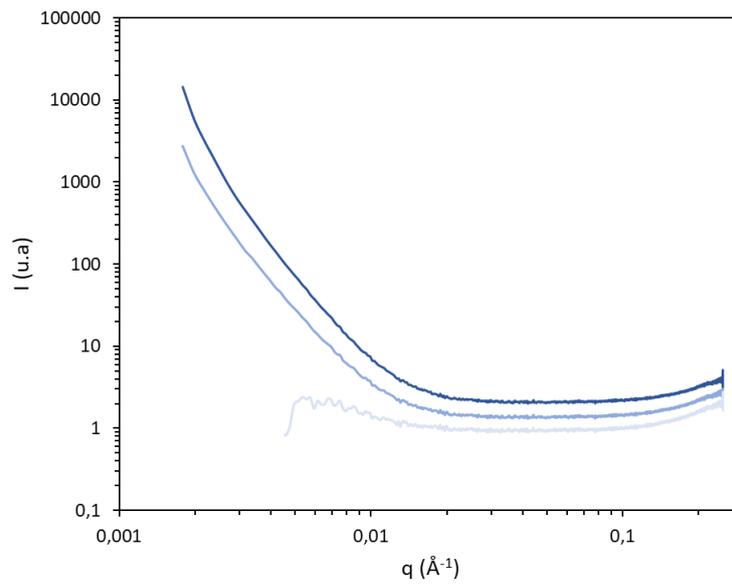
**Annexe 3-D :** SAXS - Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la valeur de la pente aux petits angles ( $0,003-0,01 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour l'huile seule. L'épaisseur du capillaire est fixée à 1,00 mm. Trois valeurs d'épaisseur de l'échantillons sont testées : 0,75 mm ; 1,00 mm et 1,25 mm, qui correspondent respectivement au diamètre minimum, moyen et maximum du capillaire d'après les données du fournisseur.

Avant soustraction du signal du capillaire



Échantillon	Capillaire vide e = 1,00 mm	Huile e = 0,75 mm	Huile e = 1,00 mm	Huile e = 1,25 mm
Pente	-4,0	-3,8	-3,8	-3,8
R <sup>2</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0

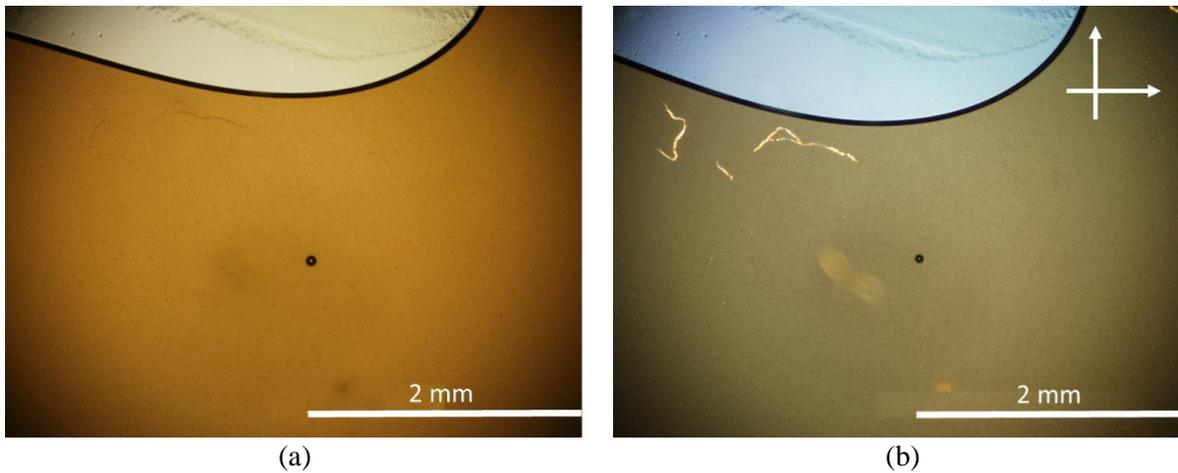
Après soustraction du signal du capillaire



Échantillon	Huile e = 0,75 mm	Huile e = 1,00 mm	Huile e = 1,25 mm
Pente	-3,6	-3,2	n.c
R <sup>2</sup>	1,0	1,0	n.c

**Annexe 3-E :** Images obtenues par microscopie à contraste interférentiel différentiel pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol (a) en lumière blanche, (b) en lumière polarisée. Aucune biréfringence n'est observée. Les particules brillantes observées en lumière polarisée sont des poussières.

**Huile de lin + PbO 50 %mol**





## Chapitre 4

# Structuration sous cisaillement

*Au repos, les savons de plomb sont structurés en domaines lamellaires. L'évolution des propriétés rhéologique des huiles saponifiées (viscosité, viscoélasticité) suggèrent que cette structuration peut être modifiée par application d'un cisaillement. Pour observer l'évolution des propriétés rhéologiques conjointement à l'évolution de la structuration supramoléculaire, nous avons réalisé des analyses rhéo-SAXS. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence d'un cisaillement continu sur des échantillons contenant initialement 17 à 50 %mol de PbO. Puis nous avons étudié la structuration de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, viscoélastique, au cours d'un balayage en déformation.*

### 1. Principe et méthode

L'expérience de rhéo-SAXS se base sur le même principe qu'une mesure de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour « Small Angle X-Ray Scattering »), à la différence près qu'un rhéomètre est implémenté sur le trajet du faisceau, ce qui permet de mesurer la diffusion des rayons X aux petits angles des échantillons in-situ, sous cisaillement continu ou oscillatoire. Ces mesures ont été réalisées sur une ligne de faisceau synchrotron (SWING, SOLEIL, Gif-sur-Yvette).

Nous avons utilisé un rhéomètre MCR 501 (Anton Paar) à contrainte imposée. Les échantillons ont été déposés dans la cellule de Couette, constituée d'un cylindre intérieur rotatif et d'un cylindre extérieur statique, tous deux en polycarbonate pour assurer une bonne transmission des rayons X incidents. Le gap entre le cylindre intérieur et extérieur était de 500  $\mu\text{m}$ , la cellule a été remplie afin que la hauteur totale immergée soit égale à 18 mm. Deux types d'expériences ont été menées :

- Mesures d'écoulement : chaque valeur de taux de cisaillement testée (1, 10, 100 et 1000  $\text{s}^{-1}$ , en rampe croissante puis décroissante) a été appliquée pendant 10 min, durée pendant laquelle les données obtenues (contrainte et viscosité) ont été contrôlées pour s'assurer que l'échantillon ne subissait pas de changements significatifs dans le temps.
- Mesures dynamiques : un balayage en amplitude de déformation de 0,05 à 1000 % ( $f = 1 \text{ Hz}$ ) a été appliqué, et les acquisitions SAXS ont été faites à intervalles réguliers.

Une étude préalable sur un rhéomètre équipé d'une cellule de Couette (ARES, TA Instruments) en acier inoxydable et de même dimension que le MCR 501 (Anton Paar) a permis de vérifier que les résultats obtenus géométrie cône-plan (présentés dans le chapitre 3) et en géométrie Couette étaient identiques dans les conditions de mesure.

Le cisaillement des échantillons a été coordonné avec l'acquisition du signal SAXS : au cours de chaque expérience, l'intensité diffusée a été mesurée, dans deux positions différentes, dites radiale et tangentielle représentée Figure 4-1. En configuration radiale, le faisceau incident est perpendiculaire à la direction du cisaillement, donc parallèle au gradient de cisaillement. En configuration tangentielle, le faisceau incident traverse la cellule de Couette dans le sens de l'écoulement, parallèlement à la direction du cisaillement.

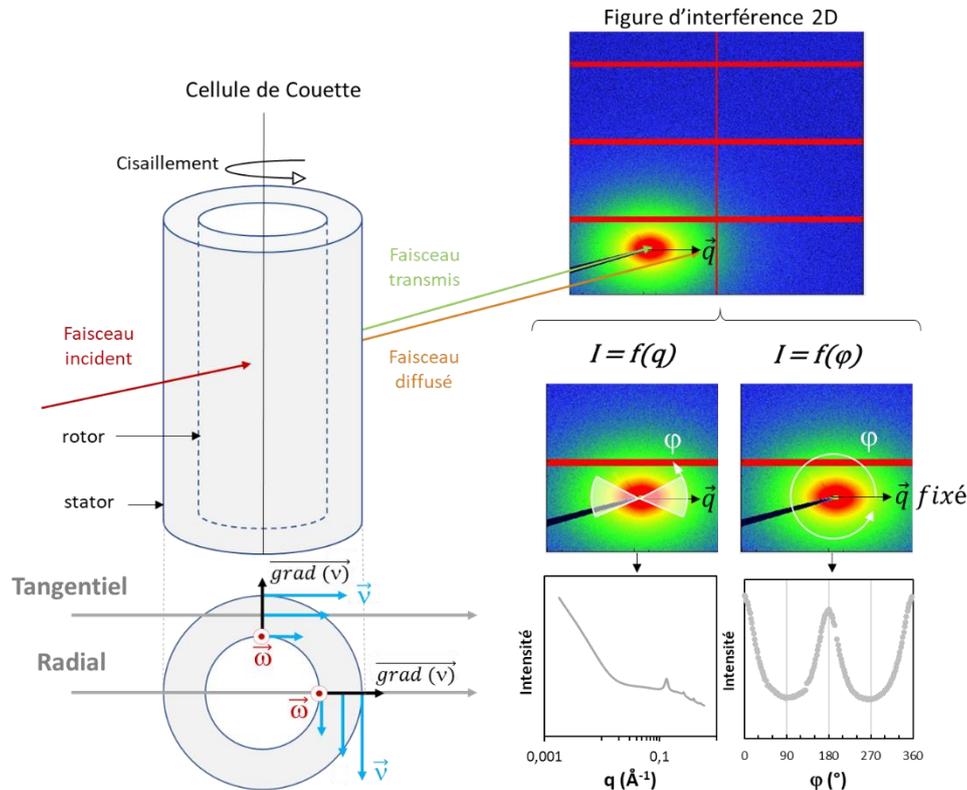


Figure 4-1 : Principe d'une mesure en rhéo-SAXS et représentation schématique du traitement de l'image 2D. Les vecteurs  $\vec{v}$ ,  $\text{grad}(\vec{v})$  et  $\vec{\omega}$  désignent respectivement la direction du cisaillement, la direction du gradient de cisaillement et l'axe vertical de la cellule de Couette.

Les mesures SAXS ont été effectuées à une énergie de faisceau constante de 12 keV. Pour chaque taux de cisaillement ou d'amplitude de déformation appliquée, les figures d'interférences 2D obtenues (5 acquisitions par image, 1000 ms de temps d'exposition) ont été enregistrées en configuration radiale et tangentielle en utilisant un détecteur EigerX4M (Dectris) avec une taille de pixel de  $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ . La distance entre l'échantillon et le détecteur était fixée à 0,9 m. Dans ces conditions, la gamme de vecteur de diffusion  $q$  accessible s'étend de 0,007 à  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ , après application du masque. En configuration radiale, le faisceau traverse 1 mm d'échantillon (deux fois le gap) alors que l'épaisseur totale de l'échantillon dans la configuration tangentielle est de 4,5 mm (Hotton 2022). Pour chaque image 2D obtenue, les profils de l'intensité diffusée ont été obtenus selon deux procédures d'intégration différentes, présentées dans le chapitre 2:

1.  $I = f(q)$  : pour les échantillons isotropes, l'intégration couvre toute la gamme de  $\varphi$  ( $\varphi \in [0, 360^\circ$ , angle azimutal d'après la figure ci-dessus] tandis que pour les échantillons anisotropes, l'intégration est effectuée en plusieurs secteurs dont l'ouverture a été ajustée en fonction de l'échantillon.

2.  $I = f(\varphi)$  : l'intensité diffusée est tracée en fonction de  $\varphi$  ( $\varphi \in [0, 360^\circ]$ , par pas de  $2^\circ$ ), à  $q = 0,15 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ . Sur les profils azimutaux, les points manquants sont dus aux jonctions entre les détecteurs, en rouge sur la figure ci-dessus (Figure 4-1) et au beamstop<sup>27</sup>.

Tous les profils obtenus ont été normalisés en transmission et en épaisseur et la contribution de la cellule de Couette vide a été soustraite. Les images 2D ont été traitées à l'aide de Foxtrot 3.5. Les spectres 1D obtenus ont été analysés à l'aide de SASView 5.0.4 et Fityk 1.3.1.

## 2. Cisaillement continu

Dans un premier temps, l'influence du cisaillement continu a été considérée, pour les huiles saponifiées contenant initialement 17, 31 et 50 %mol de PbO.

### 2.1. Évolution du signal lamellaire

La figure ci-dessous (Figure 4-3) présente les profils d'intensité en fonction du vecteur d'onde pour tous les taux de cisaillement appliqués :

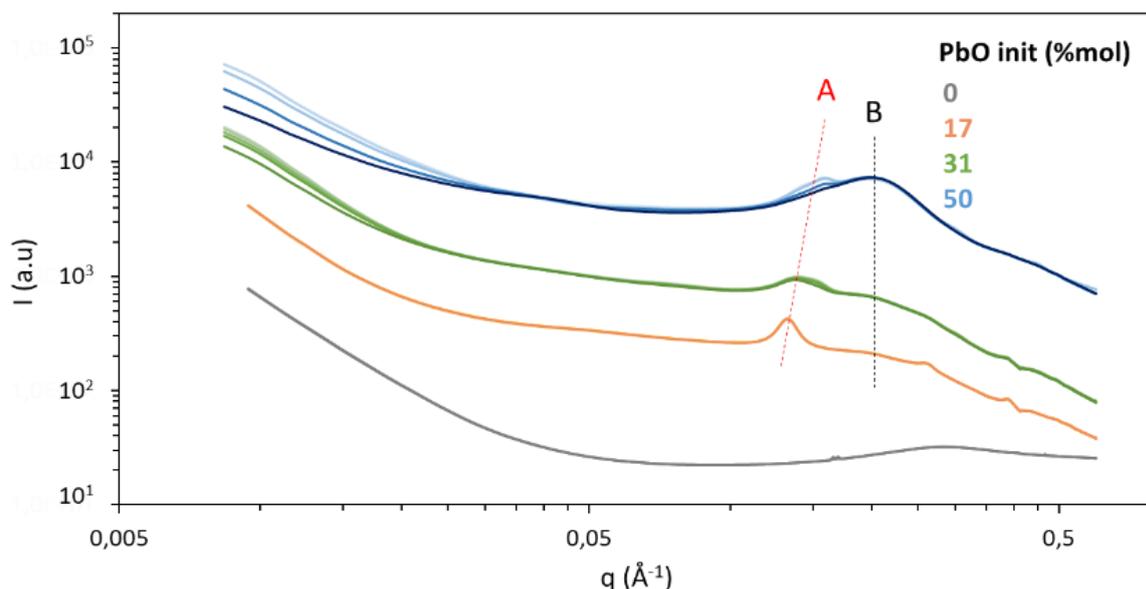


Figure 4-2 : Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour les huiles partiellement saponifiées contenant initialement 17, 31 et 50 %mol de PbO. Les lignes pointillées indiquent le signal relatif à l'organisation lamellaire (A, en rouge), et la contribution des savons non organisés (B, en noir).

Au repos, pour toutes les huiles saponifiées, nous retrouvons les deux contributions des savons de plomb identifiées dans le chapitre 3 : le signal à  $0,13 \text{ \AA}^{-1}$  (contribution A, en rouge) correspond au pic fondamental de l'organisation lamellaire des savons, et le signal large centré à  $0,20 \text{ \AA}^{-1}$  (contribution B, en noir) est caractéristique des espèces non organisées.

<sup>27</sup> Il s'agit du dispositif utilisé pour couper le flux du faisceau incident après son interaction avec l'échantillon, afin que le détecteur ne soit pas endommagé.

La figure ci-dessous (Figure 4-3) détaille l'évolution du pic fondamental de l'organisation lamellaire au cours du cisaillement pour les deux huiles les plus saponifiées :

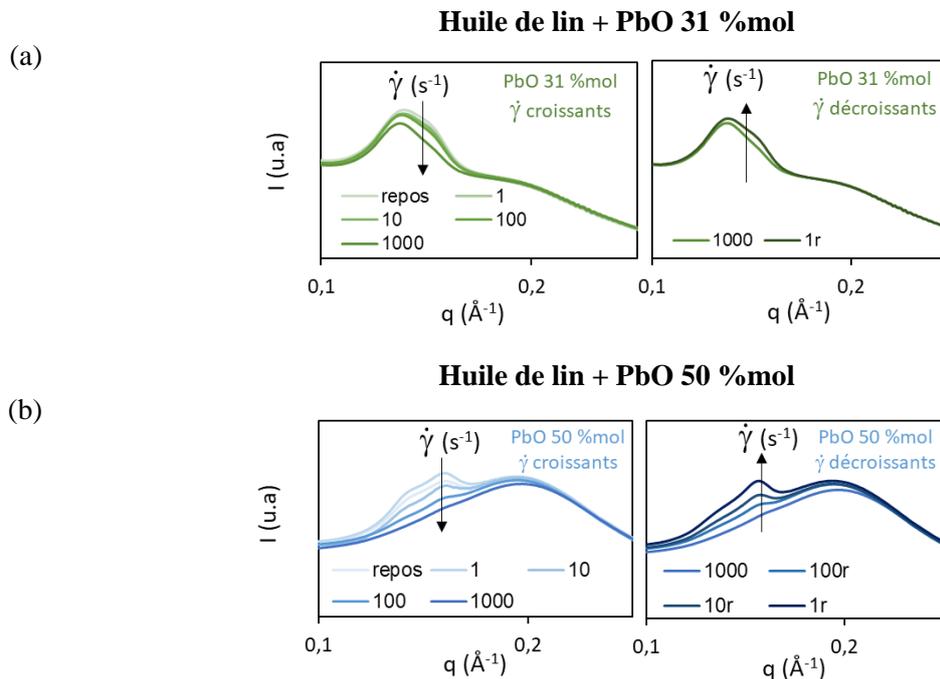


Figure 4-3 : (a) Intensité diffusée en fonction du vecteur - Détail de l'évolution du pic fondamental de l'organisation lamellaire sous cisaillement continu, pour (b) 31 et (b) 50 %mol de PbO. Le "r" fait référence aux valeurs de taux de cisaillement appliquées de manière décroissante.

Nous avons observé l'évolution de chacun des profils sous cisaillement continu :

- Quel que soit le taux de cisaillement appliqué, le profil de l'intensité diffusée en fonction  $q$  de l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol, reste inchangé (Figure 4-3). Le cisaillement continu ne semble donc pas affecter l'organisation supramoléculaire de l'échantillon.
- En revanche, les échantillons ayant des concentrations plus élevées en savons de plomb sont marqués par une atténuation du signal lamellaire avec l'augmentation du taux de cisaillement. Plus l'huile est saponifiée, plus l'effet du cisaillement est marqué. Pour l'huile de lin + PbO 31 %mol, une légère atténuation a été détectée à 1000 s<sup>-1</sup> (Figure 4-3.a). Pour l'huile de lin + PbO 50 %mol (Figure 4-3.b), l'atténuation a été détectée dès 1 s<sup>-1</sup>. À 1000 s<sup>-1</sup>, le signal lamellaire a complètement disparu : la corrélation entre les ions Pb<sup>2+</sup> de deux lamelles consécutives n'est plus observée, ce qui suggère que les lamelles de savons de plomb ne sont plus empilées en domaines.

## 2.2. Évolution de l'anisotropie et orientation des lamelles

Cette évolution des profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  est associée à une modification des profils azimutaux, détaillée ci-dessous :

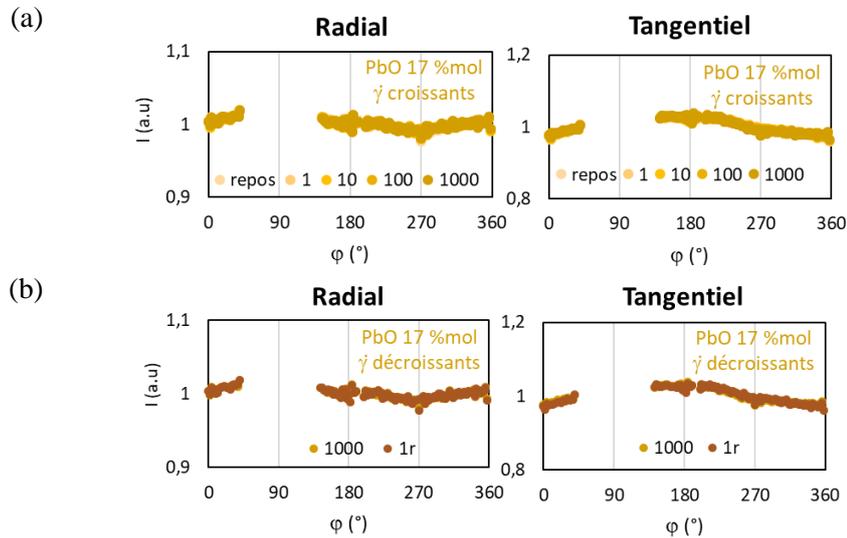


Figure 4-4 : Évolution des profils azimutaux de l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol, sous cisaillement continu (a) croissant ( $1$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) et (b) décroissant ( $1000$  à  $1 \text{ s}^{-1}$ ). Les points manquants sont dus aux jonctions entre les détecteurs et au beamstop. Le "r" fait référence aux valeurs de taux de cisaillement appliqués lors de la rampe de cisaillement retour, décroissante.

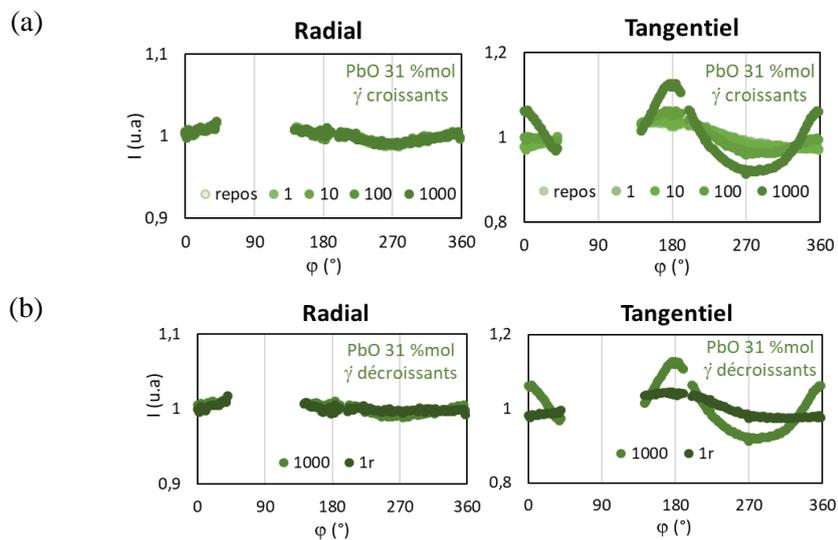


Figure 4-5 : Évolution des profils azimutaux de l'échantillon d'huile de lin + PbO 31 %mol, sous cisaillement continu (a) croissant ( $1$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) et (b) décroissant ( $1000$  à  $1 \text{ s}^{-1}$ ).

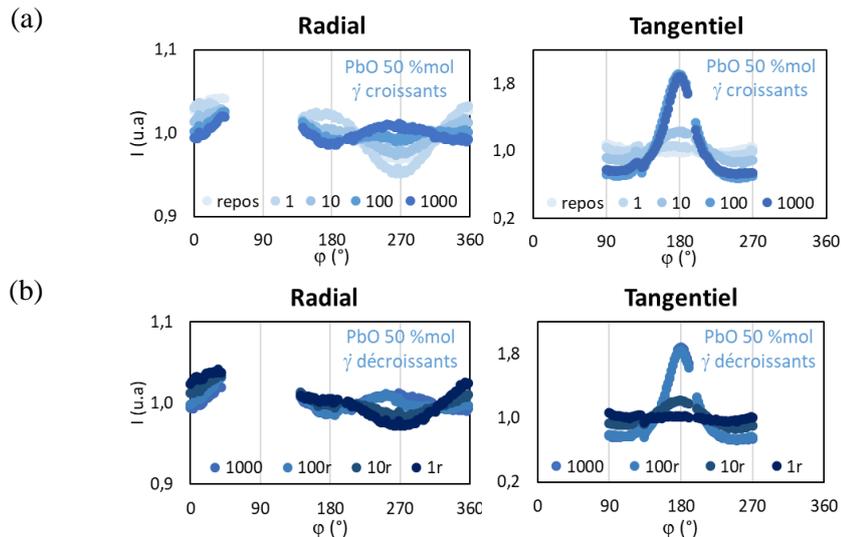


Figure 4-6 : Évolution des profils azimutaux de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol, sous cisaillement continu (a) croissant (1 à 1000  $s^{-1}$ ) et (b) décroissant (1000 à 1  $s^{-1}$ ).

- L'huile de lin + PbO 17 % mol est isotrope quel que soit le taux de cisaillement appliqué (Figure 4-4 : le signal est quasi constant quel que soit  $\phi$ ) : les domaines lamellaires sont orientés aléatoirement au sein de la cellule, au repos et sous cisaillement.
- Pour les huiles de lin chauffées en présence de 31 % mol de PbO (Figure 4-5) et 50 % mol de PbO (Figure 4-6), une légère anisotropie a été observée au repos et sous cisaillement continu, ce qui signifie que les lamelles ont adopté une orientation préférentielle dans la cellule de Couette. Pour déterminer l'orientation correspondante, il est nécessaire de combiner les données obtenues en configurations radiale et tangentielle.

Les lamelles peuvent être orientées de trois manières distinctes, dites parallèle, perpendiculaire et transversale (Pople et al. 1999). Chaque orientation est caractérisée par une combinaison spécifique des profils azimutaux en configuration radiale et tangentielle. La figure ci-dessous (Figure 4-7) illustre les profils azimutaux correspondant à chacune des trois orientations, en configuration radiale et tangentielle. Nous nous référerons à cette figure pour l'interprétation des profils azimutaux présentés dans la suite de ce chapitre). Pour des organisations lamellaires soumises à un cisaillement continu, les orientations parallèles et perpendiculaires dominent habituellement (Kato 2018; Lísal et Brennan 2007).

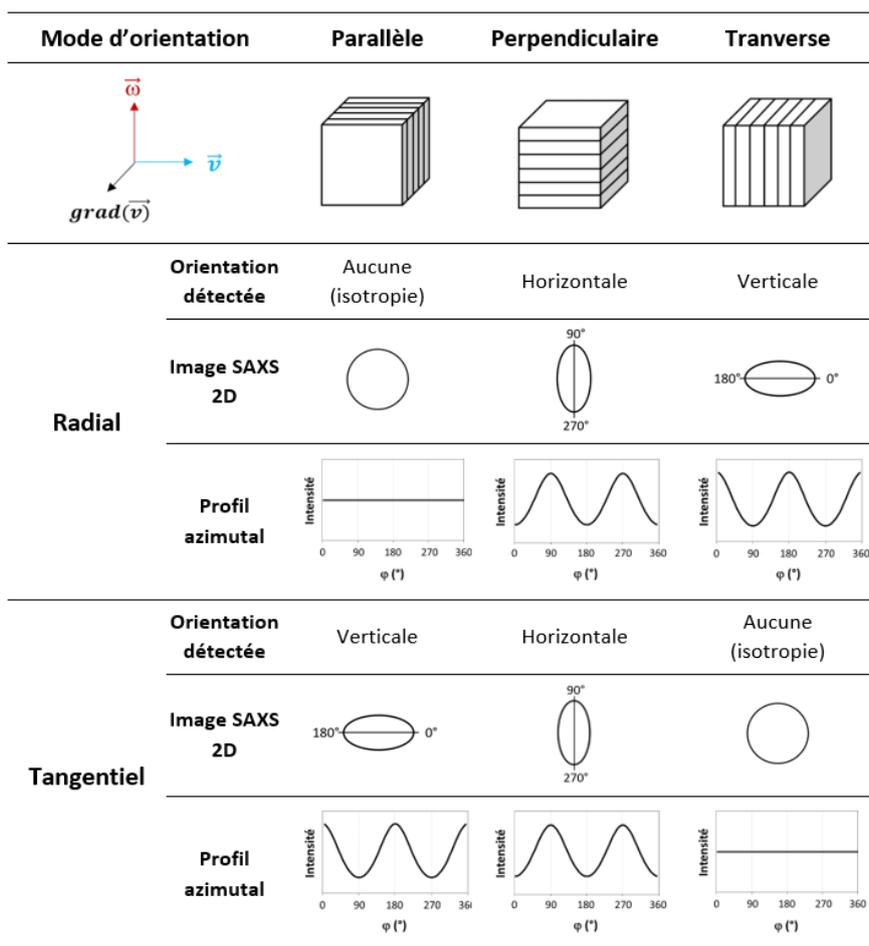


Figure 4-7 : Représentation schématique des figures d'interférence 2D obtenues en configuration radiale et tangentielle pour chaque mode d'orientation des lamelles, et profils azimuthaux correspondants.

Afin de comprendre les modifications des profils azimuthaux observées pour les deux huiles les plus saponifiées, nous avons donc combiné les profils azimuthaux obtenus en configurations radiale et tangentielle, tout d'abord pour la rampe de cisaillement croissante, de 0 à 1000 s<sup>-1</sup> :

- Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 31 % mol (Figure 4-5.a), le signal en configuration radiale est isotrope quel que soit le taux de cisaillement appliqué. En configuration tangentielle, le profil azimuthal est caractéristique d'une orientation verticale des lamelles, plus prononcée à 1000 s<sup>-1</sup>. Les données combinées des configurations radiales et tangentielles, en s'appuyant sur la figure 1-6, sont donc caractéristiques d'une orientation parallèle des lamelles.
- Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 % mol (Figure 4-6.a), le profil azimuthal en configuration tangentielle est caractéristique d'une orientation verticale prononcée des lamelles, plus marquée à mesure que le taux de cisaillement augmente. Une majorité des lamelles est donc orientée parallèlement pour toute la gamme de taux de cisaillement testée. En configuration radiale, le profil azimuthal évolue également :
  - De 0 à 10 s<sup>-1</sup>, la légère anisotropie observée est caractéristique de lamelles orientées verticalement dans la cellule, ce qui indique qu'une minorité des domaines lamellaires était orientée transversalement dans la cellule.

- À  $100 \text{ s}^{-1}$ , une transition se produit et l'anisotropie devient caractéristique d'objets orientés horizontalement dans la cellule. Une minorité des domaines lamellaires est donc alignée perpendiculairement à la cellule de Couette <sup>28</sup>.

Au cours du cisaillement de l'huile de lin + 50 %mol de PbO, deux modes d'orientation coexistent donc : parallèle et transversale jusqu'à  $100 \text{ s}^{-1}$ , et parallèle et perpendiculaire au-delà de  $100 \text{ s}^{-1}$ . L'orientation transversale n'est généralement pas observée lors du cisaillement des phases lamellaires car ce mode d'orientation est instable : le cisaillement appliqué force les lamelles à s'écarter de leur distance d'équilibre caractéristique, ce qui induit leur déformation et leur rupture (Ren et al. 2002; Schneider et Müller 2019). Ici, nous supposons que le remplissage de la cellule de Couette a eu une influence sur l'orientation des lamelles détectées à faible taux de cisaillement : lors de la descente verticale du rotor préalablement à la mesure, une fraction des lamelles s'est orientée transversalement, puis s'est réorientée perpendiculairement à fort taux de cisaillement. La coexistence d'orientations parallèle et perpendiculaire avait déjà été observée par Poulin *et al.* sur des systèmes plus rigides (Poulin et al. 2016).

### 2.3. Lien avec les propriétés rhéologiques sous cisaillement continu

L'ensemble de ces résultats permet d'expliquer le comportement rhéologique des huiles saponifiées soumises à un cisaillement continu, détaillé dans le chapitre 3. Nous avons vu que, les huiles de lin + PbO 17 et 31 %mol étaient newtoniennes, tandis que l'huile de lin + PbO 50 %mol est rhéofluidifiante.

- Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 17 %mol, aucune atténuation du signal lamellaire n'a été observée, et les profils azimutaux indiquent que le système est isotrope, même à fort taux de cisaillement. Cela signifie que l'application d'un cisaillement continu n'induit pas de délamination des domaines lamellaires, ni d'orientation préférentielles des lamelles. Ces résultats sont en cohérence avec les observations de cryofracture – MET réalisées sur le système au repos (cf. chapitre 3, section 0 p.129) : nous avons vu que l'échantillon contenait des agrégats de domaines lamellaires isolés sans connexion entre eux, dans une phase continue non organisée. Sous cisaillement, nous pouvons supposer que l'absence d'interactions entre les agrégats leur donne la liberté de s'orienter librement dans la cellule : les domaines lamellaires ne sont pas contraints, et la viscosité du système est constante quel que soit le taux de cisaillement.
- Au contraire, la structuration de l'huile de lin + PbO 50 %mol est fortement modifiée sous cisaillement continu : l'atténuation du signal lamellaire, visibles dès  $1 \text{ s}^{-1}$ , est le signe d'une délamination des domaines lamellaires, et les lamelles s'orientent parallèlement aux paroi de la cellule. Contrairement à l'huile de lin + PbO 17 %mol, les domaines lamellaires sont contraints par l'application d'un cisaillement continu. À nouveau, la structuration identifiée au repos en cryofracture-MET permet d'expliquer cette différence : nous avons vu que le système était constitué de domaines lamellaires réparties de manière homogène dans une phase continue concentrée en savons non organisés de forte viscosité. Sous cisaillement continu, nous pouvons supposer que les domaines lamellaires sont contraints de s'organiser en « couches » parallèles au plan de cisaillement. Ces couches glissent les unes sur les autres, ce qui confère à l'échantillon son comportement rhéofluidifiant.

---

<sup>28</sup> L'orientation horizontale attendue en configuration tangentielle n'est pas visible, car masquée par les lamelles orientées verticalement, liées à l'orientation parallèle prédominante.

- L'huile de lin + PbO 31 %mol constitue un cas intermédiaire. La légère atténuation du signal lamellaire détectée à  $1000 \text{ s}^{-1}$ , conjointement à l'orientation parallèle des lamelles, suggère qu'à taux de cisaillement élevé, une minorité des domaines lamellaires s'orientent et délaminent, mais que ce phénomène ne suffit pas à générer une rhéofluidification de l'échantillon.

## 2.4. Réversibilité

Les modifications observées en SAXS pour les échantillons d'huile de lin + PbO 31 et 50 %mol sont réversibles. Lors du cisaillement continu par paliers décroissants, l'aire du signal lamellaire ré-augmente jusqu'à atteindre 100 % de la surface initiale (Figure 4-3.b et c). De même, pour un taux de cisaillement donné, les profils azimutaux obtenus lors des paliers croissants et décroissants sont superposables (Figure 4-5.b ; Figure 4-6.b). À la fin du cisaillement, il n'y a plus d'orientation préférentielle des lamelles.

Si l'évolution de la structuration sondée en SAXS semble réversible sous cisaillement, ça n'est pas le cas des propriétés d'écoulement mesurées en rhéologie. En effet, les courbes aller et retour de viscosité ne sont pas superposables pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol (cf. section chapitre 3, 3.3.1.2 p.112). Nous pouvons donc supposer qu'une déstructuration irréversible s'est produite à une autre échelle que celle sondée par SAXS. L'agencement des domaines lamellaires peut par exemple avoir été définitivement détruit sous cisaillement, sans que la structuration interne des domaines lamellaires ne soit détruite irréversiblement. Pour valider cette hypothèse, l'organisation sous cisaillement doit également être sondée à plus grande échelle, par exemple par diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS pour « Ultra Small Angle X-Ray Scattering»), qui permet d'accéder des informations structurales à l'échelle du micron (Akoh 2017). L'agencement et l'agrégation des domaines lamellaires sous cisaillement pourrait alors être élucidé.

---

### Bilan – évolution de la structuration sous cisaillement continu

---

- ✓ Sous cisaillement continu, de 1 à  $1000 \text{ s}^{-1}$  :
    - L'organisation supramoléculaire de l'huile de lin + PbO 17 %mol, newtonienne, n'est pas modifiée : aucune délamination n'est observée, et l'orientation des domaines lamellaires est aléatoire.
    - L'organisation supramoléculaire des huiles + PbO 31 %mol (newtonienne) et 50 %mol (rhéofluidifiante) est modifiée : les lamelles s'orientent parallèlement aux parois de la cellule de Couette et glissent les unes sur les autres. Ces modifications sont détectées à partir de  $1000 \text{ s}^{-1}$  pour l'huile de lin + PbO 31 %mol et  $1 \text{ s}^{-1}$  pour l'huile de lin + PbO 50 %mol.
    - L'évolution de l'organisation supramoléculaire est réversible.
-

### 3. Mesures dynamiques

Nous avons ensuite réalisé des mesures rhéo-SAXS spécifiques à l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol en raison de ses propriétés viscoélastiques particulières. L'échantillon a été soumis à un balayage en déformation croissante, de 0,05 à 1000 % ( $f = 1$  Hz).

#### 3.1. Formation d'objets de dimension finie

De 0,05 à 20 % de déformation, nous observons une forte augmentation de l'intensité du signal SAXS aux petits angles, de 0,007 à 0,1  $\text{\AA}^{-1}$  (Figure 4-8.a), indiquant que les savons de plomb se sont structurés en objets de dimension finie, qui peut être estimée par la relation de Guinier (Guinier 1939; Jeffries et al. 2021). Le modèle de Guinier a donc été appliqué de 0,01 à 0,10  $\text{\AA}^{-1}$ , tel que :

$$I(q) = A \cdot \exp\left[-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right] + B \quad (4 - 1)$$

Avec  $R_g$  le rayon de giration (en  $\text{\AA}$ ),  $A$  un facteur d'échelle (adimensionné), et  $B$  une constante représentant la ligne de base (u.a). Nous avons fait les observations suivantes :

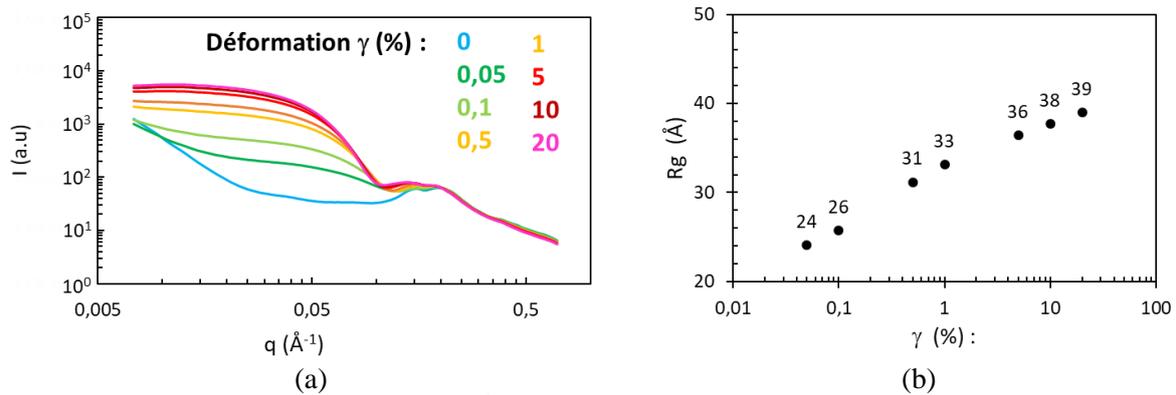


Figure 4-8 : Huile de lin + PbO 50 %mol (a) Évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde de 0 à 20 % de déformation à  $f = 1$  Hz en configuration radiale (les données en configuration tangentielle sont similaires). (b) Rayon de giration correspondant  $R_g$  calculé selon le modèle de Guinier.

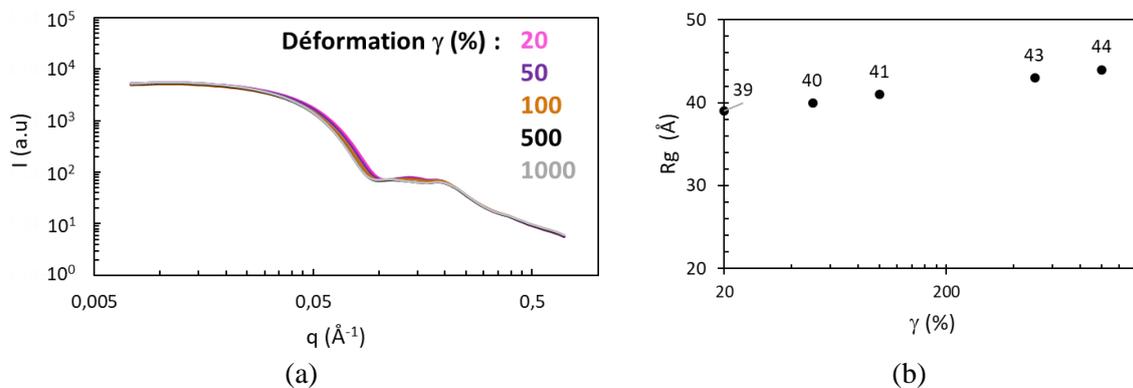


Figure 4-9 : Huile de lin + PbO 50 %mol (a) Évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde de 20 à 1000 % de déformation à  $f = 1$  Hz en configuration radiale (les données en configuration tangentielle sont similaires). (b) Rayon de giration correspondant  $R_g$  calculé selon le modèle de Guinier.

- La taille des objets formés augmente jusqu'à atteindre un rayon de giration de  $39 \text{ \AA}$  à 20 % de déformation (Figure 4-8.b) :
- Au-delà de 20 % de déformation, l'évolution du profil de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  est faible et la croissance des objets est moindre : à 1000 % de déformation, le rayon de giration est de  $44 \text{ \AA}$  (Figure 4-9).

### 3.2. Identification des objets formés

Dans un second temps, afin d'identifier les objets formés, nous avons considéré les profils azimutaux : à partir de 1 % de déformation, les profils azimutaux en configuration radiale et tangentiels sont tous deux caractéristiques d'objets orientés verticalement dans la cellule de Couette (Figure 4-10.a). Nous avons donc postulé la formation d'objets cylindriques orientés verticalement dans la cellule. Pour vérifier cette hypothèse, le modèle du cylindre avec une densité de longueur de diffusion uniforme (Guinier et Fournet 1955; Pedersen 1997) a été appliqué au signal de l'échantillon cisailé.

Les profils d'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde coïncident avec l'existence de cylindres alignés verticalement dans la cellule (Figure 4-10.b). La figure 1-9c propose une représentation schématique des cylindres formés ; les résultats obtenus à 20 % de déformation indiquent que les cylindres ont une hauteur de  $90 \text{ \AA}$  et un rayon de  $36 \text{ \AA}$  (Figure 4-10.c). Ce rayon est du même ordre de grandeur de la distance caractéristique de l'organisation lamellaire  $\overline{d_A}$  détectée au repos pour cet échantillon ( $42 \text{ \AA}$ ), ce qui suggère que les cylindres sont unilamellaires (c'est-à-dire constitués d'une seule lamelle).

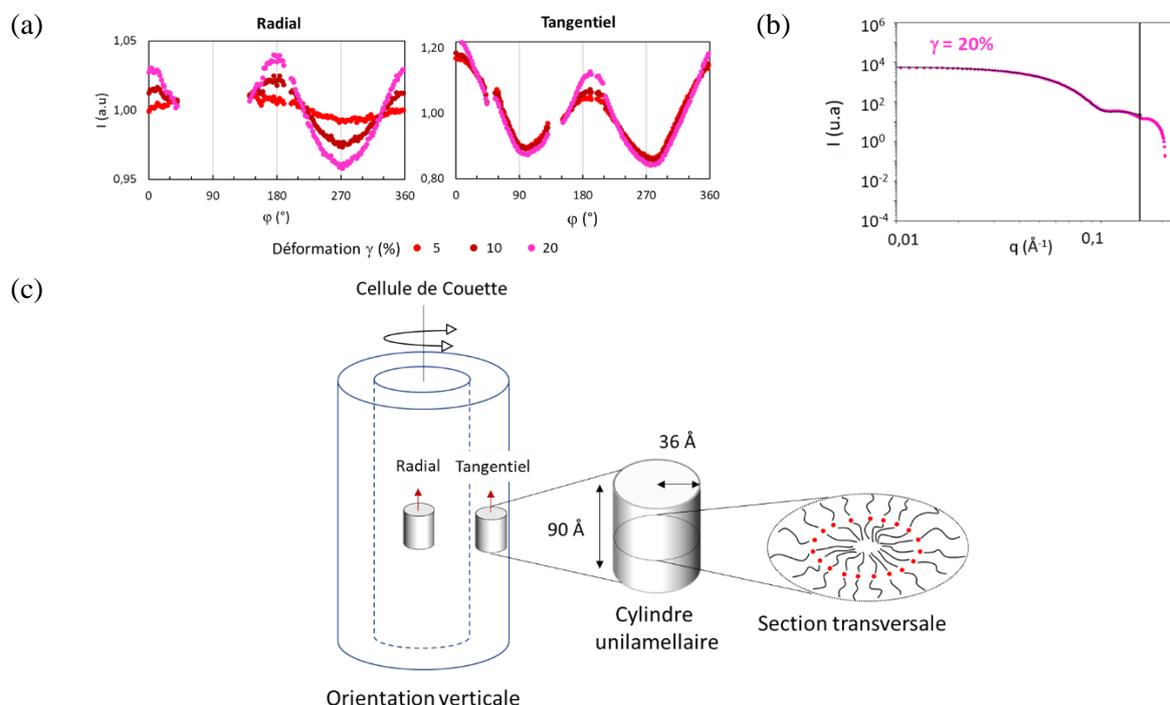


Figure 4-10 : (a) Évolution des profils azimutaux de 5 à 20 % de déformation ( $f = 1\text{Hz}$ ) en configuration radiale et tangentielle. Tous les profils azimutaux ont été tracés à  $q = 0,15 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ . (b) Application du modèle cylindrique sur le profil de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde à 20 % de déformation de 0,01 à  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Le signal de l'échantillon au repos a été soustrait. (c) Représentation schématique des objets cylindriques formés. Les dimensions indiquées correspondent au résultats obtenus à 20 % de déformation.

### 3.3. Formation des cylindres

En considérant ce modèle, nous pouvons maintenant expliquer l'évolution de l'anisotropie sur l'ensemble de la gamme de déformation. De 0,05 à 1 % de déformation, le profil azimuthal en configuration tangentielle est caractéristique d'une orientation verticale (Figure 4-11, et par comparaison à la figure 1-6). Nous pouvons donc supposer qu'une majorité de lamelles est orientée parallèlement aux parois de la cellule, et est responsable de l'anisotropie tangentielle. Cependant, en configuration radiale, le profil azimuthal est caractéristique d'une orientation horizontale, ce qui semble en désaccord avec l'observation précédente : toujours d'après la figure 1-6, une orientation parallèle donnerait une orientation isotrope des objets en configuration radiale. Une fraction des lamelles est donc orientée perpendiculairement à la paroi de la cellule, ce qui induit une faible anisotropie en configuration radiale. Cette anisotropie étant plus faible que celle observée tangentiellement, le mode d'orientation perpendiculaire ne concerne qu'une faible proportion des lamelles, et l'orientation parallèle prédomine dans le domaine de déformation étudié.

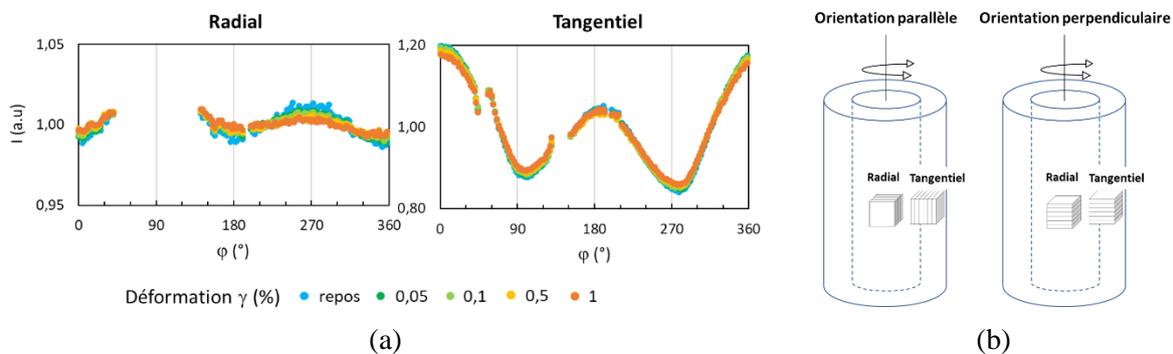


Figure 4-11 : Évolution des profils azimuthaux de 0,05 à 1 % de déformation ( $f = 1\text{Hz}$ ) en configuration radiale et tangentielle. Une coexistence de deux modes d'orientation, parallèle et perpendiculaire, est visible. Tous les profils azimuthaux ont été tracés à  $q = 0,15 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ .

Dans notre cas, le processus suivant peut être proposé : le cisaillement oscillatoire provoquerait la délamination des domaines lamellaires préalablement à la formation des cylindres. À faible amplitude de déformation, les domaines lamellaires s'orientent parallèlement à la paroi de la cellule, puis les lamelles glissent les unes sur les autres. Chaque lamelle s'enroulerait pour former un cylindre unilamellaire orienté verticalement dans la cellule. On peut donc supposer que l'orientation parallèle des lamelles favorise la formation de cylindres. À partir de 1 % de déformation, la quantité de cylindres formés est suffisante pour que l'anisotropie verticale générée par les cylindres prédomine. Les cylindres continuent à se former jusqu'à 20 % de déformation.

### 3.4. Évolution de l'organisation à forte amplitude de déformation

Au-delà de 20 % de déformation, la croissance des cylindres est faible (Figure 4-9), mais l'anisotropie évolue significativement (Figure 4-12) : elle diminue en configuration radiale et augmente en configuration tangentielle. Nous supposons donc que l'alignement vertical précédemment observé dans la configuration radiale a été perturbé à une déformation trop élevée, et que les cylindres oscillent dans la direction du plan de cisaillement (représentation schématique Figure 4-12.b).

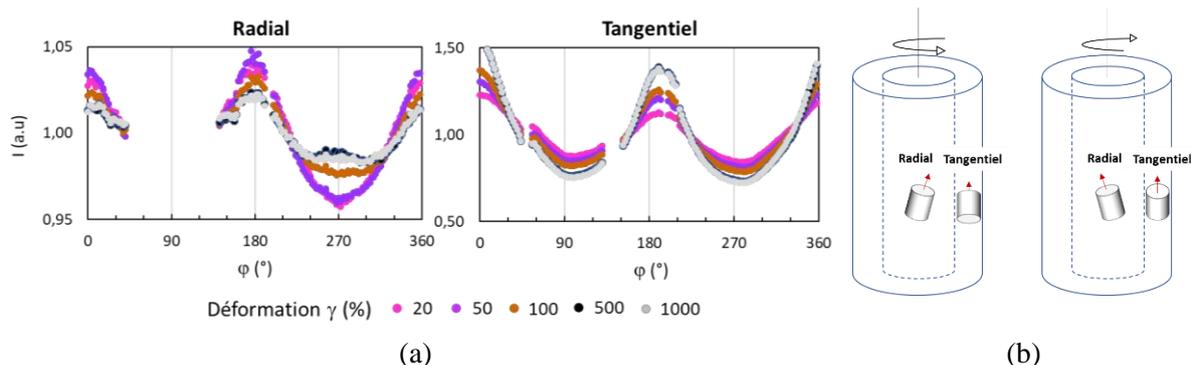


Figure 4-12 : Évolution des profils azimutaux de 20 à 1000 % de déformation ( $f = 1\text{Hz}$ ) en configuration radiale et tangentielle. Tous les profils azimutaux ont été tracés à  $q = 0,15 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 3.5. Lien avec la viscoélasticité

Comme cela a été présenté dans le chapitre 3, l'huile de lin + PbO 50 %mol est caractérisée par un plateau viscoélastique linéaire de 0,05 à 0,5 % de déformation (Figure 4-13). Le croisement des courbes  $G'$  et  $G''$  a lieu à 2 % de déformation. Un second changement de pente a été observé à 25 % de déformation. Ces observations coïncident avec les transitions observées en SAXS, nous pouvons donc proposer une corrélation, illustrée en Figure 4-13, entre les propriétés viscoélastiques de nos systèmes et leur structuration suivant les hypothèse précédemment formulées :

- L'orientation verticale des cylindres, clairement détectée à partir de 1% de déformation, semble corrélée à la perte des propriétés viscoélastiques.
- La perturbation de l'orientation verticale des cylindres semble associée au changement de pente de  $G'$  et  $G''$  mesurée en rhéologie à 25 % de déformation.

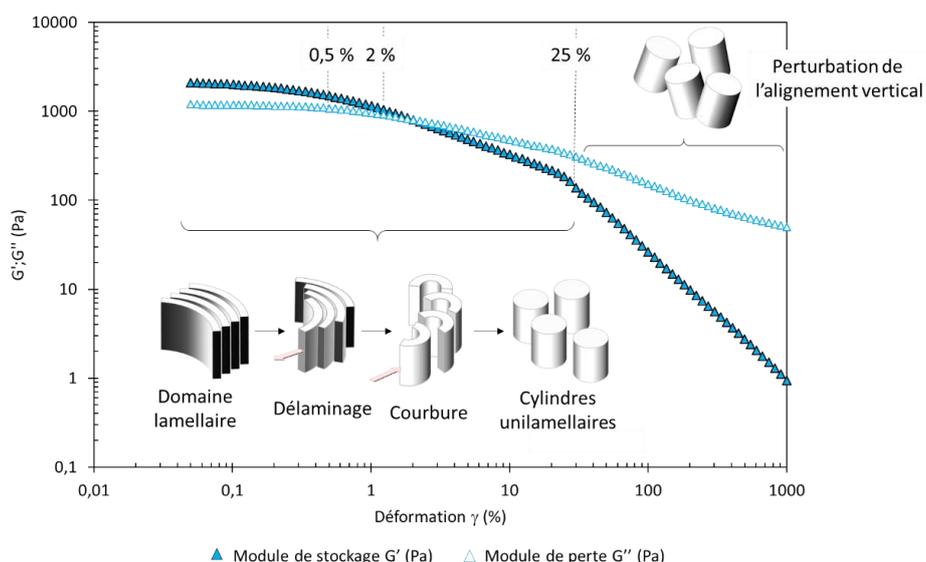


Figure 4-13 : Représentation schématique de l'évolution supposée de la structuration de l'échantillon d'huile de lin + 50 % mol. PbO soumis à une déformation oscillatoire de 0,05 à 1000 % de déformation ( $f = 1 \text{ Hz}$ ). Initialement, les domaines lamellaires sont majoritairement orientés parallèlement aux parois de la cellule de Couette. Sous l'effet de la sollicitation oscillatoire, les domaines lamellaires délaminent et se courbent en cylindres orientés verticalement dans la cellule. À partir de 20 % de déformation, l'orientation verticale des cylindres est perturbée.

### 3.6. Réversibilité

Nous pouvons alors nous demander si ces changements d'organisation détectés en SAXS sont réversibles. Les mesures de recouvrance des propriétés viscoélastiques, présentées dans le chapitre 3 (cf. section 3.2.1.2 p.107), nous fournissent quelques pistes : nous avons vu que la recouvrance des propriétés viscoélastiques dépendait fortement de la gamme de d'amplitude de déformation appliquée :

- Si la déformation maximale appliquée est de 10 %, l'échantillon est totalement réversible.
- En revanche, si la déformation maximale appliquée est de 100 % ou 1000%, la recouvrance de la viscoélasticité est partielle. La perturbation de l'alignement des cylindres détectée à 25% de déformation pourrait donc être l'étape clé qui empêche le système de revenir à son organisation initiale. Il est également possible que la déstructuration s'opère à une plus grande échelle, non détectée en SAXS.

Pour affiner ces premières observations, nous avons réalisé des acquisitions du signal SAXS sur le système au repos sur une période de 30 min après la fin du balayage en amplitude, de 0,05 à 1000 % de déformation. Les figures ci-dessous présentent l'évolution des profils azimuthaux (Figure 4-14 et des profils d'intensité diffusés en fonction de  $q$  (Figure 4-15) obtenus :

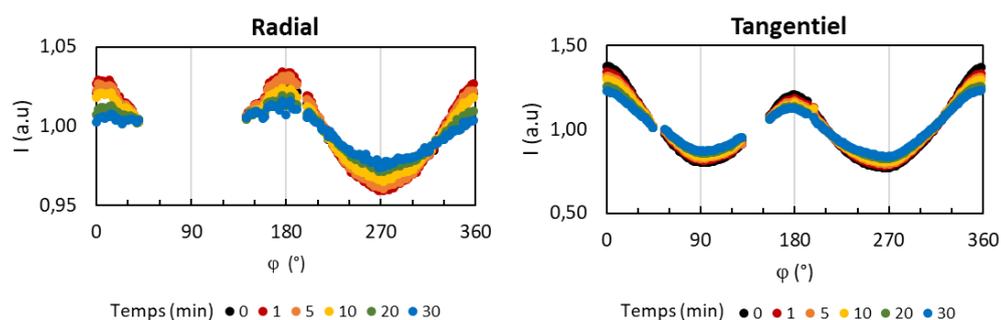


Figure 4-14 : Huile de lin + PbO 50 %mol - évolution des profil azimuthaux en configuration radiale et tangentielle de 0 à 30 min après la fin du balayage en amplitude de 0,05 à 1000% de déformation.

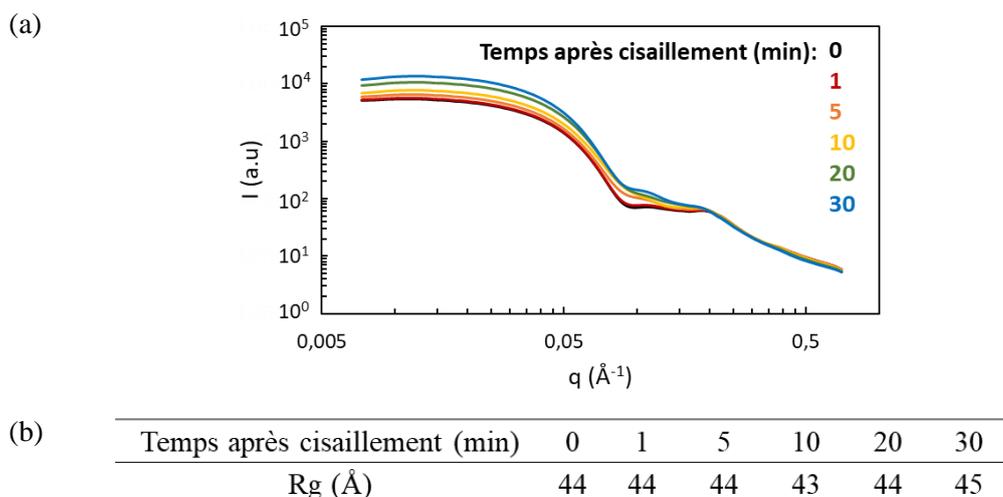


Figure 4-15 : Huile de lin + PbO 50 %mol - (a) évolution du profil d'intensité diffusée en fonction de  $q$  en configuration radiale de 0 à 30 min après la fin du balayage en amplitude de 0,05 à 1000% de déformation. (b) Rayon de giration mesuré par application du modèle de Guinier de 0,01 à 0,10  $\text{Å}^{-1}$ .

D'après la Figure 4-14, les données SAXS n'ont pas évolué de manière significative au cours du temps de repos : l'orientation verticale était toujours détectée en configuration radiale et tangentielle. Des objets dont le rayon de giration était stabilisé à 44 Å étaient toujours présents (Figure 4-15). Seule une légère diminution de l'anisotropie en configuration radiale et tangentielle, et un aplatissement du signal entre 0,1 et 0,2 Å<sup>-1</sup> suggèrent que l'organisation évolue, probablement vers un état plus polydisperse (Londoño et al. 2018). Il apparaît donc que les objets cylindriques sont toujours présents dans notre système au bout de 30 min après la fin du cisaillement.

Dans le court intervalle de temps au cours duquel les mesures au repos ont été réalisées en rhéo-SAXS, l'échantillon n'a pas encore retrouvé sa viscoélasticité. Une analyse plus longue est donc nécessaire pour voir si la recouvrance de la viscoélasticité s'accompagne d'une évolution marquée de l'organisation supramoléculaire.

### Bilan – évolution de la structuration sous sollicitation oscillatoire

- ✓ Lorsque l'huile de lin + PbO 50 %mol, viscoélastique, est soumise à un balayage en déformation de 0,05 à 1000 % ( $f = 1$  Hz), l'organisation supramoléculaire évolue :
  - Les domaines lamellaires s'orientent parallèlement aux parois de la cellule.
  - Les domaines lamellaires délaminent et se courbent en cylindres orientés verticalement dans la cellule. Ce processus est associé à la perte des propriétés viscoélastiques.
  - À partir de 20 % de déformation, l'orientation verticale des cylindres est perturbée.
- ✓ Les cylindres orientés verticalement sont toujours détectés 30 min après l'arrêt de la sollicitation.

## 4. Comparaison avec les systèmes lamellaires purs

Nous avons comparé nos résultats à ceux rapportés dans la littérature pour d'autres systèmes lamellaires cisailés. En 1993, Roux et ses collègues (Diat et Roux 1993) ont montré que des vésicules multilamellaires (MLVs pour « MultiLamellar Vesicles ») peuvent être formées par cisaillement d'une phase lamellaire de tensioactifs anioniques. Des transitions similaires ont été observées avec d'autres tensioactifs non ioniques et cationiques (Berni, Lawrence, et Machin 2002; Koschoreck, Fujii, et Richtering 2008; Ito et al. 2011; Kato 2018). La formation de MLVs par application d'un cisaillement continu constant ou croissant sur des phases lamellaires de tensioactifs a donc été largement étudiée. Le modèle général prévaut pour décrire l'évolution de la structuration sous cisaillement continu (Berni, Lawrence, et Machin 2002; Kato 2018) : au-delà d'une certaine contrainte, la phase lamellaire évolue vers un nouvel état dans lequel tout l'espace est rempli par des MLVs. Ito et al. (Ito et al. 2011) ont mis en évidence la formation de cylindres multilamellaires orientés horizontalement comme une structure intermédiaire entre la phase lamellaire initiale et la formation de MLVs. L'apparition des MLVs est marquée par une augmentation de la viscosité. Ensuite, les MLVs se compactent hexagonalement et se refracturent finalement en phases lamellaires.

Sous l'effet d'une sollicitation oscillatoire, l'évolution de la structuration est similaire mais la formation des MLVs est conditionnée par l'application d'une amplitude de déformation minimale et est caractérisée par une forte viscoélasticité (Fritz, Wagner, et Kaler 2003).

Ces résultats diffèrent significativement de ceux obtenus pour les huiles saponifiées puisque nous n'avons pas observé la formation de vésicules multilamellaires, quel que soit le type de sollicitation appliquée (continue ou oscillatoire). Une sollicitation oscillatoire conduit à la formation d'objets cylindriques. La faible dimension de ces objets cylindriques nous suggère qu'ils ne sont pas multilamellaires, mais constitués d'une seule lamelle issue de la délamination des domaines lamellaires identifiés au repos. Cette différence de comportement semble provenir du type de système étudié. Dans le cas des huiles saponifiées, nous ne considérons pas des systèmes lamellaires purs mais un mélange complexe dont les constituants ont des comportements opposés : une partie des savons de plomb s'organise en domaines lamellaires. Ces domaines lamellaires sont dispersés dans une matrice continue de savons non organisés et de molécules issues de la saponification de l'huile (di- et monoglycéride, glycérol). Cette matrice contraint le mouvement des domaines lamellaires et pourrait être responsable de la délamination observée : au-delà d'une certaine amplitude de déformation appliquée, les domaines lamellaires ne peuvent pas maintenir leur intégrité structurelle. Prendre en compte la phase continue non organisée est donc essentiel pour représenter correctement les systèmes réels d'huile saponifiées.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons approfondi notre compréhension du lien complexe qui unit les propriétés rhéologiques des huiles partiellement saponifiées à leur organisation sous cisaillement.

Il apparaît que l'organisation lamellaire identifiée au repos évolue de manière différente selon le type de cisaillement appliqué. Le cisaillement continu conduit à un alignement et à une délamination des domaines lamellaires, de plus en plus prononcé à mesure que le taux de saponification est élevé. Des mesures de cisaillement oscillatoire ont été réalisées spécifiquement sur l'huile de lin + PbO 50 %mol pour étudier sa structuration au-delà du plateau viscoélastique linéaire. Nous avons vu que les lamelles se structuraient progressivement en objets cylindriques orientés verticalement dans la cellule du rhéomètre. Ce résultat, obtenu à partir du cisaillement de domaines lamellaires dispersés dans une matrice huileuse non organisée, contraste avec la formation de vésicules multilamellaires communément observées lors du cisaillement de phases lamellaires pures.

Des investigations complémentaires doivent être menées pour évaluer la stabilité des structures cylindriques sur le long terme, et pour corrélérer l'évolution de leur structuration à la recouvrance de la viscoélasticité.

## Chapitre 5

# Étude du déphasage : cas des huiles saponifiées chauffées en présence d'eau

*Dans les deux chapitres précédents, nous avons caractérisé les huiles saponifiées obtenues selon une recette précise : un chauffage en présence de PbO. Cette recette n'est cependant pas unique, et peut être adaptée de multiples manières. Par exemple, Théodore Turquet de Mayerne remarque que la présence d'eau au cours du chauffage permet d'obtenir une huile « qui ne s'épaissit point, et est fort claire » (Mayerne 1620, 138).*

*Cet ajout d'eau, tout en modifiant les propriétés physico-chimiques des huiles obtenues, modifie aussi leur stabilité : après un temps de repos de quelques heures, les huiles déphasent spontanément. Deux phases grasses distinctes, dont les propriétés physico-chimiques diffèrent nettement, sont obtenues.*

*Ce déphasage se produit sur l'ensemble de nos systèmes mais la présence d'eau accélère le phénomène et le rend plus systématique, ce qui rend possible son étude. L'existence d'un déphasage spontané dans ces systèmes mixtes destinés à être utilisés en peinture nous apparaît suffisamment importante pour justifier une recherche plus poussée visant à la compréhension de son origine. Nous avons donc caractérisé les deux phases séparément, selon l'approche multi-échelle mise en place dans le chapitre 3.*

### Préambule : influence de l'ajout d'eau

Bien que ce chapitre porte sur la compréhension du déphasage des huiles saponifiées, il est important de préciser à titre de préambule l'influence de l'ajout d'eau au cours du chauffage, déjà démontrée lors d'études précédentes, évoquée dans le chapitre 1 (Cotte 2004; Cotte et al. 2006; de Viguerie et al. 2008; de Viguerie 2009), et confirmée lors de nos reconstitutions. Le protocole utilisé est présenté en détail dans le chapitre 2 et consiste en un ajout d'eau en début de chauffage, en quantité égale à celle de l'huile, ce qui est suffisant pour assurer la présence d'eau tout au long de celui-ci et ainsi limiter la température à 100°C. En fin de chauffage, l'eau résiduelle est retirée ; des mesures Karl Fischer confirment que la teneur en eau résiduelle dans la phase grasse est faible ( $0,2 \pm 0,0$  % m).

Le détail des caractérisations effectuées avant déphasage sur un système d'huile + 50%mol de PbO chauffé en présence d'eau est présenté en annexe (colorimétrie, rhéologie et spectroscopie infrarouge); nous résumons ici les principaux résultats obtenus, déjà soulignés dans la littérature :

- L'huile saponifiée résultant d'un chauffage avec eau est de couleur claire (Figure 5-1). Aucun noircissement n'a été observé au cours du chauffage (cf. annexe 5-A - colorimétrie).

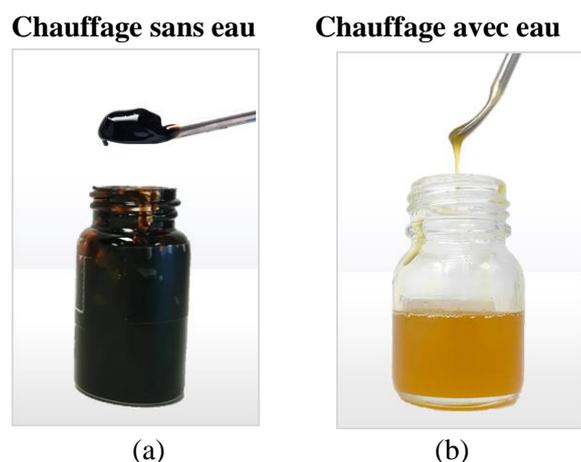


Figure 5-1 : Huile de lin + PbO 50 %mol chauffé (a) sans eau et (b) en présence d'eau. Au-delà de la différence de couleur, le comportement rhéologique est significativement modifié.

- En présence d'eau, le comportement de l'huile saponifiée est visiblement modifié (cf. annexe 5-A – rhéologie): l'huile est plus fluide et s'écoule au repos. En particulier le système contenant 50 %mol de PbO, n'est pas viscoélastique contrairement à son homologue chauffé sans eau.
- Contrairement aux chauffages sans eau, le taux de saponification ne se stabilise pas au bout de 60 min (cf. annexe 5-A – taux de saponification). Pour obtenir des échantillons avec un taux de saponification reproductible, nous avons donc fixé la durée du chauffage à 180 min.
- L'influence de la présence d'eau sur les taux de saponification a été étudiée précédemment (Cotte 2004; Cotte et al. 2006) en comparant des systèmes préparés dans des conditions de chauffage identiques mais avec et sans ajout d'eau (durée et température identiques, ce qui n'est pas notre cas ici): l'ajout d'eau permet d'atteindre des taux de saponification plus élevés.

En complément, nos analyses par spectroscopie infrarouge réalisées sur un système d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau ont permis de mettre en évidence la présence de glycérol comme produit de la réaction de saponification, à la fois dans l'huile saponifiée (cf. annexe 5-A – mise en évidence du glycérol) et dans l'eau résiduelle extraite à la fin du chauffage (Figure 5-2). En effet, la température de chauffage (100°C) est insuffisante pour induire une dégradation du glycérol.

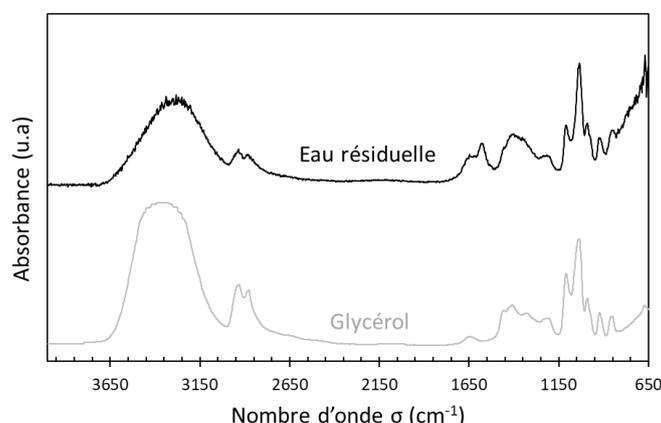


Figure 5-2 : Comparaison des spectres infrarouge du glycérol et de l'eau résiduelle de l'échantillon huile de lin + PbO 50 %mol chauffée à 100°C en présence d'eau (après évaporation sur le cristal ATR multi-réflexion).

## 1. Description du déphasage et hypothèses associées

Les huiles saponifiées dont le chauffage a été réalisé en présence d'eau et contenant initialement 0 à 50 % mol de PbO déphasent spontanément après quelques heures au repos (Figure 5-3). Les échantillons contenant plus de 50 % mol de PbO sont stables dans le temps. Même si le déphasage est rapidement visible, il s'agit d'un phénomène graduel, qui cesse uniquement après plusieurs semaines. Les deux phases obtenues ont des aspects très différents : la phase supérieure est fluide, transparente et jaune-orangée, tandis que la phase inférieure est pâteuse et opaque, de couleur jaune pâle.

Ce déphasage spontané se produit également sur l'ensemble des huiles saponifiées, à l'exception des huiles préparées sans eau contenant plus de 50% mol de PbO (stable au moins sur une échelle de temps de 30 mois après sa formulation).



Figure 5-3 : Déphasage de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau.

Un tel déphasage n'a pas été indiqué dans les manuscrits sur lesquels nous nous sommes basés pour formuler les huiles saponifiées. Théodore Turquet de Mayerne précise que l'eau en excès doit être retirée à la fin de chauffage (cf. chapitre 2), mais ne parle pas de la formation de deux phases grasses. Il est possible que le déphasage n'ait pas pu être observé clairement en raison de l'utilisation de récipients opaques tels que mentionnés par Théodore Turquet de Mayerne : «*pot de terre vernissé*» et «*pot plombé neuf*» (Mayerne 1620, 33, 60). Bien que cela reste une hypothèse, il est envisageable qu'un déphasage se soit produit sur certains systèmes, sans que cela n'ait été remarqué. En revanche, la formation d'un dépôt est mentionnée par Mills, qui décrit les procédés de fabrication des huiles saponifiées à l'échelle industrielle en usage au XX<sup>e</sup> siècle (Mills 1952). Il fait les observations suivantes :

- À la fin du chauffage, l'huile saponifiée devient trouble et un dépôt apparaît.
- Le phénomène est plus prononcé pour les huiles chauffées à hautes températures.
- La quantité de dépôt augmente avec la quantité de siccatifs introduite avant le chauffage.
- La présence d'eau et d'humidité accélère le phénomène, de même que la dilution de l'huile dans un solvant comme la térébenthine.

Nos observations concordent avec ces remarques. Le fait que le déphasage soit accéléré en présence d'eau et/ou d'un solvant nous suggère que c'est la viscosité qui gouverne ce phénomène. D'après Mills, ce dépôt contiendrait des savons de plomb saturés, qui précipiteraient progressivement en raison de leur faible solubilité dans l'huile. En effet, la solubilité des savons saturés dans l'huile est très faible, elle a été estimée à  $5.10^{-3}$  %mol pour le palmitate de plomb (C16:0) (J. Hermans et al. 2016). Mills recommande de laisser l'huile à décanter jusqu'à ce qu'elle soit devenue translucide, et de séparer l'huile du dépôt pour un usage ultérieur.

Van den Berg *et al.* mentionnent également la formation d'un précipité quinze jours après un chauffage de 20 min d'une huile de lin en présence d'environ 60 %mol de PbO à 150°C (van den Berg et al. 2004), sans agitation. Ce précipité, de couleur blanchâtre, a été caractérisé. Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique haute performance (HPSEC pour «High Performance Size Exclusion Chromatography») ont révélé que ce dépôt était enrichi en composés de masse molaire élevée, partiellement réticulés. Bien que la méthode de préparation et les conditions d'obtention de ce dépôt diffèrent, ces observations confirment l'instabilité de ce type de système.

Dans le cas de notre protocole de préparation (agitation continue et chauffage prolongé jusqu'à stabilisation du taux de saponification), le terme de « déphasage » semble plus approprié. Ce déphasage se produit progressivement après la fin du chauffage : en effet plus la centrifugation est tardive, plus la quantité de phase inférieure est importante, et plus la phase supérieure est transparente. Dans notre protocole détaillé en chapitre 2, la centrifugation a été réalisée 24 h après la fin du chauffage : celle-ci permet de séparer les phases présentes à un instant  $t$  dans l'échantillon, mais leur proportion évolue au cours du temps.

La proportion de phase inférieure récupérée augmente aussi avec la concentration initiale en PbO : pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau et centrifugé 24 h après la formulation, la masse de phase inférieure récupérée est de l'ordre de 20% de la masse de la phase supérieure alors qu'elle est de l'ordre de 1% pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 4 %mol.

Pour comprendre l'origine de ce déphasage, nous avons caractérisé séparément les deux phases obtenues : leur propriété rhéologique, organisation et composition chimique ont été caractérisées. Nous avons réalisé cette étude sur les huiles saponifiées chauffées en présence d'eau, pour lesquelles le déphasage se produisait spontanément au bout de quelques heures.

## 2. Propriétés rhéologiques

Les deux phases récupérées après la centrifugation des huiles de lin chauffées en présence d'eau et de 17, 31 et 50 %mol de PbO ont été caractérisées en rhéologie. Nous avons appliqué le même protocole que pour les huiles non centrifugées.

### 2.1. Viscoélasticité

Nous avons étudié les phases inférieures et supérieures en dynamique pour évaluer leur viscoélasticité (Figure 5-4).

Quelle que soit la concentration initiale en PbO, les phases supérieures sont visqueuses. Les résultats ne sont pas présentés dans ce document.

Les phases inférieures des huiles contenant 17, 31 et 50 %mol de PbO soumises à un balayage en fréquence présentent des profils viscoélastiques très similaires (Figure 5-4.a, c et e). Les modules  $G'$  sont supérieurs aux modules  $G''$  sur tout le domaine de fréquence. Leurs valeurs absolues sont comparables pour 17 %mol de PbO et 31 %mol de PbO, et nous observons un saut pour 50 %mol de PbO. Les valeurs de  $\tan(\delta)$  sont similaires pour toutes les phases inférieures, de l'ordre de 0,4. Ce comportement est le signe d'une structuration des phases inférieures, conservée quand elles sont sollicitées à haute et à basse fréquence.

Les tests de balayage en déformation ont ensuite été effectués de 0,1 à 1000 % à une fréquence de 1 Hz. Pour toutes les phases inférieures, le module de stockage  $G'$  est supérieur au module de perte  $G''$  à faible amplitude de déformation (Figure 5-4.d, e et f). Aucun plateau viscoélastique linéaire n'a été observé :  $G'$  et  $G''$  diminuent à partir de 0,1 % de déformation. L'intersection de  $G'$  et  $G''$  se produit respectivement à 2 %, 3 % et 60 % de déformation pour les huiles contenant initialement 17, 31 et 50 %mol de PbO. Dans le cas de l'huile à 17% de PbO, il est possible d'estimer un seuil d'écoulement à environ 5 Pa. Cependant, les données sont à considérer avec précaution pour les huiles 31 et 50% PbO, car nous remarquons que la contrainte mesurée en réponse à la déformation présente une anomalie. Lorsque la déformation est comprise entre 1 et 20 %, la contrainte est constante (31 %mol de PbO) voire diminue (50 %mol de PbO) en fonction de la déformation entre environ 1 et 20%. Cela laisse supposer la présence d'un glissement ou d'une fracturation de l'échantillon qui rend les mesures incorrectes dans cette zone. En cas de glissement, l'échantillon n'adhère plus à la surface de la géométrie mobile, et la mesure n'est plus valide. Retenons que toutes les phases inférieures ont un comportement élastique prédominant à faible amplitude de déformation, ce qui témoigne d'une structuration interne.

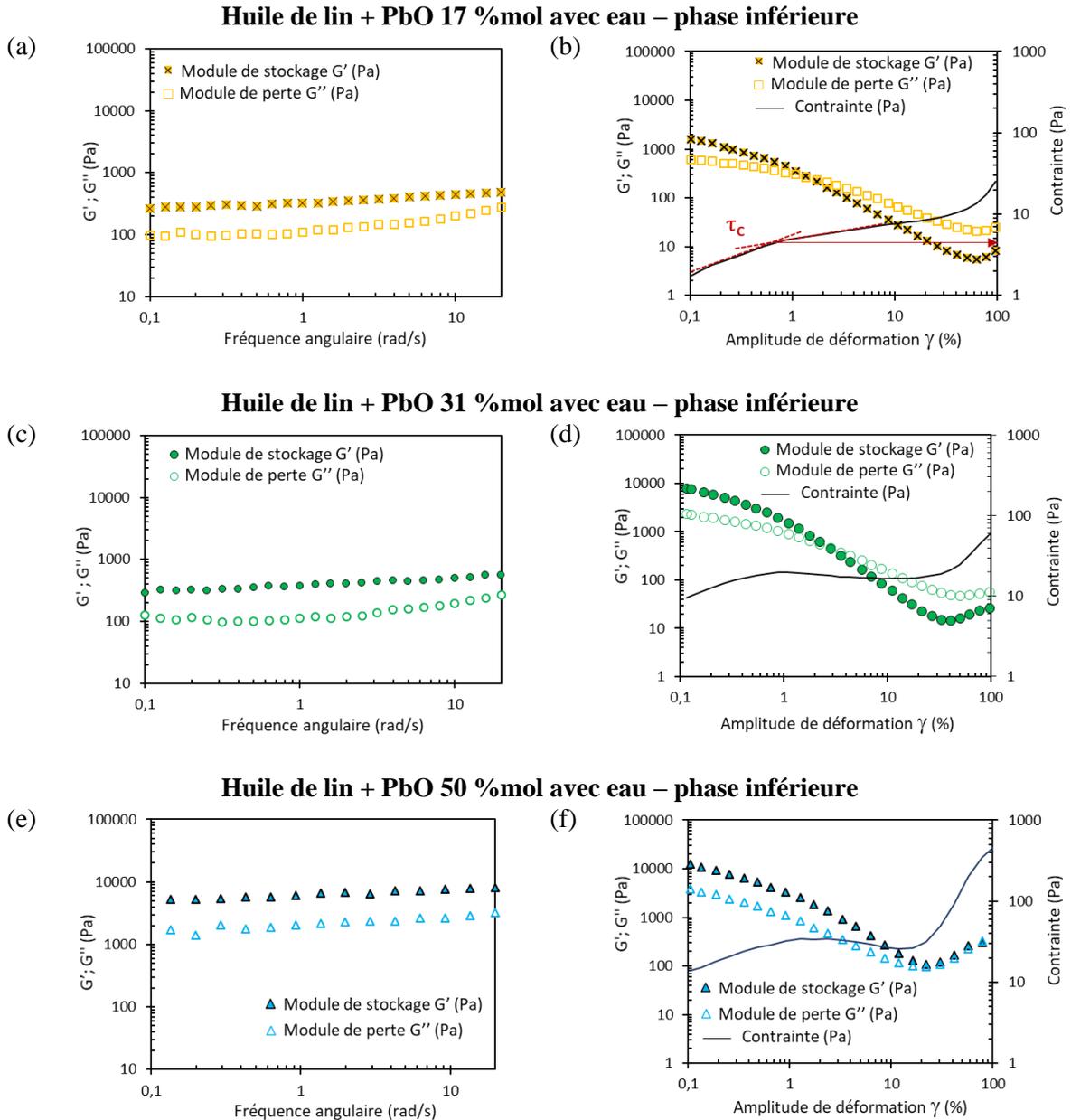


Figure 5-4 : Colonne de gauche : mesure oscillatoire de balayage en fréquence, de 20 à 0,1 rad/s ( $\gamma = 0,1\%$ ) sur les phases inférieures des huiles de lin chauffées avec (a) 17, (b) 31, (c) 50 %mol de PbO en présence d'eau. Colonne de droite : mesure oscillatoire de balayage en amplitude, de 0,1 à 100 % ( $f = 1$  Hz) sur la phase inférieure des huiles de lin chauffées avec (d) 17, (e) 31, (f) 50 %mol de PbO en présence d'eau.

## 2.2. Écoulement

Nous avons ensuite soumis les phases inférieures et supérieures à une rampe croissante de cisaillement continu, dont les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 5-5). La faible quantité de phase inférieure récupérée nous a conduit à utiliser une géométrie cône-plan de 20 mm de diamètre (contre 35 mm habituellement). Le diamètre du cône ne modifie pas les valeurs mesurées, mais diminue la sensibilité de la mesure. Cependant, chaque mesure a été faite deux fois et les résultats se sont avérés être reproductibles.

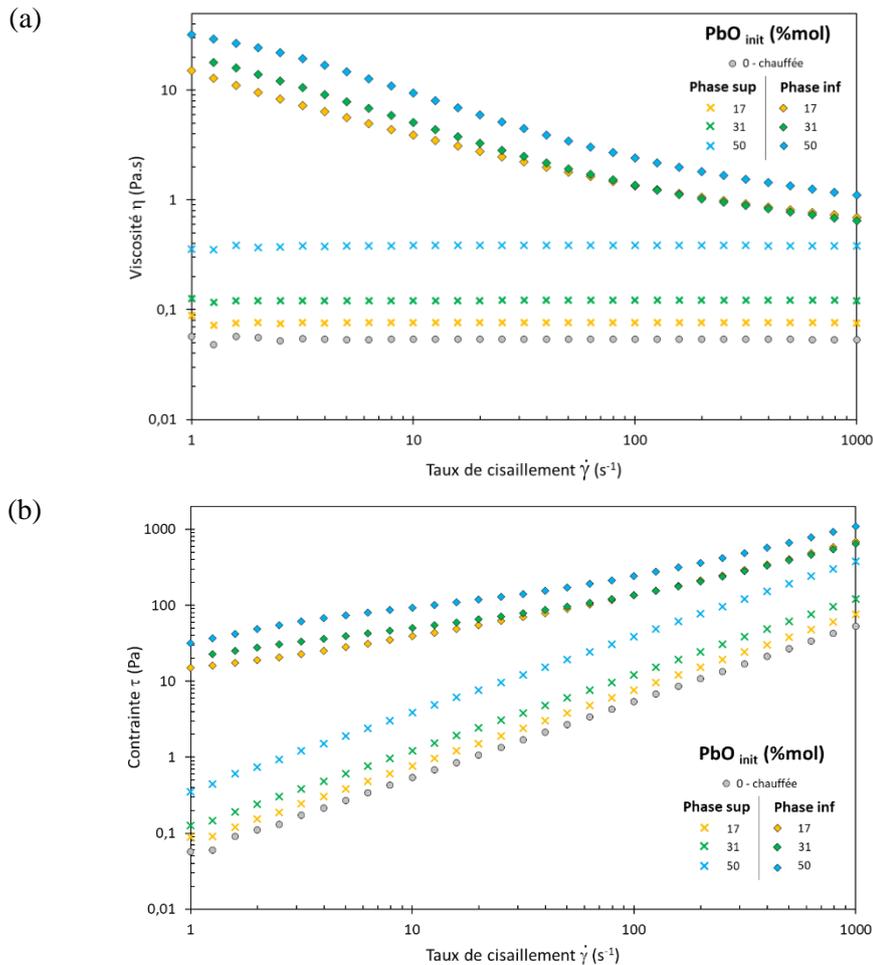


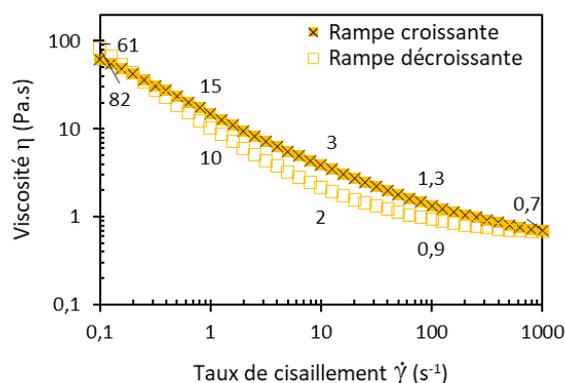
Figure 5-5 : Rampe croissante de cisaillement de 1 à 1000  $s^{-1}$  sur des échantillons centrifugés d'huiles de lin chauffés en présence d'eau et de PbO de 0 à 50 %mol<sup>29</sup> : (a) viscosité et (b) contrainte en fonction du taux de cisaillement. Chaque taux de cisaillement a été appliqué pendant 30 s.

Il existe une nette différence de comportement entre les deux phases : les phases supérieures sont newtoniennes, quelle que soit la concentration initiale en PbO. Leur viscosité croît avec l'augmentation de la proportion initiale de PbO. Au contraire, les phases inférieures se comportent comme des fluides à seuil rhéofluidifiants, quelle que soit la concentration initiale en PbO, de 17 à 50 %mol. Pour les trois phases inférieures, nous avons estimé le seuil d'écoulement en appliquant la loi de Herschel – Bulkley : le seuil calculé est respectivement de 10, 20 et 55 Pa pour les phases inférieures contenant initialement 17, 31 et 50 %mol PbO, il augmente donc progressivement avec la concentration initiale en PbO. Une rhéofluidification avait également été observée sur les échantillons chauffés sans eau non déphasés, à partir de 50 %mol de PbO (cf. chapitre 3, section 3.3.1.1 p.110). Elle est caractéristique d'une structuration modifiée au cours du cisaillement.

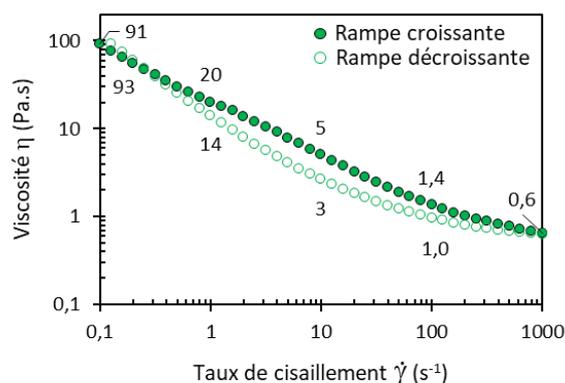
Considérons maintenant les rampes de cisaillement décroissantes : les courbes aller et retour des phases supérieures sont toutes superposables et ne seront pas présentées. Nous avons évalué la réversibilité des phases inférieures rhéofluidifiantes en appliquant la même méthode que celle présentée dans le chapitre 3 (cf. section 3.3.1.2 p.112). Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 5-6) :

<sup>29</sup> La quantité de phase inférieure obtenue après centrifugation de l'huile de lin + PbO 4 %mol chauffée avec eau était trop faible pour permettre une mesure.

(a) **Huile de lin + PbO 17 %mol + eau – phase inférieure**



(b) **Huile de lin + PbO 31 %mol + eau – phase inférieure**



(c) **Huile de lin + PbO 50 %mol + eau – phase inférieure**

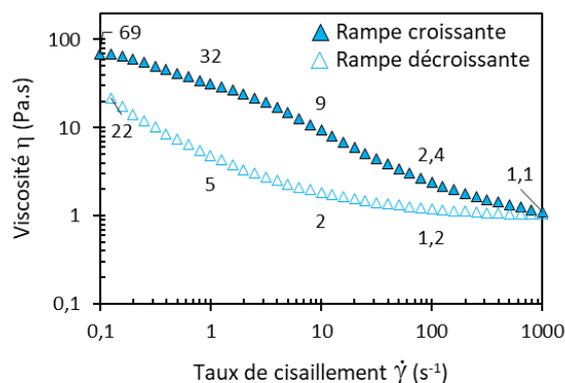


Figure 5-6 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de 0,1 à 1000 s<sup>-1</sup>, rampe de cisaillement continu croissante et décroissante, pour la phase inférieure des échantillons d'huile de lin chauffées avec (a) 17, (b) 31 et (c) 50 %mol de PbO en présence d'eau. Chaque taux de cisaillement a été appliqué pendant 30 s, pour une durée totale d'expérience de 40 min.

Pour les phases inférieures des échantillons contenant initialement 17 et 31 %mol de PbO (Figure 5-6.a et b), la viscosité finale est comparable à la viscosité initiale : les huiles cisillées retrouvent leur propriété initiale sous l'effet d'une rampe de cisaillement décroissante puis croissante, même rapide (30 s par point). Pour la phase inférieure la plus saponifiée (Figure 5-6.c), la viscosité finale est trois fois inférieure à la valeur initiale.

Nous avons réalisé un essai complémentaire avec une rampe de cisaillement croissante puis décroissante, où chaque valeur du taux de cisaillement a été appliquée pendant 60 min (Figure 5-7).

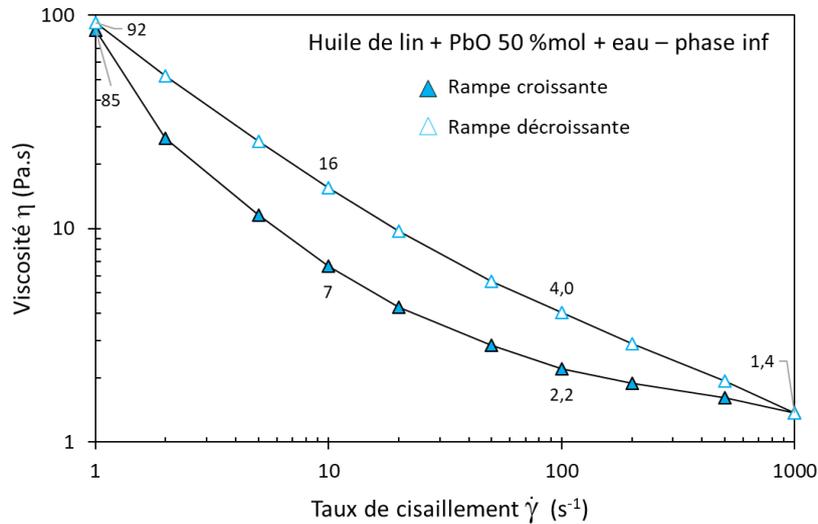


Figure 5-7 : Phase inférieure de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée avec eau - évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, rampe de cisaillement continu croissante. Chaque taux de cisaillement a été appliquée pendant 60 min.

Dans ce cas, les valeurs de viscosité de la rampe retour sont du même ordre de grandeur que celles de la rampe aller. La phase inférieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol est donc réversible, et le temps nécessaire au système pour retrouver sa viscosité initiale est plus important que pour les concentrations inférieures

### Bilan de la rhéologie

- ✓ Les phases inférieures et supérieures des huiles chauffées en présence d'eau et de 17 à 50 %mol de PbO ont des propriétés rhéologiques différentes :
  - Toutes les phases inférieures sont viscoélastiques et rhéofluifiantes, réversibles.
  - Toutes les phases supérieures sont visqueuses et newtoniennes.

Les phases inférieures et supérieures ont des propriétés rhéologiques très différentes. Pour les phases inférieures, la prédominance du comportement élastique à faible amplitude de déformation et la rhéofluidification vont dans le sens d'une organisation, détruite au cours du cisaillement. Contrairement aux échantillons chauffés sans eau, les phases inférieures retrouvent leur viscosité initiale après un certain temps qui dépend de la concentration initiale en PbO. Ce comportement s'oppose à celui des phases supérieures, newtoniennes et visqueuses. Pour compléter ces observations, nous avons analysé les phases inférieures et supérieures par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour « Small Angle X-Ray Scattering »).

## 3. Organisation

### 3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles

#### 3.1.1. Etude du système huile de lin + PbO 50 %mol + eau

Ce paragraphe présente les analyse SAXS réalisées sur l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. Ce dernier a été analysé avant et après centrifugation sur la ligne de faisceau SWING du synchrotron SOLEIL à Gif-sur-Yvette.

La figure ci-dessous (Figure 5-8.a) présente les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée avec et sans eau (en bleu) ainsi que celui de l'huile seule chauffée avec et sans eau (en gris). Sur les profils des huiles non saponifiées, le signal large centré à  $0,28 \text{ \AA}^{-1}$ , noté T, correspond à la distance de corrélation moyenne entre les parties polaires des triglycérides ( $\overline{d_T} = 23 \text{ \AA}$ ). Les deux profils sont similaires, aucune modification n'est observée suite à l'ajout d'eau au cours du chauffage.

Les profils des huiles de lin + PbO 50 %mol chauffées avec et sans eau (Figure 5-8.a, en bleu) ont été comparés. Le profil obtenu avec eau (avant déphasage) est très proche de celui de l'huile de lin chauffée sans eau, avec notamment la présence des deux contributions distinctes, notées A et B dans le chapitre 3 : la contribution A, attribuée à l'organisation lamellaire des savons de plomb, et la contribution B, liée à la présence de savons non organisés. L'ensemble des différences observées entre les deux échantillons est détaillé dans l'annexe 5-B. La différence la plus marquée concerne la largeur à mi-hauteur du signal lamellaire : le pic noté A est plus fin dans le cas du chauffage en présence d'eau; d'après l'équation de Scherrer présentée au chapitre 3 (équation 3 – 2 p. 124), la largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires. Ainsi, en présence d'eau, l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires  $D$  est plus élevée. La présence d'eau semble donc favoriser le regroupement des savons en de grand domaines lamellaires. Cet effet est probablement dû à une diminution de la viscosité globale du milieu réactionnel, qui améliore la mobilité des espèces au cours du chauffage. Les savons capables de former des domaines lamellaires sont alors plus à même de se regrouper.

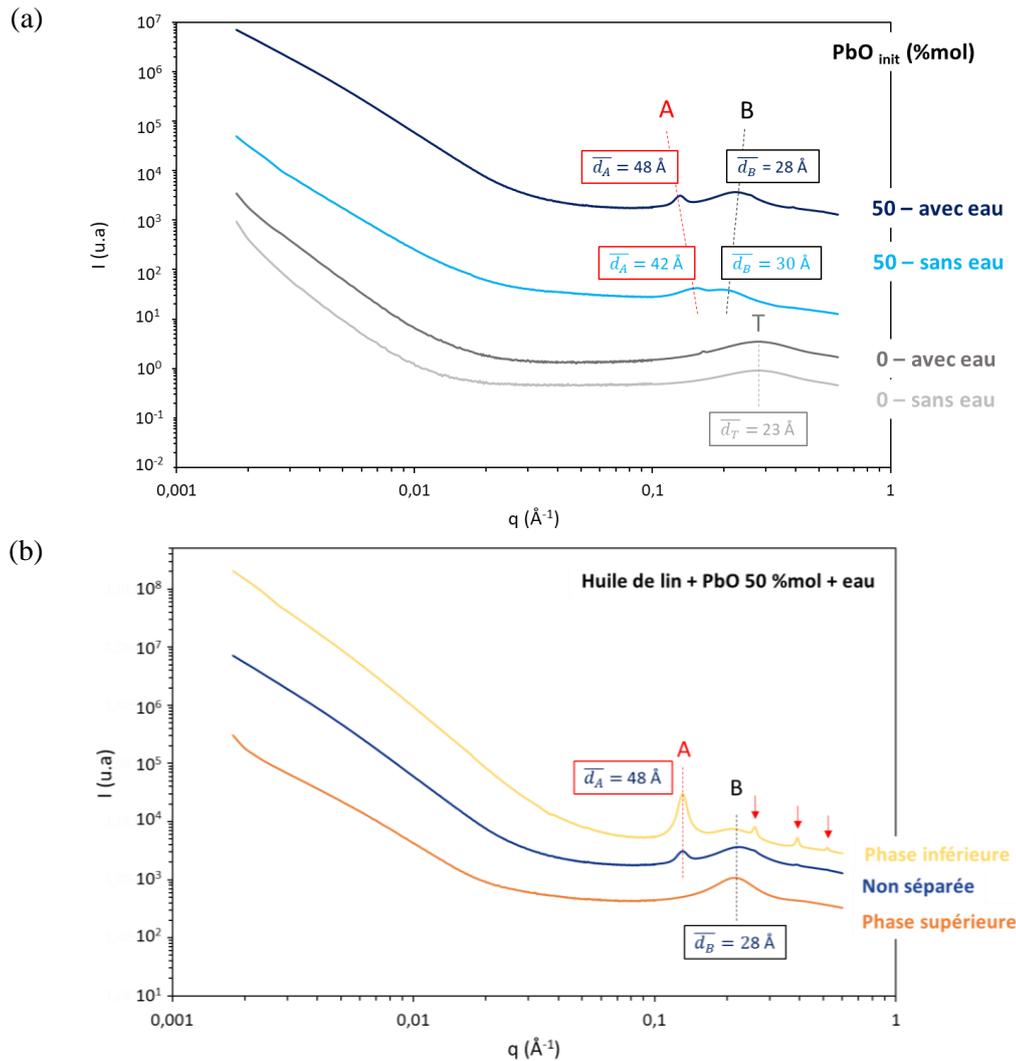


Figure 5-8 : (a) Profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  des huiles chauffées en présence de 0 et 50 %mol de PbO avec et sans eau, de 0,002 à 0,6  $\text{\AA}^{-1}$ , obtenus sous faisceau synchrotron (SWING, synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Le pic large observé sur l'huile de lin de référence, correspondant aux cœurs polaires des triglycérides, est noté T. Les deux contributions observées sur les profils des huiles traitées sont notées A (organisation lamellaire, en rouge) et B (savons non organisés). (b) Profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  des huiles de lin chauffée en présence d'eau et de 50 %mol de PbO, avant et après centrifugation, de 0,002 à 0,6  $\text{\AA}^{-1}$ , obtenus sous faisceau synchrotron (SWING, synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Toutes les données été normalisées en transmission et le signal du capillaire vide a été soustrait. Pour plus de clarté, les courbes sont décalées selon l'axe des ordonnées.

Nous avons ensuite considéré les profils des deux phases obtenues après centrifugation de l'huile saponifiée préparée en présence d'eau (Figure 5-8.b). Les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  des deux phases diffèrent significativement :

- Sur le profil de la phase supérieure, seule la contribution des savons non organisés, notée B, est visible sous la forme d'une signal large centré à  $0,22 \text{\AA}^{-1}$  ( $\overline{d}_B = 28 \text{\AA}$ ). Aucune autre contribution n'est visible.

- Le profil de la phase inférieure présente un signal à  $0,13 \text{ \AA}^{-1}$ , qui coïncide avec le pic fondamental de l'organisation lamellaire identifiée avant la centrifugation. La phase inférieure contient donc des savons structurés en domaines lamellaires (contribution A), d'une distance caractéristiques  $\overline{d_A}$  de  $48 \text{ \AA}$ . Contrairement à l'échantillon avant centrifugation, le signal à  $0,13 \text{ \AA}^{-1}$  est intense, et les harmoniques d'ordre 2, 3 et 4 sont visibles (indiqués par des flèches rouges sur la figure). Cette différence indique une structuration plus prononcée dans la phase inférieure que dans l'échantillon non centrifugé. Enfin, notons que le signal des savons désorganisés à  $0,22 \text{ \AA}^{-1}$  (contribution B) est aussi visible dans la phase inférieure. Cette dernière contient donc à la fois des savons organisés et non organisés.

Ces observations aux petits angles nous permettent de conclure que le déphasage induit une séparation partielle savons responsables des contributions A et B identifiées simultanément dans l'huile saponifiée avant centrifugation, et que les distances caractéristiques de chacune des contributions A et B sont identiques avant et après déphasage.

Une autre observation intéressante a été faite sur les données de diffusion des rayons X obtenues aux grandes valeurs de  $q$  (WAXS pour « Wide-Angle X-ray Scattering »), de  $0,7$  à  $2,0 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette gamme de vecteur d'onde renseigne sur la manière dont les savons de plomb s'agencent latéralement (« short-spacing »). Ces observations sont rendues possibles par la gamme élargie de vecteurs d'onde accessibles sur synchrotron (et donc uniquement sur cet échantillon).

La figure ci-dessous (Figure 5-9) présente les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$ , de  $0,7$  à  $2,0 \text{ \AA}^{-1}$ , pour l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau, avant et après centrifugation. Pour l'échantillon non centrifugé et la phase supérieure, seul un pic large est visible de  $1,1$  à  $1,9 \text{ \AA}^{-1}$ . En revanche, pour la phase inférieure, une série de pics fins se superposent à ce pic large. La phase inférieure contient donc une proportion importante de savons avec un agencement latéral ordonné, contrairement au système non centrifugé et à la phase supérieure.

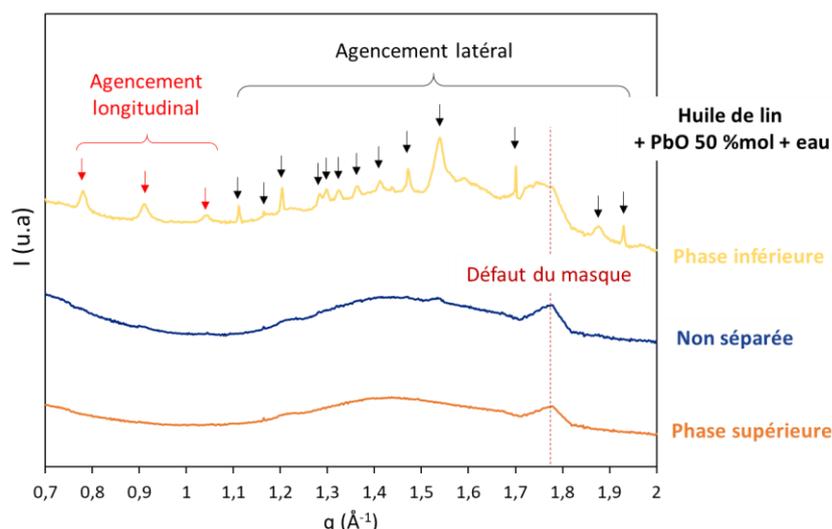


Figure 5-9 : Profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  des huiles de lin chauffées en présence d'eau et de 50 %mol PbO, de  $0,7$  à  $2 \text{ \AA}^{-1}$  obtenus sous faisceau synchrotron (SWING, synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Les données ont été normalisées en transmission et le signal du capillaire vide a été soustrait. Pour plus de clarté, les courbes sont décalées selon l'axe des ordonnées. Les flèches désignent les signaux additionnels visibles dans la phase inférieure, caractéristiques de l'agencement longitudinal et latéral des savons de plomb. Ces signaux sont indexés dans l'annexe 5-C.

Pour affiner notre compréhension de ces signaux, nous avons comparé la position des pics à celles du palmitate, du stéarate et de l'oléate de plomb indexées par Corbeil *et al.* (Corbeil et Robinet 2002) dans l'annexe 5-C. Bien que la distance caractéristique de l'organisation lamellaire  $\overline{d_A}$  mesurée en SAXS (48 Å) soit proche du long-spacing du stéarate de plomb (50 Å), il n'y a pas de correspondance parfaite entre les signaux dans la zone caractéristique de l'agencement latéral des savons. Les signaux ne coïncident pas non plus avec ceux du palmitate et de l'oléate de plomb.

Donc, l'organisation lamellaire ne provient pas d'un type de savon pur, mais d'un mélange de savons et/ou de savons dont le degré d'ordre est inférieur à celui d'une phase parfaitement cristallisée. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 que les savons de plomb à longues chaînes pouvaient adopter plusieurs (méso)phases SII (solide cristallin), SI (solide intermédiaire) et IL (liquide isotrope) et que cette dernière avait une influence sur les signaux cristallins relatifs à l'agencement longitudinal et latéral détectés en diffraction des rayons X (DRX) (F. Martínez-Casado et al. 2019). Nous pouvons supposer que la phase inférieure contient une proportion importante de savons organisés, avec un degré d'ordre inférieur à celui d'une phase parfaitement cristallisée (SII), ce qui serait en cohérence avec les signaux observés ci-dessus (Figure 5-9 – phase inférieure).

### 3.1.2. Influence de la concentration initiale en PbO

Le temps d'expérience au synchrotron étant très limité, nous avons ensuite étudié les phases inférieures et supérieures des échantillons formulés avec une quantité croissante de PbO, comprise entre 4 et 50 % mol sur l'appareil de laboratoire Xeuss 2.0 (Xenocs).

Les profils des phases supérieures sont présentés ci-dessous (Figure 5-11) :

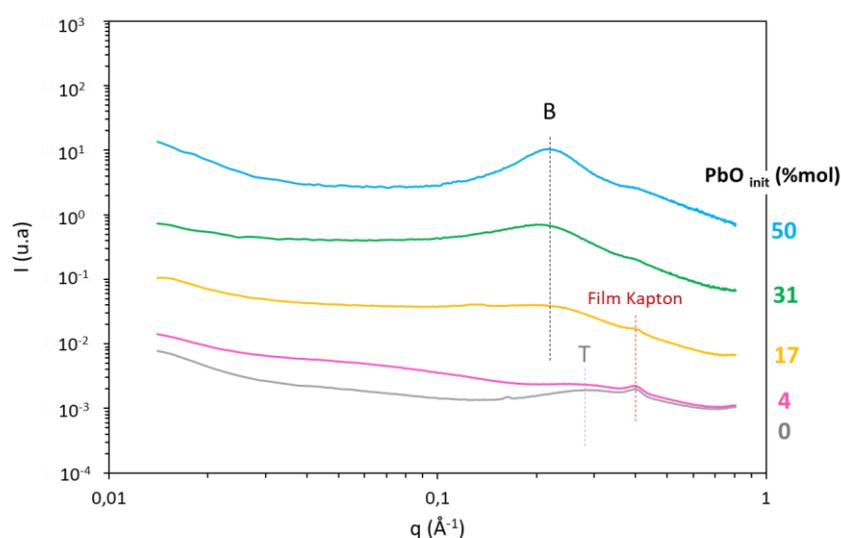


Figure 5-10 : Profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$ , de 0,014 à 0,8 Å<sup>-1</sup>, des phases supérieures obtenues après centrifugation des huiles de lin chauffées en présence de PbO et d'eau, après normalisation en transmission et soustraction du signal du film Kapton. Le pic centré à 0,40 Å<sup>-1</sup>, visible sur les échantillons contenant initialement 0, 4 et 17 %mol de PbO, correspond au signal résiduel du film Kapton maintenant l'échantillon sur son support pendant la mesure.

Nous pouvons faire les observations suivantes :

- Le profil de la phase inférieure de l'huile de lin + PbO 4 %mol chauffée avec eau est similaire au profil de l'huile de lin non saponifiée. Dans les deux systèmes, le pic large centré à  $q = 0,28 \text{ \AA}^{-1}$  correspond à la distance de corrélation entre les cœurs polaires des triglycérides, notée  $\overline{d_T}$  (23 Å). Les deux échantillons ont également des valeurs de transmission très proches (32 % pour l'huile non saponifiée, et 30 % pour la phase inférieure de l'huile de lin + PbO 4 %mol + eau, cf. annexe 5-D). Les contributions des savons de plomb organisés et/ou non organisés ne sont pas clairement visibles.
- Sur les phases inférieures des huiles de lin + PbO 17 à 50 %mol chauffées avec eau, un signal large centré à environ  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  est visible. Ce signal correspond à la contribution des savons non organisés (contribution B). La distance caractéristique  $\overline{d_B}$  est comprise entre 29 et 31 Å (Tableau 5-1). Aucune évolution significative de  $\overline{d_B}$  n'est observée avec l'augmentation de la concentration initiale en PbO, et aucune contribution des savons de plomb organisés n'est visible.

Tableau 5-1 : Positions des maxima  $q_{max B}$  et distances caractéristiques  $\overline{d_B}$  des phases supérieures des huiles chauffées en présence d'eau de 17 à 50 %mol de PbO :

PbO init (%mol)	17	31	50
$q_{max B} (\text{\AA}^{-1})$	0,216	0,201	0,218
$\overline{d_B} (\text{\AA})$	29	31	29

En parallèle, la figure ci-dessous présente les profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  des phases inférieures (Figure 5-11) :

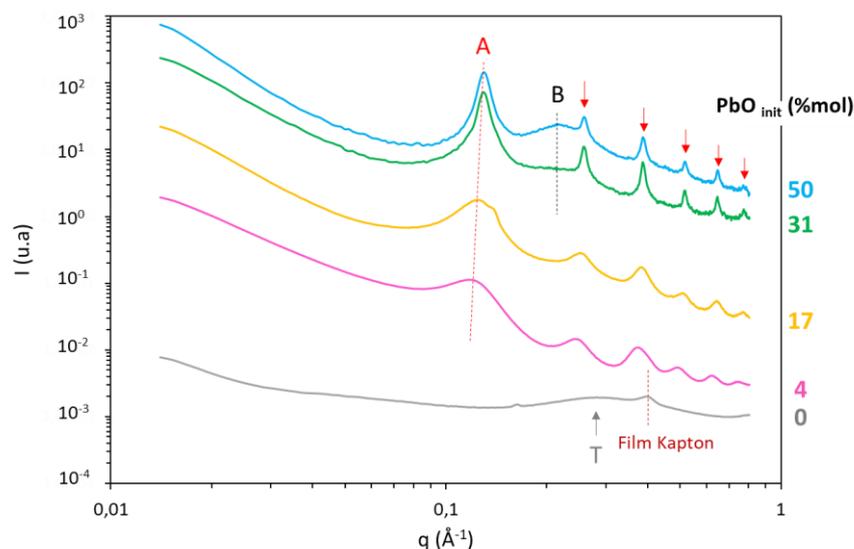


Figure 5-11 : Profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$ , de  $0,014$  à  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ , des phases inférieures obtenues après centrifugation des échantillons d'huile de lin chauffés en présence de PbO et d'eau, après normalisation en transmission et soustraction du signal du film Kapton. Le pic centré à  $0,40 \text{ \AA}^{-1}$ , visible sur l'huile de lin non saponifiée, correspond au signal résiduel du film Kapton maintenant l'échantillon sur son support pendant la mesure.

Nous avons fait les observations suivantes :

- Pour toutes les phases inférieures, des oscillations caractéristiques de l'organisation lamellaire sont visibles jusqu'à l'ordre 6 (les harmoniques sont indiqués par des flèches sur la figure).
- Pour les deux phases inférieures les plus saponifiées (31 et 50 %mol de PbO), un pic large et centré à  $0,23 \text{ \AA}^{-1}$  est également visible. Il s'agit de la contribution B des savons désorganisés.
- La position des maxima et la largeur à mi-hauteur des signaux relatifs à l'organisation lamellaire semblent dépendre de la concentration initiale en PbO : plus cette dernière augmente, plus les oscillations se décalent vers les petites valeurs de  $q$  et plus les signaux sont fins. Ces deux observations peuvent directement être corrélées à la distance caractéristique de l'organisation lamellaire  $\overline{d}_A$  et à l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires, notée  $D$ . Les valeurs de  $\overline{d}_A$  et  $D$  permettent de déterminer le nombre moyen de lamelles par domaine lamellaire, noté  $N$ . Les valeurs de  $\overline{d}_A$ ,  $\overline{d}_B$ ,  $D$  et  $N$  ont été extraites des profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$  des phases inférieures et sont indiquées ci-dessous (Tableau 5-2).

Tableau 5-2 : Positions des maxima des signaux A et B et distances caractéristiques  $\overline{d}_A$  et  $\overline{d}_B$  correspondantes pour les phases inférieures des huiles de lin chauffées en présence d'eau et de 4 à 50 %mol de PbO. Comparaison des valeurs de  $D$ <sup>30</sup> et  $N$  déterminées à partir de la réflexion périodique la plus intense (le fondamental) après soustraction de la ligne de base et déconvolution des signaux A et B.

PbO init (%mol)	4	17	31	50
$q_{max B} (\text{\AA}^{-1})$	n.a	n.a	0,228	0,225
$\overline{d}_B (\text{\AA})$	n.a	n.a	28	28
$q^* (\text{\AA}^{-1})$	0,119	0,124	0,130	0,130
$\overline{d}_A (\text{\AA})$	53	51	48	48
$D (\text{\AA})$	193	201	633	752
$N$	4	4	13	16

Les tendances observées sont détaillées ci-dessous :

- La distance de corrélation  $\overline{d}_B$  des savons non organisés est de  $28 \text{ \AA}$  pour les deux phases inférieures des huiles contenant initialement 31 et 50 %mol de PbO. Cette valeur est similaire à celle observée dans les phases supérieures ( $29$  à  $31 \text{ \AA}$ ). Aucune évolution significative de  $\overline{d}_B$  n'est observée avec l'augmentation de la concentration initiale en PbO.
- La distance caractéristique  $\overline{d}_A$  décroît de  $53$  à  $48 \text{ \AA}$  lorsque la concentration initiale en PbO augmente de  $4$  à  $50 \text{ %mol}$ . Donc, comme pour la série d'huiles chauffées sans eau, il se produit un compactage de la phase lamellaire avec l'augmentation de la saponification. Dans le chapitre 3, nous avons supposé que ce compactage pouvait être lié à une évolution de la composition chimique de la phase lamellaire (augmentation progressive du nombre de chaînes insaturées) et/ou à une interdigitation des chaînes aliphatiques.

<sup>30</sup> Nous avons évalué l'élargissement instrumental à partir du profil SAXS du tétradécanol, obtenu dans des conditions de mesures identiques à celles des huiles saponifiées. L'élargissement a été évalué à  $0,005191 \text{ \AA}^{-1}$  avec une fonction gaussienne. Ensuite, nous avons corrigé les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) en appliquant la méthode détaillée par (Harrison et al. 1981), pour une organisation lamellaire approximée par une fonction lorentzienne.

- $D$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiales en PbO :  $D$  est quatre fois plus élevée dans la phase inférieure de l'huile de lin + PbO 4 %mol + eau que dans la phase inférieure de l'huile de lin + PbO 10 %mol + eau, de même que le nombre moyen de lamelles par domaine  $N$ .

En résumé, dans les phases inférieures des échantillons chauffés en présence d'eau, plus la concentration initiale en PbO est élevée, plus les domaines lamellaires ont une compacité longitudinale importante ( $\overline{d_A}$  diminue). Cet effet avait déjà été observé sur la série d'huiles saponifiées chauffées sans eau. En revanche, contrairement à ce qui avait été observé pour la série d'huiles saponifiées chauffées sans eau, l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires augmente avec la concentration initiale en PbO.

---

### Bilan des analyses SAXS

---

- ✓ Le déphasage de l'huile de lin + PbO 50% mol induit une séparation partielle des contributions des savons organisés (A,  $\overline{d_A} \approx 50 \text{ \AA}$ ) et non organisés (B,  $\overline{d_B} \approx 30 \text{ \AA}$ ) identifiées avant la séparation des phases :
  - La phase inférieure contient des savons structurés en lamelles et des savons non organisés.
  - La phase supérieure contient uniquement des savons de plomb non organisés.
  - Les distances caractéristiques des deux contributions avant et après déphasage sont identiques.
- ✓ Lorsque la concentration initiale en PbO augmente de 4 à 50 %mol :

#### Dans les phases inférieures

- L'épaisseur moyenne des lamelles  $\overline{d_A}$  diminue de 53 à 48  $\text{\AA}$ .
- L'épaisseur moyenne des domaines lamellaires  $D$  augmente de 200 à 750  $\text{\AA}$ .

#### Dans les phases inférieures et supérieures

- La contribution des savons non organisés est plus marquée.
  - La distance de corrélation entre les savons non organisés  $\overline{d_B}$  ne varie pas significativement.
- 

## 3.2. Microscopies

En complément, nous avons réalisé des observations en microscopie sur la phase inférieure de l'échantillon dont l'organisation lamellaire est la plus marquée, à savoir l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau.

### 3.2.1. Microscopie électronique en transmission après cryofracture

Les images obtenues en microscopie électronique en transmission après cryofracture (cryofracture – MET) nous révèlent qu'il n'y a pas d'objets isolables dans la phase inférieure. Cette dernière est constituée de domaines lamellaires agrégés et fracturés dans de multiples directions (Figure 5-12.a et b). Comme l'aspect des signaux lamellaires SAXS le laissait supposer, les domaines lamellaires sont constitués d'un grand nombre de lamelles (Figure 5-12.c, en rouge).

Cependant, il est difficile d'évaluer l'épaisseur des domaines lamellaires car ils ne sont pas parallèles au plan d'observation. Une phase non structurée est visible de manière ponctuelle (Figure 5-12.d, en violet). La frontière entre phase continue et domaines lamellaires est abolie.

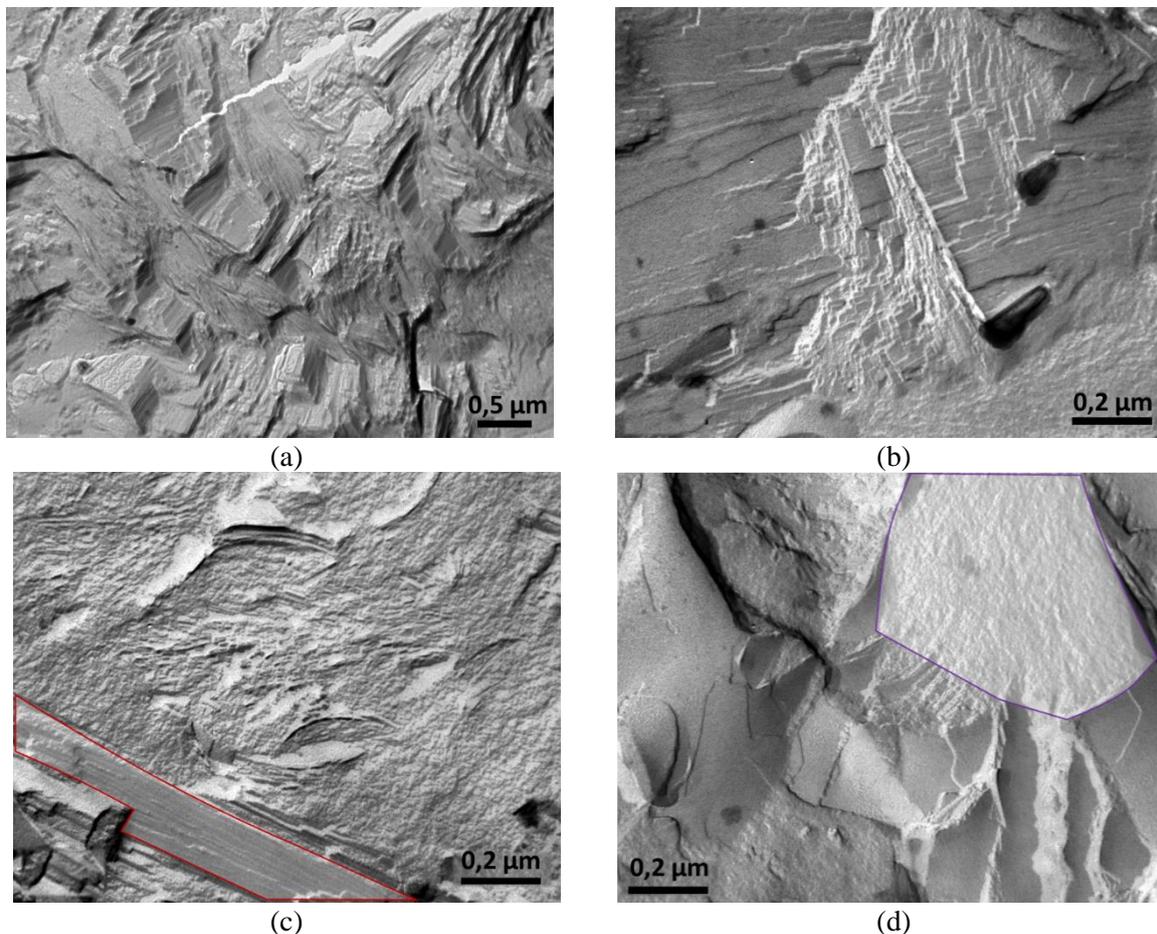


Figure 5-12 : Images obtenues en cryofracture – MET pour la phase inférieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau et centrifugée. Sur l'image 5-23.c, un exemple de feuillet de lamelles est délimité en rouge. Sur l'image 5-23.d, une portion de phase non structurée en domaines lamellaires est délimitée en violet.

### 3.2.2. Microscopie à contraste interférentiel différentiel

Nous avons réalisé des observations en microscopie à contraste interférentiel différentiel (DIC, pour « Differential Interference Contrast microscopy ») sur le même échantillon. Ces observations nous renseignent sur l'organisation des domaines lamellaires à l'échelle micrométrique et sont donc complémentaires aux données SAXS (qui permettent de sonder des distances de l'ordre de 10 à 400 Å). D'après la figure 5-13a, la phase inférieure semble entièrement structurée, mais la structuration n'est pas homogène. Nous pouvons faire les observations suivantes :

- Des objets sphériques, dont le diamètre est compris entre 15 et 40  $\mu\text{m}$ , sont répartis dans une phase continue (Figure 5-13.a, en bleu). Certains de ces objets sont regroupés par deux ou trois.
- Dans la phase continue, on distingue une juxtaposition d'objets constitués de fines aiguilles orientées radialement (Figure 5-13.a, insert à droite, en orange). La longueur des aiguilles est comprise entre 6 et 10  $\mu\text{m}$ .

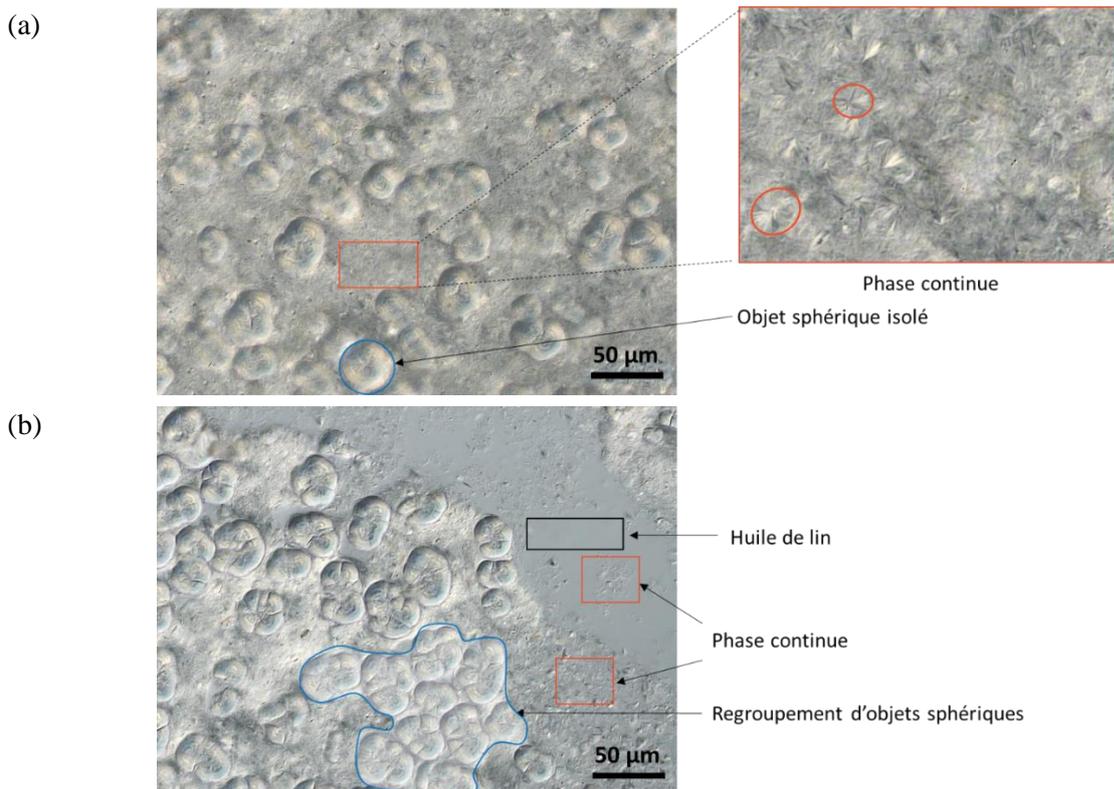


Figure 5-13 : Images obtenues par microscopie à contraste interférentiel différentiel de la phase inférieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau et centrifugée (a) avant et (b) après ajout d'huile de lin. Des portions de la phase continue sphérulitique sont encadrées en orange. Dans l'insert de droite, deux exemples de sphérulites sont également entourés en orange. Les objets sphériques, isolés ou regroupés, sont entourés en bleu. Une portion de l'huile de lin ajoutée est entourée en noir.

Pour aller plus loin et mieux interpréter ces images, des observations complémentaires ont été faites sur la phase inférieure dans laquelle a été ajoutée de l'huile de lin (même volume d'échantillon que d'huile additionnelle, Figure 5-13.b). Quand de l'huile est ajoutée à l'échantillon (Figure 5-13.b), plusieurs changements se produisent :

- L'huile de lin (entourée en noir), non texturée, prend part à la phase continue. Les deux phases semblent miscibles.
- Au contraire, les objets sphériques isolés se regroupent en des agrégats de plus grandes dimensions (Figure 5-13.b, en bleu).

Les objets observés dans la phase continue évoquent des sphérulites. Les sphérulites sont des objets composés de nombreux rubans cristallins qui croissent radialement à partir d'un même noyau central (Himawan, Starov, et Stapley 2006). Ce type de structure a déjà été mis en évidence dans des systèmes de triglycérides cristallisés (Kellens, Meeussen, et Reynaers 1992; Marangoni et Ollivon 2007). La présence de sphérulites suggère qu'une majorité des composés de la phase inférieure se trouve dans un état ordonné cristallin, ce qui est cohérent avec nos précédentes observations : les données WAXS nous indiquent que la phase inférieure contient une proportion importante de savons avec un agencement latéral ordonné, et les images de cryofracture – MET suggèrent que la phase inférieure est constituée d'un ensemble continu de domaines lamellaires. Plusieurs points restent à approfondir, en particulier le lien entre la structuration en domaines lamellaires et la structuration en sphérulites, à l'échelle de la dizaine de microns. Par ailleurs, il reste aussi à préciser l'origine des objets sphériques isolés, distincts

de la phase continue, et leur regroupement en des agrégats de plus grande dimension lorsque de l'huile est ajoutée au système.

### 3.2.3. Microscopie Optique en Lumière Polarisée

Des observations de microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) ont été réalisées sur les phases inférieure et supérieure de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50% mol + eau : les images montrent que la phase inférieure est uniformément biréfringente (Figure 5-14.a et b). En lumière polarisée, un ensemble de particules brillantes est visible. Ces particules sont réparties dans toute l'épaisseur de l'échantillon, ce qui rend difficile l'observation de particules nettes, sauf en bordure de l'échantillon où l'épaisseur est moindre (Figure 5-14.c et d).

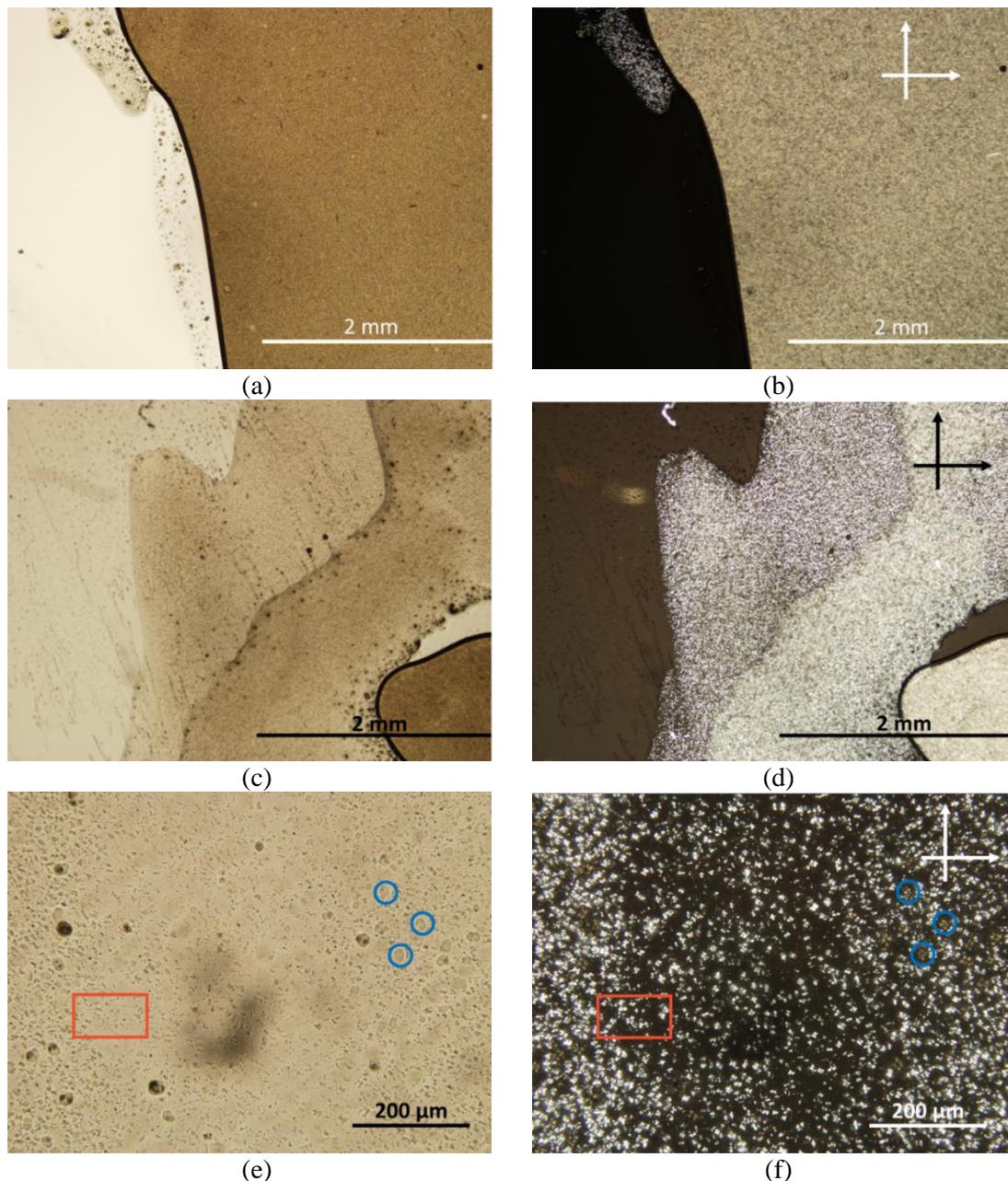


Figure 5-14 : Images obtenues par microscopie optique à lumière polarisée de la phase inférieure de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau et centrifugé. Les images (a), (c) et (e) sont obtenues

en lumière blanche. Les images (b), (d) et (f) sont obtenues en lumière polarisée. Sur les images (e) et (f), quelques objets sphériques isolés, similaires à ceux observés en microscopie DIC (Figure 5-13), sont entourés en bleu, et la zone encadrée en orange contient des particules brillantes pouvant correspondre aux sphérulites observées dans la phase continue.

Les images obtenues à plus fort grossissement en lumière blanche (Figure 5-14.e) montrent des particules sphériques isolées (en bleu) similaires à celles observées en microscopie DIC (Figure 5-13), dont les dimensions sont comparables (6 – 30  $\mu\text{m}$ ). D'autres particules de plus petites dimensions (5 - 15  $\mu\text{m}$ , encadrées en orange) pourraient correspondre aux sphérulites constituées d'aiguilles observées dans la phase continue en microscopie DIC. Sous lumière polarisée, les deux types d'objets sont biréfringents. Au contraire, la phase supérieure du même échantillon est complètement isotrope, les images ne sont pas présentées dans ce document.

---

### Bilan de la microscopie

---

- ✓ Les observations de microscopie réalisées sur la phase inférieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol vont dans le sens d'une organisation prononcée des phases inférieures :
  - Les domaines lamellaires forment une phase continûment structurée. Chaque domaine lamellaire est constitué d'un grand nombre de lamelles.
  - Cette concentration de domaines lamellaires génère une organisation sphérulitique, également observée sur des systèmes de triglycérides cristallisés. Le diamètre des sphérulites est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ .
  - L'échantillon est uniformément biréfringent.

### 3.3. Bilan de SAXS et de microscopie

Le déphasage génère deux phases grasses structurellement distinctes : les phases inférieures contiennent des domaines lamellaires, tandis qu'aucune organisation particulière n'a été mise en évidence dans les phases supérieures, même les plus concentrées en savons de plomb. Après déphasage, les savons organisés en lamelles et les savons non organisés sont partiellement séparés. Plus le taux de saponification est élevé, moins la séparation des deux contributions semble effective. Pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 4 %mol chauffé avec eau, centrifugé, la phase supérieure obtenue s'apparente à de l'huile de lin, tandis que sur le profil de la phase inférieure, seule la contribution lamellaire est visible. Au contraire, pour l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau, centrifugé, la contribution des savons désorganisés est visible dans les deux phases.

Les observations de microscopie vont également dans le sens d'une structuration de la phase inférieure. Ces caractérisations réalisées aux échelles supramoléculaire et microscopique sont cohérentes avec les propriétés rhéologiques présentées dans la section 0, dans laquelle nous avons vu que les phases inférieures étaient viscoélastiques et rhéofluidifiantes. Des analyses systématiques de microscopie seraient nécessaires pour mieux comprendre l'influence de la concentration initiale en PbO sur la structuration des phases inférieures.

Nous pouvons supposer que dans les huiles saponifiées, il se produit un phénomène graduel de cristallisation des espèces susceptibles de s'organiser, qui formeraient progressivement la phase inférieure. La capacité des espèces à se structurer est directement liée à leur nature chimique (insaturation, conformation des insaturations, masse molaire, etc.). Pour affiner cette hypothèse, nous avons donc analysé la composition chimique des deux phases en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - réflectance totale atténuée (ATR - FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), résonance magnétique nucléaire (RMN), chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC - MS) et chromatographie en phase supercritique couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (SFC - HRMS). Les résultats obtenus sont comparés dans la section suivante.

## 4. Composition chimique

La caractérisation de la composition chimique des phases inférieures et supérieures a essentiellement été menée sur l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau. À partir des données de la littérature citées dans la section 1 (p.159), et des résultats des analyses de rhéologie, SAXS et microscopie présentées ci-dessus, nous formulons les hypothèses suivantes :

1. La phase inférieure contient une proportion plus élevée de savons saturés que la phase supérieure. Ces savons de plomb sont plus à même de se structurer.
2. La phase inférieure contient une proportion plus élevée de savons isomérisés en conformation trans que la phase supérieure. Les savons en conformation trans sont plus à même de se structurer que ceux en conformation cis.
3. La phase inférieure contient des espèces de masse molaire plus élevée, issues de la réticulation des triglycérides au cours de l'auto-oxydation et/ou de la cyclisation intermoléculaire des chaînes aliphatiques polyinsaturées.

Ces trois hypothèses ne s'excluent pas mutuellement, la différence de composition chimique entre les deux phases peut être liée à une combinaison de ces facteurs. Dans la suite de ce chapitre, les hypothèses sont confrontées aux données expérimentales obtenues par spectroscopies infrarouge et résonance magnétique nucléaire, analyse thermogravimétrique et chromatographie.

### 4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

#### 4.1.1. Taux de saponification

Dans un premier temps, nous avons mesuré le taux de saponification de chacune des deux phases, pour différentes concentrations initiales en PbO (Figure 5-15).

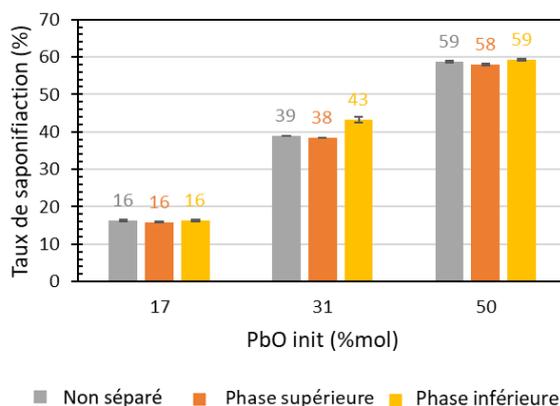


Figure 5-15 : Taux de saponification des huiles de lin + PbO chauffées en présence d'eau, avant et après centrifugation.

Les taux de saponification des phases inférieures et supérieures ne sont pas significativement différents. La différence entre les deux phases ne s'explique donc pas uniquement par une différence de concentration en savons de plomb. En revanche, la teneur en molécules non ou partiellement saponifiées, oxydées et/ou réticulées ainsi que la composition chimique des savons de chacune des phases peuvent varier.

## 4.1.2. Comparaison des spectres

### 4.1.2.1. Échantillons bruts

Nous avons ensuite comparé les spectres infrarouge des phases inférieures et supérieures de manière détaillée. Les spectres des deux phases sont très similaires. Cependant, de légères différences peuvent être observées dans certaines zones spécifiques.

Pour les trois concentrations initiales en PbO considérées, nous remarquons que la bande d'absorption  $\nu_{AS}$  (C=O) des carboxylates de plomb présente un épaulement plus marqué à  $1508\text{ cm}^{-1}$  dans la phase inférieure (Figure 5-16). Cette différence est particulièrement prononcée pour l'huile de lin + PbO 31 %mol pour laquelle  $1508\text{ cm}^{-1}$  devient le maximum d'absorption.

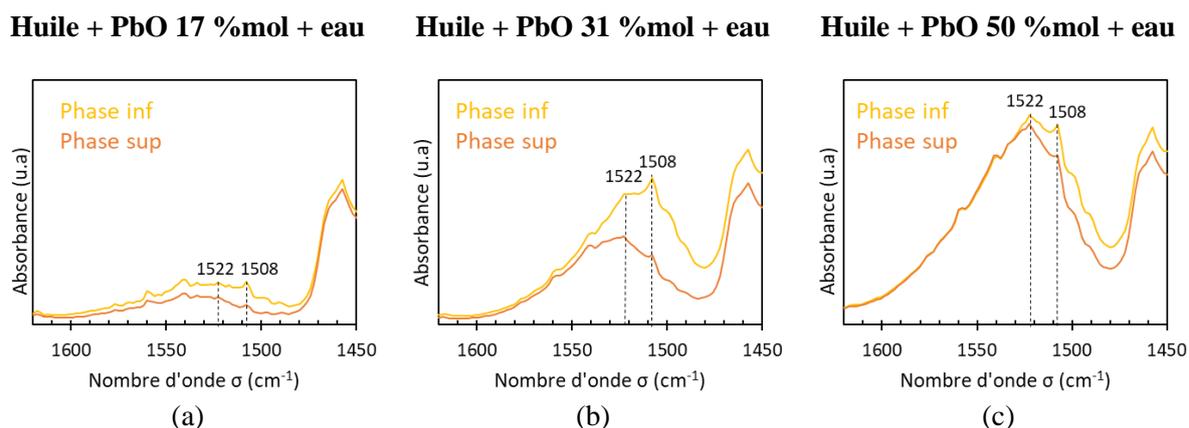


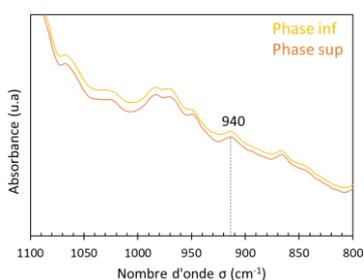
Figure 5-16 : Spectres infrarouge, de  $1450$  à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , des phases inférieures et supérieures des échantillons d'huiles de lin chauffées en présence d'eau contenant initialement (a) 17, (b) 31 et (c) 50 %mol de PbO.

Ce décalage vers les petits nombres d'onde suggère que les phases inférieures sont plus ordonnées. La bande d'absorption à  $1508\text{ cm}^{-1}$  avait précédemment été attribuée à la présence de savons de plomb cristallins (J. Hermans et al. 2021).

Nous avons également observé deux bandes d'absorption additionnelles dans les phases inférieures :

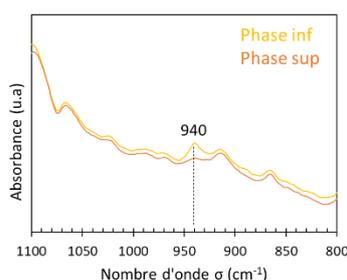
- Une bande d'absorption peu intense est visible à  $940\text{ cm}^{-1}$  dans les phases inférieures des deux échantillons les plus saponifiés (Figure 5-17). Cette bande n'a pas été clairement attribuée. Une bande d'absorption comprise entre  $947$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  est attendue pour la vibration  $\omega(\text{C-H})$  des insaturations conjuguées en conformation cis - trans (Oyman, Ming, et Linde 2003; de Viguerie et al. 2016). Ici, rien ne permet d'expliquer le décalage observé par rapport à la valeur tabulée et nous n'avons pas observé d'autres bandes suggérant une potentielle isomérisation des insaturations.

**Huile + PbO 17 %mol + eau**



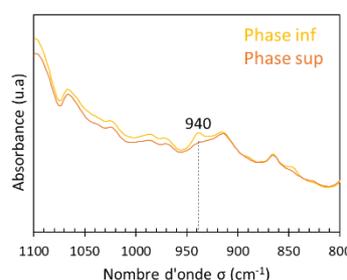
(a)

**Huile + PbO 31 %mol + eau**



(b)

**Huile + PbO 50 %mol + eau**

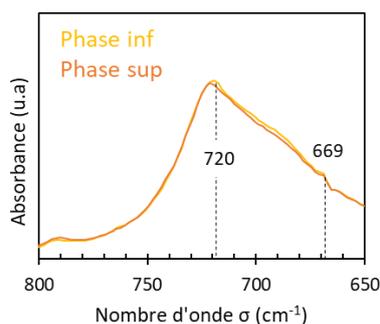


(c)

Figure 5-17 : Spectres infrarouge de 800 à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , des phases inférieures et supérieures des huiles de lin chauffées en présence d'eau contenant initialement (a) 17, (b) 31 et (c) 50 %mol de PbO.

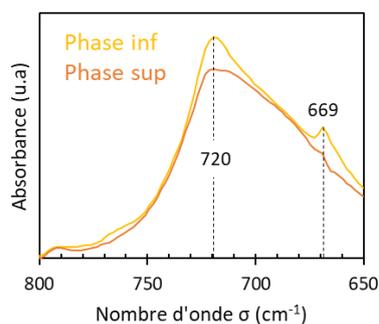
- Les phases inférieures des deux échantillons les plus saponifiés sont également caractérisées par la présence d'une bande d'absorption peu intense à  $669 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5-18). Pour les huiles, la bande tabulée la plus proche est située à  $663 \text{ cm}^{-1}$  et correspond à la présence de cycles insaturés (Mallégol, Gardette, et Lemaire 1999). En parallèle, la bande d'absorption à  $720 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations  $\beta(\text{CH})$  des  $\text{CH}_2$ , est plus intense dans les phases inférieures.

**Huile + PbO 17 %mol + eau**



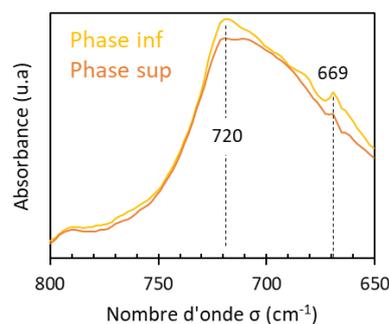
(a)

**Huile + PbO 31 %mol + eau**



(b)

**Huile + PbO 50 %mol + eau**



(c)

Figure 5-18 : Spectres infrarouge, de 650 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , des phases inférieures et supérieures des huiles de lin chauffées en présence d'eau contenant initialement (a) 17, (b) 31 et (c) 50 %mol de PbO.

#### 4.1.2.2. Comparaison des spectres après précipitation des savons de plomb

Afin d'affiner les observations réalisées sur les phases inférieures et supérieures brutes, nous avons cherché à précipiter les savons présents dans chacune des deux phases de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau, par ajout d'acétone (concentration finale de 30 mg/mL).

Cet ajout conduit en effet à la formation d'un dépôt insoluble dans chacune des deux phases :

- La formation du dépôt dans la phase inférieure est immédiate. Le dépôt a une consistance solide et est de couleur blanchâtre.
- Le dépôt dans la phase supérieure se forme progressivement, il est visqueux et de couleur jaune.

Les dépôts ont été séparés des filtrats par filtration sur Büchner, puis analysés en ATR-FTIR avec un capteur à réflexion unique. Les filtrats ont été analysés avec un capteur ATR multi-réflexion après évaporation de l'acétone (Figure 5-19).

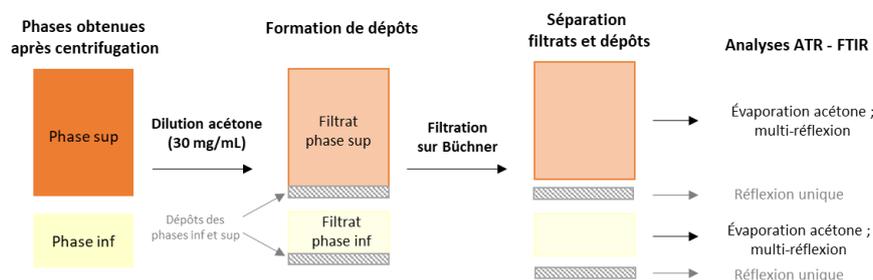


Figure 5-19 : Principe de l'analyse des phases inférieure et supérieure de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau, après dilution dans l'acétone.

Dans un premier temps, nous avons mesuré les taux de saponification des dépôts et des filtrats obtenus (Figure 5-20.a).

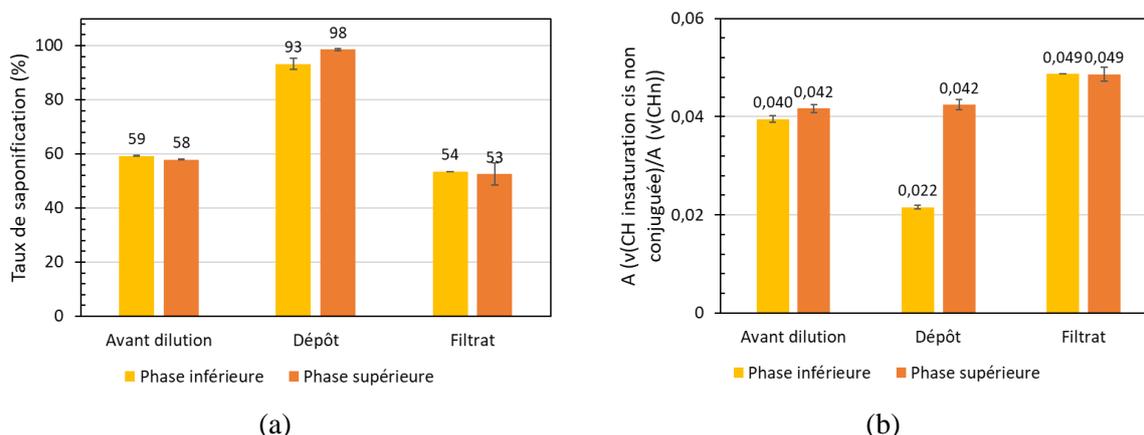
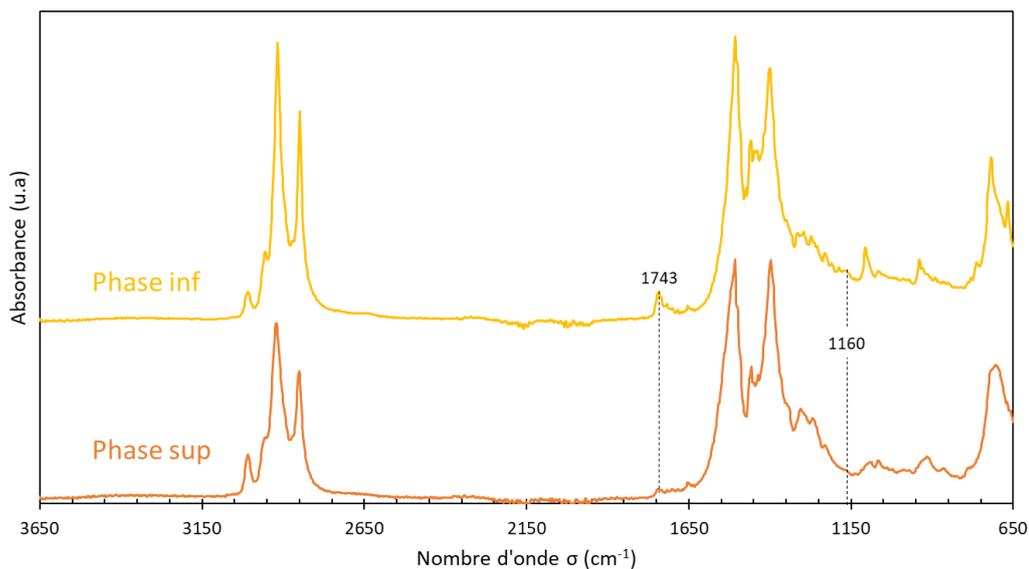
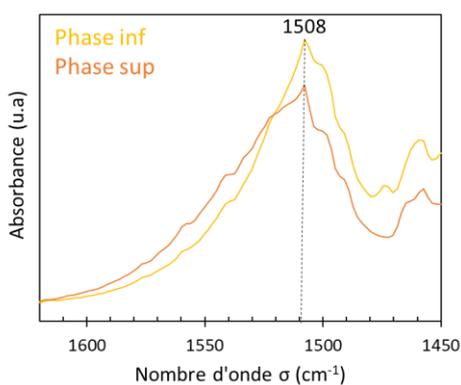


Figure 5-20 : (a) Comparaison des taux de saponification des dépôts et des filtrats des phases inférieures et supérieures de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau. Les taux de saponification des phases avant dilution sont notés à titre de comparaison. (b) Pour les mêmes échantillons, comparaison du rapport des aires de la bande d'absorption  $\nu(\text{C-H})$  attribuées aux insaturations non conjuguées en conformation cis (3040-2987  $\text{cm}^{-1}$ ) et du massif des vibrations d'élongation des groupements  $\text{CH}_n$  (3040-2670  $\text{cm}^{-1}$ ).

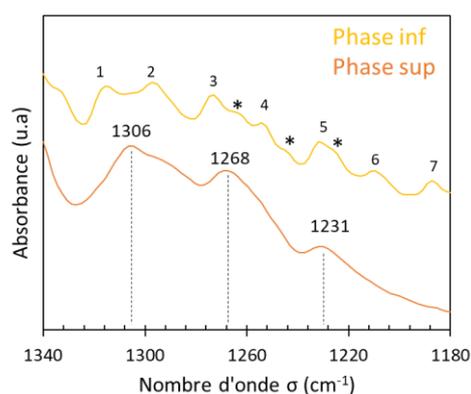
Les taux de saponification des dépôts sont proches de 100 %. Au contraire, les taux de saponification des filtrats sont légèrement inférieurs à ceux des phases avant ajout d'acétone. Cela confirme que les dépôts sont constitués uniquement de savons de plomb. Les filtrats contiennent des savons de plomb et des molécules non ou partiellement saponifiées (tri-, di- et monoglycérides). Les spectres infrarouge des dépôts, puis des filtrats des deux phases ont ensuite été comparés, (Figure 5-21).



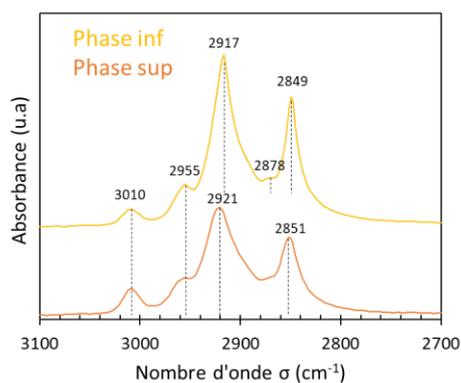
(a)



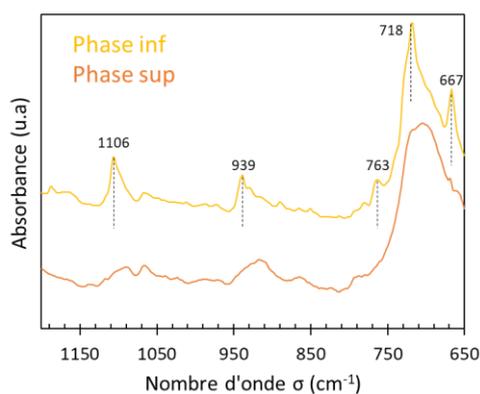
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 5-21 : Analyse ATR - FTIR comparée des dépôts des phases inférieures et supérieures de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. (a) spectre complet, (b) détail de 1450 à 1620  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations  $\nu_{\text{AS}}$  (C=O) des carboxylates de plomb, (c) détail de 1180 à 1340  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations de torsion et de balancement des groupements  $\text{CH}_2$ . Les épaulements mal définis sont indiqués par des astérisques. (d) Détail de 2700 à 3100  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la zone des vibrations d'élongation des liaisons CH, (e) détail de 650 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ , où plusieurs signaux additionnels sont observés. Pour plus de clarté, les spectres des figures (a), (c), (d) et (e) ont été décalés selon l'axe des ordonnées.

Les observations suivantes ont été faites :

- **Spectres complets** (Figure 5-21.a) : dans le dépôt de la phase inférieure, deux bandes d'absorption subsistent à 1743 et 1160  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des liaisons ester non saponifiées. Nous pouvons attribuer ces bandes résiduelles à une séparation imparfaite du dépôt et du filtrat, ou bien à la présence d'espèces de plus haute masse molaire (réticulées, cyclisées) présentes dans la phase inférieure et insoluble dans l'acétone.
- **1450 – 1620  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-21.b) : le maximum du signal des carboxylates de plomb est situé à 1508  $\text{cm}^{-1}$  pour les deux dépôts. Il y a donc un décalage vers les petits nombres d'onde par rapport aux huiles saponifiées avant ajout de l'acétone, pour lesquelles le maximum est situé à 1522  $\text{cm}^{-1}$ . Ce décalage suggère que les savons de plomb sont davantage ordonnés dans les dépôts que dans les phases inférieures et supérieures (J. Hermans et al. 2021).
- **1180 – 1340  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-22.c) : le dépôt de la phase inférieure est marqué par la présence d'oscillations de 1180 à 1350  $\text{cm}^{-1}$ , non visibles dans le dépôt de la phase supérieure. Ces bandes correspondent à des vibrations de torsions et de balancement des  $\text{CH}_2$  et sont caractéristiques de chaînes dans un état conformationnel organisé (Cotte 2004). Le nombre et la position des bandes d'absorption dans cette zone renseigne sur la taille des chaînes aliphatiques des savons. Pour une chaîne d'acide palmitique (C16:0), 7 bandes sont attendues entre 1180 et 1323  $\text{cm}^{-1}$ , contre 8 pour une chaîne d'acide stéarique (C18:0). Dans le dépôt de la phase inférieure, nous avons identifié 7 bandes à 1315, 1297, 1273, 1254, 1231, 1210 et 1187  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui nous oriente vers la présence de palmitate de plomb. Cependant, les bandes ne sont pas aussi bien définies que pour les savons de plomb saturés parfaitement cristallisés (Corbeil et Robinet 2002), et trois épaulements se superposent aux 7 bandes, à 1264, 1245 et 1226  $\text{cm}^{-1}$ . Il est donc délicat de trancher entre la présence de chaînes C16:0 et C18:0. Par ailleurs, à température ambiante, l'oléate de plomb (C18:1) présente 5 bandes d'absorption de 1180 à 1323  $\text{cm}^{-1}$  (Corbeil et Robinet 2002), et ces bandes peuvent se superposer à celles des savons de plomb saturés.
- **2700 – 3100  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-21.d ; Figure 5-20.b) : la bande à 3010  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des insaturations cis non conjuguées (Meilunas, Bentsen, et Steinberg 1990), est moins intense dans la phase inférieure que dans la phase supérieure, relativement au massif des vibrations d'élongation CH. Cela signifie que la phase inférieure contient une proportion plus faible de chaînes insaturées en conformation cis non conjuguées que la phase supérieure, et donc possiblement davantage de chaînes saturées et/ou isomérisées en conformation trans, ce qui est cohérent avec le fait que les chaînes soient plus organisées à température ambiante.
- **650 – 1200  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-21.e) : le dépôt de la phase inférieure présente plusieurs signaux additionnels dans cette zone. Parmi eux, nous retrouvons les bandes identifiées dans la phase inférieure avant dilution, à 939 et 669  $\text{cm}^{-1}$  (cette dernière bande est décalée à 667  $\text{cm}^{-1}$  dans le dépôt). Ces deux bandes sont beaucoup plus intenses et deux nouvelles bandes d'absorption sont visibles à 763 et 1106  $\text{cm}^{-1}$ . Autrement dit, les légères différences observées dans les phases inférieures et supérieures avant dilution (Figure 5-17 ; Figure 5-18) sont exacerbées lorsque l'on s'affranchit de la matrice d'huile et que l'on considère uniquement les signaux relatifs aux savons de plomb. Ces bandes d'absorption ne sont pas clairement attribuées : la bande intense à 667  $\text{cm}^{-1}$  suggère que la phase inférieure contient des espèces cycliques insaturées (Mallécol, Gardette, et Lemaire 1999; McInnes, Cooper, et MacDonald 1961).

La même analyse comparative a été réalisée pour les filtrats des phases inférieure et supérieure (Figure 5-22). Compte tenu de la méthode d'acquisition (capteur ATR en multi-réflexion sur les filtrats après évaporation de l'acétone), les spectres obtenus sont plus bruités.

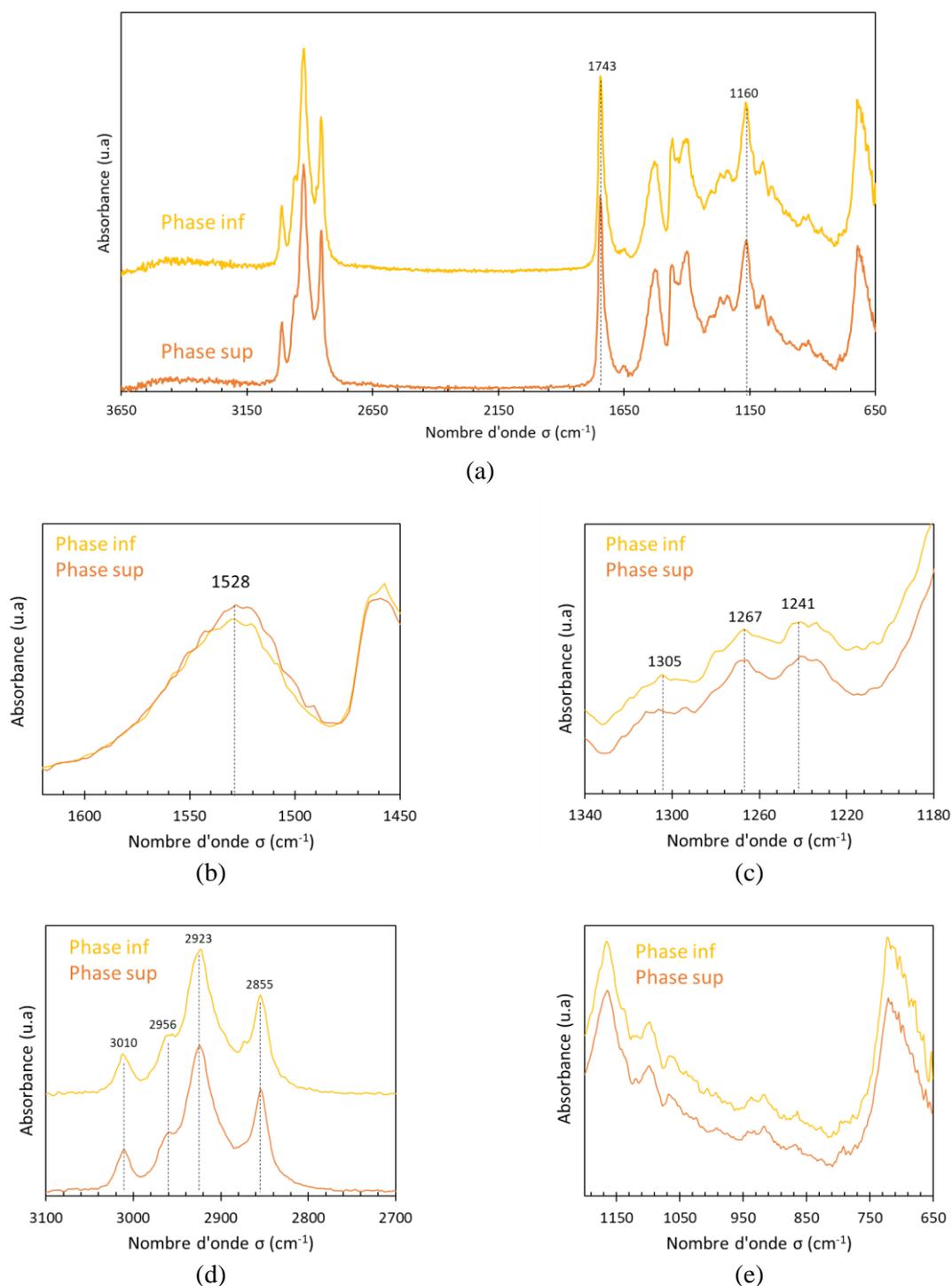


Figure 5-22 : Analyse ATR - FTIR comparée des filtrats des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. (a) spectre complet, (b) détail de 1450 à 1620  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations  $\nu_{AS}$  (C=O) des carboxylates de plomb, (c) détail de 1180 à 1340  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations de torsion et de balancement des groupements  $\text{CH}_2$ , (d) détail de 2700 à 3100  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la zone des vibrations d'élongation des liaisons CH, (e) détail de 650 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Pour plus de clarté, les spectres des figures (a), (c), (d) et (e) ont été décalés selon l'axe des ordonnées.

- **Spectres complets** (Figure 5-22.a) : les bandes à 1743 et 1160  $\text{cm}^{-1}$ , intenses dans les deux filtrats, nous indiquent que ces derniers contiennent des molécules non saponifiées (tri-, di- et monoglycérides).
- **1450 – 1620  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-22.b) : Contrairement à ce qui a été observé dans les dépôts, la bande d'absorption  $\nu_{\text{AS}}(\text{C}=\text{O})$  des carboxylates de plomb ne présente pas de maximum net, et ce dernier est décalé vers les grands nombres d'onde, aux alentours de 1528  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est supérieur aux maxima systématiquement observés sur nos échantillon d'huiles saponifiées (1522  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce décalage peut être attribué à une diminution du degré d'ordre des savons de plomb.
- **1180 – 1340  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-22.c) : l'absence d'oscillations de 1180 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  révèle que les chaînes aliphatiques ne sont pas dans un état conformationnel organisé.
- **2700 – 3100  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-22.d ; Figure 5-20.b) : dans les deux filtrats, la proportion d'insaturations non conjuguées en conformation cis est plus élevée que dans les phase inférieure et supérieure avant dilution. Cela signifie que ce type d'insaturations se retrouve préférentiellement dans les filtrats.
- **650 – 1200  $\text{cm}^{-1}$**  (Figure 5-22.e) : aucune bande d'absorption additionnelle n'a été observée.

En résumé, l'analyse des dépôts, contenant uniquement des savons de plomb, a permis de confirmer et d'affiner les observations réalisées sur les phases supérieure et inférieure avant ajout d'acétone, en s'affranchissant de l'effet de la matrice d'huile. Les deux dépôts résultants sont uniquement constitués de savons de plomb, dont les spectres infrarouge diffèrent. Au contraire, les spectres des deux filtrats sont très proches et ces derniers contiennent des molécules non saponifiées et des savons de plomb.

Nous pouvons affirmer qu'en l'absence de matrice d'huile la phase inférieure contient des savons de plomb dans un état conformationnel organisé. Il pourrait s'agir d'un mélange de palmitates, de stéarates et d'oléate de plomb, sans distinction franche possible car les bandes d'absorption caractéristique de ces composés sont superposées.

Enfin, la bande à 667-669  $\text{cm}^{-1}$ , spécifiquement observée dans le dépôt de la phase inférieure, suggère que la phase inférieure contient des espèces cycliques insaturées. La formation d'espèces cycliques peut être liée à l'auto-oxydation, ou bien s'effectuer via une addition de Diels-Alder. Dans ce dernier cas, si la réaction est intermoléculaire, des composés de masse molaire plus élevée se forment, possiblement des dimères de savons de plomb.

Au contraire, la phase supérieure contient des savons de plomb dans un état conformationnel non organisé. Par opposition à ce qui a été observé dans la phase inférieure, il pourrait s'agir de savons de plomb poly-insaturés dont les insaturations sont en conformation cis, comme le linoléate (C18:2) ou le linoléate (C18:3) de plomb.

La comparaison des spectres des filtrats est plus délicate car ces derniers contiennent à la fois des savons de plomb et des espèces non saponifiées, et leur spectre sont similaires.

## 4.2. Analyse thermogravimétrique

Dans un second temps, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur les phases inférieure et supérieure de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol + eau. Les courbes de perte de masse relative et de dérivée de la perte de masse des deux phases ont été comparées (Figure 5-23):

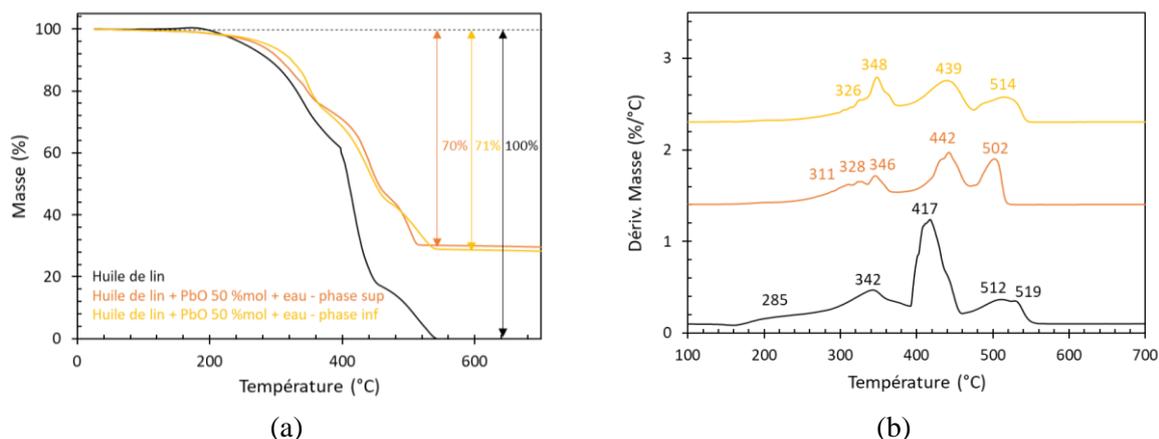


Figure 5-23 : (a) Courbes de perte de masse relative en fonction de la température pour les phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau sous flux d'air. Les données obtenues pour l'huile de lin de référence ont été ajoutées à titre indicatif. Les pourcentages indiqués correspondent à la perte de masse relative totale sur la gamme de température testée, de 25 à 1000°C. (b) Dérivées de la perte de masse en fonction de la température. Pour plus de clarté, les données sont décalées selon l'axe des ordonnées. Les températures indiquées correspondent aux maxima des signaux relatifs à chaque réaction de dégradation.

Pour les deux phases d'huiles saponifiées, la perte de masse relative finale est de 70% (Figure 5-23.a), ce qui indique qu'un composé inorganique à base de plomb n'a pas été dégradé à l'issue du chauffage. Dans le chapitre 3, nous avons identifié de l'hydrocérusite par analyse ATR - FTIR dans les résidus de chauffage à haute température. La perte de masse relative finale des deux phases est similaire, ce qui est cohérent avec le fait que les taux de saponification des deux phases sont comparables.

Les dérivées de la perte de masse en fonction de la température (Figure 5-23.b) nous fournissent les informations suivantes :

1. Aucune perte de masse n'a été observée de 25 à 150°C, ce qui confirme que les deux phases ne contiennent pas une quantité significative d'eau <sup>31</sup>.
2. La dégradation de la phase supérieure commence à plus faible température que celle de la phase inférieure. Dans la phase supérieure, trois maxima sont visibles à 311, 328 et 346°C. La perte de masse totale associée est de 24 %. Dans la phase inférieure, deux maxima sont visibles à 326 et 348°C. La perte de masse associée est également de 24%. D'après la littérature et nos mesures du chapitre 3, cette gamme de température correspond à l'oxydation, l'isomérisation et à l'hydrolyse des huiles saponifiées.

<sup>31</sup> Pour préciser cette dernière observation, nous avons mesuré la quantité d'eau dans la phase supérieure par la méthode Karl Fischer. La teneur en eau mesurée est de  $0,4 \pm 0,0$  %m. Nous n'avons pas pu réaliser de mesures sur la phase inférieure en raison de son caractère pâteux.

Le fait que la température soit décalée vers les basses températures dans la phase supérieure suggère que celle-ci contient plus d'espèces sensibles à la thermo-oxydation, comme des composés de plus faible masse molaire tels que des di- et monoglycérides (Eychenne, Mouloungui, et Gaset 1998) et/ou des espèces insaturées (J. Li et al. 2018).

3. Dans les deux phases, la perte de masse principale, associée à la dégradation des chaînes aliphatiques, se produit aux alentours de 440°C, ce qui est plus élevé que pour l'huile de lin (417°C). La perte de masse relative est identique dans les deux phases, de 30%. La proportion de chaînes aliphatiques à dégrader est donc la même dans les deux phases. Pour les deux phases, cette étape est décalée vers les hautes température par rapport à l'huile de lin, ce qui suggère que les deux phases contiennent des composés de masse molaire plus élevée, comme des oligomères issus de l'auto-oxydation des huiles (Bonaduce et al. 2012a), ou des composés issus d'une cyclisation intermoléculaire.
4. La dernière étape de dégradation, aux alentours de 500°C, est décalée vers les basses températures dans la phase supérieure. En revanche, aucun décalage n'est observé dans la phase inférieure. À nouveau, les pertes de masses sont identiques : 16 % dans la phase inférieure et 17 % dans la phase supérieure. Il est délicat d'interpréter les changements relatifs à cette étape de dégradation car elle n'a pas clairement été attribuée.

En conclusion, les mêmes étapes de dégradation sont identifiées dans les deux phases, et chaque étape de dégradation induit une perte de masse identique. Les deux phases semblent contenir des composés de masse molaire plus élevée que ceux présents dans l'huile de lin de référence. La phase inférieure commence à se dégrader à plus faible température que la phase supérieure, ce qui suggère qu'elle contient plus d'espèces sensibles à la thermo-oxydation (espèces de plus faible masse molaire, et/ou insaturées).

### **4.3. Calorimétrie différentielle à balayage**

Les phases inférieure et supérieure ont ensuite été analysées en calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Caorimetry »). Cette analyse a été motivée par le fait que la texture des échantillons est très différente : la phase inférieure est pâteuse à température ambiante, ce qui suggère qu'une transition solide → liquide doit se produire au cours de son chauffage. D'après la figure ci-dessous (Figure 5-24), une transition de phase endothermique est effectivement observée à 70°C dans la phase inférieure, alors qu'aucune transition de phase ne se produit dans la phase supérieure (liquide à température ambiante). Une partie des molécules de la phase inférieure est donc à l'état solide à température ambiante.

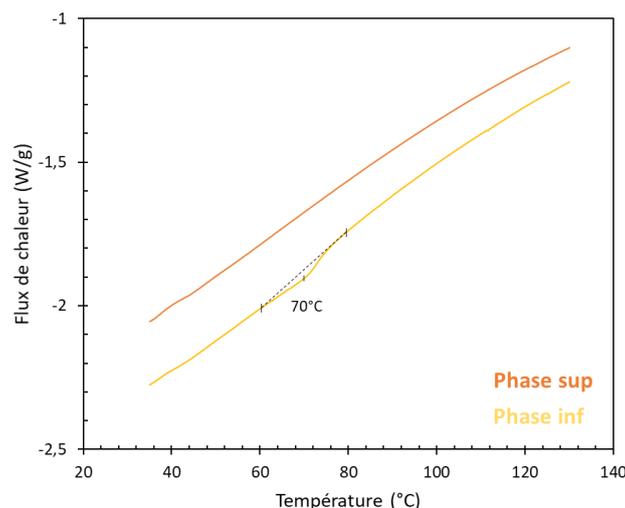


Figure 5-24 : Comparaison des courbes DSC des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. La mesure a été faite de 35 à 130°C, à 2,5°C/min sous flux de diazote.

Il n'est pas possible d'attribuer cette transition à un composé pur en particulier mais ce résultat va dans le sens d'une prévalence des chaînes saturées et/ou isomérisées en conformation trans dans la phase inférieure d'après les observations suivantes (Tableau 5-3) :

- La température de fusion d'une chaîne d'acide gras augmente conjointement aux nombres de carbones sur la chaîne et diminue avec le nombre d'insaturations.
- Un composé insaturé en conformation trans a une température de fusion plus élevée que le même composé en conformation cis.

Tableau 5-3 : Température de fusion des principales chaînes aliphatiques contenues dans l'huile de lin, sous forme d'acide gras libre, de triglycéride simple et de savon de plomb, d'après <sup>a</sup> (Knothe et Dunn 2009), <sup>b</sup> (Hagemann, Tallent, et Kolb 1972), <sup>c</sup> (Daubert et Baldwin 1944), <sup>d</sup> (J. Hermans et al. 2016), <sup>e</sup> (Ullmann et Bohnet 2011), <sup>f</sup> (Teixeira-Dias 1992) et <sup>g</sup> (Adeosun, Kehinde, et Odesola 1979). Les données pour l'acide élaïdique sont également indiquées pour mettre en évidence l'impact de la conformation des chaînes insaturées sur la température de fusion. Les températures de transitions indiquées sont celles qui résultent en un liquide isotrope (IL pour « Isotropic Liquid »).

Chaîne d'acide gras		Acide gras libre	Triglycéride	Savon de plomb
Palmitique	C16:0	62 <sup>a</sup> ; 63 <sup>d</sup>	65 <sup>a</sup>	114 <sup>d g</sup>
Stéarique	C18:0	69 <sup>a</sup>	73 <sup>a</sup>	105 -110 <sup>e</sup> ; 108 - 114 <sup>f</sup> ; 116 <sup>g</sup>
Oléique	C18:1 (9-cis)	-13 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	n.c, texture cireuse à 25°C <sup>h</sup>
Élaïdique	C18:1 (9-trans)	43 <sup>a</sup>	42 <sup>b</sup>	100 <sup>fh</sup>
Linoléique	C18:2 (9-cis, 12-cis)	-7 <sup>a</sup>	-13 <sup>a c</sup>	n.c
Linoléique	C18:3 (9-cis, 12-cis, 15-cis)	-12 <sup>a</sup>	-24 <sup>c</sup>	n.c

Les mesures de DSC nous montrent donc que la phase inférieure contient une proportion suffisante de molécules solides à température ambiante pour qu'une transition solide → liquide soit détectée. Dans la phase supérieure, la concentration en espèces solides à température ambiante est trop faible pour générer une transition au cours du chauffage.

## 4.4. Résonance magnétique nucléaire

Comme les analyses précédentes, les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées sur les phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. Avant cela, l'huile de lin Kremer de référence a été analysée, et ses signaux attribués. L'attribution fine des signaux de l'huile de lin facilite l'interprétation de signaux plus complexes obtenus avec les huiles saponifiées.

### 4.4.1. Indexation des signaux de l'huile de lin

Les analyses de l'huile de lin de référence ont été réalisées selon la méthodologie décrite dans le chapitre 2 : l'huile a été diluée dans de l'acétone deutéré et la solution a été analysée. Les signaux obtenus ont été attribués en comparant avec les données de la littérature pour les huiles végétales (Marshall 1986; Nardelli et al. 2021) et les triglycérides simples (tri-palmitine, -stéarine, -oléine, -linoléine et -linoléine) (Mannina et al. 2000). Nous raisonnerons en termes de zones de déplacement chimique caractéristiques de chaque groupement chimique, en RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 5-25.a) et  $^1\text{H}$  (Figure 5-25.b).

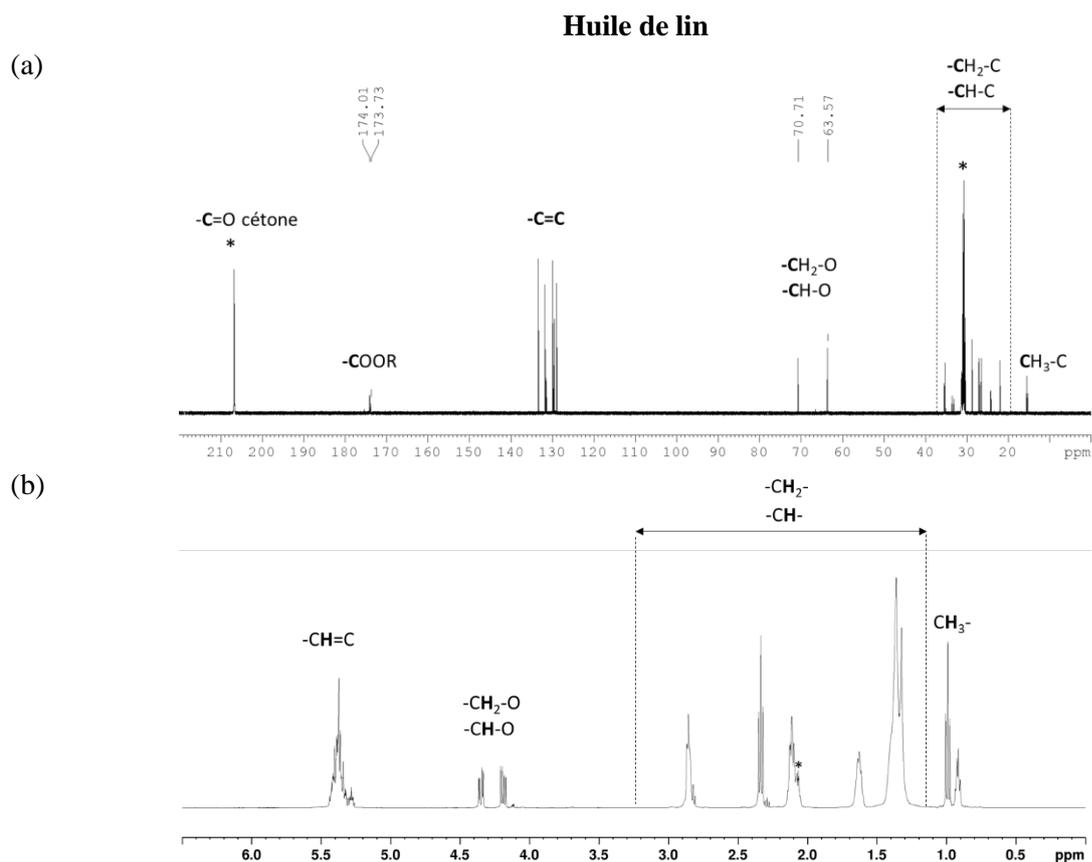


Figure 5-25 : Spectres RMN de l'huile de lin Kremer (a)  $^{13}\text{C}$  et (b)  $^1\text{H}$  et groupements caractéristiques associés à chacun des signaux. Les signaux de l'acétone deutéré (solvant) sont désignés par des astérisques, à 29,02 et 206,00 ppm en  $^{13}\text{C}$ , et à 2,05 ppm en  $^1\text{H}$ .

## 4.4.2. Optimisation du protocole de mesure pour les huiles saponifiées

Les savons de plomb sont insolubles dans l'acétone et dans la plupart des solvants organiques, il n'est donc pas possible d'appliquer le même protocole à l'étude des huiles saponifiées. Pour s'affranchir de ce problème de solubilisation, nous avons travaillé en RMN du solide. Afin de détecter tous les composants des huiles saponifiées, nous devons nous assurer que ces derniers soient à l'état solide au cours de la mesure. Nous avons donc travaillé sur des échantillons congelés. Le choix de la température de congélation a été dicté par la température de fusion des différents constituants des huiles saponifiées. D'après les données de la littérature (Tableau 5-3), une température de  $-30^{\circ}\text{C}$  permet de s'assurer que tous les constituants soient solides.

## 4.4.3. Comparaison spectres des phases inférieure et supérieure

### 4.4.3.1. RMN $^{13}\text{C}$ ; HPDEC - MAS

Les spectres obtenus en HPDEC – MAS (« High Power Decoupling – Magic Angle Spinning ») des deux phases sont présentés ci-dessous (Figure 5-26).

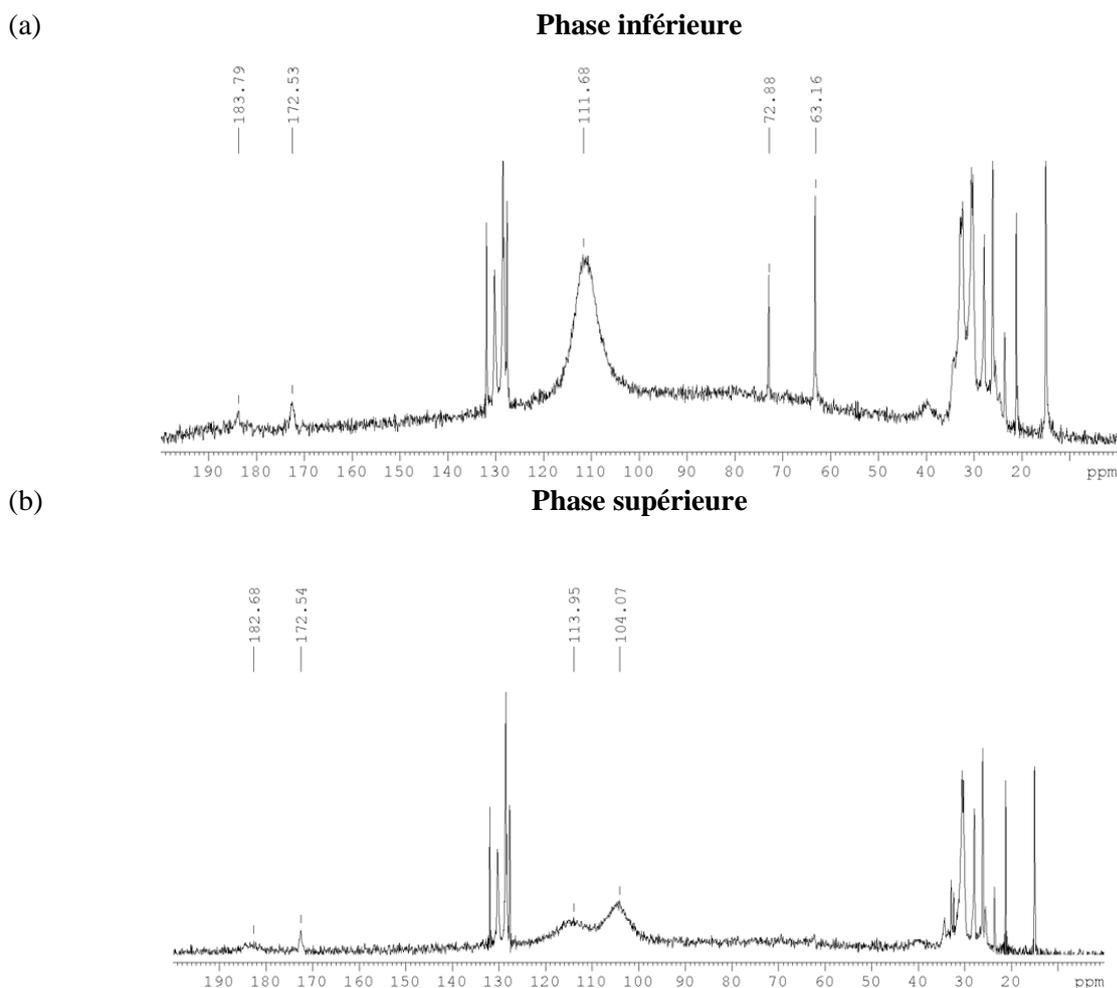


Figure 5-26 : Spectres  $^{13}\text{C}$  HPDEC - MAS des phases (a) inférieure et (b) supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. Les déplacements chimiques des signaux d'intérêt sont indiqués.

Les observations suivantes ont été faites :

- Dans les deux phases, un signal large et peu intense est visible aux alentours de 183 ppm, son déplacement chimique est plus élevé que celui des carbones quaternaire des liaisons esters situé à 174 ppm<sup>32</sup>. D'après les données de la littérature, ce signal est caractéristique des groupements carboxylates des savons de plomb et a déjà été observé sur des systèmes de savons de plomb purs et saturés (Catalano et al. 2015).
- Ce signal est corrélé à d'autres signaux larges et peu intenses des savons de plomb, notamment dans la zone des carbones insaturés, de 100 à 120 ppm. Les bandes larges observées dans cette zone sont donc attribuables à de nouvelles espèces insaturées, liée à la présence de plomb dans le système. Il pourrait s'agir d'espèces radicalaires formées suite au chauffage de l'huile en présence de PbO. En effet, il a été montré que le plomb favorisait la décomposition des peroxydes et hydroperoxydes au cours du processus d'auto-oxydation, et donc la formation de nouvelles espèces radicalaires (Bieleman et Lomölder 2007; de Viguierie et al. 2017). Les signaux des phases inférieures et supérieures diffèrent : dans la phase inférieure, le signal est unique et centré à 112 ppm. Dans la phase supérieure, deux bandes larges, centrées à 114 et 104 ppm, sont visibles. Il est donc clair que les espèces insaturées ne sont pas les mêmes dans les deux phases.

Pour comparer la proportion de carbones insaturés dans les deux phases, nous avons intégré les signaux relatifs aux carbones aliphatiques saturés (0 – 50 ppm) et insaturés, puis comparé le rapport des aires obtenues pour les deux phases (Figure 5-27). Les signaux des carbones insaturés ont été intégrés dans trois zones distinctes : de 90 à 120 ppm (bandes larges), de 125 à 135 ppm (signaux fins aussi présents dans l'huile de lin de référence), et de 90 à 135 ppm (ensemble des carbones insaturés). Pour les trois zones d'intégration testées, la différence des rapports d'aire n'est pas significative, ce qui signifie que la proportion de carbones insaturés, est similaire dans les deux phases. Cependant, l'aspect des signaux indique que la nature des savons insaturés n'est pas la même dans les deux phases.

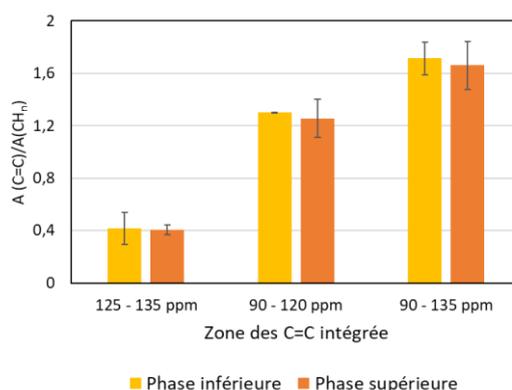


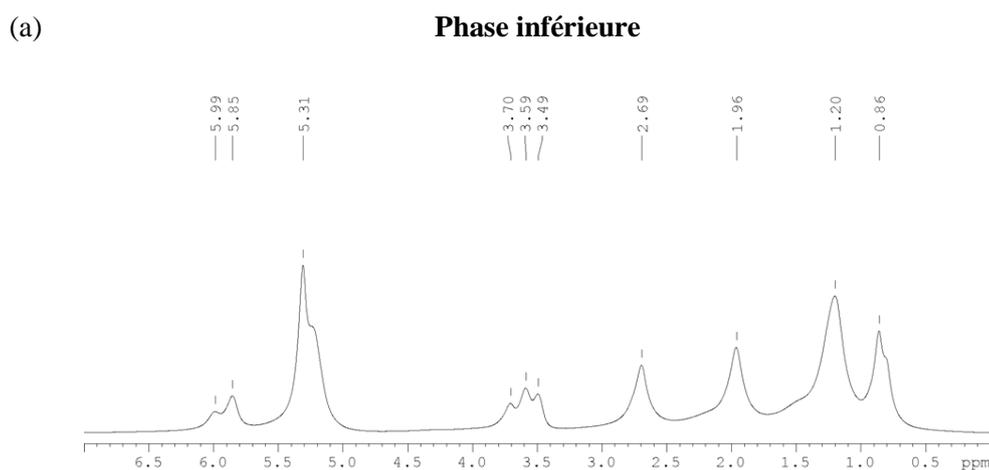
Figure 5-27 : Comparaison des aires des signaux C=C des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau, normalisées par rapport aux signaux des carbones aliphatiques saturés (0-50 ppm).

<sup>32</sup> Plus précisément, deux signaux sont visibles, un à 174,01 ppm relatifs aux carbones sn1 et sn3 (positions externe) et un à 173,73 relatif aux carbones sn2 (position centrale).

- Dans la gamme de déplacement chimique des CH<sub>2</sub>-O et CH-O, de 60 à 80 ppm, les spectres des phases inférieure et supérieure diffèrent nettement :
  - Nous avons commencé par considérer les signaux visibles dans cette zone pour l'huile de lin de référence (Figure 5-25.a). Deux signaux sont présents, à 64 et 71 ppm. Ils correspondent aux carbones du résidu glycérol des triglycérides, respectivement en positions externe et centrale (Alexandri et al. 2017). L'aire du signal à 64 ppm correspond au double de celui à 71 ppm, ce qui est cohérent avec le fait que les carbones en position externe sont deux fois plus nombreux.
  - Pour la phase inférieure, deux signaux fins sont visibles à 63 et 73 ppm, légèrement décalés par rapport à ceux des carbones du résidu glycérol des triglycérides identifiés dans l'huile de lin de référence. L'aire du signal à 63 ppm est à nouveau deux fois plus élevée que celle du signal à 73 ppm, ce qui nous aiguille vers la présence d'une espèce partiellement saponifiée dont les carbones externes sont symétriques, par exemple un triglycéride dont la chaîne centrale a été saponifiée.
  - Pour la phase supérieure, aucun signal caractéristique de la présence de résidus glycérol n'est visible. Pourtant, les analyses ATR - FTIR nous ont clairement indiqué que les deux phases contiennent des espèces non saponifiées, donc des résidus glycérol. Les analyses RMN ont été réalisées dans les mêmes conditions pour les deux phases. Il serait intéressant de réaliser ces mesures à plus faible température pour confirmer cette observation et parvenir à caractériser l'ensemble des espèces présentes.

#### 4.4.3.2. RMN <sup>1</sup>H

Les spectres obtenus en RMN <sup>1</sup>H (Figure 5-28) nous apportent des informations complémentaires :



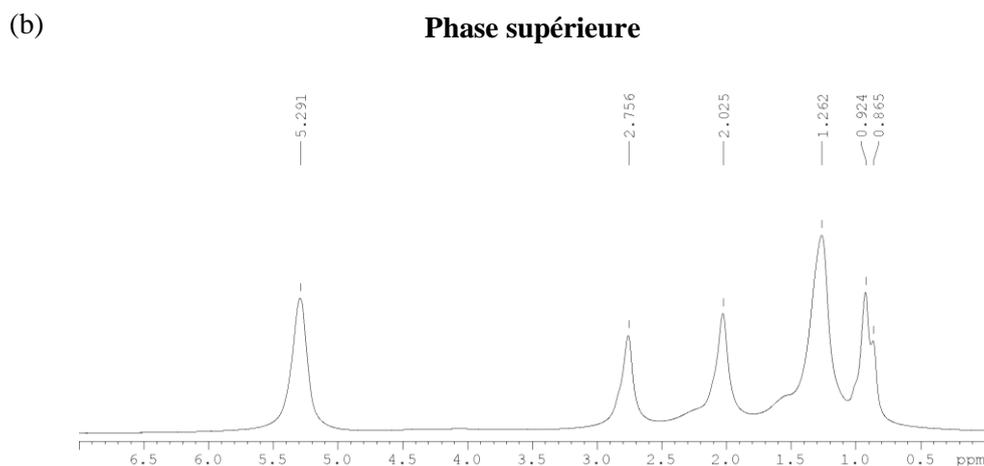


Figure 5-28 : Spectre  $^1\text{H}$  des phases (a) inférieure et (b) supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau.

Les spectres  $^1\text{H}$  des huiles saponifiées sont comparables à celui de l'huile de lin. Deux différences ont été identifiées :

- **Signaux des résidus glycérol** : dans l'huile de lin, les signaux relatifs aux résidus glycérol des triglycérides sont situés entre 4,1 et 4,4 ppm pour les protons des carbones en position externe et à 5,3 ppm pour les protons des carbones en position centrale (Figure 5-29) (Nieva-Echevarría et al. 2014).

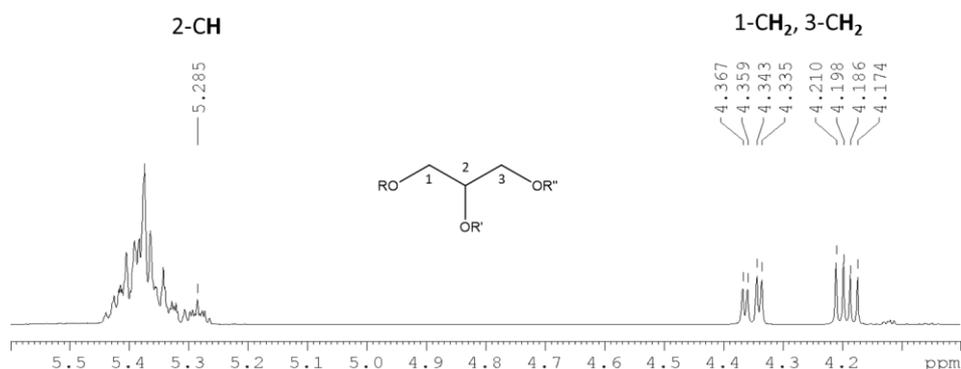


Figure 5-29 : Spectre  $^1\text{H}$  de l'huile de lin ; détail du spectre  $^1\text{H}$  de 4 à 6 ppm, caractéristique des protons des résidus glycérol.

Dans la phase inférieure (Figure 5-28.a), ces deux signaux sont absents. Cependant, un signal est visible à 3,59 ppm, ainsi qu'un épaulement superposé au signal à 5,31 ppm. Ces signaux pourraient correspondre aux protons des résidus glycérol d'espèces partiellement saponifiées. Dans la phase supérieure (Figure 5-28.b), les signaux des résidus glycérol sont complètement absents, ce qui rejoint les observations réalisées en  $^{13}\text{C}$  RMN : la phase inférieure contiendrait des espèces partiellement saponifiées qui ne sont pas visibles dans la phase supérieure.

- **Espèces insaturées** : dans la phase inférieure, deux signaux additionnels sont visibles à 5,85 et 5,99 ppm. Ces signaux sont absents de l'huile de lin et de la phase supérieure. Les déplacements chimiques correspondent à ceux des carbones insaturés, à l'exception des cycles aromatiques. Il pourrait s'agir de chaînes aliphatiques isomérisées, ou d'espèces cycliques non aromatiques.

Les analyses RMN des huiles saponifiées sont donc complexes en raison des propriétés physico-chimiques de chacun des constituants. D'une part, les savons de plomb sont insolubles dans la plupart des solvants organiques. D'autre part, à température ambiante, une fraction des molécules des huiles saponifiées est solide, le reste est liquide. Une congélation des échantillons est donc nécessaire avant l'analyse en RMN du solide. Il serait utile de réitérer les analyses à plus faible température, afin de confirmer les différences observées entre les deux phases dans les zones relatives aux résidus glycérol, en  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les analyses suggèrent que les phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol contiennent de nouvelles espèces insaturées, possiblement radicalaire. La proportion de ces espèces est identique dans les deux phases, mais leur nature diffère. Les signaux additionnels observés dans la phase inférieure indiquent que cette dernière contient une fraction de molécules partiellement saponifiées, et de nouvelles espèces insaturées. Une corrélation des signaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des huiles saponifiées serait nécessaire pour préciser la nature de ces nouvelles espèces.

## 4.5. Analyses chromatographiques

### 4.5.1. Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse

Enfin, nous avons comparé les chromatogrammes des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau (Figure 5-30) obtenus en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC - MS pour « Gas Chromatography - Mass Spectrometry »). Comme cela a été présenté dans le chapitre 2, les deux phases ont été dérivatisées avec du BSTFA (Bis(triméthylSilyl)TriFluoroAcétamide), qui est réactif uniquement vis-à-vis des savons de plomb et des acides gras libres (La Nasa, Modugno, et al. 2018). Les signaux détectés en GC - MS correspondent donc uniquement à ces deux types d'espèces.

Les analyses GC – MS sur l'huile de lin de référence (cf. annexe 5-E) indiquent que celle-ci contient des acides gras libres palmitiques (C16:0). Deux signaux mineurs, correspondants aux acides gras libres stéariques (C18:0) et oléiques (C18:1) sont également détectés. La figure ci-dessous (Figure 5-30) présente les résultats préliminaires obtenus pour les deux phases d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau :

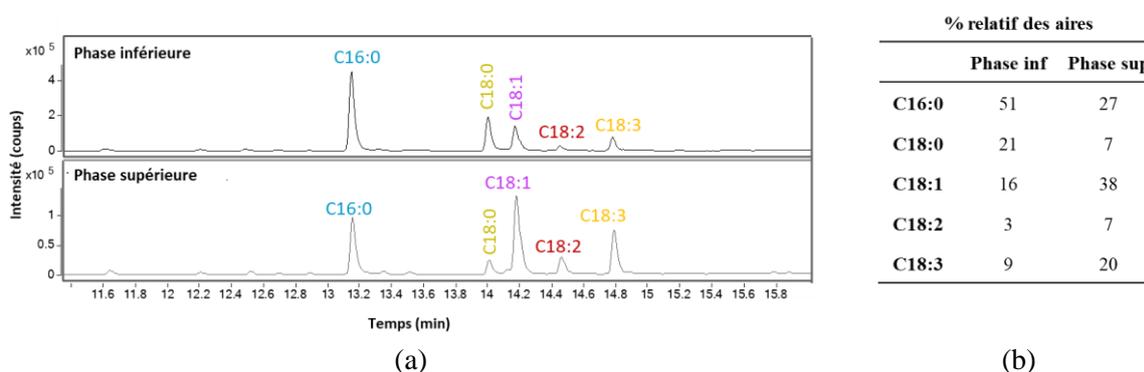


Figure 5-30 : (a) Chromatogrammes des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau.(b) Comparaison des proportions des aires des chaînes palmitiques (C16:0), stéariques (C18:0), oléiques (C18:1), linoléiques (C18:2) et linoléiques (C18:3).

Les chromatogrammes diffèrent de celui de l'huile de lin seule : les cinq principales chaînes d'acide gras initialement présentes dans l'huile de lin (palmitique, stéarique, oléique, linoléique et linoléique) ont été identifiées, et les cinq pics d'élution sont significativement plus intenses que dans l'huile de lin seule. Ces différences sont attribuables aux savons de plomb. Il est clair que les savons ne sont pas répartis identiquement dans les deux phases. Pour chaque chromatogramme, l'aire de chaque signal a été rapportée à la somme des aires des cinq principales chaînes d'acide gras (Figure 5-30.b). Il apparaît que la proportion de chaînes palmitiques (C16:0) et stéarique (C18:0) est significativement plus élevée dans la phase inférieure. En revanche, la proportion de chaînes oléique (C18:1), linoléique (C18:2) et linoléique (C18:3) est plus élevée dans la phase supérieure. Ces expériences, implémentées tardivement dans le cadre de cette thèse, doivent être complétées par une approche quantitative comprenant l'étalonnage des réponses par l'analyse de gamme d'acides gras modifiés par le BSTFA.

#### 4.5.2. Chromatographie en phase supercritique - spectrométrie de masse

Ces mesures de GC - MS ne nous renseignent pas sur une potentielle différence de distribution des espèces non ou partiellement saponifiée entre les deux phases. C'est pourquoi des analyses complémentaires de chromatographie en phase supercritique couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (SFC – HRMS pour « Supercritical Fluid Chromatography - High Resolution Mass Spectrometry ») ont été réalisées pour obtenir une vision d'ensemble de la composition des échantillons. Au cours de cette analyse, les interactions entre les fonctions carboxylates et le plomb sont détruites et les savons de plomb ne sont donc pas observés. Dans un premier temps, nous avons comparé les spectres de masse des triglycérides de l'huile de lin et des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. Les signaux visibles ont été annotés ci-dessus (Figure 5-30) :

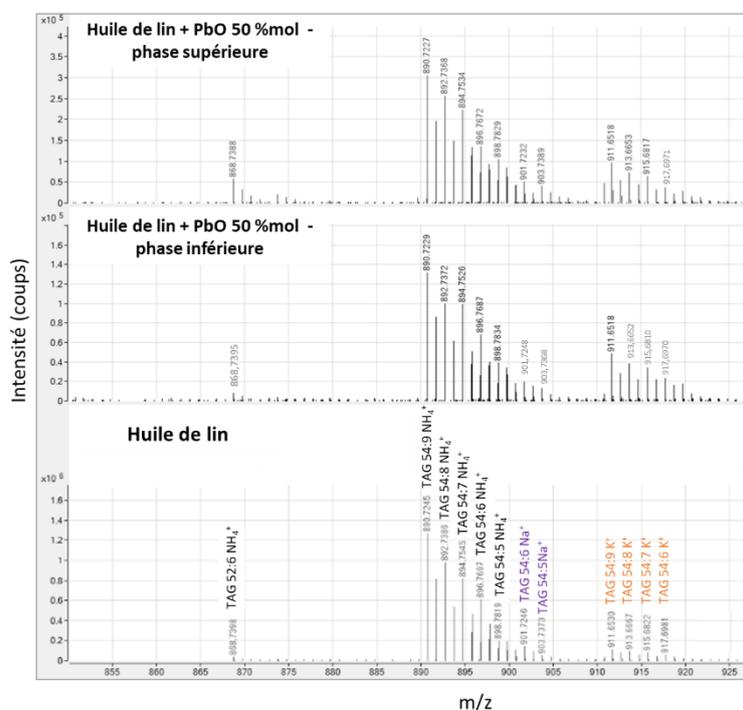


Figure 5-31 : Comparaison des spectres de masse en mode positif des triglycérides (TAGs) de l'huile de lin de référence et des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau. La notation « TAG 54:9 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> » indique un adduit triglycéride-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dont les chaînes aliphatiques sont constituées de 54 atomes de carbones et 9 insaturations.

Chaque signal annoté peut correspondre à un ou plusieurs triglycérides. L'ensemble des triglycérides possiblement formés à partir des cinq principales chaînes d'acides gras (palmitique, stéarique, oléique, linoléique et linoléique) et les rapports m/z associés des triglycérides sont détaillés dans le tableau ci-dessous (Tableau 5-4). Parmi eux, les triglycérides effectivement identifiés dans les échantillons sont notés en vert.

Tableau 5-4 : Ensemble des triglycérides possiblement présents dans l'huile de lin et rapports m/z associés (sous forme  $[M + NH_4]^+$ ). Les triglycérides identifiés d'après les spectres de masse sont notés en vert. Seules les cinq chaînes d'acides gras principales palmitique (P), stéarique (S), oléique (O), linoléique (L) et linoléique (Ln) ont été considérées. Les triglycérides ont été triés en fonction du nombre total de carbones des chaînes aliphatiques, noté n(C), et du nombre total d'insaturations des chaînes aliphatiques, noté n(insat). Un même rapport m/z peut correspondre à plusieurs triglycérides. Par exemple, un signal à m/z 894,8 peut correspondre à OLnLn ou LLLn, sans prise en compte de la position des chaînes sur le résidu glycérol (sn1, sn2, sn3).

n(C):n(insat)	m/z $[M+NH_4]^+$	Combinaisons possibles de chaînes d'acide gras	n(C):n(insat)	m/z $[M+NH_4]^+$	Combinaisons possibles de chaînes d'acide gras
54:0	908,8	S/S/S	52:0	880,8	P/S/S
54:1	906,8	S/S/O	52:1	878,8	P/S/O
54:2	904,8	S/S/L S/O/O S/S/Ln	52:2	876,8	P/S/L P/O/O
54:3	902,8	S/O/L O/O/O	52:3	874,8	P/S/Ln P/O/L
<b>54:4</b>	<b>900,8</b>	<b>S/O/Ln</b> <b>S/L/L</b> <b>O/O/L</b>	52:4	872,8	P/O/Ln P/L/L
<b>54:5</b>	<b>898,8</b>	<b>S/L/Ln</b> <b>O/O/Ln</b> <b>O/L/L</b>	52:5	870,8	P/L/Ln
<b>54:6</b>	<b>896,8</b>	<b>S/Ln/Ln</b> <b>O/L/Ln</b> <b>L/L/L</b>	<b>52:6</b>	<b>868,8</b>	<b>P/Ln/Ln</b>
<b>54:7</b>	<b>894,8</b>	<b>O/Ln/Ln</b> <b>L/L/Ln</b>	50:0	852,8	P/P/S
<b>54:8</b>	<b>892,8</b>	<b>L/Ln/Ln</b>	50:1	850,8	P/P/O
<b>54:9</b>	<b>890,8</b>	<b>Ln/Ln/Ln</b>	50:2	848,8	P/P/L
			50:3	846,8	P/P/Ln
			48:0	824,8	P/P/P

Les spectres de masse des diglycérides ont été interprétés selon la même méthode (cf. annexe 5-F). L'ensemble des données obtenues sur les tri- et diglycérides des systèmes étudiés nous fournit les informations suivantes :

- Les mêmes espèces sont identifiées dans l'huile de lin de référence et dans les deux phases d'huiles saponifiées. En revanche, la concentration en triglycérides est plus élevée dans l'huile seule, et la concentration en diglycérides est plus élevée dans les deux phases de l'huile saponifiée que dans l'huile de lin de référence.
- Dans les phases inférieures et supérieures, les tri- et diglycérides identifiés sont les mêmes, et leur distribution est identique. En revanche, la concentration totale en tri- et diglycérides est plus élevée dans la phases supérieure.
- Dans les trois systèmes, les di- et triglycérides majoritairement présents sont ceux contenant des acides gras linoléique (C18:3, notée Ln), par exemple LnLnLn, LLnLn ou PLnLn. Ceci est cohérent avec le fait que l'acide linoléique est l'acide gras majoritaire dans l'huile de lin.

En résumé, la distribution des di- et triglycérides des phases inférieure et supérieure est similaire. La différence de composition chimique semble essentiellement liée à la distribution des savons de plomb dans les deux phases. Ces analyses chromatographiques sont encore en cours, et nécessitent d'être affinées. En SFC - HRMS, ces données devront être complétées par une comparaison des spectres de masses des monoglycérides et des acides gras libres. En GC - MS, il serait possible de mettre en œuvre d'autres méthodes de préparation et de dérivatisation des échantillons, afin de distinguer les chaînes d'acides gras issues des triglycérides, des acides gras libres, et des savons de plomb (Lliveras et al. 2010; La Nasa, Lliveras-Tenorio, et al. 2018; 2018). Ces mêmes analyses devront également être répétées avec les phases inférieures et supérieures d'huiles moins saponifiées, afin de voir si la concentration initiale en PbO a une influence sur la répartition des savons dans les deux phases.

## 4.6. Bilan

Les différences de composition chimique identifiées entre les deux phases sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 5-5) :

Tableau 5-5 : Synthèse des différences de composition chimique identifiées entre les phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau.

Technique analytique	Phase inférieure	Phase supérieure
<i>Taux de saponification identiques</i>		
FTIR	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence de savons dans un état conformationnel organisé en l'absence de matrice d'huile → savons saturés et/ou monoinsaturés?</li> <li>Signaux additionnels → espèces isomérisées et/ou cycliques insaturées?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence de savons dans un état conformationnel non organisé, même en l'absence de matrice d'huile → savons poly-insaturés?</li> </ul>
ATG		<ul style="list-style-type: none"> <li>Phase plus concentrée en espèces sensibles à la thermo-oxydation → espèces insaturées et/ou de plus faible masse molaire?</li> </ul>
DSC	<ul style="list-style-type: none"> <li>Détection d'une transition de phase solide – liquide → savons de plomb saturés et/ou isomérisés?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas de transition de phase solide – liquide.</li> </ul>
<i>Même proportion d'espèces insaturées, mais de natures différentes</i>		
RMN	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence d'espèces avec un résidu glycérol (DAGs, MAGs et/ou glycérol).</li> <li>Présence de nouvelles espèces insaturées → espèces isomérisées et /ou cycliques non aromatiques?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas de détection des résidus glycérol des TAGs, DAGs, MAGs et du glycérol → validité de la mesure?</li> </ul>
GC - MS	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prévalence de savons de plomb et/ou d'acides gras libres saturés.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prévalence de savons de plomb et/ou d'acides gras libres insaturés.</li> </ul>
<i>Distribution similaire des di- et triglycérides</i>		
SFC - HRMS	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phase plus concentrée en di- et triglycérides.</li> </ul>	

Nous pouvons reconsidérer les trois hypothèses initiales à la lumière des résultats obtenus :

1. Prévalence de savons saturés dans la phase inférieure : l'ATG nous suggère que la phase supérieure contient plus d'espèces sensibles à la thermo-oxydation que la phase inférieure, donc possiblement des chaînes insaturées, ou de faible masse molaire. Les analyses DSC et ATR - FTIR indiquent que les savons de plomb sont dans un état conformationnel organisé dans la phase inférieure, ce qui pourrait correspondre à des savons saturés, monoinsaturés et/ou isomérisés en conformation trans.

Les mesures de GC - MS complètent ces observations en démontrant la prévalence de chaînes saturées (de savons ou d'acides gras libres) dans la phase inférieure. Les différentes techniques analytiques convergent donc vers une validation de cette hypothèse.

2. Prévalence de savons isomérisés en conformation trans dans la phase inférieure : l'isomérisation des chaînes en conformation trans n'a pas clairement été mise en évidence. En spectroscopie infrarouge, aucune bande caractéristique de chaînes en conformation trans n'a été observée, mais certaines bandes d'absorption restent non attribuées. En RMN <sup>1</sup>H, des signaux relatifs à de nouvelles espèces insaturées (linéaires, ou bien cycliques) sont visibles dans la phase inférieure. Les analyses de RMN doivent cependant être considérées avec prudence, car les spectres obtenus sont incomplets : les signaux relatifs aux molécules non saponifiées, mises en évidence en ATR - FTIR et en SFC - HRMS, n'ont pas été détectés.
3. Présence de composés de plus haute masse molaire dans la phase inférieure, issus de l'auto-oxydation ou de réactions de cyclisations intermoléculaires: les analyses ATR - FTIR et RMN suggèrent que la phase inférieure contient une fraction d'espèce cycliques insaturées (probablement non aromatiques d'après la RMN <sup>1</sup>H), mais l'incertitude demeure quant à leur nature : s'agit-il de chaînes et/ou de savons cycliques isolés? de dimères et/ou d'oligomères issus d'une réaction de cyclisation intermoléculaire ou d'auto-oxydation?

---

### **Bilan – composition chimiques des phases inférieures et supérieures**

---

- ✓ La proportion de savons de plomb est similaire dans les deux phases.
- ✓ La phase inférieure est plus concentrée en savons de plomb saturés (palmitates et stéarates) et la phase supérieure en savons de plomb insaturés (oléates, linoléates et linoléates).
- ✓ L'isomérisation des chaînes insaturées n'a pas clairement été démontrée.
- ✓ La phase inférieure contient de nouvelles espèces insaturées dont la nature reste à préciser.

Les différentes méthodes analytiques utilisées pour comparer la composition chimique des deux phases ne permettent pas de converger vers une réponse simple mais indiquent une combinaison des différentes hypothèses proposées. La caractérisation de systèmes mixtes d'huile contenant des savons de plomb s'est révélée très complexe, en particulier en GC - MS et en RMN. Ces deux dernières analyses doivent être poursuivies, d'une part en affinant le protocole de GC - MS, d'autre part en corrélant les signaux des protons et des carbones en RMN, afin d'élucider l'origine des signaux observés spécifiquement dans la phase inférieure.

## 5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de comprendre l'origine du déphasage observé dans les huiles saponifiées. Pour cela, nous avons caractérisé les phases inférieures et supérieures résultant du déphasage selon une approche multi-échelle. Nous avons restreint ces analyses aux phases inférieures et supérieures d'huiles saponifiées chauffées en présence d'eau, pour lesquelles le déphasage est clairement visible quelques heures après la fin du chauffage.

Les analyses comparées de la composition chimique des deux phases indiquent que la proportion de savons saturés est plus élevée dans la phase inférieure. Les analyses de spectroscopie infrarouge et de RMN suggèrent également que la phase inférieure contient de nouvelles espèces insaturées, dont l'origine et la nature restent à comprendre. Cet écart de composition chimique résulte en une différence structurale marquée entre les deux phases. En SAXS, nous avons vu que les phases supérieures ne sont pas structurées tandis que les phases inférieures présentent une organisation lamellaire marquée. Les observations de microscopie concordent avec ces observations: la phase inférieure de l'échantillon le plus saponifié est constituée d'un ensemble continu de domaines lamellaires, organisés en sphérulites à l'échelle du micron. La présence de sphérulites suggère que la phase inférieure est partiellement cristallisée, contrairement à la phase supérieure. Cette disparité structurale induit deux comportements rhéologiques dissemblables : les phases inférieures sont viscoélastiques, rhéofluidifiantes et réversibles, tandis que les phases supérieures sont visqueuses et newtoniennes.

Le déphasage semble donc lié à la cristallisation graduelle d'une partie des constituants des huiles saponifiées, qui se regroupent progressivement en domaines organisés à l'échelle du micron. La vitesse à laquelle se produit le déphasage semble liée à la viscosité globale de l'échantillon: lorsque celle-ci est élevée, il est ralenti. Ceci est cohérent avec l'observation de Mills selon laquelle l'ajout d'un solvant accélère le déphasage (Mills 1952). Pour obtenir des résultats reproductibles, les huiles traitées doivent donc être formulées et stockées dans des conditions strictement identiques, mais également être analysées à des « âges » similaires. Il est important de veiller à la durée écoulée entre la formulation de l'échantillon et sa caractérisation, afin de ne pas établir de fausses conclusions.

Enfin, à cause du déphasage, les constituants de l'huile saponifiée ne sont pas répartis uniformément dans cette dernière. Cela pose question quant à l'impact de ce déphasage sur les pratiques picturales : les peintres avaient-ils connaissance de ce phénomène ? Le liant était-il réhomogénéisé avant l'adjonction de pigments ? Ou bien le dépôt était-il séparé et non utilisé ? En quoi cela impacte-t-il les propriétés physico-chimiques des huiles traitées et des peintures qui en sont constituées ? Par exemple, si l'huile déphasée n'est pas réhomogénéisée avant d'être broyée avec les pigments, seule la phase supérieure est prélevée, et l'huile est moins concentrée en savons saturés. La manière dont l'huile est prélevée et utilisée par l'artiste influence donc directement sa composition chimique. Cette disparité de composition chimique peut avoir un impact direct sur son comportement au cours du séchage, notamment sur l'apparition d'altérations telles que les agrégats de savons de plomb cristallisés.

## Annexes – chapitre 5

### Annexe 5 – A : influence de l'ajout d'eau – avant déphasage – colorimétrie, rhéologie et spectroscopie infrarouge

Cette annexe détaille les caractérisations réalisées sur les huiles chauffées en présence d'eau avant déphasage, en colorimétrie, rhéologie, et spectroscopie infrarouge. Seul l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau a pu être caractérisée en colorimétrie et en rhéologie, car son déphasage se produisait au bout de 24 h, il est suffisamment lent pour permettre une caractérisation complète. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour les chauffages sans eau.

#### Colorimétrie

La figure (Figure 5 – A1) ci-dessous présente l'évolution de la couleur de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau :

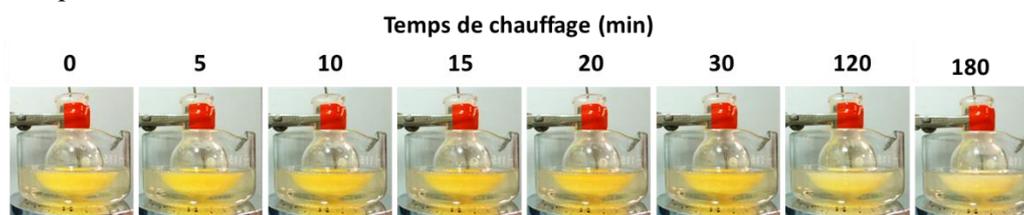


Figure 5 – A1 : Évolution de la couleur de l'huile de lin + PbO 50 %mol + eau au cours du chauffage.

Comme attendu d'après les données de la littérature (Mayerne 1620, de Viguerie et al. 2008), l'huile saponifiée résultant d'un chauffage avec eau est de couleur claire. La couleur jaune initiale est due au PbO. Aucun noircissement n'a été observé au cours du chauffage. Des mesures de colorimétrie ont été réalisées sur l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol chauffé en présence d'eau et sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les coordonnées colorimétriques de l'huile de lin de référence et de l'échantillon chauffé sans eau, avec la même teneur initiale en PbO, sont indiquées à titre de comparaison (Tableau 5 – A1) :

Tableau 5 – A1 : Comparaison des coordonnées colorimétriques de l'huile de lin chauffée sans eau et de l'huile de lin chauffée en présence de 50 %mol de PbO, avec et sans eau.

	L*	a*	b*	C*	h*	Couleur
Huile de lin – sans eau	94,2 ± 0,7	-0,4 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,7 ± 0,2	-1,5 ± 0,0	
Huile de lin + PbO 50 %mol – sans eau	60,6 ± 5,3	9,4 ± 1,5	32,3 ± 2,5	33,7 ± 2,8	1,3 ± 0,0	
Huile de lin + PbO 50 %mol – avec eau	99,7 ± 0,9	-3,1 ± 0,1	11,6 ± 0,5	12,0 ± 0,5	-1,3 ± 0,0	

L'échantillon chauffé en présence d'eau est significativement plus clair que celui chauffé sans eau. Nous savons que l'absence de noircissement en présence d'eau n'est pas uniquement liée à une différence de température de chauffage : en effet, lors d'un chauffage d'huile et de PbO à 100°C sans eau, un assombrissement graduel du milieu réactionnel est toujours observé. Dans le chapitre 3, nous avons vu que le noircissement était dû à un effet combiné du PbO et de la présence d'oxygène. En présence d'eau, les mécanismes impliqués sont soit limités, soit modifiés.

## Rhéologie

La présence d'eau modifie considérablement les propriétés rhéologiques de l'huile + PbO 50 %mol :

- **Viscoélasticité** : la figure (Figure 5 – A2) ci-dessous présente la réponse visqueuse, prédominante sur tout le domaine d'amplitude oscillatoire exploré. Le module élastique qui est inférieur d'une décade au module visqueux disparaît totalement au-delà de 100% de déformation.

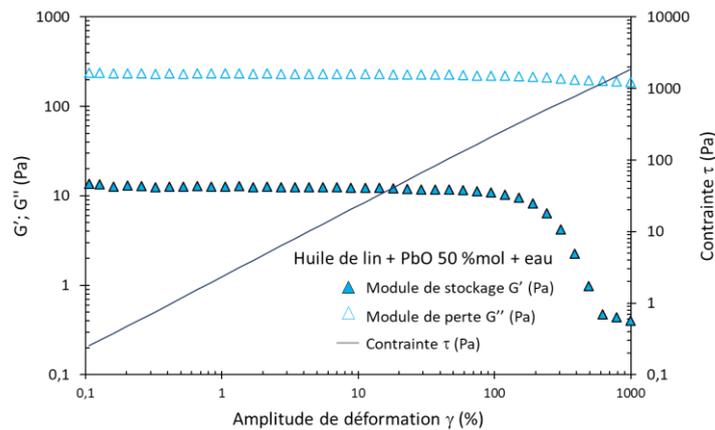


Figure 5 – A2 : Huile de lin + PbO 50 %mol chauffée en présence d'eau – évolution des modules  $G'$  et  $G''$  et de la contrainte en fonction de l'amplitude de déformation, de 0,1 à 1000 % ( $f = 1$  Hz).

- **Écoulement** : la figure ci-dessous (Figure 5 – A3) présente l'évolution de (a) la viscosité et (b) la contrainte en fonction du taux de cisaillement. Contrairement au comportement de fluide à seuil, rhéofluidifiant décrit pour l'huile + PbO 50 %mol chauffée sans eau, la même huiles chauffée en présence d'eau est newtonienne. Sa viscosité aux taux de cisaillement faible (de l'ordre de 3 Pa.s) est constante jusqu'à  $200\text{ s}^{-1}$ . La légère diminution de viscosité observée aux taux de cisaillement élevés ne semble pas liée à l'écoulement de l'échantillon à l'extérieur de la géométrie, puisque nous avons vérifié après la mesure que l'échantillon était parfaitement contenu dans la géométrie.

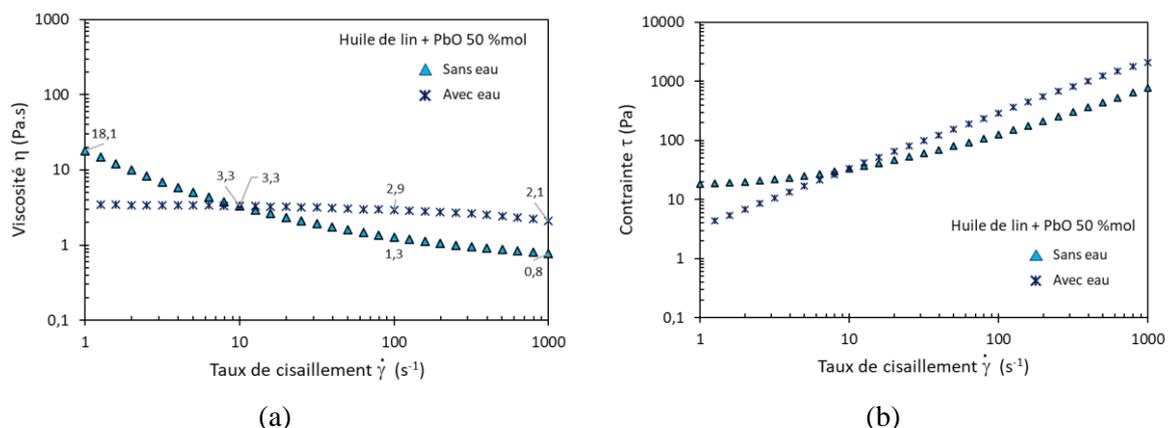


Figure 5 – A3 : Huile de lin + PbO 50 %mol chauffée avec et sans eau – évolution de (a) la viscosité et (b) de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, de 1 à  $1000\text{ s}^{-1}$ . Chaque taux de cisaillement a été appliqué pendant 30 s.

## Taux de saponification

Deux cinétiques de saponification ont été réalisées sur des huiles chauffées en présence d'eau et de 17 et 50 %mol de PbO. Puis, les taux de saponification finaux de toutes les huiles saponifiées chauffées en présence d'eau ont été comparés.

- Cinétique de saponification

La figure ci-dessous (Figure 5 – A4) présente l'évolution du taux de saponification des huiles + PbO 17 et 50 %mol chauffées en présence d'eau pendant 180 min :

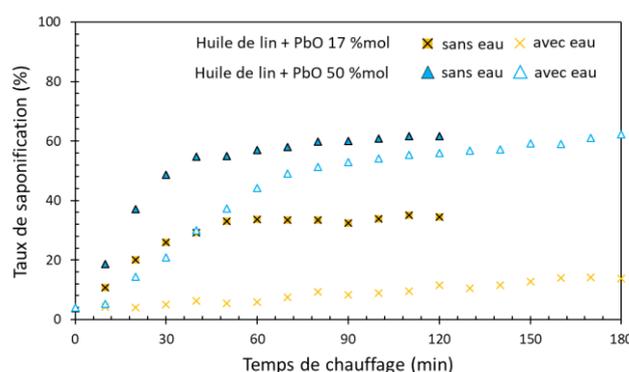


Figure 5 – A4 : Évolution du taux de saponification au cours du chauffage d'huiles de lin contenant 17 et 50 %mol de PbO, chauffées avec et sans eau.

Le taux de saponification des échantillons chauffés en présence d'eau se stabilise plus tardivement que celui des huiles chauffées en présence d'eau. Nous avons donc fixé la durée du chauffage à 180 min : l'augmentation du taux de saponification entre deux prélèvements est alors inférieure à 5 %.

- Comparaison des taux de saponification finaux

La figure ci-dessous (Figure 5 – A5) présente les taux de saponification finaux obtenus pour la série d'huiles de lin chauffées en présence d'eau contenant initialement 4 à 63 %mol de PbO. Les taux de saponification des échantillons chauffés sans eau sont indiqués à titre de comparaison. Nous n'avons pas comparé les valeurs absolues des taux de saponification obtenus avec et sans eau car les échantillons n'ont pas été formulés dans des conditions de chauffage strictement identiques (température, durée). Deux observations peuvent cependant être faites : pour les deux protocoles de chauffage, les taux de saponification finaux sont reproductibles, et le taux de saponification final croît avec la proportion initiale de PbO.

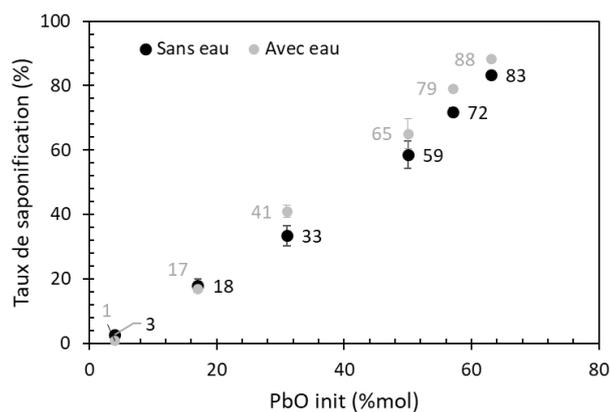


Figure 5 – A5 : Taux de saponification obtenus pour les huiles chauffées avec et sans eau, de 4 à 63 %mol PbO.

### Mise en évidence du glycérol

La figure ci-dessous (Figure 5 – A6) présente les spectres infrarouge des huiles de lin chauffées en présence d'eau de 0 à 63 %mol de PbO de 800 à 1100  $\text{cm}^{-1}$  et de 3000 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  :

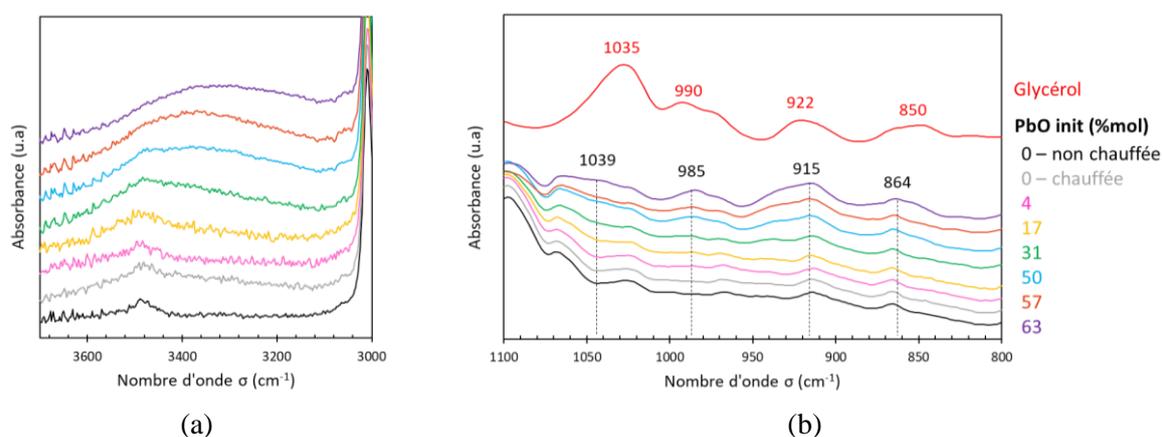


Figure 5 – A6 : Détails des spectres infrarouge d'huiles de lin chauffées en présence d'eau avec 0 à 63 %mol de PbO (a) de 3000 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  et (b) de 800 à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre du glycérol a été ajouté à titre indicatif.

- À partir de 31 %mol de PbO, une large bande d'absorption est visible de 3100 à 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est caractéristique des vibrations  $\nu(\text{OH})$  des diglycérides, monoglycérides et du glycérol. Cette bande d'absorption est plus prononcée que pour les échantillons chauffés sans eau (cf. Figure 3-10 p.92), probablement car en présence d'eau, la température de chauffage (100°C) est insuffisante pour induire une dégradation du glycérol<sup>33</sup>. L'ensemble du massif des vibrations  $\nu(\text{OH})$  du glycérol serait donc toujours visible, superposé à celui des diglycérides et des monoglycérides.

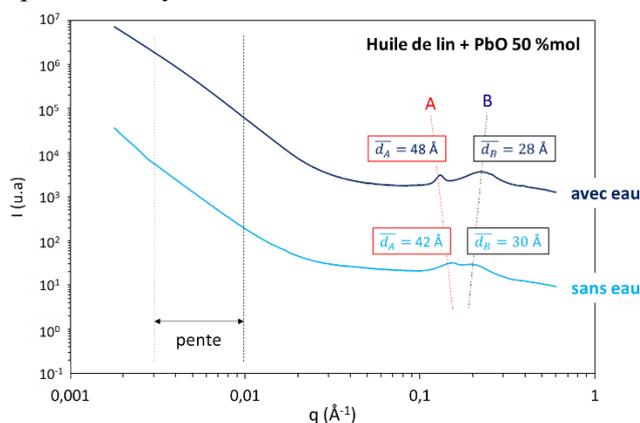
<sup>33</sup> Deux autres hypothèses ont été écartées concernant l'origine de cette bande : elle pourrait être liée à la présence d'eau résiduelle dans les échantillons, mais dans ce cas, une autre bande d'absorption mineure devrait être observée à 1638  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de déformation des liaisons O-H, notées  $\delta(\text{O-H})$ ), ce qui n'est pas le cas ici. Enfin, elle pourrait également être due à des réactions d'oxydation se produisant en présence d'eau et générant des hydroperoxydes ROOH, des alcools ou des acides. Cependant, aucune nouvelle bande d'absorption n'a été observée dans d'autres zones des spectres.

- À partir de 50 %mol de PbO, quatre nouvelles bandes d'absorption sont visibles à 864, 915 et 985 et 1039  $\text{cm}^{-1}$ . Comme cela a été présenté dans le chapitre 3, ces bandes sont également visibles sur les spectres des monoglycérides et du glycérol (cf. annexe 3-C).

Ces observations confirment donc que comme pour la série d'huiles saponifiées chauffées sans eau, des molécules partiellement et/ou complètement saponifiées (diglycérides, monoglycérides et glycérol) sont présentes dans l'huile à l'issue du chauffage en présence d'eau. Une température de chauffage de 100°C limite la dégradation du glycérol.

#### Annexe 5 – B : influence de l'ajout d'eau sur la structuration des huiles saponifiées – avant déphasage

Cette annexe détaille les différences observées en SAXS sur les huiles de lin + PbO 50 %mol chauffées avec et sans eau. Les profils d'intensité en fonction de  $q$  sont présentés ci-dessous et les valeurs de la pente aux petits angles, du rapport des aires A et B, des distances caractéristiques  $\bar{d}_A$  et  $\bar{d}_B$ , et de l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires  $D$  sont comparées.



(a)

PbO init (%mol)	50 - sans eau	50 - avec eau
Pente	-2,8	-2,9
R <sup>2</sup>	1,000	0,999
A <sub>B</sub> /A <sub>A</sub>	3,5	18,0
q* (Å <sup>-1</sup> )	0,150	0,132
$\bar{d}_A$ (Å)	42	48
q <sub>maxB</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,207	0,221
$\bar{d}_B$ (Å)	30	28
D (Å)	171	524
N	4	11

(b)

Huiles de lin + PbO 50 %mol chauffées avec et sans eau (a) Profils d'intensité diffusée en fonction de  $q$ , de 0,002 à 0,6  $\text{Å}^{-1}$ , obtenus sous faisceau synchrotron (SWING, synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Les deux contributions observées sur les profils des huiles traitées sont notées A (organisation lamellaire, en rouge) et B (savons non organisés). Les données ont été normalisées en transmission et le signal du capillaire vide a été soustrait. Pour plus de clarté, les courbes sont décalées selon l'axe des ordonnées. (b) comparaison de la pente aux petits angles<sup>34</sup>, des rapports d'aires  $A_B/A_A$ , des distances caractéristiques  $\bar{d}_A$  et  $\bar{d}_B$  et de l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires  $D$ .

Nous avons fait les observations suivantes :

- La pente des deux échantillons est similaire. Dans le chapitre 3, nous avons corrélé cette pente à la texture des domaines lamellaires. La dépendance en  $q^{-3}$  observée ici est caractéristique de surfaces rugueuses (Sinha et al. 1988; Chavez Panduro et al. 2012; White et al. 2017). La présence d'eau au cours du chauffage ne semble pas impacter cette rugosité.

<sup>34</sup> Comme dans le chapitre 3, les valeurs des pentes obtenues pour les huiles non saponifiées ne seront pas considérées, car elles ne sont pas représentatives de l'échantillon. En effet, aux petits angles, les signaux du capillaire vide et de l'huile sont presque superposés. La valeur de la pente après soustraction du signal du capillaire vide varie significativement en fonction de l'épaisseur de celui-ci (l'épaisseur est précise à  $\pm 0,25$  mm d'après les données fournisseurs).

- Le rapport  $A_B/A_A$  est largement plus élevé pour l'échantillon chauffé avec eau, ce qui signifie que la contribution B (chaînes désorganisées) prédomine davantage lorsque l'échantillon est chauffé en présence d'eau.
- La distance caractéristique de l'organisation lamellaire de l'huile de lin + PbO 50 %mol + eau est de 48 Å, contre 42 Å pour l'huile préparée sans eau. Il semble donc que la présence d'eau au cours du chauffage limite le compactage de la phase lamellaire observé pour la série d'huiles saponifiées chauffées sans eau. Au contraire,  $\overline{d_B}$  est plus faible pour l'huile saponifiée chauffée en présence d'eau : 28 Å contre 30 Å pour l'échantillon chauffé sans eau. Un gonflement de la phase lamellaire par l'eau semble peu probable car la teneur en eau résiduelle est faible ( $0,2 \pm 0,0$  %m d'après les mesures Karl Fischer). De plus, chaque lamelle est constituée d'un plan d'ions métalliques de part et d'autre duquel les acides gras à longues chaînes aliphatiques sont alignés. Les chaînes aliphatiques sont apolaires et hydrophobes. L'intercalation de l'eau entre les lamelles n'est donc pas favorisée. Nous n'avons pas encore d'explication satisfaisante à fournir pour expliquer ce décalage, mais il est clair que la présence d'eau au cours du chauffage impacte la structuration finale du système.
- Le signal lamellaire de l'échantillon d'huile de lin + PbO 50 %mol + eau est plus fin que celui de l'échantillon chauffé sans eau. Par conséquent, l'épaisseur moyenne des domaines lamellaires  $D$  et le nombre moyen de feuillet par domaine lamellaire  $N$  sont plus élevés :  $D$  et  $N$  sont environ trois fois supérieurs dans l'échantillon chauffé en présence d'eau.

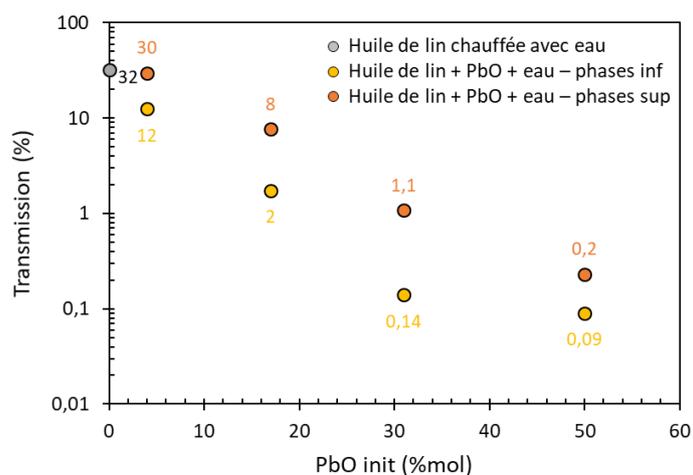
*Annexe 5-C : Phase inférieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol + eau – positions  $q$  des signaux relatifs à l'agencement longitudinal et latéral des savons de plomb extraits des données SAXS. Distances caractéristiques ( $d$ ) et intensité relative ( $I$ ) correspondantes. Comparaison avec les données du stéarate de plomb pur et cristallisé, d'après Corbeil et Robinet 2002. Il n'y a pas de correspondance entre les signaux relatifs à l'agencement latéral, à l'exception d'un pic à  $q = 1,54 \text{ \AA}^{-1}$ , intense dans les deux systèmes. « f » fait référence aux signaux de très faible intensité.*

Agencement longitudinal	Huile de lin + PbO 50 %mol + eau Phase inférieure				Stéarate de plomb			
	Ordre	$q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (\AA)}$	$I \text{ (\%)}$	Ordre	$q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (\AA)}$	$I \text{ (\%)}$
	1	0,13	47,7	100	1	0,13	50,2	100
	2	0,26	24,1	11,2	2	0,25	25,2	54,8
	3	0,39	16,1	6,5	3	0,37	16,8	59
	4	0,52	12,0	1,6	4	0,50	12,6	25,5
	5	0,65	9,7	1,8	5	0,62	10,1	32,9
	6	0,78	8,0	0,4	6	0,75	8,4	11,1
	7	0,91	6,9	0,4	7	0,87	7,2	11,9
	8	1,04	6,0	0,2	8	1,00	6,3	5,5
					9	1,12	5,6	6,5
					10	1,24	5,0	4,4
					11	1,37	4,6	4,2
					12	1,49	4,2	1,3

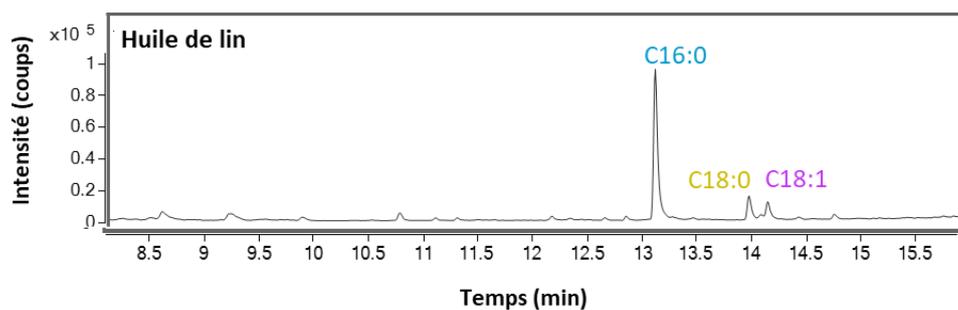
**Agencement latéral**

$q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I$ (%)	$q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I$ (%)
1,11	5,65	0,4	<b>1,54</b>	<b>4,08</b>	<b>5,8</b>
1,16	5,39	f	1,56	4,03	1,7
1,20	5,22	0,5	1,58	3,99	1,6
1,28	4,89	f	1,59	3,95	1,9
1,30	4,84	f	1,62	3,88	4,9
1,32	4,75	f	1,68	3,75	1,1
1,36	4,61	0,2	1,72	3,65	4,9
1,41	4,45	0,2	1,74	3,60	2,3
1,47	4,27	0,5	1,79	3,51	1,3
<b>1,54</b>	<b>4,08</b>	<b>1,1</b>	1,81	3,48	1,6
1,59	3,94	0,2	1,86	3,39	0,8
1,70	3,69	0,9	1,87	3,36	1,5
1,88	3,35	0,3	1,93	3,25	3,9
1,93	3,26	0,4	1,96	3,21	0,7
			1,99	3,15	0,8

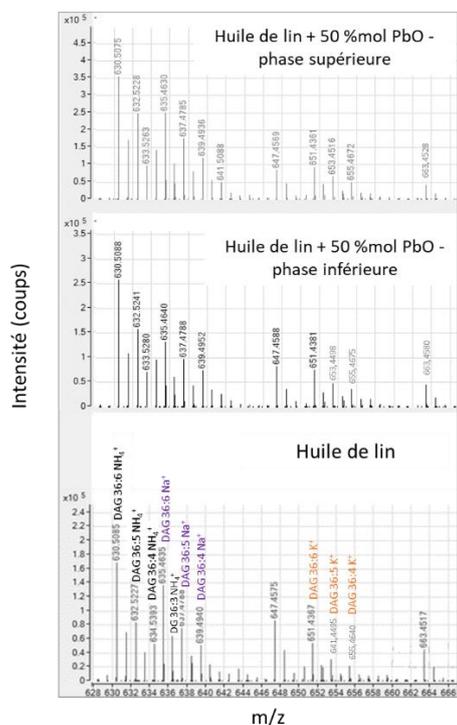
**Annexe 5-D :** Transmission SAXS des phases inférieures et supérieures des huiles saponifiées résultant d'un chauffage en présence d'eau, avec différentes concentrations initiales en PbO.



**Annexe 5-E :** Chromatogramme obtenu en GC – MS de l'huile de lin de référence. Les trois pics principaux correspondent aux acides gras libres palmitiques (C16:0), stéariques (C18:0), et oléiques (C18:1).



**Annexe 5-F : SFC – HRMS (a) Comparaison des spectres de masse en mode positif des diglycérides (DAGs) de l'huile de lin de référence et des phases inférieure et supérieure de l'huile de lin + PbO 50 %mol chauffées en présence d'eau. (b) Ensemble des diglycérides possiblement présents dans l'huile de lin et rapports m/z associés (sous forme  $[M + NH_4]^+$ ). Les diglycérides identifiés d'après les spectres de masse sont notés en vert. Seules les cinq chaînes d'acides gras principales palmitique (P), stéarique (S), oléique (O), linoléique (L) et linoléique (Ln) ont été considérées. Les diglycérides ont été triés en fonction du nombre total de carbones des chaînes aliphatiques, noté n(C), et du nombre total d'insaturations des chaînes aliphatiques, noté n(insat). Un même rapport m/z peut correspondre à plusieurs diglycérides. Par exemple, un signal à m/z 638,5 peut correspondre à SL ou OO, sans prise en compte de la position des chaînes sur le résidu glycérol (sn1, sn2, sn3).**



(a)

n(C):n(insat)	m/z $[M+NH_4]^+$	Combinaisons possibles de chaînes d'acide gras
36:0	642,5	S/S
36:1	640,5	S/O
36:2	638,5	S/L O/O
<b>36:3</b>	<b>636,5</b>	<b>S/Ln</b> <b>O/L</b>
<b>36:4</b>	<b>634,5</b>	<b>O/Ln</b> <b>L/L</b>
<b>36:5</b>	<b>632,5</b>	<b>L/Ln</b>
<b>36:6</b>	<b>630,5</b>	<b>Ln/Ln</b>
34:0	620,5	P/S
34:1	618,5	P/O
34:2	616,5	P/L
34:3	614,5	P/Ln
32:0	592,5	P/P

(b)



## Conclusion générale

Depuis Théophile et son constat sur la lenteur du séchage de la peinture à l'huile, la technique a considérablement évolué : les peintres ont développé et perfectionné des liants à base d'huile adaptés à leur besoin (vitesse de séchage, texture, etc...) selon une approche empirique. Une des recettes les plus répandues consistait à chauffer l'huile en présence de siccatifs métalliques, le plus souvent à base de plomb, ce qui induit la formation de savons de plomb dans les huiles. Ces composés suscitent un vif intérêt de la part de la communauté internationale en sciences de la conservation car ils sont tenus pour responsables d'un grand nombre d'altérations observées à long terme sur les œuvres d'art (protrusions, perte de matière, noircissement).

Définir l'influence des traitements à base de siccatifs au plomb sur les propriétés des huiles nous a donc paru crucial à la fois pour préciser les motivations des artistes mais aussi pour comprendre les altérations observées. De tels systèmes avaient déjà été caractérisés notamment par un faisceau de techniques analytiques qui visent à comprendre l'influence du traitement sur la composition chimique des huiles (chromatographie, spectroscopie infrarouge, analyse thermogravimétrique) qui ont mis en lumière la multitude de réactions se produisant au cours du chauffage des huiles, en particulier d'oxydation et d'oligomérisation, en plus de la saponification en présence de plomb. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à la caractérisation multi-échelle de ces systèmes complexes, hybrides organique-inorganique, contenant à la fois des savons de plomb et un mélange de molécules d'huile partiellement saponifiées et oligomérisées. Pour cela nous avons transcrit les recettes originales en des protocoles de formulation reproductibles puis étudié à la fois leur composition chimique, leur structuration mésoscopique et leurs propriétés macroscopiques.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les huiles saponifiées résultant d'un chauffage sans eau, stables sur une échelle de plusieurs jours après formulation. La formation des savons a été quantifiée par spectroscopie infrarouge, et des composés partiellement saponifiés (di-, monoglycérides et glycérol) ont été identifiés. Nous avons ensuite pu mettre en évidence une structuration multi-échelle de ces matériaux : à l'échelle supramoléculaire, sondée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), une partie des savons de plomb s'organisent en lamelles. Ces lamelles s'assemblent à leur tour en domaines lamellaires dont l'épaisseur est de l'ordre d'une centaine d'angströms. Contrairement aux systèmes de savons de plomb purs et saturés, l'organisation lamellaire ne suffit pas à décrire entièrement la structuration des huiles saponifiées, puisqu'une partie des savons de plomb reste non organisée. Les domaines lamellaires sont donc environnés d'une matrice constituée de molécules de l'huile et de savons non organisés. La concentration initiale en PbO modifie à la fois la proportion de savons organisés et désorganisés, les grandeurs caractéristiques des domaines lamellaires (longueur d'une lamelle, nombre de lamelles par domaine) et leur agencement. Les observations de microscopie nous ont fourni des informations complémentaires sur l'agencement des domaines lamellaires. Dans les huiles peu saponifiées, ces derniers sont regroupés en agrégats isolés de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Au contraire, pour l'huile contenant initialement 50 %mol de PbO, nous avons pu observer la création d'un réseau tridimensionnel de domaines lamellaires. Il est possible d'expliquer ces différences, en considérant les différences de cinétiques de saponification liées à la teneur initiale en PbO : plus la teneur en PbO est élevée, plus la cinétique de saponification est rapide et plus la ségrégation spatiale des savons organisés et non organisés est limitée.

D'autre part, cette étude de la structuration nous a permis d'expliquer certaines propriétés rhéologiques des huiles étudiées : les huiles constituées d'agrégats de domaines lamellaires isolés sont visqueuses. En revanche, à 50 %mol de PbO, les connexions entre des domaines lamellaires du réseau génèrent une viscoélasticité à faible amplitude de déformation. Le réseau est cependant fragile et se déstructure au-delà d'une amplitude de déformation de l'ordre de 1 %.

Pour corrélérer cette perte de viscoélasticité à l'évolution de la structuration supramoléculaire, nous avons réalisé des mesures rhéo-SAXS sous faisceau synchrotron, pour la première fois sur ce type de matériau. Nous avons mis en évidence qu'une déformation oscillatoire induisait une délamination des domaines lamellaires et la formation de cylindres unilamellaires. Il s'agit d'un résultat nouveau, qui diffère de ce qui est décrit dans la littérature pour des systèmes lamellaires purs. Sous cisaillement continu, les huiles fortement saponifiées (%mol PbO  $\geq$  50 %) sont rhéofluidifiantes. Grâce à la méthode rhéo-SAXS, nous avons expliqué l'origine de la rhéofluidification : sous cisaillement continu, les domaines lamellaires sont contraints de s'organiser en « couches » parallèles au plan de cisaillement, qui glissent les unes sur les autres. Cet effet est d'autant plus marqué que l'huile est concentrée en savons de plomb.

Au cours de cette étude, nous avons également observé un phénomène intrigant, peu décrit dans la littérature : la présence d'eau au cours du chauffage diminue la stabilité des huiles saponifiées, qui déphasent spontanément quelques heures après leur préparation. Afin de comprendre l'origine de cette séparation de phases, nous avons caractérisé séparément les deux phases obtenues. Leur composition chimique a été étudiée grâce à la combinaison de plusieurs techniques analytiques (spectroscopie infrarouge, analyse thermogravimétrique, résonance magnétique nucléaire, et chromatographie) qui nous ont permis de conclure notamment à une prédominance des savons de plomb saturés dans la phase inférieure. Ce résultat a une incidence directe sur l'organisation et les propriétés rhéologiques des phases inférieures : celles-ci sont continûment structurées, rhéofluidifiantes et viscoélastiques. Au contraire, les phases supérieures sont non organisées, newtoniennes et visqueuses. Ainsi, au cours du déphasage, les huiles formulées saponifiées deviennent des matériaux hétérogènes, dans lesquels les savons de plomb saturés s'auto-organisent, provoquant une démixtion partielle. Donc, si l'huile est laissée à « décanter », comme le recommandait Mills, elle sera moins riche en savons de plomb saturés, et sa structuration et ses propriétés rhéologiques seront modifiées.

Les huiles saponifiées sont donc des systèmes complexes, dont l'étude appartient autant à l'histoire des techniques qu'aux sciences des matériaux. Au cours de cette thèse nous avons pu mettre en évidence la corrélation entre propriétés rhéologiques et structuration multi-échelle de ces systèmes par les analyses de rhéologie, SAXS et microscopie. La composition chimique des huiles saponifiées est très complexe et les analyses, notamment par chromatographie, doivent être poursuivies, pour affiner notre compréhension du déphasage mais aussi confirmer nos hypothèses sur l'origine des différences de structuration des différents systèmes. Les résultats obtenus en chromatographie pour certains échantillons d'huiles saponifiées en présence d'eau pourront être étendus à l'ensemble des systèmes formulés. D'autre part, une perspective importante de ce travail sera de le poursuivre par l'étude des huiles saponifiées en cours de séchage, sous forme de films. L'étude de l'organisation lamellaire au cours du séchage à court terme n'a pu qu'être amorcée au cours de cette thèse et devra être développée par la suite : il sera ainsi possible de comparer nos résultats à ceux obtenus sur des systèmes modèles, soutenant l'hypothèse de la formation d'un réseau ionomère dans les films de peinture, et ainsi d'en préciser les conditions de formation.



# Références

## Livres anciens

*Les ouvrages antérieurs au XX<sup>e</sup> siècle sont indiqués dans le texte par le nom de l'auteur et la date de l'édition originale. Les pages indiquées sont celles des traductions consultées.*

Eastlake, C. L. 1847. *Materials for a History of Oil Painting*. London : Longman, Brown, Green, and Longmans.

Disponible sur <https://archive.org/details/materialsforahi03eastgoog/mode/1up>, consulté le 04/11/2019.

Merrifield, M. P. 1849. *Original Treatises, dating from the XIIth to XVIIIth Centuries on the Arts of Painting, in Oil, Miniature, Mosaic, and on Glass; of Gilding, Dyeing, and the Preparation of Colours and Artificial Gems*. London: John Murray.

Disponible sur <https://archive.org/details/originaltreatis00merrgoog>, consulté le 27/03/2020.

Théodore Turquet de Mayerne. 1620. *Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium*, traduction française de M. Faidutti et C. Versini. 1970. *Le Manuscrit de Turquet de Mayenne présenté par M. Faidutti et C. Versini*, Lyon : Audin Imprimeurs.

Osborn, L., et P. L. Bouvier. 1849. *Handbook of Young Artists and Amateurs in Oil painting*. Broadway : Wiley and Putnam.

Disponible sur <https://archive.org/details/handbookyoungar00bouvgog/page/n5/mode/2up>, consulté le 08/01/2021.

Ramazzini B., *De Morbis Artificum diatriba*, 1713, traduction française de P. Patissier. 1822. *Traité des maladies des artisans*. Paris : J.B. Baillière.

Disponible sur :

[https://books.google.fr/books?id=qE1\\_ZDZx8fAC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.fr/books?id=qE1_ZDZx8fAC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false), consulté le 15/05/2021.

Théophile. XII<sup>e</sup> siècle. *Diversarum Artium Schedula*. XII<sup>e</sup> siècle, traduction française de J. M. Guichard et C. de l'Escalopier. 1843. *Essai sur Divers Arts*. Paris : Brockhaus et Avenarius.

Disponible sur [https://archive.org/details/bub\\_gb\\_wzEdW0b\\_3YoC/mode/2up](https://archive.org/details/bub_gb_wzEdW0b_3YoC/mode/2up), consulté le 18/03/2020.

Vasari G. 1568. *Le Vite de 'piu eccellenti pittori, scultori e architettori*, traduction française de C. Weiss, *Les vies des plus excellents peintres, sculpteurs, et architectes*. 1900. Paris : Dorbon-Aine.

Disponible sur <https://archive.org/details/lesviesdesplusex01vasa/mode/2up?q=eyck>, consulté le 23/03/2020.

## Références générales

- Acevedo, N. C., et A. G. Marangoni. 2010. « Characterization of the Nanoscale in Triacylglycerol Crystal Networks ». *Crystal Growth & Design* 10 (8): 3327-33. <https://doi.org/10.1021/cg100468e>.
- . 2015. « Nanostructured Fat Crystal Systems ». *Annual Review of Food Science and Technology* 6 (1): 71-96. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092400>.
- Adeosun, S. O., A. O. Kehinde, et G. A. Odesola. 1979. « Electrical Conductance, Density, Viscosity and Thermal Behaviour of Lead(II) and Zinc(II) Salts of Some Unsaturated Fatty Acids ». *Thermochimica Acta* 28 (1): 133-42. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)87012-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)87012-4).
- Akoh, C. C. 2017. *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. 4<sup>e</sup> éd. Boca Raton: CRC Press.
- Alexandri, E., R. Ahmed, H. Siddiqui, M. I. Choudhary, C. G. Tsiafoulis, et I. P. Gerothanassis. 2017. « High Resolution NMR Spectroscopy as a Structural and Analytical Tool for Unsaturated Lipids in Solution ». *Molecules* 22 (10): E1663. <https://doi.org/10.3390/molecules22101663>.
- Baig, A., M. Zubair, S. H. Sumrra, M. H. Nazar, M. N. Zafar, K. Jabeen, M. B. Hassan, et U. Rashid. 2022. « Heating effect on quality characteristics of mixed canola cooking oils ». *BMC Chemistry* 16 (1): 3. <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00796-z>.
- Baij, L., L. Chassouant, J. J. Hermans, K. Keune, et P. D. Iedema. 2019. « The Concentration and Origins of Carboxylic Acid Groups in Oil Paint ». *RSC Advances* 9 (61): 35559-64. <https://doi.org/10.1039/C9RA06776K>.
- Berg, J. D. J. van den. 2002. « Analytical Chemical Studies on Traditional Linseed Oil Paints ». Amsterdam: University of Amsterdam.
- Berg, J. D. J van den, K. J van den Berg, et J. J Boon. 2001. « Determination of the Degree of Hydrolysis of Oil Paint Samples Using a Two-Step Derivatisation Method and on-Column GC/MS ». *Progress in Organic Coatings* 41 (1): 143-55. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00140-0).
- Berg, J. D. J. van den, N. D. Vermist, L. A. Carlyle, M. Holcapek, et J. B. Boon. 2004. « Effects of Traditional Processing Methods of Linseed Oil on the Composition of Its Triacylglycerols ». *Journal of Separation Science* 27 (3): 181-99. <https://doi.org/10.1002/jssc.200301610>.
- Berni, M. G., C. J. Lawrence, et D. Machin. 2002. « A Review of the Rheology of the Lamellar Phase in Surfactant Systems ». *Advances in Colloid and Interface Science* 98 (2): 217-43. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00094-X).
- Bieleman, J., et R. Lomölder. 2007. « Catalytically Active Additives ». In *Additives for Coatings*, 201-56. New York: John Wiley & Sons.
- Bielman, J.H. 2012. « Driers ». In *Surface Coatings: Raw Materials and Their Usage*, Springer Science&Business Media, 1:592-606. Dordrecht.
- Bisel, F. C., et J. F. Bisel. 2002. « Health Ans Nutrition at Herculaneum ». In *The Natural History of Pompeii*, Cambridge University Press, 451-62. Cambridge.
- Bonaduce, I., L. A. Carlyle, M. P. Colombini, C. Duce, C. Ferrari, E. Ribechini, P. Selleri, et M. R. Tiné. 2012a. « A multi-analytical approach to studying binding media in oil paintings ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107 (3): 1055-66. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1586-6>.
- . 2012b. « New Insights into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Qualitative and Quantitative Analytical Study ». *PLOS ONE* 7 (11): e49333. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049333>.
- Carlyle, L. A. 1999. « Paint Driers Discussed in 19th-Century British Oil Painting Manuals ». *Journal of the American Institute for Conservation* 38 (1): 69-82. <https://doi.org/10.2307/3179839>.
- . 2000. « MOLART Fellowship, historical reconstructions of artist's oil paint: an investigation of oil processing methods and the use of medium-modifiers ». 72894. Ottawa: Canadian Conservation Institute.

- . 2001. *The Artist's Assistant : Oil Painting Instruction Manuals and Handbooks in Britain 1800-1900, with Reference to Selected Eighteenth-Century Source*. Archetype Publication. Londres.
- Catalano, J., A. Murphy, Y. Yao, G. P. A. Yap, N. Zumbulyadis, S. A. Centeno, et C. Dybowski. 2015. « Coordination Geometry of Lead Carboxylates – Spectroscopic and Crystallographic Evidence ». *Dalton Transactions* 44 (5): 2340-47. <https://doi.org/10.1039/C4DT03075C>.
- Chan, H. W. -S., G. Levett, et J. A. Matthew. 1979. « The Mechanism of the Rearrangement of Linoleate Hydroperoxides ». *Chemistry and Physics of Lipids* 24 (3): 245-56. [https://doi.org/10.1016/0009-3084\(79\)90030-6](https://doi.org/10.1016/0009-3084(79)90030-6).
- Chavez Panduro, E. A., T. Beuvier, M. Fernández Martínez, L. Hassani, B. Calvignac, F. Boury, et A. Gibaud. 2012. « Small-Angle X-Ray Scattering Analysis of Porous Powders of CaCO<sub>3</sub> ». *Journal of Applied Crystallography* 45 (5): 881-89. <https://doi.org/10.1107/S0021889812032219>.
- Chollet, C., S. Boutet-Mercey, L. Laboureur, C. Rincon, M. Méjean, J. Jouhet, F. Fenaille, B. Colsch, et D. Touboul. 2019. « Supercritical Fluid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry for Lipidomics ». *Journal of Mass Spectrometry* 54 (10): 791-801. <https://doi.org/10.1002/jms.4445>.
- Christy, A. A. 2009a. « Evidence in the Formation of Conjugated Linoleic Acids from Thermally Induced 9t12t Linoleic Acid: A Study by Gas Chromatography and Infrared Spectroscopy ». *Chemistry and Physics of Lipids* 161 (2): 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2009.07.002>.
- . 2009b. « Thermally Induced Isomerization of Trilinolein and Trilinoelaidin at 250°C : Analysis of Products by Gas Chromatography and Infrared Spectroscopy ». *Lipids* 44 (12): 1105-12. <https://doi.org/10.1007/s11745-009-3363-x>.
- Connors, K. A. 2008. « The Karl Fischer Titration of Water ». *Drug Development and Industrial Pharmacy* 14 (14): 1891-1903. <https://doi.org/10.3109/03639048809151996>.
- Corbeil, M-C., et L. Robinet. 2002. « X-Ray Powder Diffraction Data for Selected Metal Soaps ». *Powder Diffraction* 17 (1): 52-60. <https://doi.org/10.1154/1.1431950>.
- Corkery, R. W. 1997. « Langmuir–Blodgett (L–B) Multilayer Films ». *Langmuir* 13 (14): 3591-94. <https://doi.org/10.1021/la9701743>.
- Cotte, M. 2004. « Développement de la microscopie infrarouge avec rayonnement synchrotron pour l'étude de pratiques pharmaceutiques anciennes : exemple des emplâtres de plomb et des tissus humains ». Paris: Université Pierre et Marie Curie.
- Cotte, M., E. Checroun, W. De Nolf, Y. Taniguchi, L. de Viguerie, M. Burghammer, P. Walter, et al. 2017. « Lead Soaps in Paintings: Friends or Foes? » *Studies in Conservation* 62 (1): 2-23. <https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1232529>.
- Cotte, M., E. Checroun, J. Susini, P. Dumas, P. Tchoreloff, M. Besnard, et P. Walter. 2006. « Kinetics of Oil Saponification by Lead Salts in Ancient Preparations of Pharmaceutical Lead Plasters and Painting Lead Mediums ». *Talanta* 70 (5): 1136-42. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.007>.
- Cotte, M., E. Checroun, J. Susini, et P. Walter. 2007. « Micro-Analytical Study of Interactions between Oil and Lead Compounds in Paintings ». *Applied Physics A* 89 (4): 841-48. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4213-4>.
- Cotte, M., T. Fabris, G. Agostini, D. Motta Meira, L. de Viguerie, et V. A. Solé. 2016. « Watching Kinetic Studies as Chemical Maps Using Open-Source Software ». *Analytical Chemistry* 88 (12): 6154-60. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04819>.
- Daher, C., V. Pimenta, et L. Bellot-Gurlet. 2014. « Towards a Non-Invasive Quantitative Analysis of the Organic Components in Museum Objects Varnishes by Vibrational Spectroscopies: Methodological Approach ». *Talanta* 129: 336-45. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.059>.
- Daubert, B. F., et A. R. Baldwin. 1944. « Unsaturated Synthetic Glycerides. VII. Preparation and Properties of Synthetic 1-Monoglycerides and Simple Triglycerides of Linoleic and Linolenic Acids ». *ACS Publications* 66 (6): 997-1000. <https://doi.org/10.1021/ja01234a047>.
- David, F., A. Medvedovici, et P. Sandra. 2000. « Oils, Fats and Waxes : Supercritical Fluid Chromatography ». In *Encyclopedia of Separation Science*, 3567-75. Oxford: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/04071-0>.

- DeNavarre, M. G. 1978. « Oils and Fats, the Historical Cosmetics ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55 (4): 435-37. <https://doi.org/10.1007/BF02911908>.
- Destailats, F., et P. Angers. 2002. « Evidence for [1,5] Sigmatropic Rearrangements of CLA in Heated Oils ». *Lipids* 37 (4): 435-38. <https://doi.org/10.1007/s1145-002-0912-4>.
- . 2005. « Thermally Induced Formation of Conjugated Isomers of Linoleic Acid ». *European Journal of Lipid Science and Technology* 107 (3): 167-72. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200401088>.
- Diat, O., et D. Roux. 1993. « Preparation of monodisperse multilayer vesicles of controlled size and high encapsulation ratio. » *Journal de Physique II* 3 (1): 9-14. <https://doi.org/10.1051/jp2:1993106>.
- Drozdowski, B. 1977. « Effect of the Unsaturated Acyl Position in Triglycerides on the Hydrogenation Rate ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 54 (12): 600-603. <https://doi.org/10.1007/BF03027647>.
- Dubrulle, L., R. Lebeuf, L. Thomas, M. Fressancourt-Collinet, et V. Nardello-Rataj. 2017. « Catalytic Activity of Primary and Secondary Driers towards the Oxidation and Hydroperoxide Decomposition Steps for the Chemical Drying of Alkyd Resin ». *Progress in Organic Coatings* 104: 141-51. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.018>.
- Dweck, J., et C. M. S. Sampaio. 2004. « Analysis of the Thermal Decomposition of Commercial Vegetable Oils in Air by Simultaneous TG/DTA ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75 (2): 385-91. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027124.96546.0f>.
- Effman, E. 2006. « Theories about the Eyckian painting medium from the late-eighteenth to the mid-twentieth centuries ». *Studies in Conservation*, n° 51: 17-26. <https://doi.org/10.1179/sic.2006.51.Supplement-1.17>.
- Elm, A. C. 1934. « A Century of Progress in Driers ». *Industrial & Engineering Chemistry* 26 (4): 386-88. <https://doi.org/10.1021/ie50292a006>.
- Erhardt, D., C. S. Tumosa, et M. F. Mecklenburg. 2005. « Long-Term Chemical and Physical Processes in Oil Paint Films ». *Studies in Conservation* 50 (2): 143-50. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.2.143>.
- Ernst, M. 2003. « Heteronuclear Spin Decoupling in Solid-State NMR under Magic-Angle Sample Spinning ». *Journal of Magnetic Resonance* 162 (1): 1-34. [https://doi.org/10.1016/S1090-7807\(03\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S1090-7807(03)00074-0).
- Eychenne, V., Z. Mouloungui, et A. Gaset. 1998. « Thermal Behavior of Neopentylpolyol Esters: Comparison between Determination by TGA-DTA and Flash Point ». *Thermochimica Acta* 320 (1): 201-8. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00466-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00466-3).
- Fereidoon, S., éd. 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products - Edible Oil and Fat Products*. 6<sup>e</sup> éd. Vol. 2. 6 vol. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Figge, K. 1971. « Dimeric Fatty Acid[1-14C]Methyl Esters. I. Mechanisms and Products of Thermal and Oxidative-Thermal Reactions of Unsaturated Fatty Acid Esters - Literature Review ». *Chemistry and Physics of Lipids* 6 (2): 159-77. [https://doi.org/10.1016/0009-3084\(71\)90040-5](https://doi.org/10.1016/0009-3084(71)90040-5).
- Frankel, E. N. 1984. « Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (12): 1908-17. <https://doi.org/10.1007/BF02540830>.
- Frewein, M. P. K., M. Doktorova, F. A. Heberle, H. L. Scott, E. F. Semeraro, L. Porcar, et G. Pabst. 2021. « Structure and Interdigitation of Chain-Asymmetric Phosphatidylcholines and Milk Sphingomyelin in the Fluid Phase ». *Symmetry* 13 (8): 1441. <https://doi.org/10.3390/sym13081441>.
- Frewein, M. P. K., P. Piller, E. F. Semeraro, K. C. Batchu, F. A. Heberle, H. L. Scott, Y. Gerelli, L. Porcar, et G. Pabst. 2022. « Interdigitation-Induced Order and Disorder in Asymmetric Membranes ». *The Journal of Membrane Biology*. <https://doi.org/10.1007/s00232-022-00234-0>.
- Fritz, G., N. J. Wagner, et E. W. Kaler. 2003. « Formation of Multilamellar Vesicles by Oscillatory Shear ». *Langmuir* 19 (21): 8709-14. <https://doi.org/10.1021/la0349370>.
- Garcia, C. C., P. I. B. M. Franco, T. O. Zuppa, N. R. Antoniosi Filho, et M. I. G. Leles. 2007. « Thermalstability Studies of Some Cerrado Plant Oils ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87 (3): 645-48. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7769-x>.

- Gawrisch, K., N. V. Eldho, et L. L. Holte. 2003. « The Structure of DHA in Phospholipid Membranes ». *Lipids* 38 (4): 445-52. <https://doi.org/10.1007/s11745-003-1082-0>.
- Gettens, R. J., et G. L. Stout. 1966. *Painting Materials: A Short Encyclopedia*. New York: Dover Publications.
- Godet, M. 2017. « Jaunissement de la pierre par laser : origines et remèdes ». Paris: Museum national d'histoire naturelle.
- Gorkum, R. van, et E. Bouwman. 2005. « The Oxidative Drying of Alkyd Paint Catalysed by Metal Complexes ». *Coordination Chemistry Reviews* 249 (17): 1709-28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.02.002>.
- Guinier, A. 1939. « La diffraction des rayons X aux très petits angles : application à l'étude de phénomènes ultramicroscopiques ». *Annales de Physique* 11: 161-237. <https://doi.org/10.1051/anphys/193911120161>.
- Guinier, A., et G. Fournet. 1955. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. New York: John Wiley & Sons.
- Gupta, R., V. K. Sharma, J. Gupta, et S. K. Ghosh. 2022. « 1,3 Dialkylated Imidazolium Ionic Liquid Causes Interdigitated Domains in a Phospholipid Membrane ». *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03160>.
- Hagemann, J. W., W. H. Tallent, et K. E. Kolb. 1972. « Differential Scanning Calorimetry of Single Acid Triglycerides: Effect of Chain Length and Unsaturation ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 49 (2): 118-23. <https://doi.org/10.1007/BF02612641>.
- Harrison, I. R., S. J. Kozmiski, W. D. Varnell, et J.-I. Wang. 1981. « SAXS Instrumental Broadening and the Order Dependence of Peak Width ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (3): 487-97. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190309>.
- Heeren, R. M. A., J. J. Boon, P. Noble, et J. Wadum. 1999. « Integrating Imaging FTIR and Secondary Ion Mass Spectrometry for the Analysis of Embedded Paint Cross-Sections ». In *ICOM-CC Triennial Meeting (12th), Lyon, 29 August-3 September 1999: Preprints.*, 1:228-33. London: James & James.
- Hermans, J. 2017. « Metal Soaps in Oil Paint: Structure, Mechanisms and Dynamics ». Amsterdam: University of Amsterdam.
- Hermans, J. J., K. Keune, A. van Loon, et P. D. Iedema. 2019. « Towards a Complete Molecular Model for the Formation of Metal Soaps in Oil Paints ». In *Metal Soaps in Art*, 21. Cham: Springer.
- Hermans, J. J., K. Keune, A. van Loon, M. J. N. Stols-Witlox, R. W. Corkery, et P. D. Iedema. 2014. « The Synthesis of New Types of Lead and Zinc Soaps: A Source of Information for the Study of Oil Paint Degradation ». In *Building Strong Culture through Conservation*, 1603-12. Melbourne: J. Bridgland.
- Hermans, J., K. Keune, A. van Loon, et P. D. Iedema. 2016. « The Crystallization of Metal Soaps and Fatty Acids in Oil Paint Model Systems ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (16): 10896-905. <https://doi.org/10.1039/C6CP00487C>.
- Hermans, J., L. Zuidgeest, P. Iedema, S. Woutersen, et K. Keune. 2021. « The Kinetics of Metal Soap Crystallization in Oil Polymers ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/D1CP03479K>.
- Himawan, C., V. M. Starov, et A. G. F. Stapley. 2006. « Thermodynamic and Kinetic Aspects of Fat Crystallization ». *Advances in Colloid and Interface Science* 122 (1): 3-33. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.016>.
- Hodoroaba, V-D. 2021. « Report on Uncertainty Statements for the Nanoparticle Concentration Determination by SAXS ». Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing.
- Horner, A., S. A. Akimov, et Peter Pohl. 2013. « Long and Short Lipid Molecules Experience the Same Interleaflet Drag in Lipid Bilayers ». *Physical Review Letters* 110 (26): 268101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.268101>.
- Hotton, C. 2022. « Structure et propriétés d'hydrogels à base de polyélectrolytes cationiques de type ionène et de nano-plaquettes d'argile ». These de doctorat, Paris: Sorbonne université.
- Houška, M., et R. Žitný. 2017. « Dynamics of Thixotropic Liquids and Time Dependency ». In *Advances in Food Rheology and Its Applications*, 47-63. New York: Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100431-9.00003-6>.
- Ito, M., Y. Kosaka, Y. Kawabata, et T. Kato. 2011. « Transition Processes from the Lamellar to the Onion State with Increasing Temperature under Shear Flow in a Nonionic Surfactant/Water

- System Studied by Rheo-SAXS ». *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 27 (12): 7400-7409. <https://doi.org/10.1021/la104826s>.
- Jaegers, N. R., W. Hu, T. J. Weber, et J. Z. Hu. 2021. « Low-Temperature (< 200 °C) Degradation of Electronic Nicotine Delivery System Liquids Generates Toxic Aldehydes ». *Scientific Reports* 11 (1): 7800. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87044-x>.
- Jeffries, C. M., J. Ilavsky, A. Martel, S. Hinrichs, A. Meyer, J. S. Pedersen, A. V. Sokolova, et D. I. Svergun. 2021. « Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering ». *Nature Reviews Methods Primers* 1 (1): 1-39. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00064-9>.
- Kastens, M. L., et F. R. Hansen. 1949. « Drier Soap Manufacture ». *Industrial & Engineering Chemistry* 41: 2080-90. <https://doi.org/10.1021/ie50478a008>.
- Kato, T. 2018. « Shear-Induced Lamellar/Onion Transition in Surfactant Systems ». In *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*, édité par A. Iglič, 27:187-222. New York: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.abl.2017.12.006>.
- Kellens, M., W. Meeussen, et H. Reynaers. 1992. « Study of the Polymorphism and the Crystallization Kinetics of Tripalmitin: A Microscopic Approach ». *Journal of the American Oil Chemists Society* 69 (9): 906-11. <https://doi.org/10.1007/BF02636342>.
- Klug, H. P., et L. E. Alexander. 1974. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. 2<sup>e</sup> éd. New York: John Wiley & Sons.
- Kneepkens, I. 2012. « Understanding Historical Recipes for the Modification of Linseed Oil ». Amsterdam: University of Amsterdam.
- Knothe, G., et R. Dunn. 2009. « A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86: 843-56. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1423-2>.
- Koschoreck, S., S. Fujii, et W. Richtering. 2008. « Shear Induced Structures in Lamellar Systems: From Layers to Onions to Onions and Layers ». *Progress of Theoretical Physics Supplement* 175: 154-65. <https://doi.org/10.1143/PTPS.175.154>.
- Kulkarni, C. V., W. Wachter, G. Iglesias-Salto, S. Engelskirchen, et S. Ahualli. 2011. « Monoolein: A Magic Lipid? ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (8): 3004-21. <https://doi.org/10.1039/C0CP01539C>.
- La Nasa, J., A. Lluveras-Tenorio, F. Modugno, et I. Bonaduce. 2018. « Two-step analytical procedure for the characterization and quantification of metal soaps and resinates in paint samples ». *Heritage Science* 6 (1): 57. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0222-1>.
- La Nasa, J., F. Modugno, M. Aloisi, A. Lluveras-Tenorio, et I. Bonaduce. 2018. « Development of a GC/MS Method for the Qualitative and Quantitative Analysis of Mixtures of Free Fatty Acids and Metal Soaps in Paint Samples ». *Analytica Chimica Acta* 1001: 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.017>.
- Laboureur, L., M. Ollero, et D. Touboul. 2015. « Lipidomics by Supercritical Fluid Chromatography ». *International Journal of Molecular Sciences* 16 (6): 13868-84. <https://doi.org/10.3390/ijms160613868>.
- Langlais, Xavier de. 2018. *La technique de la peinture à l'huile*. Paris: Flammarion.
- Laout, J-C. 2005. « Formulation des peintures Physico-chimie et matières pulvérulentes ». *Techniques de l'ingénieur Élaboration des formulations*, 1-17. <https://doi.org/10.51257/a-v1-j2270>.
- Latha, R. B., et D. R. Nasirullah. 2014. « Physico-Chemical Changes in Rice Bran Oil during Heating at Frying Temperature ». *Journal of Food Science and Technology* 51 (2): 335-40. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0495-9>.
- Laurie, A. P. 1926. *The painter's methods & materials*. Seeley, Service&Co. Londres.
- Law, J. M. S., D. H. Setiadi, G. A. Chass, I. G. Csizmadia, et B. Viskolcz. 2005. « Flexibility of "Polyunsaturated Fatty Acid Chains" and Peptide Backbones: A Comparative ab Initio Study ». *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (3): 520-33. <https://doi.org/10.1021/jp040546y>.
- Lazzari, M., et O. Chiantore. 1999. « Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oil ». *Polymer Degradation and Stability* 65 (2): 303-13. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00020-8).
- Lecomte, J. 2009. « Les cires végétales : sources et applications ». *Oléagineux, Corps gras, Lipides* 16 (4): 262-66. <https://doi.org/10.1051/ocl.2009.0273>.

- Levin, I. W., T. E. Thompson, Y. Barenholz, et C. Huang. 1985. « Two Types of Hydrocarbon Chain Interdigitation in Sphingomyelin Bilayers ». *Biochemistry* 24 (22): 6282-86. <https://doi.org/10.1021/bi00343a036>.
- Li, C., Y. Zhang, S. Li, G. Wang, C. Xu, Y. Deng, et S. Wang. 2013. « Mechanism of Formation of Trans Fatty Acids under Heating Conditions in Triolein ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61 (43): 10392-97. <https://doi.org/10.1021/jf402854b>.
- Li, J., J. Liu, X. Sun, et Y. Liu. 2018. « The Mathematical Prediction Model for the Oxidative Stability of Vegetable Oils by the Main Fatty Acids Composition and Thermogravimetric Analysis ». *LWT* 96: 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.05.003>.
- Li, Y., A. S. Fabiano-Tixier, K. Ruiz, A. Rossignol Castera, P. Bauduin, O. Diat, et F. Chemat. 2015. « Comprehension of Direct Extraction of Hydrophilic Antioxidants Using Vegetable Oils by Polar Paradox Theory and Small Angle X-Ray Scattering Analysis ». *Food Chemistry* 173: 873-80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.061>.
- Lísal, Martin, et John K. Brennan. 2007. « Alignment of Lamellar Diblock Copolymer Phases under Shear: Insight from Dissipative Particle Dynamics Simulations ». *Langmuir* 23 (9): 4809-18. <https://doi.org/10.1021/la063095c>.
- Lluveras, A., I. Bonaduce, A. Andreotti, et M. P. Colombini. 2010. « GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipids, Natural Waxes, Terpenoid Resins, Proteinaceous and Polysaccharide Materials in the Same Paint Microsample Avoiding Interferences from Inorganic Media ». *Analytical Chemistry* 82 (1): 376-86. <https://doi.org/10.1021/ac902141m>.
- Londoño, O. M., P. Tancredi, P. Rivas, D. Muraca, L. M. Socolovsky, et M. Knobel. 2018. « Small-Angle X-Ray Scattering to Analyze the Morphological Properties of Nanoparticulated Systems ». In *Handbook of Materials Characterization*, 37-75. Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_2).
- Loon, A. van. 2008. « Color Changes and Chemical Reactivity in Seventeenth-Century Oil Paintings ». Amsterdam: Swammerdam Institute for Life Sciences.
- Mallégol, J., J-L. Gardette, et J. Lemaire. 1999. « Long-Term Behavior of Oil-Based Varnishes and Paints I. Spectroscopic Analysis of Curing Drying Oils ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (8): 967-76. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0114-3>.
- Mannina, L., C. Luchinat, M. Patumi, M. Emanuele, E. Rossi, et A. Segre. 2000. « Concentration dependence of <sup>13</sup>C NMR spectra of triglycerides: Implications for the NMR analysis of olive oils ». *Magnetic Resonance in Chemistry* 38: 886-90. [https://doi.org/10.1002/1097-458X\(200010\)38:10<886::AID-MRC738>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1097-458X(200010)38:10<886::AID-MRC738>3.0.CO;2-J).
- Marangoni, A. G., et M. Ollivon. 2007. « Fractal Character of Triglyceride Spherulites Is a Consequence of Nucleation Kinetics ». *Chemical Physics Letters* 442 (4): 360-64. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.05.098>.
- Maroger, J. 1948. *The Secret Formulas and Techniques of the Masters*. Studio Publications. New York.
- Marshall, G. L. 1986. « The Analysis of Cured Drying Oils by Swollen State <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy ». *European Polymer Journal* 22 (3): 231-41. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(86\)90093-5](https://doi.org/10.1016/0014-3057(86)90093-5).
- Martin, J. C., M. C. Dobarganes, M. Nour, G. Marquez-Ruiz, W. W. Christie, F. Lavillonnière, et J. L. Sébédio. 1998. « Effect of Fatty Acid Positional Distribution and Triacylglycerol Composition on Lipid By-Products Formation during Heat Treatment: I. Polymer Formation ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (12): 1065-71. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0291-5>.
- Martin, J. C., M. Nour, F. Lavillonnière, et J. L. Sébédio. 1998. « Effect of Fatty Acid Positional Distribution and Triacylglycerol Composition on Lipid By-Products Formation during Heat Treatment: II. Trans Isomers ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (9): 1073-78. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0115-7>.
- Martínez Casado, F., M. Riesco, et J. Cheda. 2012. « The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 108: 399. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1938-2>.
- Martínez-Casado, F. J., M. Ramos-Riesco, J. A. Rodríguez-Cheda, M. I. Redondo-Yélamos, L. Garrido, A. Fernández-Martínez, J. García-Barriocanal, I. da Silva, M. Durán-Olivencia, et A. Poulain. 2017. « Lead Soaps: Crystal Structures, Polymorphism, and Solid and Liquid Mesophases ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (26): 17009-18. <https://doi.org/10.1039/C7CP02351K>.

- Martínez-Casado, F., J. A. Rodríguez-Cheda, M. Ramos-Riesco, M. Redondo-Yélamos, F. Cucinotta, et A. Fernández-Martínez. 2019. « Physicochemistry of Pure Lead(II) Soaps: Crystal Structures, Solid and Liquid Mesophases, and Glass Phases – Crystallographic, Calorimetric, and Pair Distribution Function Analysis ». In *Metal Soaps in Art: Conservation and Research*, 227-39. Cham: Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-90617-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-90617-1_13).
- McInnes, A. G., F. P. Cooper, et J. A. MacDonald. 1961. « Further evidence for cyclic monomers in heated linseed oil ». *Canadian Journal of Chemistry* 39 (10): 1906-14. <https://doi.org/10.1139/v61-256>.
- Meilunas, R. J., J. G. Bentsen, et A. Steinberg. 1990. « Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy ». *Studies in Conservation* 35 (1): 33-51. <https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.1.33>.
- Meneghetti, S. M. P., R. F. de Souza, A. L. Monteiro, et M. O. de Souza. 1998. « Substitution of Lead Catalysts by Zirconium in the Oxidative Polymerization of Linseed Oil ». *Progress in Organic Coatings* 33 (3): 219-24.
- Mills, M. R. 1952. *An Introduction to Drying Oil Technology*. Pergamon press LTD. London.
- Moreau-Vauthier, C., et E. Dinet. 1913. *La peinture: les divers procédés: les maladies des couleurs: les faux tableaux*. Paris: Hachette.
- Mungure, T., et E. Birch. 2014. « Analysis of intact triacylglycerols in cold pressed canola, flax and hemp seed oils by HPLC and ESI-MS ». *SOP Transactions on Analytical Chemistry* 2: 48-61. <https://doi.org/10.15764/ACHE.2014.01005>.
- Mykhaylyk, O. O., K. W. Smith, C. M. Martin, et A. J. Ryan. 2007. « Structural Models of Metastable Phases Occurring during the Crystallization Process of Saturated/Unsaturated Triacylglycerols ». *Journal of Applied Crystallography* 40 (s1): 297-302. <https://doi.org/10.1107/S0021889806055191>.
- Nardelli, F., F. Martini, J. Lee, A. Lluvears-Tenorio, J. La Nasa, C. Duce, B. Ormsby, M. Geppi, et I. Bonaduce. 2021. « The Stability of Paintings and the Molecular Structure of the Oil Paint Polymeric Network ». *Scientific Reports* 11 (1): 14202. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93268-8>.
- Nawar, W. W., et O. R. Fennema. 1996. « Lipids ». In *Food Chemistry*, 3<sup>e</sup> éd., 225-314. New York: CRC Press.
- Niemelä, P. S., M. T. Hyvönen, et I. Vattulainen. 2006. « Influence of Chain Length and Unsaturation on Sphingomyelin Bilayers ». *Biophysical Journal* 90 (3): 851-63. <https://doi.org/10.1529/biophysj.105.067371>.
- Nieva-Echevarría, B., E. Goicoechea, M. J. Manzanos, et M. D. Guillén. 2014. « A Method Based on 1H NMR Spectral Data Useful to Evaluate the Hydrolysis Level in Complex Lipid Mixtures ». *Food Research International* 66: 379-87. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.031>.
- Nikolaeva, T., R. den Adel, E. Velichko, W. G. Bouwman, D. Hermida-Merino, H. Van As, A. Voda, et J. van Duynhoven. 2018. « Networks of Micronized Fat Crystals Grown under Static Conditions ». *Food & Function* 9 (4): 2102-11. <https://doi.org/10.1039/C8FO00148K>.
- Noble, Petria. 2019. « A Brief History of Metal Soaps in Paintings from a Conservation Perspective ». In *Metal Soaps in Art*, The Art Institute of Chicago, 1-22. Cultural Heritage Science. Chicago. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-90617-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-90617-1_1).
- Oyman, Z., W. Ming, et R. Linde. 2003. « Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier ». *Progress in Organic Coatings* 48: 80-91. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00119-X](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00119-X).
- Pasco, H. 2019. « When 19th century painters prepared organic-inorganic hybrid gels: physico-chemical study of “gumtions” ». Paris: Sorbonne Université.
- Pedersen, J. S. 1997. « Analysis of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Solutions: Modeling and Least-Squares Fitting ». *Advances in Colloid and Interface Science* 70: 171-210. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00312-6).
- Perego, F. 2005. *Le dictionnaire des matériaux du peintre*. Paris: Belin.
- Perry, D. L., et T. J. Wilkinson. 2007. « Synthesis of high-purity  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO and possible applications to synthesis and processing of other lead oxide materials ». *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 88: 477-82. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4073-y>.
- Peyronel, F., J. Ilavsky, G. Mazzanti, A. G. Marangoni, et D. A. Pink. 2013. « Edible oil structures at low and intermediate concentrations. II. Ultra-small angle X-ray scattering of in situ tristearin

- solids in triolein ». *Journal of Applied Physics* 114 (23): 234902. <https://doi.org/10.1063/1.4847997>.
- Piva, G. S., T. A. Weschenfelder, E. Franceschi, R. L. Cansian, N. Paroul, et C. Steffens. 2018. « Linseed (*Linum usitatissimum*) Oil Extraction Using Different Solvents ». *Food Technology and Biotechnology* 56 (3): 366-72. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.03.18.5318>.
- Plahter, U. 2014. « Norwegian Art Technology in the Twelfth and Thirteenth Centuries: Materials and Techniques in a European Context ». *Zeitschrift Für Kunsttechnologie Und Konservierung* - 28 (2): 298-322.
- Plater, M. J., B. M. de Silva, T. Glebrich, M. B. Hursthouse, C. L. Higgitt, et D. R. Saunders. 2003. « The Characterisation of Lead Fatty Acid Soaps in “protrusions” in Aged Traditional Oil Paint. » *Polyhedron* 22 (22): 3171-79. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00461-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00461-3).
- Polenova, T., R. Gupta, et A. Goldbourt. 2015. « Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy: A Versatile Technique for Structural and Dynamic Analysis of Solid-Phase Systems ». *Analytical Chemistry* 87 (11): 5458-69. <https://doi.org/10.1021/ac504288u>.
- Pople, J. A., I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, G. Hill, et C. Price. 1999. « A Shear Induced Transition of Lamellar Alignment in a Concentrated Diblock Copolymer Solution ». *Polymer* 40 (20): 5709-14. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00805-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00805-2).
- Porter, N. A., L. S. Lehman, B. A. Weber, et K. J. Smith. 1981. « Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction,  $\beta$ -scission, and cyclization ». *Journal of the American Chemical Society* 103 (21): 6447-55. <https://doi.org/10.1021/ja00411a032>.
- Porter, N. A., K. A. Mills, et R. L. Carter. 1994. « A Mechanistic Study of Oleate Autoxidation: Competing Peroxyl H-Atom Abstraction and Rearrangement ». *Journal of the American Chemical Society* 116 (15): 6690-96. <https://doi.org/10.1021/ja00094a026>.
- Poulin, P., R. Jalili, W. Neri, F. Nallet, T. Divoux, A. Colin, S. H. Aboutalebi, G. Wallace, et C. Zakri. 2016. « Superflexibility of Graphene Oxide ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (40): 11088-93. <https://doi.org/10.1073/pnas.1605121113>.
- Qadariyah, L., Mahfud, Sumarno, S. Machmudah, Wahyudiono, M. Sasaki, et M. Goto. 2011. « Degradation of Glycerol Using Hydrothermal Process ». *Bioresource Technology* 102 (19): 9267-71. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.066>.
- Rabinovich, A. L., et P. O. Ripatti. 1991. « On the Conformational, Physical Properties and Functions of Polyunsaturated Acyl Chains ». *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism* 1085 (1): 53-62. [https://doi.org/10.1016/0005-2760\(91\)90231-6](https://doi.org/10.1016/0005-2760(91)90231-6).
- Rahimi, A., N. Arslan, K. A. Pour Rezaeieh, et B. Gurbuz. 2015. « Variation in Fatty Acid Composition of Four Turkish Registered Poppy (*Papaver Somniferum* L.) Seeds in Two Locations (Ankara and Boldavin) of Turkey ». *European Online Journal of Natural and Social Sciences* 4 (1): 183-90.
- Ramel, P. R., E. D. Co, N. C. Acevedo, et A. G. Marangoni. 2016. « Structure and Functionality of Nanostructured Triacylglycerol Crystal Networks ». *Progress in Lipid Research* 64: 231-42. <https://doi.org/10.1016/j.plipres.2016.09.004>.
- Rampazzi, L., et C. Corti. 2019. « Are Commercial Pigments Reliable References for the Analysis of Paintings? » *International Journal of Conservation Science* 10: 207-20.
- Ranck, J. L., T. Keira, et V. Luzzati. 1977. « A Novel Packing of the Hydrocarbon Chains in Lipids. The Low Temperature Phases of Dipalmitoyl Phosphatidyl-Glycerol ». *Biochimica Et Biophysica Acta* 488 (3): 432-41. [https://doi.org/10.1016/0005-2760\(77\)90201-6](https://doi.org/10.1016/0005-2760(77)90201-6).
- Ren, S. R., I. W. Hamley, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, et J. G. E. M. Fraaije. 2002. « Mesoscopic Simulations of Lamellar Orientation in Block Copolymers ». *Macromolecular Theory and Simulations* 11 (2): 123-27. [https://doi.org/10.1002/1521-3919\(20020201\)11:23.3.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3919(20020201)11:23.3.CO;2-D).
- Roach, C., S. E. Feller, J.A. Ward, S. R. Shaikh, M. Zerouga, et W. Stillwell. 2004. « Comparison of Cis and Trans Fatty Acid Containing Phosphatidylcholines on Membrane Properties ». *Biochemistry* 43 (20): 6344-51. <https://doi.org/10.1021/bi049917r>.
- Robinet, L., et M-C. Corbeil. 2003. « The Characterization of Metal Soaps ». *Studies in Conservation* 48 (1): 23-40.
- Rutherford, J. G., et G. L. Stout. 1942. *Painting Material*. Dover Publications. New York.

- Santos Politi, J. R. dos, P. R. R. de Matos, et M. J. A. Sales. 2013. « Comparative Study of the Oxidative and Thermal Stability of Vegetable Oils to Be Used as Lubricant Bases ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111 (2): 1437-42. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2529-6>.
- Sauvaire, N. 1978. « Le Rôle de la famille Haro, marchands de couleurs dans l'œuvre de Delacroix ; et les techniques picturales du peintre ». Maîtrise d'histoire de l'art. Paris: Université de Paris-Sorbonne.
- Schneider, L., et M. Müller. 2019. « Rheology of Symmetric Diblock Copolymers ». *Computational Materials Science* 169: 109107. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109107>.
- Schöne, F., J. Fritsche, J. Bargholz, M. Leiterer, G. Jahreis, et B. Matthäus. 1998. « Zu den Veränderungen von Rapsöl und Leinöl während der Verarbeitung ». *Lipid Science* 100 (12): 539-45. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4133\(199812\)100:12<539::AID-LIP1539>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4133(199812)100:12<539::AID-LIP1539>3.0.CO;2-J).
- Servant, L., G. Le Bourdon, et T. Buffeteau. 2011. « Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre ». *Photoniques*, n° 53: 68-73. <https://doi.org/10.1051/photon/20115368>.
- Sinha, S. K., E. B. Sirota, S. Garoff, et H. B. Stanley. 1988. « X-ray and neutron scattering from rough surfaces ». *Physical Review B* 38 (4): 2297-2311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.2297>.
- Siram, K., S. M. Habibur Rahman, K. Balakumar, N. Duganath, R. Chandrasekar, et R. Hariprasad. 2019. « Pharmaceutical Nanotechnology: Brief Perspective on Lipid Drug Delivery and Its Current Scenario ». In *Biomedical Applications of Nanoparticles*, 91-115. St Louis: William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816506-5.00005-X>.
- Small, D. M. 1984. « Lateral Chain Packing in Lipids and Membranes ». *Journal of Lipid Research* 25 (13): 1490-1500. [https://doi.org/10.1016/S0022-2275\(20\)34422-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2275(20)34422-9).
- Sofio, S. 2017. « Les marchands de couleurs au XIXe siècle, artisans ou experts ? ». *Ethnologie française* 47 (1): 75-86. <https://doi.org/10.3917/ethn.171.0075>.
- Soucek, M. D., T. Khatatb, et J. Wu. 2012. « Review of Autoxidation and Driers ». *Progress in Organic Coatings, Alkyds for the 21st Century*, 73 (4): 435-54. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.021>.
- Tang, Z-Y., R-F. Ying, B-F. Lv, L-H. Yang, Z. Xu, L-Q. Yan, J-Z. Bu, et Y-S. Wei. 2021. « Flaxseed Oil: Extraction, Health Benefits and Products ». *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 13 (1): 1-19. <https://doi.org/10.15586/qas.v13i1.783>.
- Tarmizi, A. H. A., R. Ismail, et A. Kuntom. 2016. « Effect of frying on the palm oil quality attributes - A review ». *Journal of Oil Palm Research*. <https://doi.org/10.21894/JOPR.2016.2802.01>.
- Teixeira-Dias, J. J. C. 1992. *Molecular Liquids: New Perspectives in Physics and Chemistry*. Dordrecht: Springer.
- Tessier, Cedric, Philippe Nuss, Galya Staneva, et Claude Wolf. 2008. « Modification of Membrane Heterogeneity by Antipsychotic Drugs: An X-Ray Diffraction Comparative Study ». *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2): 469-75. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.034>.
- Ullmann, F., et M. Bohnet. 2011. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7<sup>e</sup> éd. New York: Wiley-VCH.
- Veiga, A., J. Mirão, A. J. Candeias, P. S. Rodrigues, D. M. Teixeira, V. S. F. Muralha, et J. G. Teixeira. 2014. « Pigment analysis of Portuguese portrait miniatures of 17th and 18th centuries by Raman Microscopy and SEM-EDS ». *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (10): 947-57. <https://doi.org/10.1002/jrs.4570>.
- Viguerie, L. de. 2009. « Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du sfumato ». Manuscrit de thèse, Paris: Université Pierre et Marie Curie.
- Viguerie, L. de, G. Ducouret, M. Cotte, F. Lequeux, et P. Walter. 2008. « New insights on the glaze technique through reconstruction of old glaze medium formulations ». *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects* 331 (1-2): 119-25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.037>.
- Viguerie, L. de, G. Ducouret, F. Lequeux, T. Moutard-Martin, et P. Walter. 2009. « Historical Evolution of Oil Painting Media: A Rheological Study ». *Comptes Rendus Physique, Physics and heritage*, 10 (7): 612-21. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2009.08.006>.
- Viguerie, L. de, M. Jaber, H. Pasco, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, G. Ducouret, B. Rigaud, T. Pouget, C. Sanchez, et P. Walter. 2017. « A 19th Century "Ideal" Oil Paint Medium: A Complex Hybrid

- Organic–Inorganic Gel ». *Angewandte Chemie International Edition* 56 (6): 1619-23. <https://doi.org/10.1002/anie.201611136>.
- Viguerie, L. de, P. A. Payard, E. Portero, P. Walter, et M. Cotte. 2016. « The Drying of Linseed Oil Investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Historical Recipes and Influence of Lead Compounds ». *Progress in Organic Coatings* 93: 46-60. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.010>.
- Weerd, J. van der, A. van Loon, et J. J. Boon. 2005. « FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil ». *Studies in Conservation* 50 (1): 3-22. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.1.3>.
- White, C. E., D. P. Olds, M. Hartl, R. P. Hjelm, et K. Page. 2017. « Evolution of the Pore Structure during the Early Stages of the Alkali-Activation Reaction: An in Situ Small-Angle Neutron Scattering Investigation ». *Journal of Applied Crystallography* 50 (1). <https://doi.org/10.1107/S1600576716018331>.
- Wu, Z., G. I. Bagarolo, S. Thoröe-Boveleth, et J. Jankowski. 2020. « “Lipidomics”: Mass Spectrometric and Chemometric Analyses of Lipids ». *Advanced Drug Delivery Reviews* 159: 294-307. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.06.009>.
- XiaoXia, Z., Y. PeiPei, Y. LingGuang, F. Hang, S. LiWei, et L. YuJun. 2017. « Oil contents in flaxseeds from different origins and fatty acid compositions of flaxseed oils. » *China Oils and Fats* 42 (11): 142-46.
- Zumbühl, S. 2022. *Historical Siccatives for Oil Paint and Varnishes - The Use of Lead Oxide, Alum, White Vitriol, Pumice, Bone Ash and Venetian Glass as Driers: Historical Written Sources - Production and Raw Material Quality - Technological Significance*. Bern: HDW Publications.



# Résumé

À partir du XV<sup>e</sup> siècle, la peinture à l'huile est une technique picturale largement utilisée : les peintres préparaient leurs peintures en broyant les pigments avec des huiles siccatives, qui forment un film solide après un long temps d'exposition à l'air. De nombreuses recettes historiques indiquent que le chauffage des huiles en présence d'oxydes métalliques permet d'accélérer le processus de séchage. Parmi eux, l'oxyde de plomb (II) PbO était le plus fréquemment utilisé. Certaines recettes mentionnent également l'ajout d'eau au cours du chauffage. Plusieurs travaux décrivent qualitativement l'influence de ces traitements sur les propriétés macroscopiques des huiles (consistance, couleur).

Ce travail vise à transcrire ces recettes historiques en protocoles de formulation reproductibles afin de déterminer précisément leur composition chimique et de comprendre comment les traitements modifient l'architecture moléculaire et mésoscopique ainsi que les propriétés macroscopiques des huiles.

Nous avons étudié l'influence de la quantité initiale de PbO (de 4 à 50 % mol), sans ajout d'eau. Les huiles ainsi traitées contiennent des savons de plomb issus de la saponification des triglycérides présents dans l'huile. L'huile seule, initialement newtonienne, voit sa viscosité augmenter avec la teneur en PbO. Au-delà de 50 % mol de PbO, les huiles saponifiées sont rhéofluidifiantes. L'huile de lin chauffée avec 50 % mol de PbO est également viscoélastique. Nos analyses de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et de microscopie ont révélé la présence de domaines lamellaires dispersés dans une matrice non organisée. Nous avons observé l'impact du cisaillement sur l'architecture supramoléculaire de ces matériaux en rhéo-SAXS. Sous cisaillement continu, les lamelles adoptent une orientation préférentielle dite parallèle et glissent les unes sur les autres. Ce phénomène est plus marqué pour les échantillons les plus saponifiés. De manière surprenante, une sollicitation oscillatoire de l'échantillon viscoélastique induit la formation de cylindres unilamellaires, conjointement à une diminution de l'élasticité de l'échantillon. Nous avons montré que la présence d'eau au cours du chauffage diminue la stabilité des huiles saponifiées, qui déphasent en quelques heures. Les deux phases résultantes ont été caractérisées selon une approche multi-échelle. Une analyse fine de la composition chimique des phases a permis de mettre en évidence une prévalence de savons saturés dans la phase inférieure, conduisant à une structuration importante à l'échelle mésoscopique.

Mots clés : peinture à l'huile, savons de plomb, rhéologie, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

# Abstract

Since the 15<sup>th</sup> century, artistic painters prepared paint mixtures by adding oil binders to various pigments. Oils commonly used in paints exhibit natural hardening properties after a long period of exposure to air. To accelerate the drying process, numerous historical recipes mention the use of inorganic drying compounds (or "driers"). Among them, lead (II) oxide PbO was the most frequently used. In some recipes, the addition of water during heating is also mentioned. Several works describe qualitatively the influence of these parameters on the macroscopic properties of oils (consistency, color).

This work aims at transposing historical recipes into model and reproducible formulation protocols in order to precisely determine their chemical composition and so as to understand how treatments modify the molecular and mesoscopic architecture as well as the macroscopic properties of these materials.

We studied the influence of the initial amount of PbO (from 4 to 50 % mol) without addition of water. Treated oils contain lead soaps resulting from the saponification of the oil's triglycerides. Oils cooked with 0 to 31 % mol PbO behaved like Newtonian fluids. Above 50 % mol PbO, saponified oils are shear-thinning, and linseed oil heated with 50 % mol PbO is also viscoelastic. Our small angle X-ray scattering (SAXS) and microscopy analyses revealed the presence of lamellar domains dispersed in an unorganized matrix. We showed the impact of shear on the molecular architecture of these materials by rheo-SAXS. Continuous shear led to a preferential parallel orientation of the lamellae. A progressive delamination was also observed, increasingly marked for the most saponified samples. Surprisingly, an oscillatory shear of the viscoelastic sample induces the formation of unilamellar cylinders, along with a decrease in the elasticity of the sample. We showed that the presence of water during heating decreases the stability of the obtained saponified oils, which demixes within a few hours. The two resulting phases were characterized using a multi-scale approach. A detailed analysis of the chemical composition of the saponified oils revealed a prevalence of saturated soaps in the lower phase, leading to an important structuring at the mesoscopic scale.

Key words : oil paint, lead soaps, rheology, Small angle X-ray Scattering (SAXS)