



HAL
open science

Propriétés physico-chimiques des peintures artistiques à base d'émulsions

Côme Thillaye Du Boullay

► **To cite this version:**

Côme Thillaye Du Boullay. Propriétés physico-chimiques des peintures artistiques à base d'émulsions. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT: 2024SORUS488 . tel-04948720

HAL Id: tel-04948720

<https://theses.hal.science/tel-04948720v1>

Submitted on 14 Feb 2025

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 (LAMS) – UMR8220

Propriétés physico-chimiques des peintures artistiques à base d'émulsions

Côme Thillaye du Boullay

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Laurence de Viguerie

Présentée et soutenue publiquement le 7 novembre 2024

Devant un jury composé de :

Alexandre Legris	Professeur des universités	Président du jury
Loïc Bertrand	Directeur de recherche	Rapporteur
Anne-Laure Fameau	Chargée de recherche	Rapporteuse
Guillaume Mériguet	Professeur des universités	Examineur
Véronique Schmitt	Directrice de recherche	Examinatrice
Laurence de Viguerie	Chargée de recherche	Directrice de thèse
Maguy Jaber	Professeure des universités	Co-directrice de thèse

Remerciements

De nombreuses personnes ont contribué au bon déroulement de ces trois années de thèse. Je tiens à les remercier ici.

Je remercie en premier lieu chaleureusement Laurence de Viguerie, ma directrice de thèse, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet. Merci pour tout ce que tu m'as appris, pour ton encadrement, la pertinence de tes remarques et conseils, ainsi que tes attentions bienveillantes au quotidien. Un immense merci également à Maguy Jaber, co-directrice de cette thèse. J'ai beaucoup appris à tes côtés, autant sur le plan scientifique qu'humain.

Je souhaite ensuite remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à Alexandre Legris d'avoir présidé ce jury, à Loïc Bertrand et Anne-Laure Fameau pour la rédaction des rapports, ainsi qu'à Guillaume Mériguet et Véronique Schmitt d'avoir examiné mon travail.

Je remercie également l'École Doctorale 397 pour le financement de cette thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues du LAMS pour leur aide, et pour avoir participé à l'ambiance de ce laboratoire. Je remercie en particulier Alain Brunelle, Thierry Guillou, Suzie Joncart, Émeline Pouyet, Christelle Souprayen et Philippe Walter.

Un grand merci également à toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de collaborer. Je commencerai par remercier Marine Cotte et Julie Villanova de m'avoir donné l'opportunité de travailler au synchrotron, et d'avoir été disponibles pour m'aider à traiter les données. Un grand merci également à Claire Bételu, Romain Bordes, Caroline Bouvier, Alexandra Bridarolli, Angela Cerasuelo, Chloé Chaumeton, Stéphanie Delbrel, Emma Gillet, François Gobeaux, Pauline Martinetto, Guillaume Mériguet, Alberto Mezzetti, Laurent Michot, Véronique Peyre, Françoise Pilier, Baptiste Rigaud, Anne-Laure Rollet et Mathieu Toury.

Merci à Maïwenn le Denic, Céleste Coulont et Rachele Zanobini que j'ai encadrées lors de leurs stages au LAMS, et dont certains résultats sont inclus dans ce manuscrit.

Merci à l'ensemble des doctorant.es et post-doctorant.es du LAMS, avec qui j'ai passé tant de moments inoubliables. Je remercie notamment Yohan Boulard, Lucile Brunel-Duverger, Clarisse Chavanne, Maëva Guillot, et Lucie Laporte. Et un merci tout particulier à Floriane Gerony, ma sœur de thèse : j'ai été très heureux et chanceux de partager ces trois années avec toi.

Pour finir, un immense merci à mes amis, mes parents et mes sœurs, qui, par leur soutien au cours de cette thèse mais également de toutes les années qui l'ont précédée, ont participé à la réussite de mes études, dont ce doctorat constitue l'aboutissement.

Table des matières

LISTE DES ABRÉVIATIONS	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE	11
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	13
1 La peinture : vocabulaire et matériaux	15
1.1 Le pigment.....	15
1.2 Le liant.....	20
2 Le séchage de la peinture	26
2.1 Séchage de la peinture à l'huile	26
2.2 Séchage de la peinture <i>a tempera</i>	30
3 La tempera grasse : contexte historique et artistique, propriétés	31
3.1 Le passage de la <i>tempera</i> à l'huile en Europe.....	31
3.2 Mentions écrites de la tempera grasse dans les manuscrits anciens.....	32
3.3 La redécouverte moderne de la tempera grasse	33
3.4 Motivations des artistes pour l'utilisation de tempera grasse	36
3.5 Preuves analytiques de l'utilisation de tempera grasse dans des œuvres de la Renaissance.....	38
3.6 Travaux antérieurs sur les propriétés physico-chimiques de la tempera grasse.....	43
4 Propriétés physico-chimiques des émulsions.....	48
4.1 Définition – Remarques générales	48
4.2 Stabilité des émulsions	48
4.3 Rhéologie des émulsions	49
4.4 Émulsions huile – jaune d'œuf	51
5 Conclusion.....	52
Références.....	54
Annexes	61
CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES	63
1 Matériaux.....	65
1.1 Liants	65
1.2 Pigments	66
1.3 Autres	67

2	Préparation des liants et peintures.....	68
2.1	Préparation de l'huile cuite au plomb	68
2.2	Préparation des émulsions	68
2.3	Préparation des peintures	69
2.4	Bilan de la composition des échantillons.....	70
3	Techniques de caractérisation	72
3.1	Caractérisation des systèmes frais	72
3.2	Suivi du séchage	80
3.3	Caractérisation des systèmes secs.....	87
4	Conclusion.....	97
	Références.....	98
	Annexes	100
	CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DES LIANTS ET PEINTURES FRAIS	101
1	Introduction	102
2	Émulsions sans pigment	102
2.1	Émulsions à l'huile crue	103
2.2	Émulsions à l'huile cuite au plomb.....	109
3	Peintures au jaune de plomb et d'étain	115
3.1	Observations qualitatives.....	116
3.2	Propriétés rhéologiques	117
3.3	Morphologie des peintures à l'émulsion.....	125
4	Conclusion.....	128
	Références.....	129
	Annexes	132
	CHAPITRE 4 : SÉCHAGE DES PEINTURES A L'ÉMULSION.....	135
1	Introduction	136
2	Peintures à l'huile crue	137
2.1	Spectroscopie FTIR – ATR	137
2.2	Relaxométrie par RMN unilatérale bas-champ.....	144
3	Peintures à l'huile cuite.....	151
3.1	Spectroscopie FTIR – ATR	152
3.2	Relaxométrie RMN.....	154

4	Homogénéité du séchage dans la profondeur	155
5	Conclusion.....	158
	Références.....	160
	Annexes	162
	CHAPITRE 5 : EXPLORATION DE TECHNIQUES D’IMAGERIE POUR L’ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS SECS.....	165
1	Introduction	166
2	Nano-holotomographie des rayons X.....	168
2.1	Imagerie de liants.....	169
2.2	Imagerie de peintures.....	174
3	Imagerie TOF-SIMS	176
3.1	Localisation des différentes espèces	176
3.2	Discussion des rapports P/S et O/S.....	178
3.3	Bilan des observations en TOF-SIMS	179
4	Microfluorescence des rayons X.....	181
4.1	Analyse des spectres de fluorescence	181
4.2	Application à la cartographie d’émulsions	183
5	Bilan et perspectives	185
	Références.....	188
	Annexes	189
5.1	Microscopie confocale.....	189
5.2	Imagerie MEB – EDS.....	189
5.3	Nano-holotomographie	192
5.4	Microfluorescence X	194
	PERSPECTIVES.....	195
1	Propriétés physico-chimiques des peintures à l’émulsion fraîches	195
2	Transformations chimiques lors du séchage	196
3	Propriétés des films secs.....	196
3.1	Propriétés optiques	196
3.2	Propriétés mécaniques : nanoindentation	200
4	Imagerie de la structure des peintures après séchage	201

Références..... 203

CONCLUSION GÉNÉRALE 205

Liste des abréviations

ATR : *Attenuated Total Reflexion*, Réflexion totale atténuée

CPMG : Carr – Purcell – Meiboom – Gill

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* – Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

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

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility

EY : *Egg yolk*, Jaune d'œuf

FTIR : *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

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

HDL : *High Density Lipoprotein*, Lipoprotéine de haute densité

JND : *Just Noticeable Difference*, Différence tout juste perceptible

LC-MS : *Liquide Chromatography – Mass Spectrometry*, Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse

LDL : *Low Density Lipoprotein*, Lipoprotéine de basse densité

LO : *Linseed Oil*, Huile de lin crue

LOPb : Huile de lin cuite au plomb

LVE : *Linear Viscoelasticity*, Viscoélasticité linéaire

MALDI-TOF-MS : *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization – Time-Of-Flight – Mass Spectrometry*, Spectrométrie de masse à temps de vol couplée à la désorption-ionisation laser assistée par matrice

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

o/w : *oil-in-water*, émulsion directe, ou huile-dans-eau

PCP : *Protein Coated Pigment*, Pigment couvert de protéines

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

ROI : *Region of Interest*

SAXS : *Small Angle X-Ray Scattering*, Diffusion des rayons X aux petits angles

SWIR : *Short Wave InfraRed*, Infrarouge proche

TOF-SIMS : *Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry*, Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol

u.a. : unité arbitraire

w/o : *water-in-oil*, émulsion inverse, ou eau-dans-huile

Introduction générale

Dans son ouvrage *Vies des Artistes* (1550), Giorgio Vasari attribue à Jan Van Eyck (vers 1390 - 1441) l'invention de la peinture à l'huile, et à Antonello de Messine (vers 1430 - 1479) sa diffusion en Italie au cours du XV^e siècle, à la suite d'un voyage chez le maître flamand. Bien que la réalité soit plus complexe, il ne fait aucun doute que l'émergence de la peinture à l'huile a bouleversé les pratiques artistiques à cette époque en Europe : ses propriétés, notamment son séchage et son aspect final, différent en effet considérablement de celles de la *tempera* au jaune d'œuf pratiquée jusqu'alors. Dans ce contexte, il est probable que des techniques mixtes aient vu le jour, employant simultanément l'huile et le jaune d'œuf dans une seule œuvre, parfois même mélangés ensemble au sein d'une même couche picturale. Cette pratique, qualifiée de *tempera grasse*, est cependant tombée dans un relatif oubli au cours des siècles suivants face à la prédominance de la peinture à l'huile.

Au XX^e siècle pourtant, des artistes cherchant à reproduire les matériaux des maîtres de la Renaissance proposent des recettes de peintures employant l'huile et l'œuf, mélangés sous forme d'une émulsion dans laquelle le pigment est dispersé. Les mérites de la *tempera grasse* sont alors vantés. Umberto Baldini, historien de l'art, écrira par exemple :

*The egg-oil mixture [...] is one of the most successful binding agents ever invented.*¹

Néanmoins, l'absence de recettes historiques de la Renaissance décrivant cette pratique, et la difficulté à caractériser ce type de matériaux dans les œuvres anciennes ont vraisemblablement contribué à retarder son étude. Ainsi, en dépit de leur importance historique et malgré les nombreuses hypothèses que leur utilisation soulève, ces formulations font à ce jour l'objet d'un nombre de publications scientifiques très restreint.

Dans cette thèse, nous proposons donc d'aborder le sujet des peintures à l'émulsion huile – jaune d'œuf par une approche physico-chimique, en étudiant des échantillons modèles préparés au laboratoire, pour documenter les propriétés de ces peintures en lien avec les pratiques artistiques qui peuvent y être associées. Ces matériaux sont des systèmes hybrides organique/inorganique particulièrement complexes. La structure en émulsion du liant, au sein duquel de nombreuses espèces coexistent (eau, protéines, lipides, ...) joue de toute évidence un rôle majeur sur les propriétés de la peinture.

Nous prendrons comme point de départ les recettes de deux auteurs du XX^e siècle, Max Doerner et Ralph Mayer, pour établir des protocoles de préparation de peintures à l'émulsion. Nous chercherons alors à mesurer les propriétés d'intérêt pour le peintre tout au long de la "vie" de la peinture : texture de la peinture fraîche, cinétique et mécanisme de séchage, aspect des films secs. Ces propriétés seront

¹ U. Baldini, *Primavera : the restoration of Botticelli's masterpiece*, H.N. Abrams Inc., New York, 1986

systématiquement mises en lien avec la microstructure de ces matériaux. L'influence de la composition et du procédé de préparation de l'émulsion sera particulièrement étudiée.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres.

Le **Chapitre 1** vise à définir le contexte de cette étude, en présentant des résultats de la recherche sur les liants et pigments, le séchage des peintures et les émulsions. Une attention particulière est portée aux matériaux utilisés dans cette thèse. Le contexte historique et artistique autour des peintures mixtes huile – jaune d'œuf est également détaillé, de même que les études physico-chimiques existantes concernant ce type de système.

Le **Chapitre 2** décrit les matériaux et protocoles employés pour la préparation des liants et peintures étudiées dans ce projet. À partir des recettes de Doerner et Mayer sont mis en place deux protocoles de préparation d'émulsions, dont on fait varier la fraction de phase dispersée. Deux types d'huile sont également utilisés : une huile de lin crue, et la même huile chauffée en présence d'oxyde de plomb, un traitement historique courant destiné à accélérer son séchage. Les techniques analytiques employées pour la caractérisation des propriétés de ces échantillons sont ensuite détaillées.

Le **Chapitre 3** s'intéresse aux liants et peintures frais, étudiés en bulk. La stabilité et la microstructure des émulsions préparées selon les deux protocoles, avec du jaune d'œuf et de l'huile de lin crue ou traitée à l'oxyde de plomb, sont caractérisées. Les résultats obtenus sur des peintures préparées en dispersant du jaune de plomb et d'étain dans ces liants sont ensuite présentés. L'influence particulièrement visible de la composition du liant sur la texture de ces peintures est quantifiée par des mesures rhéologiques. La microscopie confocale permet enfin d'observer leur morphologie.

Le séchage des peintures à l'émulsion au jaune de plomb et d'étain fait l'objet du **Chapitre 4**. On combine à cet effet deux techniques. D'une part, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR – ATR) permet de suivre les transformations chimiques du liant. D'autre part, la relaxométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN) unilatérale bas-champ, qui renseigne sur la mobilité moléculaire au sein des films de peinture, permet de suivre le séchage *in situ*, et son homogénéité dans la profondeur du film. Ces deux techniques mises en œuvre en parallèle permettent d'étudier la cinétique et le mécanisme de séchage particuliers des peintures à l'émulsion, en lien avec la structure et la composition du liant.

Enfin, le **Chapitre 5** explore le potentiel de différentes techniques pour imager l'organisation microscopique des liants et peintures à l'émulsion : la nano-holotomographie des rayons X, qui fournit une image tridimensionnelle de la densité électronique au sein d'un échantillon, l'imagerie par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS), qui permet de caractériser la composition moléculaire d'une surface, et la microfluorescence des rayons X, qui cartographie la composition élémentaire d'un matériau.

Chapitre 1 : État de l'art

1	La peinture : vocabulaire et matériaux	15
1.1	Le pigment	15
1.1.1	Jaune de plomb et d'étain type I	16
1.1.1.1	Aspects historiques	16
1.1.1.2	Synthèse	17
1.1.1.3	Propriétés cristallographiques	17
1.1.1.4	Réactivité	17
1.1.2	Azurite	18
1.1.2.1	Aspects historiques	18
1.1.2.2	Propriétés cristallographiques	19
1.1.2.3	Réactivité	19
1.2	Le liant	20
1.2.1	Les huiles siccatives – l'huile de lin	20
1.2.1.1	Composition chimique	20
1.2.1.2	Ajout de siccatifs	22
1.2.2	Le jaune d'œuf	25
2	Le séchage de la peinture	26
2.1	Séchage de la peinture à l'huile	26
2.2	Séchage de la peinture <i>a tempera</i>	30
3	La tempera grasse : contexte historique et artistique, propriétés	31
3.1	Le passage de la <i>tempera</i> à l'huile en Europe	31
3.2	Mentions écrites de la tempera grasse dans les manuscrits anciens	32
3.3	La redécouverte moderne de la tempera grasse	33
3.4	Motivations des artistes pour l'utilisation de tempera grasse	36
3.4.1	Propriétés visuelles	36
3.4.2	Propriétés texturales	37
3.4.3	Séchage	37
3.4.4	Conservation	37
3.5	Preuves analytiques de l'utilisation de tempera grasse dans des œuvres de la Renaissance	38
3.5.1	Analyses in situ	39
3.5.2	Techniques chromatographiques	39

3.5.3	Techniques d'imagerie	41
3.6	Travaux antérieurs sur les propriétés physico-chimiques de la tempera grasse	43
4	Propriétés physico-chimiques des émulsions	48
4.1	Définition – Remarques générales.....	48
4.2	Stabilité des émulsions	48
4.3	Rhéologie des émulsions	49
4.3.1	Régime dilué.....	50
4.3.2	Régime concentré	50
4.3.3	Régime fortement concentré.....	51
4.4	Émulsions huile – jaune d'œuf.....	51
4.4.1	Propriétés émulsifiantes du jaune d'œuf	51
4.4.2	Propriétés des émulsions huile – jaune d'œuf	52
5	Conclusion.....	52
	Références	54
	Annexes	61

un nombre réduit de minéraux naturels : oxydes de fer (hématite et goethite), oxyde de manganèse [3,4]. La maîtrise des procédés de chauffage, permettant d'atteindre des températures de plus en plus élevées, a ouvert la voie à la synthèse de nouveaux pigments. Le bleu égyptien, considéré comme le premier pigment de synthèse, est ainsi préparé à 900 °C depuis environ 3100 avant J.-C. [5]. La recherche de nouvelles teintes et les progrès de la chimie ont ensuite considérablement enrichi le catalogue des pigments de synthèse au cours des siècles.

Le choix des pigments utilisés dans cette thèse a d'abord été dicté par leur pertinence historique dans le cadre de l'évolution des techniques picturales au XV^e siècle (qui sera décrit plus en détail en Section 3.1). De plus, pigment et liant sont en interaction dans la peinture : de nombreux pigments ont par exemple une action siccative (*i.e.* ils accélèrent le séchage du liant). Des pigments de nature chimique différente ont donc été choisis, pour s'assurer que les résultats obtenus ne sont pas spécifiques à une nature de pigment : un oxyde de plomb, le jaune de plomb et d'étain, et un carbonate de cuivre, l'azurite.

Le jaune de plomb et d'étain a été le principal pigment employé dans ce travail. Des peintures à l'azurite ont également fait l'objet, dans une moindre mesure, d'études rhéologiques et d'observations en microscopie. Des mesures sur le séchage des peintures à l'azurite sont également en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit. Les propriétés de ces pigments sont détaillées dans la suite de cette partie, en particulier pour le jaune de plomb et d'étain.

1.1.1 Jaune de plomb et d'étain type I

Le jaune de plomb et d'étain est un oxyde de plomb et d'étain synthétique utilisé comme pigment. On en distingue en fait deux types : le type I de formule brute Pb_2SnO_4 , et le type II, de formule brute $PbSn_{1-x}Si_xO_3$ [6].

1.1.1.1 Aspects historiques

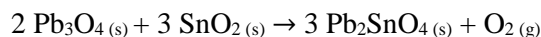
La première mention connue du jaune de plomb et d'étain est celle du Manuscrit de Bologne (première moitié du XV^e siècle), dans lequel il est désigné sous le nom de *giallolino*. Ce terme, également orthographié *giallorino*, se retrouve par la suite dans d'autres écrits italiens, tandis que des textes du nord de l'Europe le désignent sous le terme *massicot* (à ne pas confondre avec le terme moderne de massicot, qui désigne le polymorphe β -PbO de l'oxyde de plomb) [7].

Ces mentions écrites sont associées à un grand nombre de preuves analytiques de l'utilisation de ce pigment dans des tableaux. Ces analyses permettent également de préciser la chronologie de l'utilisation des deux types de jaune de plomb et d'étain. Martin et Duval ont par exemple démontré par des analyses en spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) sur des prélèvements provenant de 78 tableaux italiens des XIV^e et XV^e siècles que le type I a remplacé le type II au cours du second quart du XV^e siècle en Allemagne [8]. Šefců *et al.* tirent des conclusions similaires d'une étude par spectroscopie Raman de 56 tableaux de Bohême datés de 1340 à 1550 : le type II est détecté dans les œuvres antérieures à 1420, tandis que le type I apparaît à partir de 1390 [9]. Le jaune de plomb et d'étain type I est donc l'un des principaux pigments jaunes dans la peinture européenne dès le début du XV^e siècle, et ce jusqu'à la première moitié du XVIII^e siècle. Il est alors largement remplacé par le jaune de Naples, un oxyde de plomb et antimoine de formule $Pb_2Sb_2O_7$, avant

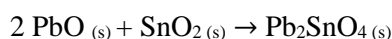
l'apparition au XIX^e siècle d'autres pigments jaunes synthétiques tels que le chromate de plomb (PbCrO_4), le jaune de cadmium (CdS) ou le jaune de cobalt ($\text{K}_{3-x}\text{Na}_x[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [6,7,10].

1.1.1.2 Synthèse

Le jaune de plomb et d'étain type I peut être synthétisé à 900 °C à partir de minium et de dioxyde d'étain [10,11] :



Une autre voie de synthèse utilise du massicot ($\beta\text{-PbO}$) à la place du minium, chauffé en présence de dioxyde d'étain à 700 °C [12,13], ou 850 °C [14] :



1.1.1.3 Propriétés cristallographiques

La structure de Pb_2SnO_4 est proche de celle de Pb_3O_4 . La maille de Pb_3O_4 est quadratique à température ambiante, et suit une transition de phase quadratique \rightarrow orthorhombique à 170 K. La maille de Pb_2SnO_4 est parfois considérée comme quadratique en première approximation [12], mais présente en fait une faible distorsion orthorhombique (groupe d'espace $Pbam$), y compris à température ambiante, et d'autant plus importante que la température est faible [13].

La structure de Pb_3O_4 présente des chaînes d'octaèdres $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$, joints par des atomes Pb^{II} en coordination pyramidale trigonale. Dans le jaune de plomb et d'étain type I, les atomes Pb^{IV} sont substitués par des Sn^{IV} [10,12,14]. Il s'agit donc d'un cristal à valence mixte : $\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_4$. Sa structure est visible en Figure 2. On y distingue clairement les octaèdres $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_6$ liés par des pyramides trigonales $\text{Pb}^{\text{II}}\text{O}_3$.

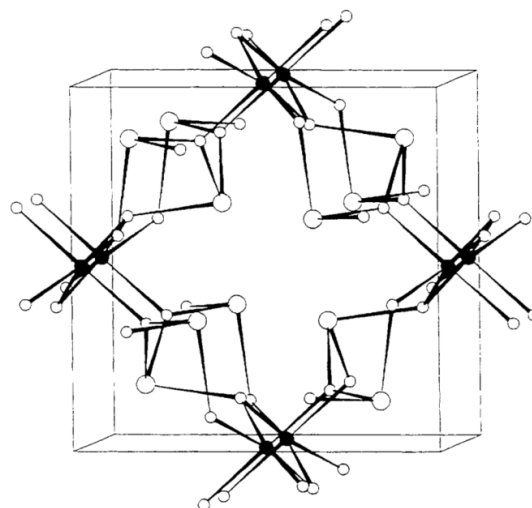


Figure 2 : Structure cristalline du jaune de plomb et d'étain type I. Sn^{IV} : cercles noirs, Pb^{II} : grands cercles blancs, O : petits cercles blancs. Figure reproduite de Clark et al. 1995 [10].

1.1.1.4 Réactivité

Comme de nombreux autres pigments contenant du plomb (blanc de plomb et minium par exemple) le jaune de plomb et d'étain type I employé en peinture à l'huile a une action siccatrice : il accélère le séchage de la peinture [7]. Ce point sera détaillé dans la partie 2.1, consacrée au séchage de l'huile.

À plus long terme, d'autres interactions chimiques ont lieu entre le jaune de plomb et d'étain type I et le liant. L'observation de couches picturales contenant ce pigment dans des peintures à l'huile révèle ainsi régulièrement la présence de globules, d'inclusions, ou même de protrusions visibles à l'œil nu à la surface de l'œuvre [15]. Higgitt *et al.* ont étudié ces inclusions sur plusieurs œuvres datées du XIII^e au XVIII^e siècle, parmi lesquelles une *Vierge à l'Enfant avec Saint Jean* d'un artiste anonyme du XVI^e

siècle (cf. Figure 3) [16]. Des mesures par spectroscopie infrarouge révèlent la présence de savons (*i.e.* carboxylates) de plomb et carbonate de plomb dans ces inclusions. Une organisation lamellaire de ces savons est parfois visible, comme sur l'image MEB (Microscopie Électronique à Balayage) en Figure 3. L'analyse EDS révèle en outre que l'étain est absent de ces inclusions, permettant ainsi de préciser la réactivité du pigment : seuls les ions Pb^{2+} interviennent dans la formation des savons en réagissant avec l'huile, tandis que les Sn^{4+} se concentrent dans des zones extérieures aux globules. Des observations similaires sont faites par Švarcová *et al.* sur un échantillon de peinture *a tempera* au jaune d'œuf et au jaune de plomb et d'étain type I datant du XV^e siècle [17].

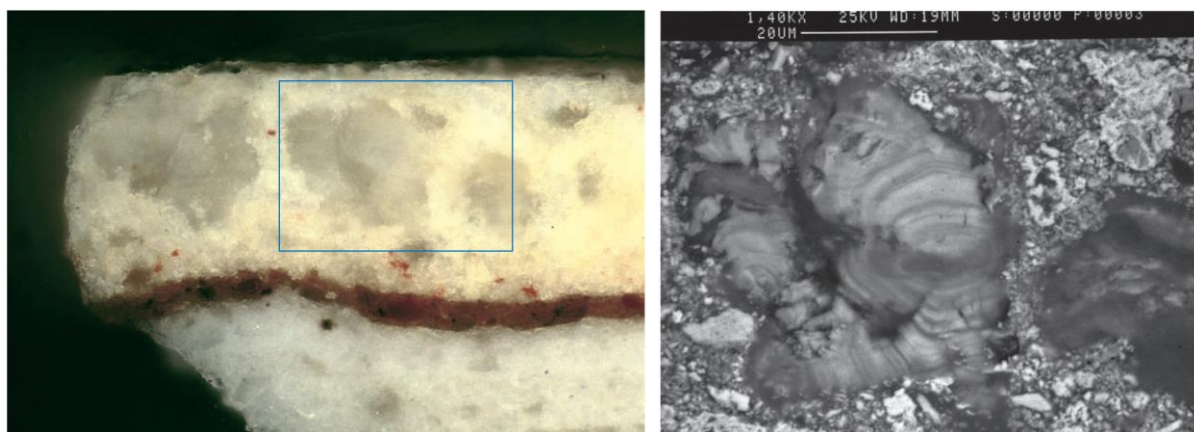


Figure 3 : Gauche : image en lumière blanche d'une coupe transversale d'un échantillon prélevé dans la couronne de la Vierge à l'Enfant avec Saint Jean (anonyme, Allemagne, XVI^e siècle). L'épaisseur de la couche picturale au jaune de plomb et d'étain type I (couche supérieure) est d'environ 65 μm . Droite : image MEB en électrons rétrodiffusés du détail encadré dans l'image de gauche. Adapté de Higgitt *et al.* 2003 [16].

Plusieurs études sur des systèmes modèles ont confirmé ces interactions chimiques entre le jaune de plomb et d'étain et le liant. Mazzeo *et al.* ont démontré par des analyses en micro-spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (micro FTIR – ATR, *Fourier Transform Infrared, Attenuated Total Reflexion*) la formation de carboxylates de plomb dans des films de peintures modèles à l'huile et *a tempera* vieilliss naturellement pendant 10 ans [18]. Švarcová *et al.* ont également mis en évidence la formation de savons de plomb dans le cas de peintures *a tempera* ou à l'émulsion huile – œuf, mais pas dans la peinture à l'huile sur la durée de leur étude (6 mois), bien que, dans le cas de la peinture à l'émulsion, l'analyse de la proportion de chaînes C_{16} et C_{18} montre que les savons sont formés à partir des acides gras des deux liants, huile et œuf.

Le jaune de plomb et d'étain présente donc une réactivité importante vis-à-vis de la partie lipidique des liants, qui se manifeste par son action siccatrice et par la formation de savons de plomb.

1.1.2 Azurite

1.1.2.1 Aspects historiques

L'azurite est un pigment minéral bleu de formule $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Elle est historiquement obtenue par broyage, lavage, lévigation et tamisage du minerai naturel d'azurite [7]. Ce broyage a un impact sur la teinte du pigment obtenu : à mesure que la taille des particules diminue, la couleur bleue se ternit. L'azurite naturelle a été le principal pigment bleu en Europe du Moyen-Âge au début du XIX^e siècle.

L'autre pigment bleu majeur des XIV^e et XV^e siècles, l'outremer naturel, obtenu à partir du minerai de lapis-lazuli, était en effet extrêmement coûteux et donc souvent réservé aux œuvres et aux zones les plus précieuses (par exemple pour les vêtements de la Vierge). L'azurite est d'ailleurs parfois présente dans une couche picturale sous-jacente à une couche à l'outremer, afin d'économiser ce pigment précieux.

Depuis le XVII^e siècle, de l'azurite synthétique (de même composition chimique mais de moindre qualité) est également disponible sous le nom *cendres bleues* [7]. Au début du XIX^e siècle, l'azurite naturelle est largement remplacée par d'autres composés : bleu de Prusse, outremer synthétique et bleu de cobalt par exemple [6,7,19].

1.1.2.2 Propriétés cristallographiques

L'azurite est chimiquement proche de la malachite, un carbonate de cuivre vert de formule $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, également utilisé comme pigment. Les deux composés sont d'ailleurs souvent associés dans les gisements géologiques [7].

L'azurite a un système cristallin monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$) [20]. Sa structure cristalline est donnée en Figure 4.

1.1.2.3 Réactivité

Le caractère siccatif de l'azurite, ou plus généralement des composés à base de cuivre, est relativement peu étudié [21]. On peut néanmoins citer à ce sujet une étude par spectrométrie de masse menée par van den Brink *et al.* sur des échantillons modèles de peinture à l'azurite au jaune d'œuf. Ces analyses ont montré que le cuivre contenu dans le pigment a une forte capacité à catalyser l'oxydation des lipides, et donc à accélérer les mécanismes de séchage du liant [22].

À plus long terme, l'azurite peut subir des transformations chimiques au sein d'un film de peinture, qui conduisent à la formation de produits de dégradation de couleur verte, entraînant une modification de l'aspect de la peinture. La dégradation de l'azurite en malachite est très courante [7,18,23]. Des hydroxychlorures de cuivre et oxalates de cuivre ont également été détectés par Lluveras *et al.* par spectroscopie FTIR dans un échantillon de peinture datant de 1605 [24].

Des interactions chimiques entre l'azurite et le liant sur des échelles de temps de plusieurs années sont également rapportées dans la littérature. Mazzeo *et al.* ont ainsi détecté par micro-spectroscopie FTIR – ATR la formation de carboxylates de cuivre dans des films modèles de peintures à l'azurite *a tempera* ou à l'huile de lin vieillies naturellement pendant 10 ans [18]. De façon intéressante, ces carboxylates sont colocalisés avec de la malachite, formée par dégradation de l'azurite, sans que les auteurs ne puissent expliquer cette corrélation. Phenix rapporte également deux études non publiées démontrant la réticulation accélérée des protéines du jaune d'œuf en présence d'azurite dans des films de peinture *a tempera* vieillies naturellement pendant 3 ans [25].

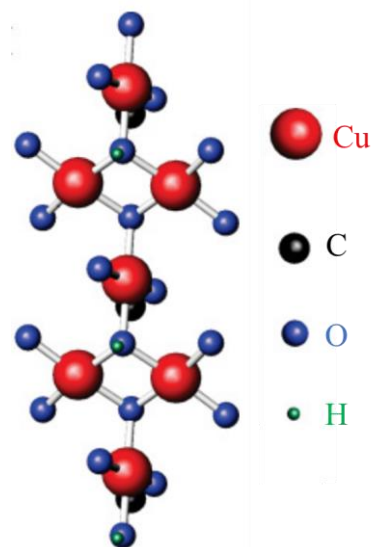


Figure 4 : Structure cristalline de l'azurite. Adapté d'après Rule *et al.* 2011 [20]

1.2 Le liant

Une peinture est généralement désignée par le liant qui la compose : on distingue ainsi par exemple les peintures à la détrempe et *a tempera*, dont le liant est dilué à l'eau, d'une peinture à l'huile, dont le liant est une huile végétale.

Le classement précis d'un liant en détrempe ou en *tempera* varie selon les auteurs, les contextes historiques et géographiques [1,26]. On peut considérer par exemple les définitions de F. Peregó dans son *Dictionnaire des matériaux du peintre* [1] :

- Les détrempes sont des « peintures en liant aqueux non gras dans lesquelles celui-ci reste soluble dans l'eau après séchage, tout phénomène de vieillissement mis à part ». Cela inclut donc notamment les liants à la colle (colle de peau, colle de poisson), au blanc d'œuf et à la gomme (gomme arabique par exemple pour la gouache et l'aquarelle). Le jaune d'œuf, qui contient des lipides, est exclu de cette définition.
- La peinture *a tempera* (du latin *temperare*, qui signifie “mélanger” ou “combiner”) « englobe les peintures ayant pour liant une émulsion maigre (type huile dans l'eau) ». Sur la base de sa structure (*cf.* Section 1.2.2), le jaune d'œuf est classé dans les liants *a tempera*. En pratique, le terme de peinture *a tempera* est d'ailleurs parfois restreint à la seule peinture au jaune d'œuf [1,27].

L'étude menée dans cette thèse requiert de distinguer clairement la peinture au jaune d'œuf des peintures dont le liant est une émulsion préparée par l'artiste. Dans la suite de ce manuscrit, on limitera donc l'utilisation du terme “peinture *a tempera*” à une peinture dont le liant est du jaune d'œuf dilué à l'eau, et “peinture à l'émulsion” à une peinture dont le liant est une émulsion (type huile dans l'eau ou eau dans l'huile) préparée par le peintre.

1.2.1 Les huiles siccatives – l'huile de lin

1.2.1.1 Composition chimique

Les huiles utilisées en peinture sont des huiles végétales dites siccatives, typiquement extraites de noix ou des graines de lin ou de pavot (huile d'œillette). Chimiquement, ces huiles sont des mélanges de triglycérides, molécules constituées d'un glycérol triplement estérifié par des acides gras (*cf.* structures en Figure 22 en Annexe). Les huiles diffèrent notamment par la proportion des acides gras qui les composent (*cf.* Tableau 1), caractérisés par la longueur de leur chaîne carbonée et par le nombre, la position et la configuration *cis* ou *trans* de leurs insaturations.

Tableau 1 : Composition typique en acides gras d'huiles siccatives [28]. On donne également la composition en acides gras du jaune d'œuf [25,29–32]. Le jaune d'œuf contient également 2% d'acide palmitoléique C16:1 et 2% d'acide arachidonique C20:4.

Huile	Acides gras				
	Palmitique C16:0	Stéarique C18:0	Oléique C18:1	Linoléique C18:2	Linoléique C18:3
Lin	4 – 10	2 – 8	10 – 24	12 – 19	48 – 60
Noix	3 – 8	0.5 – 3	9 – 30	57 – 76	2 – 16
Œillette	9 – 11	1 – 2	11 – 18	69 – 77	3 – 5
Jaune d'œuf	22 – 31	9 – 14	32 – 44	10 – 26	1

Les principaux acides gras présents dans les huiles utilisées en peinture sont représentés dans le Tableau 2. Les insaturations y sont toutes en configuration *cis*, et séparées par un groupement CH₂ allylique, formant ainsi des systèmes non conjugués.

Les acides gras sont conventionnellement désignés via la nomenclature *C:D*, où *C* est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne, et *D* le nombre d'insaturations. Ces doubles liaisons sont des sites réactifs essentiels dans le mécanisme chimique à l'origine du séchage de l'huile, qui sera décrit plus en détail dans la section 2. Les huiles utilisées en peinture sont donc particulièrement riches en acides doublement ou triplement insaturés, en particulier les acides linoléique C18:2 (9-*cis*, 12-*cis*) et α -linoléique C18:3 (9-*cis*, 12-*cis*, 15-*cis*).

Tableau 2 : Structure des principaux acides gras dans les huiles de lin, de noix et d'œillette.

Acide gras	Structure
Palmitique C16	
Stéarique C18	
Oléique C18:1 (9-cis)	
Linoléique C18:2 (9-cis, 12-cis)	
α-linolénique C18:3 (9-cis, 12-cis, 15-cis)	

1.2.1.2 Ajout de siccatifs

Bien que les huiles de lin de noix ou d'œillette soient naturellement siccatives, des composés, dits siccatifs, peuvent être ajoutés à l'huile afin d'en accélérer le séchage.

Aspects historiques

Les siccatifs les plus utilisés jusqu'au XIX^e siècle sont à base de plomb. Parmi ceux-ci, le plus courant est l'oxyde de plomb Pb^{II}O, dont Maroger attribue à Antonello de Messine la première utilisation en peinture [33]. L'oxyde de plomb existe en fait sous deux formes cristallines : la litharge α-PbO, de couleur orangée, et le massicot β-PbO, de couleur jaune. La litharge et le massicot cristallisent respectivement dans les systèmes quadratique et orthorhombique. Ces deux termes se retrouvent fréquemment dans les manuscrits anciens, sans nécessairement désigner l'un ou l'autre des polymorphes en particulier.

Dans un manuscrit publié en 1620, Théodore Turquet de Mayerne donne plusieurs recettes utilisant l'oxyde de plomb pour la préparation d'huile siccative. Par exemple (Folio 17) :

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.

Propriétés des huiles cuites au plomb

De nombreuses recettes mentionnent le même type de protocole permettant d'améliorer les propriétés de séchage de l'huile : un chauffage en présence du composé siccatif, le plus souvent l'oxyde de plomb [34]. Les propriétés de l'huile formée par cette réaction, nommée "huile cuite au plomb", font l'objet de nombreux travaux dans la littérature [35–39], en particulier au sein du LAMS. Au cours de cette thèse, nous avons remplacé dans certaines formulations l'huile crue par une huile cuite au plomb. Nous détaillons donc ici certaines de leurs propriétés.

Le chauffage de l'huile en présence de PbO conduit à une saponification partielle des triglycérides, avec la formation de savons (carboxylates) de plomb. Cotte *et al.* ont établi un protocole de suivi quantitatif de l'avancement de la réaction par spectroscopie FTIR (Figure 5) [35] : la bande d'élongation C=O ester à $\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$ diminue pendant la réaction, tandis que la bande d'élongation asymétrique CO des savons à $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ apparaît et augmente. Ces deux bandes peuvent donc être utilisées pour mesurer le taux de saponification de l'huile. Il a ainsi été montré que la cinétique de saponification est accélérée par l'augmentation de la température et en présence d'eau [35].

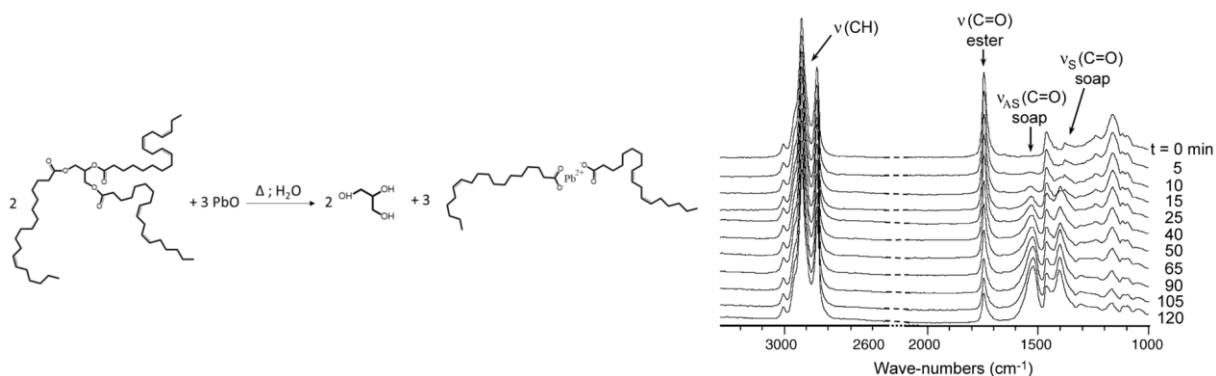


Figure 5 : Gauche : Exemple de réaction de saponification de triglycéride en présence d'oxyde de plomb (II). Si la saponification est incomplète, des di- et monoglycérides sont formés. Droite : Saponification de la trioléine par le PbO, en présence d'eau, à 100 °C : évolution du spectre FTIR. Figure reproduite de Cotte et al. 2006 [35].

Lucie Laporte (thèse soutenue au LAMS en 2021) s'est intéressée à l'organisation de ces huiles cuites au plomb [37] en particulier par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, *Small Angle X-ray Scattering*). Les profils d'intensité mesurés présentent deux contributions des savons : l'une est caractéristique des savons non organisés, l'autre d'une structuration en domaines lamellaires. Ces domaines lamellaires se regroupent ensuite probablement en agrégats de 1 à 10 μm , visibles en microscopie (*cf.* Figure 6).

La cristallisation à température ambiante des savons de plomb est décrite dans la littérature pour les palmitate, stéarate et oléate de plomb, mais pas pour les savons polyinsaturés [40,41]. L'huile de lin présente une majorité d'acides gras mono ou poly-insaturés, en conformation *cis*, ce qui explique cette

différence d'organisation avec des acides gras saturés purs. Ces acides gras sont coudeés, ce qui diminue les interactions intermoléculaires et défavorise voire empêche la cristallisation de ces composés [42].

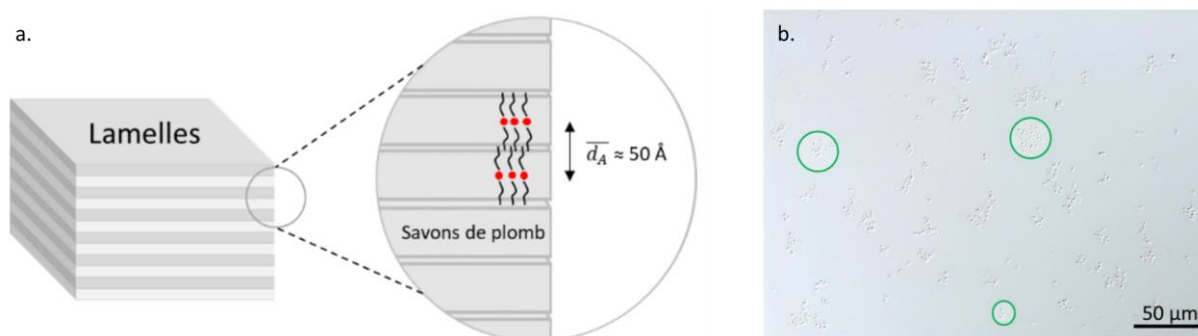


Figure 6 : a. Représentation schématique de l'organisation lamellaire des savons de plomb. b. Images par microscopie à contraste interférentiel différentiel d'une huile de lin cuite au plomb (17 % mol de PbO). Des agrégats de domaines lamellaires sont entourés en vert. Adapté d'après Laporte 2022 [37].

La présence dans l'huile cuite au plomb de domaines lamellaires et de domaines non organisés se traduit de façon macroscopique par une séparation de phases, qui survient au bout de quelques heures ou de plusieurs jours en fonction de la formulation du système. L'analyse des deux phases par SAXS (Figure 7) révèle une différence de composition et d'organisation : la phase inférieure contient à la fois des savons organisés en domaines lamellaires et des savons non organisés. À l'inverse, la phase supérieure contient uniquement des savons non organisés. Des analyses chromatographiques ont montré que la proportion de savons saturés est plus importante en phase inférieure, en accord avec leur capacité à s'organiser plus facilement [37].

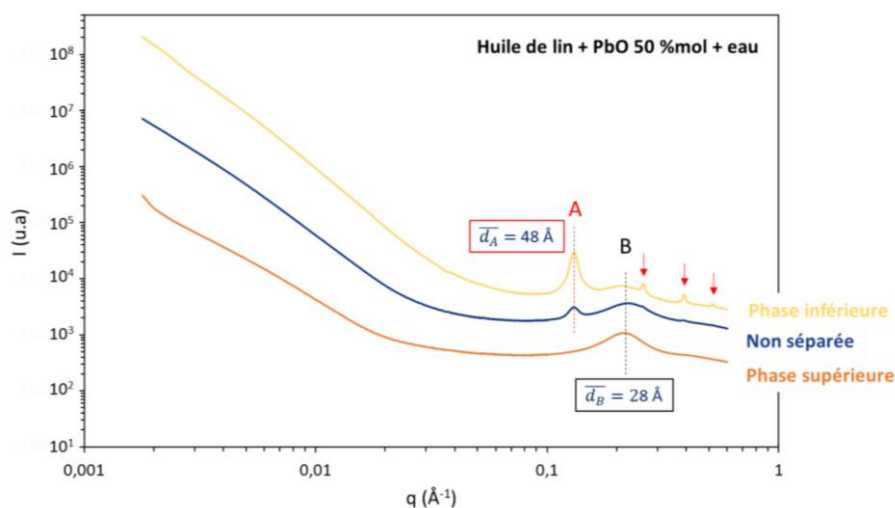


Figure 7 : Profils d'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q d'une huile de lin chauffée en présence d'eau et de 50 % mol PbO, mesurés par Laporte sous faisceau synchrotron (SWING, synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Pour plus de clarté, les courbes sont décalées selon l'axe des ordonnées. La contribution A et ses harmoniques (flèches rouges), visibles dans la phase inférieure, sont caractéristiques de la structuration des savons de plomb. La contribution B (signal large) est caractéristique des savons de plomb non organisés présents dans les deux phases et dans l'huile non sédimentée. Figure reproduite de Laporte 2022 [37].

1.2.2 Le jaune d'œuf

Le jaune d'œuf est constitué de 51% d'eau, 31% de lipides (dont triglycérides 62%, phospholipides 33%, cholestérol et esters de cholestérol 5%) et 16% de protéines. Les phospholipides sont essentiellement composés de phosphatidylcholines (76%), et de phosphatidyléthanolamines (22%). La structure de ces molécules est présentée en Figure 22 en Annexe. D'autres composés sont présents de façon plus minoritaire : glucides, minéraux, vitamines, caroténoïdes [43].

Ces différentes espèces ne sont pas distribuées de façon homogène dans le jaune, qui peut être séparé par centrifugation en deux phases principales : les granules d'une part et le plasma de l'autre, qui représentent respectivement environ 22 et 78% de la matière sèche du jaune (*cf.* Figure 8) [44,25,45–47].

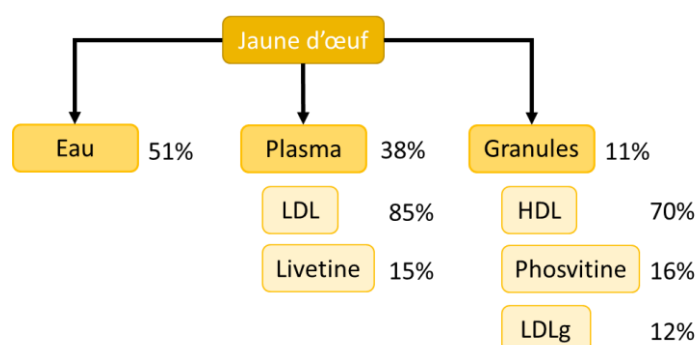


Figure 8: Composition du jaune d'œuf. Adapté de Anton 2013 [46]. LDL : lipoprotéines de basse densité, HDL : lipoprotéines de haute densité, LDLg : LDL granulaires

Le plasma contient 90% des lipides du jaune d'œuf. Ces lipides, insolubles dans l'eau, ne sont pas présents sous forme libre, mais exclusivement engagés dans des structures supramoléculaires de 17 à 60 nm de diamètre, les lipoprotéines de basse densité (LDL, *Low Density Lipoproteins*) [43,46]. Celles-ci sont constituées d'un cœur hydrophobe, comprenant des triglycérides et du cholestérol, et d'une couronne externe faite d'un assemblage de protéines, dites apolipoprotéines, et de phospholipides dont la tête hydrophile est orientée vers l'extérieur de l'édifice, tel que représenté en Figure 9. Le plasma contient également des protéines solubles de la famille des livetines [25]. Sa densité est de 0.98 [48].

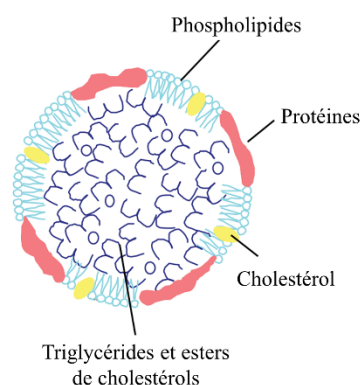


Figure 9 : Structure schématique d'une LDL (lipoprotéine de basse densité). Adapté de Anton 2013 [46].

Les granules sont des agrégats constitués de structures protéiques, les lipoprotéines de haute densité (HDL, *High Density Lipoproteins*), de phosvitine, une protéine hautement phosphorylée, et de LDL [46] (*cf.* Figure 10). Malgré leur faible quantité par rapport au plasma, les granules renferment la moitié des protéines du jaune d'œuf. Leur diamètre est typiquement compris entre 0.3 et 2 μm de diamètre [25,43,49], avec également selon certains auteurs une faible proportion de granules de taille plus

importante, jusqu'à $10\ \mu\text{m}$ [50]. La solubilité des granules dépend de la force ionique et du pH : à pH acide et force ionique faible (typiquement $[\text{NaCl}] < 0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), des ponts phosphocalciques donnent une structure très compacte aux granules, qui sont donc insolubles. À l'inverse, à pH neutre ou basique et force ionique élevée (typiquement $[\text{NaCl}] > 0.7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), les ponts phosphocalciques sont rompus, et les constituants du granule sont solubilisés [51]. Un état de solubilité intermédiaire existe entre ces cas limites. Les granules ont une densité comprise entre 1.08 et 1.20, selon leur taille et leur composition [50,52].

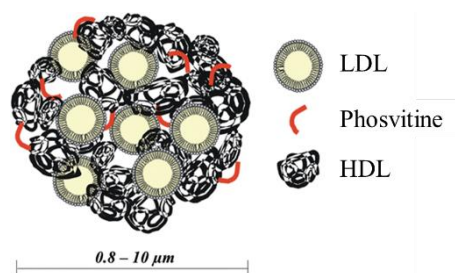


Figure 10 : Structure schématique d'un granule de jaune d'œuf. Adapté de Strixner et al. 2014 [52].

De nombreuses espèces présentes dans le jaune d'œuf présentent une action antioxydante : phospholipides, phosvitine, vitamine E (notamment sous la forme α -tocophérol), caroténoïdes, acides aminés aromatiques [53].

2 Le séchage de la peinture

Le séchage désigne le processus par lequel une peinture initialement fluide forme un film solide. Il se distingue du vieillissement, qui désigne l'évolution à plus long terme (typiquement sur des années) du film de peinture sec. Le terme générique de séchage recouvre en réalité deux types de mécanismes très différents en fonction du liant considéré : un mécanisme chimique d'oxydation – réticulation dans le cas de la peinture à l'huile, et un mécanisme physique d'évaporation dans le cas de la peinture *a tempera*.

2.1 Séchage de la peinture à l'huile

Le séchage de la peinture à l'huile est un processus chimique lent. Le temps caractéristique pour obtenir un film solide de peinture à l'huile dépend fortement de la composition de cette peinture (nature du pigment, traitement de l'huile, ajout de siccatifs), et des conditions atmosphériques (température, lumière, disponibilité de l'oxygène), mais varie généralement de quelques jours à plusieurs semaines.

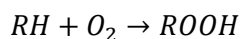
Le séchage de l'huile se fait via un mécanisme radicalaire impliquant notamment les insaturations des triglycérides et le dioxygène de l'air, et conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé, qui se traduit à l'échelle macroscopique par le durcissement du film d'huile.

Le mécanisme peut être décomposé comme suit [28] :

Tableau 3 : Mécanisme réactionnel du séchage de l'huile. R désigne la chaîne aliphatique d'un acide gras insaturé. D'après [37].

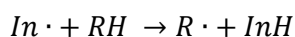
Étape	Réaction
Initiation	$RH \rightarrow R \cdot + H \cdot$
Propagation	$R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$
	$ROO \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$
Décomposition	$ROOH \rightarrow RO \cdot + \cdot OH$
	$2 ROOH \rightarrow RO \cdot + ROO \cdot + H_2O$
Terminaison	$R \cdot + R \cdot \rightarrow RR$
	$RO \cdot + R \cdot \rightarrow ROR$
	$RO \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROR + O_2$
	$RO \cdot + RO \cdot \rightarrow ROOR$
	$ROO \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR + O_2$
	$ROO \cdot + R \cdot \rightarrow ROOR$

Les étapes d'initiation et de propagation, correspondant à la formation d'hydroperoxydes par l'action de l'oxygène sur les triglycérides, sont une réaction d'auto-oxydation (ou autoxydation), dont le bilan est :



Initiation

L'initiation se fait par la réaction d'une espèce radicalaire $In \cdot$ sur un atome d'hydrogène en position allylique, ou préférentiellement bisallylique :



En l'absence d'un tel initiateur, la lumière, des rayonnements ionisants ou la chaleur peuvent fournir l'énergie nécessaire au clivage de la liaison RH.

Propagation

Lors de l'étape de propagation, le radical $R \cdot$ formé réagit avec le dioxygène de l'air pour former un radical peroxyde $ROO \cdot$. Ce radical peut à son tour réagir sur un CH_2 allylique pour former un nouveau radical $R \cdot$ et un hydroperoxyde $ROOH$.

Pendant cette étape, des réactions de réarrangement se produisent également. On observe notamment une isomérisation des doubles liaisons *cis* en *trans*, dont un exemple est représenté en Figure 11.

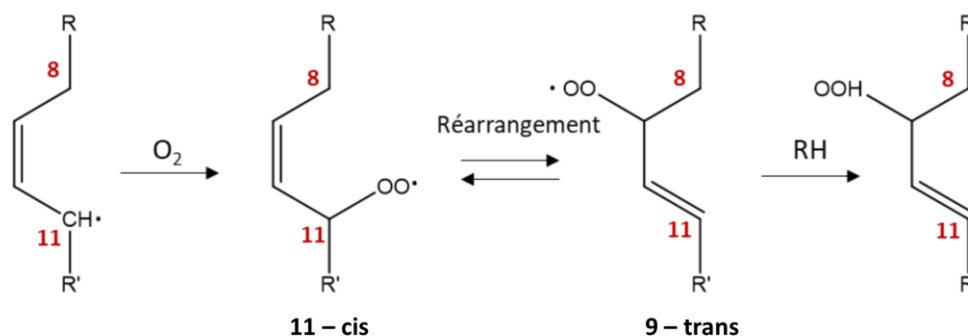


Figure 11 : Isomérisation *cis* – *trans* durant l'étape de propagation : exemple de réarrangement du radical peroxy pour une chaîne d'acide oléique. Adapté de Laporte 2022 [37].

Six hydroxyperoxydes peuvent ainsi être formés à partir de l'acide oléique, dont quatre en configuration *trans* et deux en *cis*. À partir de l'acide linoléique, les quatre hydroxyperoxydes majoritaires (formés après le clivage de la liaison C – H en position bisallylique) sont des diènes conjugués, deux de configuration *cis*, *trans* et deux de configuration *trans*, *trans*. Ils sont représentés en Figure 12. Deux hydrogènes bisallyliques se trouvent sur l'acide linoléique, conduisant à huit composés majoritaires d'auto-oxydation, de configurations *cis*, *trans* ou *trans*, *trans*.

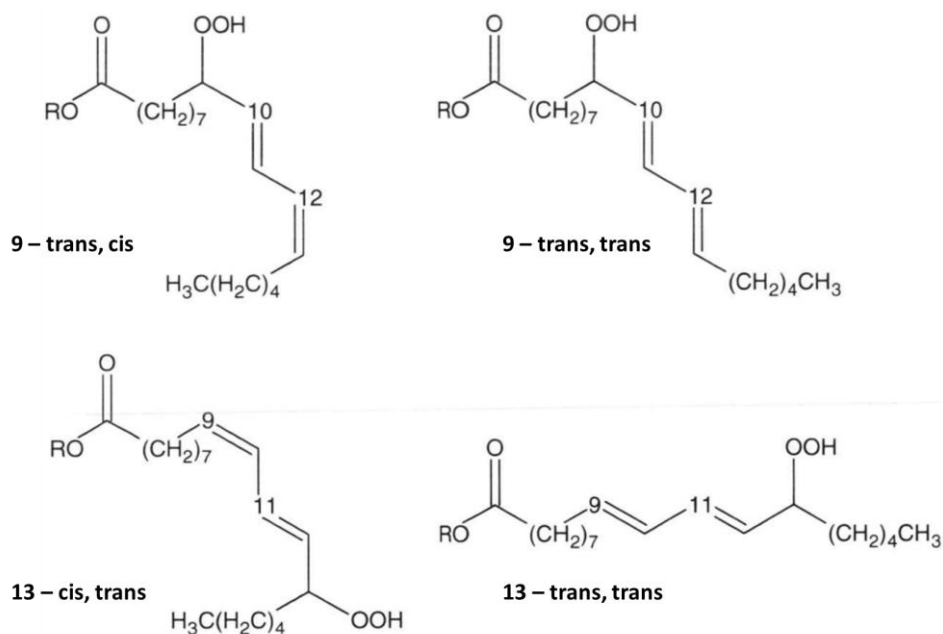


Figure 12 : Composés majoritaires issus de l'auto-oxydation de l'acide linoléique. Adapté de van den Berg 2002 [28].

Décomposition des hydroxyperoxydes

Les hydroxyperoxydes formés sont instables et se décomposent en radicaux libres disponibles pour l'étape de propagation, ou engagés dans des réactions de terminaison.

L'auto-oxydation est donc un processus autocatalytique : la cinétique de la réaction augmente à mesure que la réaction progresse. Le taux de formation des hydroxyperoxydes est initialement si faible qu'une période d'induction est généralement observée. L'augmentation de la concentration en oxygène ou en sites actifs, ou l'accroissement de la température accélèrent la réaction. De même, l'augmentation de la concentration en radicaux libres par des métaux de transition ou par l'exposition aux UV accélèrent l'étape d'initiation et donc la cinétique globale de l'auto-oxydation. La présence d'antioxydants rallonge à l'inverse la réaction.

Terminaison

Les radicaux formés $R \cdot$, $RO \cdot$ ou $ROO \cdot$ se recombinent deux à deux pour former des liaisons covalentes. L'ensemble des réactions de terminaison conduit finalement à la réticulation du film d'huile et donc à sa solidification.

Autres réactions

De nombreuses autres réactions ont lieu pendant le séchage de l'huile. On observe par exemple des cyclisations radicalaires dans les acides gras triplement insaturés (acide linoléique), la formation d'acides et diacides carboxyliques, comme l'acide azélaïque, et celle de composés de plus faibles masses moléculaires, aldéhydes et cétones notamment.

Le suivi du séchage de ces huiles cuites peut être fait par spectroscopie FTIR, en mesurant les aires de certaines bandes caractéristiques de liaisons impliquées dans le mécanisme de séchage, comme la bande d'élongation C – H dans cis-HC=C non conjugué (3010 cm^{-1}), qui décroît, tandis que la bande de déformation C – H dans trans-HC=C (968 cm^{-1}) croît [54].

De Viguerie *et al.* ont ainsi comparé par cette méthode le séchage d'huiles préparées suivant différents protocoles. Il a été montré notamment que les huiles cuites au plomb sèchent par des mécanismes similaires à ceux de l'huile crue, mais sur des temps bien plus courts, avec un minimum de temps de séchage obtenu pour une teneur en PbO de 5 %_m (Figure 13) [36].

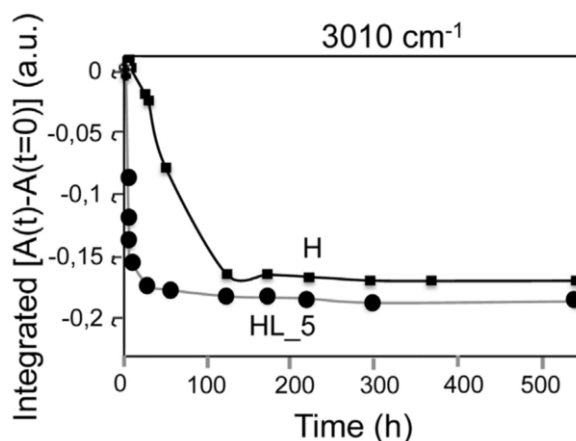


Figure 13 : Suivi par spectroscopie FTIR du séchage de films de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur d'huile cuite 2 h à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ sans plomb (H) ou avec 5 %_m de PbO (HL_5) : évolution de l'aire de la bande à 3010 cm^{-1} (élongation C – H dans cis-HC=HC non conjugué). Figure reproduite de de Viguerie et al. 2016 [36].

2.2 Séchage de la peinture *a tempera*

Dans le cas de la peinture *a tempera*, pour laquelle le liant est aqueux, le séchage est un processus physique : il se fait par évaporation de l'eau [1]. La peinture *a tempera* est généralement sèche au toucher en des temps très courts, de l'ordre de quelques minutes [55,25].

L'évaporation de l'eau modifie fortement les interactions inter et intramoléculaires des espèces présentes dans le jaune d'œuf (en particulier des lipoprotéines), et conduit vraisemblablement à l'altération de ces structures et à la dénaturation des protéines, qui s'accompagne d'une modification de leurs propriétés physicochimiques (réactivité et solubilité par exemple) [55,25]. Phenix précise que les protéines des LDL seraient particulièrement affectées par cette dénaturation, tandis que la structure des granules serait conservée lors du séchage [25]. Il propose également un mécanisme conduisant à la réticulation de ces protéines, et impliquant la formation de ponts sulfurés. Toutefois, ces aspects ne semblent pas avoir été étudiés avec précision dans la littérature. Le caractère filmogène des protéines du jaune d'œuf est néanmoins largement reconnu, et d'ailleurs utilisé pour la confection de films biosourcés, éventuellement en combinaison d'autres protéines (gélatine notamment) ou de plastifiants comme le glycérol [56,57]. Dans le cas de films de jaune d'œuf pur ou de peinture *a tempera*, les lipides mobiles naturellement présents dans le jaune d'œuf jouent le rôle de plastifiant, rendant le film relativement flexible [58,25].

Phenix rapporte une stabilité particulière des lipides du jaune d'œuf à l'oxydation, qu'il attribue à la présence d'antioxydants et à la structure des lipoprotéines [25]. Cependant, la partie lipidique du jaune d'œuf finit également par subir à son tour des transformations. En soumettant des échantillons de jaune d'œuf à des solvants organiques, Khandekar *et al.* notent une forte diminution de la quantité de lipides extraits d'un film de jaune d'œuf vieilli, par rapport au même film non vieilli [58], ce qui suggère l'intégration de ces lipides au sein d'une matrice réticulée (Figure 14). Meilunas *et al.* rapportent également

des marqueurs caractéristiques en spectroscopie FTIR de l'oxydation des triglycérides dans des films de jaune d'œuf ou de peinture *a tempera* au blanc de plomb vieillis naturellement pendant 50 ans [54]. Des analyses par spectrométrie de masse d'échantillons modèles de peintures *a tempera* par van den Brink *et al.* ont aussi permis de mettre en évidence des signes d'oxydation des lipides insaturés et du cholestérol du jaune d'œuf et de formation d'un réseau polymérique en moins de trois mois en présence de pigments métalliques (blanc de plomb et azurite), ainsi que l'hydrolyse des triglycérides et phospholipides en présence de blanc de plomb [22]. Dans le cas d'un film de jaune d'œuf pur (sans pigment métallique), un vieillissement artificiel par exposition à la lumière est nécessaire pour obtenir les mêmes effets sur des temps similaires, montrant l'importance des interactions pigment – liant pour les questions de séchage. Si ces transformations relèvent plutôt du vieillissement de la peinture que de

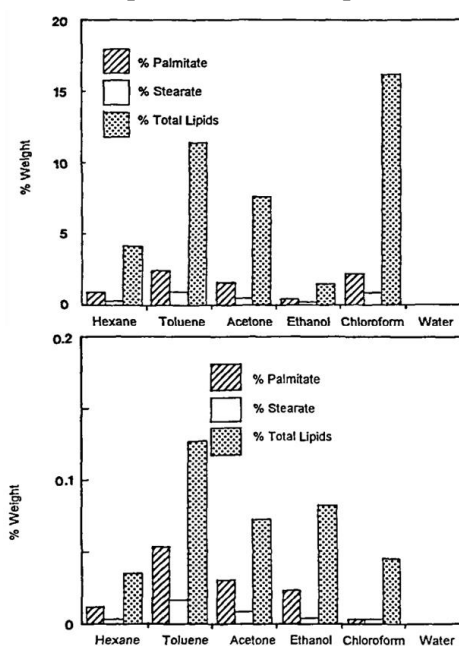


Figure 14 : Lipides extraits après 1 h d'immersion dans le solvant, d'un film de jaune d'œuf non vieilli (haut) ou vieilli artificiellement à la lumière (bas). Adapté de Khandekar *et al.* 1994 [58].

son séchage *stricto sensu*, elles se produisent néanmoins via les mêmes mécanismes d'oxydation et de réticulation que ceux décrits pour le séchage de l'huile, et sur des échelles de temps qui peuvent être comparables en ordre de grandeur. Leur prise en compte dans le cadre de peintures à l'émulsion huile – œuf est donc importante. L'oxydation des lipides a également des conséquences sur la partie protéique du jaune d'œuf : Karpowicz décrit ainsi des mécanismes de transferts radicalaires entre les radicaux issus de l'oxydation des lipides insaturés et les protéines qui pourraient contribuer à leur dégradation, et même les faire polymériser [55]. Phenix fait également l'hypothèse que ces transferts de radicaux mènent à la formation d'un réseau réticulé de protéines ou d'un réseau mixte lipides – protéines [25]. Ce point sera évoqué plus précisément en Section 3.6.

En fin de compte, la peinture *a tempera* sèche initialement par évaporation de l'eau, qui conduit à la formation d'un film (dénaturation des protéines, ponts sulfurés). La partie lipidique joue un rôle dans un second temps en donnant naissance à un réseau réticulé.

3 La tempera grasse : contexte historique et artistique, propriétés

3.1 Le passage de la *tempera* à l'huile en Europe

Jusqu'à la fin du XIV^e siècle, les artistes européens utilisent essentiellement des liants protéiques aqueux, en particulier le jaune d'œuf dilué à l'eau, dans la peinture *a tempera*. À partir du XVI^e siècle, et jusqu'à l'arrivée de liants de synthèse au début du XX^e siècle, l'huile devient le liant de choix dans la peinture occidentale.

L'émergence de la peinture à l'huile en Europe a longtemps été décrite de façon simplifiée. Jan van Eyck est ainsi souvent cité comme l'inventeur de la peinture à l'huile, qu'Antonello de Messine aurait rapportée et diffusée en Italie à la suite d'un voyage chez le maître néerlandais. L'une des raisons de cette représentation peut être attribuée à l'ouvrage *Les vies des plus excellents peintres, sculpteurs et architectes*, ou *Vies des artistes*, dans lequel Giorgio Vasari rassemble les biographies de dizaines d'artistes de son époque [59]. Ce livre publié en 1550 a exercé une grande influence sur la perception de la Renaissance et demeure une source d'informations majeure sur les peintres italiens de cette période.

On sait aujourd'hui que la diffusion de la peinture à l'huile vers le Sud de l'Europe s'est en réalité appuyée sur une combinaison d'échanges religieux et commerciaux avec les pays du Nord, tout en bénéficiant de l'émergence en Italie d'un goût pour l'art flamand [27]. Le XV^e siècle voit s'intensifier les flux économiques à l'échelle de l'Europe, notamment grâce aux riches familles italiennes, à l'instar des Médicis créant un réseau de banques en Belgique et en Hollande. Ces familles s'imposent alors comme de véritables mécènes, commandant des peintures à des artistes flamands pour les rapporter en Italie. Le tableau *Les époux Arnolfini* de Jan Van Eyck constitue un exemple célèbre de cette pratique. Ce portrait du marchand toscan Giovanni di Nicolao Arnolfini avec son épouse est d'ailleurs l'un des premiers exemples de peintures à l'huile.

La peinture flamande est alors appréciée pour la précision de ses détails, ses représentations naturalistes, ses couleurs riches, et ses effets de lumière et de transparence. Plus qu'une simple question de style pictural, ces caractéristiques sont permises par l'utilisation de l'huile comme liant. Les qualités esthétiques de l'huile sont d'ailleurs décrites dans certains manuscrits de cette époque, tels que le manuscrit de Strasbourg, daté du début du XV^e siècle : «it makes all colours beautifully clear, and glossy besides » [60]. La demande croissante de peintures dans le style flamand par les collectionneurs et les mécènes italiens a ainsi poussé les peintres italiens à adopter l'huile comme liant [27].

C'est donc au cours du XV^e siècle que se fait le passage de la peinture *a tempera* à la peinture à l'huile. Ce changement s'accompagne de modifications radicales dans la manière de peindre, en raison notamment de la différence de temps de séchage entre la *tempera* et l'huile. Ce contexte a donc nécessité une adaptation et des essais de la part des peintres. Des pratiques employant l'huile et l'œuf dans une même œuvre ont ainsi vu le jour au cours de ce siècle.

On désignera par la suite sous le terme de **technique mixte** toutes les pratiques utilisant différents liants (en particulier une huile siccative et du jaune d'œuf), que ce soit dans des zones distinctes d'une même œuvre, des couches picturales distinctes d'un même tableau, ou encore mélangés au sein d'une même couche picturale. Ce dernier cas sera désigné plus spécifiquement sous le terme de **tempera grasse**. L'origine de cette expression, souvent employée dans sa version italienne *tempera grassa*, est incertaine. Baldini l'utilise en 1986 pour décrire la technique picturale de Botticelli dans *Le Printemps* [61]. Dans un article de 1996 consacré à l'évolution des matières picturales au XV^e siècle en Italie [62], Dunkerton reprend ce terme, dont elle souhaite diffuser l'usage. Cette expression a depuis été utilisée dans un grand nombre de travaux sur les mélanges huile – œuf en peinture (de façon non exhaustive : [27,63–70]). Ce terme fait écho à certaines appellations présentes dans les recettes d'artistes du début du XX^e siècle, telles que *fette tempera* chez Doerner [71] ou *medium fat tempera* chez Vytlcayl et Turnbull [72].

Comme pour la peinture *a tempera*, le terme de *tempera grasse* peut en fait désigner, selon les auteurs, des compositions et procédés de préparation variés. La *fette tempera* de Doerner est ainsi préparée en dispersant le pigment dans une émulsion d'huile et d'œuf (entier ou jaune uniquement) [71]. Une peinture en tube commercialisée par Maimeri sous le terme de *tempera grassa* contient du blanc d'œuf mais pas de jaune [79]. Ranquet *et al.* réservent cette expression à une peinture préparée par ajout d'huile dans une peinture *a tempera* au jaune d'œuf [73]. Pour Dunkerton, *tempera grassa* désigne une émulsion d'huile dans l'œuf [62]. Enfin, deGhetaldi l'utilise pour évoquer de façon générale une peinture contenant un mélange d'œuf et d'huile, sans précision supplémentaire sur le procédé de préparation [27]. Dans la suite de ce manuscrit, c'est donc cette dernière définition qui sera utilisée. Comme évoqué précédemment, on emploiera également le terme de **peinture à l'émulsion** pour désigner spécifiquement, parmi les différentes techniques de *tempera grasse*, les peintures préparées par dispersion du pigment dans une émulsion d'huile et de jaune d'œuf préparée en amont.

3.2 Mentions écrites de la *tempera grasse* dans les manuscrits anciens

L'étude des manuscrits anciens décrivant la préparation de peinture nous informe sur l'évolution des techniques picturales. Clarke recense environ 400 manuscrits rédigés entre le X^e et le XV^e siècle qui

décrivent la préparation de matières picturales par les artistes [74]. La plupart de ces textes concernent la préparation des pigments, mais accordent beaucoup moins d'importance aux liants.

Le *Liber diversarum artium*, également appelé *Manuscrit de Montpellier*, rédigé vers 1300, se distingue justement des autres écrits par l'attention qu'il accorde aux liants. L'utilisation d'une technique mixte huile – œuf sur support de bois y est suggérée :

Paint fields (campis) or figures (ymaginibus) thus : two or three layers must be applied of that color with which you want to make a field or image; nevertheless the first and second layer can be made from a weaker color, with the last pure color; and two (coats) (must be) with egg white, and the last (coat) in oil; or all of them in oil; except when an image must be detailed with gold leaf, when the first coat should be applied with oil, but the last with water and egg.

For example: first apply in oil one layer of pale blue, and dry; there will follow: one of azure in oil, and dry; and finally one with water and egg, and dry.

DeGethaldi précise que ces recettes pourraient s'appliquer à la réalisation d'un glacis (avec l'huile en dernière couche), ou à la pose de feuilles d'or (avec le blanc d'œuf en dernière couche) [27]. Si elles illustrent bien l'existence de techniques mixtes à cette époque, elles ne peuvent toutefois pas être considérées comme des recettes de tempera grasse, dans la mesure où l'huile et l'œuf sont employés en couches séparées, et toujours après séchage de la couche précédente. Il est également intéressant de noter l'emploi du blanc d'œuf et non du jaune.

De nombreux auteurs s'accordent en fait sur l'absence, à ce jour, de recette conservée de tempera grasse, au sens d'un mélange d'huile et d'œuf dans une même couche picturale. Dès 1940, Mayer écrit que toutes les recettes alors connues sont d'origine récente, et qu'aucun emploi fréquent ou recette précise de peinture à l'émulsion ne sont parvenus jusqu'aux artistes modernes [75]. Dunkerton écrit en 1996 que, bien que l'usage de la tempera grasse soit fortement soupçonné par les historiens, aucune description ancienne de sa préparation ou de sa mise en œuvre n'est répertoriée [62]. Cet argument est repris en 2005 par Higgitt et White [64]. Enfin, à l'issue d'une étude méticuleuse de manuscrits de l'Antiquité à la Renaissance pour étudier le développement de la peinture à l'huile au cours du Quattrocento, deGethaldi conclut en 2016 : « Of all the texts that have been surveyed in this chapter there are no recipes that cite the use of egg yolk combined with oil. » [27]. Cette absence de recettes est d'autant plus surprenante qu'il existe des preuves analytiques de techniques mixtes, y compris de tempera grasse, dans des tableaux du XV^e siècle (cf. section 3.5).

3.3 La redécouverte moderne de la tempera grasse

À partir du XIX^e siècle, après trois siècles de prépondérance de la peinture à l'huile, des artistes européens redécouvrent les techniques picturales anciennes. La supériorité de l'huile dans son imitation réaliste de la nature n'est plus recherchée par ces artistes. Parmi eux, les peintres du mouvement nazaréen, qui cherchent leurs idéaux dans le Moyen-Age chrétien, ou encore les symbolistes, qui accordent une dimension spirituelle d'autant plus grande à une œuvre qu'elle s'éloigne de l'aspect des peintures à l'huile traditionnelles [26]. Au début du XX^e siècle, la redécouverte des pratiques anciennes se poursuit, et des artistes de nombreux pays d'Europe et des États-Unis utilisent de façon routinière la

tempera ou des mélanges de liants [76], qu'ils attribuent aux maîtres de la Renaissance dont ils veulent imiter la technique. Dans ce contexte, les peintures à l'émulsion connaissent un engouement certain, décrites par de nombreux auteurs comme le liant des Grands Maîtres. En Allemagne, Max Doerner (1870 – 1939), artiste et professeur à l'académie des Beaux-Arts de Munich, publie en 1921 *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde*, traduit en 1934 en anglais sous le titre *The Materials of the Artist and their Use in Painting – With Notes on the Techniques of the Old Masters* [71]. Ce manuel de techniques et recettes de peinture a eu un succès important, notamment auprès d'artistes cherchant à reproduire la technique des maîtres de la Renaissance, grâce à un chapitre dédié à cette question [76]. Doerner y écrit par exemple que Jan Van Eyck a probablement amélioré la peinture *a tempera* par la découverte d'une émulsion. En France, Maroger attribue également une recette de peinture à l'émulsion à Van Eyck [33,77,78]. Autre preuve de l'enthousiasme pour cette pratique, le fabricant de peinture Maimeri commercialise brièvement dans les années 1950 des tubes de peinture à *tempera* grasse prête à l'emploi, mentionnée précédemment, dont la composition inclut notamment de l'huile de lin, du blanc d'œuf, de l'eau et des tensioactifs [79].

En l'absence de recette de *tempera* grasse datant de la Renaissance, les écrits sur les peintures à l'émulsion des auteurs du XX^e siècle peuvent servir de point de départ pour la préparation d'échantillons modèles de peinture, en vue de l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. Dans la suite de cette partie, on s'intéresse donc aux recettes de peintures à l'émulsion huile – œuf publiées au début du XX^e siècle.

Dans le chapitre dédié à la *tempera* de *The Materials of the Artist and their Use in Painting*, Doerner donne une recette pour la préparation de la *tempera* grasse, qu'il appelle simplement *tempera* à l'œuf :

One measure = the content of the whole egg, an equal measure of oil, thickened oil or resin varnish, stand oil, coach varnish, etc. and up to two measures of water are put one after the other into the flask, being well shaken each time. The order of the ingredients is important, first oil, then water, otherwise the emulsion will not be a success. [...] For practical purposes, when making a tempera emulsion, we use the whole egg, both the yolk and the white. Naturally one can also make an emulsion with the yolk alone.

Dans cette recette, Doerner décrit non seulement les proportions des différents constituants (œuf, eau, huile ou vernis), mais souligne également l'importance de l'ordre de leur ajout (œuf, puis huile et enfin l'eau), et de l'agitation. On notera la pertinence physico-chimique de certains points : l'agitation permet de bien disperser une phase dans l'autre pour obtenir une émulsion stable, et, dans le cas où l'on formerait une émulsion directe (huile dans eau, voir section 4), l'ajout d'eau en dernier est cohérent avec le fait que l'on peut diluer une émulsion seulement avec sa phase continue. Toutefois, l'ajout de toute l'huile en une fois plutôt qu'en goutte-à-goutte ne favorise pas la formation d'une émulsion stable.

La question de la stabilité de ce liant, qui sera discutée en détail au Chapitre 3, est déjà relevée en 1940 par Ralph Mayer (1895 – 1979), peintre et conservateur, lorsqu'il publie *The Artist's Handbook of Materials and Techniques* [75]. Il y propose sa propre recette de liant à base d'émulsion, en citant les travaux de Doerner :

Doerner says that such emulsions need not be mixed with special equipment nor for very long, and recommends only a brief shaking in a tall bottle. This is not quite in

*accordance with the approved methods of making stable emulsions of this type as established in scientific and industrial practice, where **care is taken to agitate the mixture long enough to break the oil into globules of the smallest possible size and to make sure that none of the oil remains unemulsified.** [...] The yolk is emulsified with the oil of lavender by the mayonnaise system, **one drop of oil at a time rubbed in thoroughly** with the layer on the slab. The egg should become somewhat paler and thicker. It is put in a jar, covered with a damp cloth, and a portion of it returned to the slab where the **linseed oil is worked into it in the same way** with the muller. After 4 drops have been emulsified, more egg mixture is worked in, and the procedure is repeated, the oil being added in gradually increasing amounts after each addition of egg. When it is finished the emulsion should be a stiff 'mayonnaise'. The two volumes of water are apparently to be added at the end, small portions at a time.*

Les précautions prises dans ce protocole sont plus en accord avec les connaissances physico-chimiques de ces systèmes : l'ajout progressif d'huile à l'œuf permet de contrôler la formation d'une émulsion directe (huile dans eau) stable, qui est diluée à la fin avec sa phase continue, l'eau.

Parmi les autres manuels du début du XX^e siècle, on peut également citer l'ouvrage de Vytlačil et Turnbull, *Egg tempera painting, tempera underpainting, oil emulsion painting : a manual of technique* (1935) [72]. Ce livre, entièrement consacré à la peinture à l'œuf et à l'émulsion, décline de nombreuses recettes basées sur le procédé décrit par Doerner, aux propriétés optiques et texturales variées, et que les auteurs rapprochent des techniques de Rembrandt ou Rubens par exemple.

Les recettes de liants à base d'émulsion publiées au siècle dernier diffèrent par leur composition exacte ou par le procédé de mélange des différents éléments. On y trouve toutefois des proportions proches : un volume d'œuf, environ un volume d'huile, et jusqu'à deux volumes d'eau (cf. Tableau 4). En outre, parmi tous les procédés envisageables, les auteurs s'accordent également sur le suivant : l'émulsion huile – œuf est préparée dans un premier temps, avant de disperser le pigment dans ce liant mixte.

Tableau 4 : Exemples de proportions utilisées pour la préparation de liants à l'émulsion dans des livres de recettes picturales du XX^e siècle. Le dammar est ici utilisé comme medium, miscible à l'huile. Doerner : [71], Mayer : [75], Vytlačil : [72].

Auteur	Œuf	Huile	Eau	Autres
Doerner	1 jaune ou entier	1	0 – 2	-
Mayer	1 entier	1/2	2	1/2 dammar
Mayer	1 jaune	1/3	1/2	1/3 dammar
Vytlačil, "lean tempera"	1 entier	-	2	1 dammar
Vytlačil, "pastose tempera"	1 entier	1	2	-

Des artistes majeurs du siècle dernier, sont connus pour avoir employé des émulsions dans certaines de leurs œuvres. Otto Dix (1891 – 1969) s'est par exemple vraisemblablement inspiré de la recette de Doerner pour développer sa technique mixte huile – *tempera* [80]. Giorgio de Chirico (1888 – 1978) a également rédigé et utilisé pour certaines de ses œuvres une recette de *tempera* grasse miscible à l'eau [26]. Enfin, pour Mark Rothko (1903 – 1970), l'emploi d'une émulsion répond à un travail poussé sur

les matériaux pour obtenir des effets optiques précis, comme dans le cas des peintures murales de la chapelle Rothko à Houston [81].

3.4 Motivations des artistes pour l'utilisation de tempera grasse

Malgré l'absence de sources historiques décrivant la préparation ou l'emploi de la tempera grasse à la Renaissance, les raisons qui pourraient avoir poussé les artistes à faire le choix d'un tel liant sont nombreuses, et ont été évoquées par plusieurs auteurs, parmi lesquels des historiens de l'art [62,64] et des peintres modernes [72,75,82]. Comme expliqué par Vytlačil et Turnbull, l'idée principale est de combiner les avantages des deux types de liant, huile et jaune d'œuf, en s'affranchissant autant que possible de leurs défauts, afin de tendre vers un liant idéal :

Such a medium should be free from all darkening, yellowing or cracking, any changes of colour in drying, but should possess the freedom and ease of handling of tempera, the richness and softness of oil, the precision of detail of tempera, the blending and luminosity of oil, the airy transparence of tempera, the pastose solidity of oil, the permanence of tempera, the clean surface of tempera, the personal temperamental quality of oil, and last, but not least, the cheapness of tempera.

Mayer résume ainsi cette démarche et le résultat obtenu :

Without losing its tempera character, the medium tends to acquire some of the oil characteristics.

Les qualités recherchées par l'utilisation d'huile sont donc d'abord esthétiques, comme évoqué en section 3.1 : elle permet la réalisation de nuances de couleurs, d'effets de lumière et de fusion des coups de pinceau que ne permet pas la *tempera*. Ces qualités s'accompagnent en revanche d'un séchage considérablement plus long, ainsi que d'un jaunissement et de l'apparition de craquelures sur le long terme, altérations qui ne sont pas observées dans les peintures *a tempera* [55].

On détaille ci-dessous les qualités prêtées par les auteurs modernes à la tempera grasse.

3.4.1 Propriétés visuelles

Sur le plan des propriétés visuelles, Kalinina *et al.* [67] et La Russa *et al.* [83] écrivent que l'ajout d'une huile siccatrice à de l'œuf (respectivement à du lait) aurait permis à ces artistes d'obtenir « des propriétés optiques très intéressantes », sans toutefois apporter plus de précision ni de caractérisation particulière. Roy et Gordon expliquent que l'ajout d'un peu d'huile à une peinture *a tempera* permet d'obtenir un film plus brillant et plus saturé qu'avec l'œuf seul, un phénomène particulièrement marqué pour les teintes foncées [84], un point de vue partagé par Younger, un artiste contemporain [82]. Dunkerton observe également que la tempera grasse est utilisée plutôt avec les pigments les plus foncés (laques rouges, bruns, verts et bleus foncés), là où les teintes plus claires et les carnations sont réalisées *a tempera* [62]. Elle attribue ce choix des peintres au changement d'indice optique entraîné par l'ajout d'huile à l'œuf, qui permet d'obtenir des tons plus profonds pour ces pigments, et donc de se rapprocher de l'aspect d'une peinture à l'huile sans pour autant bouleverser les pratiques d'ateliers du XV^e siècle. Au contraire selon Martin, ce sont les teintes les plus claires (carnations, blancs, ciels) qui sont réalisées

avec des émulsions [85]. Elle avance une telle utilisation par Lorenzo Costa, Léonard de Vinci et le Titien, sans toutefois fournir dans cet article de données expérimentales à ce sujet. Dunkerton envisage également, en accord avec White et Pilc, que l'ajout d'huile dans une peinture *a tempera* pourrait avoir comme objectif d'accroître la transparence de la couche picturale [15,86].

3.4.2 Propriétés texturales

Sur le plan des propriétés texturales, différents spécialistes des techniques picturales semblent s'accorder sur le fait que l'utilisation d'une émulsion comme liant donne une texture particulière qui permet des effets d'empatement supérieurs à la *tempera* [87,88]. Ces hypothèses sont corroborées par les observations d'artistes du XX^e siècle. Younger décrit ainsi la peinture à l'émulsion comme "*a paint that can be applied in thicker strokes than egg tempera*" [82]. Les observations de Mayer vont également dans ce sens: "*it piles up a little more satisfactory than pure egg-yolk; that is, sharply textured or semi-impasto strokes stay put*" [75]. Vytlačil et Turnbull évoquent également la capacité des émulsions à donner des peintures plus épaisses que la *tempera*, et proposent de varier la nature de la phase huile (vernis dammar, huile de lin crue ou épaissie au soleil, cf. Tableau 4) afin d'obtenir des peintures permettant divers degrés d'empatement [72].

3.4.3 Séchage

La question du séchage de telles peintures fait moins consensus. Maroger émet l'hypothèse que Van Eyck a utilisé une émulsion dans le but spécifique d'obtenir des temps de séchage intermédiaires entre l'huile et la *tempera* [77,78]. De la même façon, Baldini suppose que Botticelli et ses contemporains ont progressivement rajouté de l'huile dans leur peinture *a tempera* afin d'en ralentir le séchage. Roy et Gordon indiquent également qu'un tel ajout ralentit légèrement le séchage de la peinture [84]. Pour Kalinina *et al.* [67] et La Russa *et al.* [83], le temps de séchage de la *tempera* est même fortement accru par l'ajout d'huile. À l'inverse, Dunkerton écrit que, dans le cas où de l'huile est ajoutée en faible quantité à l'œuf, la peinture sèche toujours initialement par évaporation de l'eau [62]. Le séchage est donc rapide, et la peinture finalement employée comme une peinture *a tempera* : les dégradés de couleur sont obtenus par des hachures plutôt que par la fusion de coups de pinceaux successifs [15]. De façon surprenante, Younger écrit même que la peinture à l'émulsion sèche plus rapidement que la *tempera* [82].

3.4.4 Conservation

Certains auteurs prêtent enfin à la *tempera* grasse des qualités de vieillissement exceptionnelles. Maroger attribue ainsi la conservation des tableaux des primitifs flamands à l'émulsion employée [77]. Selon Mayer et Myers, cette question est d'ailleurs l'une des motivations principales qui ont poussé les peintres américains de l'entre-deux guerres à s'intéresser aux procédés des maîtres européens de la Renaissance [76]. Baldini désigne même à ce titre le mélange huile – œuf comme l'un des liants les plus réussis jamais inventés [61], puisqu'il permettrait de s'affranchir de la sensibilité à l'humidité de l'œuf seul et du jaunissement et de la fragilisation de l'huile seule.

Il est important de noter que ces toutes ces observations ont souvent le statut d'hypothèses, ou, plus rarement, d'observations empiriques qualitatives, mais qu'elles ne font pas l'objet d'études scientifiques rigoureuses dans ces sources. Les différences mises en avant entre les auteurs cités ici, notamment sur la question des propriétés visuelles ou du séchage, peuvent être expliquées par le grand nombre de procédés envisageables pour préparer une tempera grasse, qui sont rarement détaillés dans ces publications. Il existe donc un flou certain concernant les propriétés des peintures à l'émulsion, et peu de données quantitatives ont été publiées à ce jour sur le sujet (*cf.* Section 3.6). Les résultats rapportés dans ce manuscrit apporteront des éléments de réponse concernant la texture, le séchage et les propriétés visuelles de telles peintures, ainsi que le lien entre ces propriétés, la structure et le procédé de préparation des peintures.

3.5 Preuves analytiques de l'utilisation de tempera grasse dans des œuvres de la Renaissance

En dépit de l'absence de sources historiques connues décrivant la préparation ou l'utilisation simultanée d'œuf et d'huile dans une même œuvre au XV^e siècle, des preuves analytiques de telles pratiques existent. Dans un article résumant l'étude, principalement par chromatographie en phase gazeuse, de 70 peintures italiennes des XIV^e et XV^e siècles, Dunkerton a par exemple établi que seules 25 d'entre elles étaient réalisées *a tempera*, et 15 à l'huile. Le reste des œuvres (soit 40% du corpus étudié) contient les deux liants [62]. En colorant la section transversale d'échantillons de peinture par des réactifs spécifiques des lipides et des protéines, Johnson et Packard tirent des conclusions similaires de l'analyse d'une centaine d'œuvres italiennes du XIII^e au XVII^e siècle : à quelques exceptions près, les œuvres des XIII^e et XIV^e siècles sont peintes *a tempera*, celles postérieures au XVII^e siècle sont exécutées à l'huile, tandis que les XV^e et XVI^e siècles apparaissent comme une longue période d'expérimentations en matière de liants picturaux, avec l'emploi fréquent de techniques mixtes huile – *tempera* [89].

Pour autant, la détection d'huile et d'œuf au sein d'un tableau n'est pas forcément le signe de l'utilisation de tempera grasse. Plusieurs façons d'employer ces deux liants dans une même œuvre peuvent en effet être envisagées : l'huile et l'œuf peuvent être employés dans des zones de l'œuvre distinctes, ou bien dans des couches picturales différentes, comme évoqué dans les manuscrits anciens (*cf.* Section 3.2), ou enfin simultanément dans la même couche picturale en un même point de l'œuvre. Seulement ce dernier cas peut être qualifié de tempera grasse. En pratique, démontrer la colocalisation de l'œuf et de l'huile est particulièrement complexe, et la tempera grasse est donc l'un des liants les plus difficiles à caractériser avec certitude [64].

Il est donc nécessaire de se pencher plus en détail sur ces questions. Dans la suite de cette partie, on détaille les différentes techniques utilisées pour la détection des liants, et leur application aux techniques mixtes huile – œuf et à la tempera grasse.

3.5.1 Analyses in situ

En raison de la rareté des œuvres étudiées, les techniques d'analyse *in situ*, non invasives, sont privilégiées pour l'étude des matériaux picturaux. Les techniques spectroscopiques et d'imagerie hyperspectrale dans la gamme infrarouge et proche-infrarouge, permettent d'obtenir des informations sur les liants organiques de façon non invasive et non destructive, et ont à ce titre connu d'importants développements récents. Des mesures hyperspectrales dans l'infrarouge proche (SWIR, *Short Wave InfraRed*) réalisées par de Viguerie *et al.* sur un tableau catalan peint vers 1495-1500 par la famille Vergos, *La Princesse Eudoxie devant la tombe de Saint Étienne* [90], ont par exemple mis en évidence la présence d'huile siccative dans les zones au blanc de plomb, et d'œuf (ou de tempera grasse) en mélange avec un pigment laqué rouge dans la tunique du pèlerin (Figure 15).



Figure 15 : a. Photographie d'un détail de *La Princesse Eudoxie devant la tombe de St Étienne* par la famille Vergos. b. Cartographie en SWIR de cette zone, mettant en évidence l'utilisation de différents liants : blanc : blanc de plomb + huile, rouge : rouge laqué + œuf. D'après de Viguerie *et al.* 2020 [90].

Cependant, il reste difficile par ces techniques de différencier l'œuf d'un mélange huile-œuf : Meilunas *et al.* démontrent en effet la présence de l'ensemble des bandes caractéristiques de l'huile dans le spectre du jaune d'œuf dans le moyen IR [54]. De plus, ces techniques spectroscopiques ne permettent pas d'obtenir d'information spatiale dans la profondeur de l'œuvre et donc de différencier une véritable tempera grasse de l'utilisation d'huile et d'œuf en couches superposées. Pour pallier ce manque, Longoni *et al.* ont proposé de combiner les spectroscopies proche IR et moyen IR en réflectance [91]. En effet, les rayonnements dans le moyen IR sont moins énergétiques et pénètrent donc moins de couches picturales que dans le proche IR. La comparaison des liants détectés par ces deux approches permettrait donc d'avoir des informations sur la stratigraphie d'une œuvre, et de distinguer une tempera grasse de la superposition de couches à l'huile et *a tempera*. Ce procédé s'est révélé prometteur sur des échantillons modèles, mais n'a pas pu à ce jour être appliqué à la détection de tempera grasse dans des œuvres réelles, en raison notamment de la présence fréquente de vernis qui empêche l'utilisation du moyen IR.

Les méthodes d'analyse *in situ* se heurtent donc encore actuellement à des limites techniques pour la détection non invasive de la tempera grasse.

3.5.2 Techniques chromatographiques

En raison des limites des méthodes non invasives, les techniques chromatographiques constituent les méthodes de routine depuis des décennies pour l'analyse des composés organiques dans les peintures

anciennes. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS, *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*) est la méthode la plus fréquemment employée à cette fin. Bien qu'étant une technique invasive et destructive, elle permet de quantifier, au moins de façon relative, la teneur en acides aminés et lipides (ou leurs produits d'oxydation) et ainsi de conclure sur le ou les liants présents dans un échantillon de quelques centaines de microgrammes [92,93]. On peut également citer la spectrométrie de masse à temps de vol couplée à la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI-TOF-MS, *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization – Time-Of-Flight – Mass Spectrometry*), utilisée pour l'analyse des liants organiques sur des microprélèvements de peintures anciennes, soit après extraction de leur partie lipidique (phospholipides du jaune d'œuf et produits de dégradation des triglycérides de l'huile) par des solvants [94], soit après extraction et hydrolyse des protéines en peptides à l'aide d'enzymes, suivant des protocoles issus de la protéomique [65].

La plupart des études des liants picturaux par GC-MS ou MALDI-TOF-MS sont menées sur des microéchantillons contenant l'intégralité des couches stratigraphiques de la peinture : au minimum une couche de préparation (*gesso* généralement) et une ou plusieurs couches picturales. De nombreux travaux ont ainsi abouti à la détection simultanée d'œuf et d'huile dans des prélèvements d'œuvres du XV^e siècle, sans démontrer la colocalisation de l'œuf et de l'huile [63,65,83,93–95]. En particulier, les *National Gallery Technical Bulletin* publiés par White, Mills et Pilc rapportent de tels exemples dans un très grand nombre d'œuvres italiennes du XV^e siècle analysées par GC-MS [86,88,96–98]. Les deux types de liants y sont détectés dans des zones différentes de l'œuvre ou au sein d'un même prélèvement. Cependant, ces conclusions sont rarement accompagnées de précisions sur la stratigraphie de ces échantillons. Bien que les auteurs évoquent la réalisation de mesures en microscopie FTIR, qui pourraient permettre de discriminer les liants présents dans les différentes couches, ni les données, ni l'exploitation précise de ces mesures ne sont fournies dans ces rapports. En l'absence de telles informations spatiales, des hypothèses peuvent être établies sur la base de connaissances générales sur la composition des peintures (colle pour la couche de préparation, résine pour le vernis, œuf et huile pour les couches picturales) [95]. Si ces études confirment l'utilisation de techniques mixtes œuf – huile à cette époque, elles ne constituent donc pas pour autant des preuves irréfutables de l'utilisation de tempera grasse.

Dans le but de limiter le caractère invasif des analyses chromatographiques, Barberis *et al.* ont proposé en 2019 d'utiliser des films d'éthylène – acétate de vinyle contenant plusieurs résines destinées à extraire les différents types de composés organiques d'une peinture lorsque le film est appliqué dessus [99]. Ces composés sont ensuite analysés par LC-MS ou GC-MS. Cette technique appliquée à la *Dona Nuda*, attribuée à l'atelier de Léonard de Vinci, a montré la présence simultanée d'œuf et d'huile dans plusieurs zones de l'œuvre. En revanche, à nouveau, toutes les espèces extraites en un point sont analysées en même temps. L'information de la couche picturale dont elles proviennent est donc perdue, rendant incertaine la colocalisation des deux types de liants.

Le travail de Kalinina *et al.* sur la technique picturale de Lorenzo Lotto (1480-1556) constitue une exception dans la mesure où les auteurs ont séparé, dans la mesure du possible, les différentes couches picturales avant analyse [67]. La détection simultanée d'œuf et d'huile dans des couches picturales isolées de plusieurs échantillons du *Portrait de Famille (Portrait d'un couple marié)* constitue ainsi une preuve solide de l'utilisation de tempera grasse par l'artiste.

3.5.3 Techniques d'imagerie

La nécessité de démontrer la colocalisation de l'œuf et de l'huile rend l'utilisation de techniques de microscopie particulièrement pertinente pour l'étude de la tempera grasse. Dans les années 1970, une variété de **tests microchimiques**, incluant des tests de solubilité, la détermination de températures de fusion, et l'utilisation de **colorants spécifiques** des protéines ou des lipides, est couramment pratiquée sur des coupes minces de prélèvements [89,100,101]. Ces tests ont fourni des exemples de stratigraphies complexes utilisant différents liants : Johnson et Packard rapportent par exemple de nombreux cas de superpositions de liants dans des œuvres italiennes du XV^e siècle, mis en évidence par le Ponceau S pour les protéines et le Sudan Black B pour l'huile [89]. La Figure 16 présente un exemple de schéma de la section transversale ainsi analysée sur un prélèvement du *Saint Jean-Baptiste* de Nicola di Maestro Antonio da Ancona (vers 1490-1499).

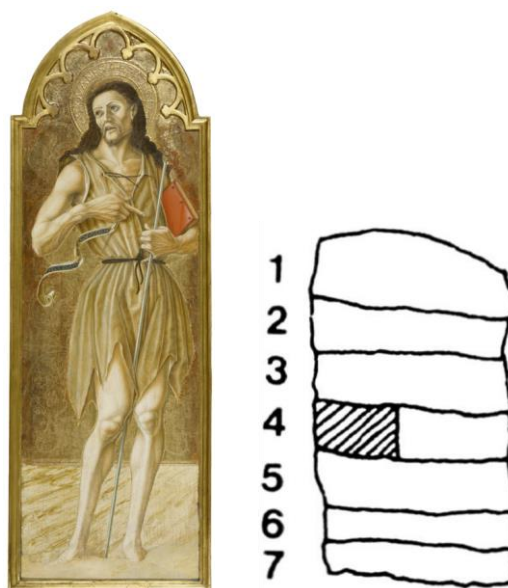


Figure 16 : Schéma de la section transversale du *Saint Jean-Baptiste* de Nicola di Maestro Antonio da Ancona (vers 1490-1499). La couche 1 est à l'huile, les couches 2 à 7 sont a tempera. Adapté de Johnson et Packard 1971 [89].

Plusieurs auteurs rapportent également l'intérêt de ces tests microchimiques pour la détection de la tempera grasse : Martin a par exemple attesté du potentiel du colorant AmidoBlack AB2 pour mettre en évidence la présence de globules protéiques dispersés dans une matrice d'huile au sein d'une couche picturale, sans fournir d'application précise à une œuvre ancienne [85]. Kockaert rapporte en revanche la présence de globules protéiques de gélatine d'environ 10 µm dispersés dans de l'huile, dans *Jeanne la Folle* du Maître de l'Abbaye d'Aflighem (vers 1500) [87]. Ces tests restent cependant qualitatifs, leur interprétation est délicate et limitée (il est difficile de préciser la nature des protéines et la source des lipides détectés), et des faux-positifs sont possibles, par exemple en cas d'interaction du colorant utilisé avec les pigments présents dans la peinture [85,101]. Ils ne sont donc plus couramment utilisés.

L'usage de **fluorophores spécifiques des protéines**, initialement développés pour la protéomique, pourrait permettre des progrès dans ce domaine. Sandu *et al.* ont ainsi mis en place un protocole analytique utilisant du Sypro Ruby, un colorant fluorescent hautement sélectif des protéines, généralement utilisé pour des applications biomédicales [102]. L'imagerie par microscopie de fluorescence fournit alors la distribution des protéines dans la coupe de peinture, et la microspectrofluorométrie (cartographie avec analyse du spectre de fluorescence) permet de discriminer leur nature : blanc ou jaune d'œuf, colle. Si elle n'a pas eu à ce jour d'application à l'identification de tempera grasse dans des peintures de chevalet, cette stratégie a toutefois permis à Kuckova *et al.* d'identifier de la tempera grasse dans un microprélèvement issu d'une statue polychrome tchèque du XVI^e siècle représentant le *Deuil de Jésus Christ* [103]. Ces résultats sont présentés en Figure 17, sur laquelle on peut voir dans la couche supérieure de la coupe la phase huile colorée en rouge par le colorant Oil Red O (image c), et les protéines marquées par le Sypro Ruby (image d). Les auteurs n'excluent

toutefois pas une contamination lors d'un traitement de conservation de l'œuvre. Ce point met en évidence une autre difficulté majeure associée à l'analyse de la composition des œuvres anciennes, dont l'interprétation peut être faussée par des travaux de restauration [64,89].

La **microscopie infrarouge** sur des sections transversales de prélèvements permet des caractérisations plus précises, en cartographiant certains composés organiques sur la base de la présence de bandes caractéristiques dans les spectres FTIR. À l'aide de mesures au synchrotron, Taniguchi *et al.* ont ainsi démontré la présence de couches picturales à l'huile sur une couche de préparation de nature protéique dans des échantillons de peintures murales de Bamiyan (Afghanistan) datées du VII^e siècle [104]. De la même façon, Lluveras-Tenorio *et al.* ont mis en évidence une alternance de couches d'huile et de résine dans des microprélèvements de peintures du XX^e siècle [105]. Il ne semble pas en revanche y avoir eu à ce jour d'application de la microscopie infrarouge à la détection de tempera grasse.

Pour pallier les limites inhérentes à chaque technique analytique, plusieurs auteurs combinent diverses approches en employant la **spectrométrie de masse combinée à une technique donnant des informations sur la localisation des liants détectés**. L'utilisation combinée de la GC-MS et de la microscopie FTIR a par exemple permis à Roy et Gordon de démontrer l'utilisation de tempera grasse dans un échantillon de *La Bataille de San Romano* de Paolo Uccello (vers 1440) [84]. La même combinaison de techniques montre, de façon certaine selon Dunkerton, la présence simultanée d'huile et d'œuf dans un échantillon du *Saint Matthias* de Masolino (vers 1428) [62]. Enfin, Dunkerton *et al.* ont combiné la GC-MS, la microscopie infrarouge et des tests de coloration pour mettre en évidence dans un échantillon de *Claudia Quinta*, tableau peint vers 1493 par Neroccio de' Landi et le Maître de L'Histoire de Griselda, une couche picturale au vermillon et au pigment rouge laqué dispersés dans un liant mixte huile et œuf [15]. Ces approches multi-techniques permettent ainsi d'avoir des preuves analytiques irréfutables de l'utilisation de tempera grasse par ces artistes.

Enfin, **l'imagerie TOF-SIMS** (*Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry*, spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol) permet

Visible, après coloration au Oil Red O



UV, après coloration au Sypro Ruby

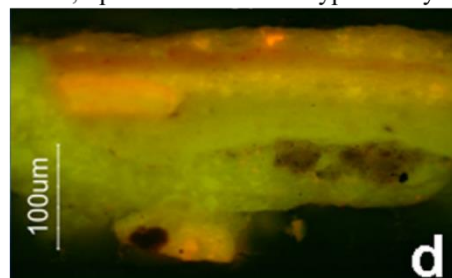


Figure 17 : Coupes transversales issues d'une statue polychrome du XVI^e siècle. Haut : lumière visible, après coloration au Oil Red O, colorant spécifique des lipides. Bas : lumière UV après coloration au Sypro Ruby, fluorophore spécifique des protéines. Adapté de Kuckova et al. 2013 [103].

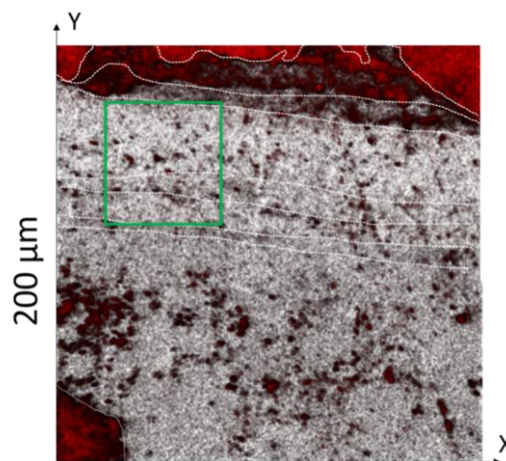


Figure 18 : Cartographie obtenue par analyse en double faisceau au TOF-SIMS, montrant la présence de globules (en noir), contenant des acides aminés (CNH_4^+ , $C_2H_6N^+$, $C_3H_6N^+$, $C_4H_6N^+$, $C_3H_8N^+$, $C_5H_{10}N^+$, $C_5H_{12}N^+$, $C_5H_6N_2^+$, $C_9H_8N^+$) dans une matrice d'huile. D'après Bouvier 2022 [107].

d'obtenir une cartographie des pigments et liants présents dans des coupes de peinture avec une résolution spatiale pouvant descendre à quelques centaines de nanomètres, en détectant les ions et fragments ioniques issus de la pulvérisation de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions [68,106]. Bouvier a ainsi mis en évidence la présence de globules de quelques microns de diamètre contenant des acides aminés, dans une matrice d'huile, dans deux échantillons de la *Transfiguration* de G. Bellini, peinte vers 1480 [107]. Cette cartographie est visible en Figure 18. Bouvier y voit une preuve de l'utilisation de tempera grasse par l'artiste, en soulignant néanmoins la contradiction entre la structure observée, et l'instabilité des émulsions d'œuf dans l'huile [108]. Les résultats présentés au Chapitre 5, consacré à la morphologie des peintures à l'émulsion après séchage, permettront d'apporter une hypothèse sur la nature de ces globules riches en acides aminés.

Le XV^e siècle en Italie a ainsi été le terrain de nombreuses innovations et expérimentations dans le domaine des techniques picturales. L'utilisation mixte d'œuf et d'huile au sein d'une même œuvre est appuyée par de nombreuses analyses, qui ont mis en évidence l'emploi courant de liants différents en couches superposées ou dans des zones différentes d'une même œuvre. Pour le cas de la stricte tempera grasse en revanche, pour laquelle l'huile et l'œuf sont utilisés simultanément au sein d'une même couche picturale, de nombreux auteurs concluent à son emploi de façon hâtive. Les techniques employant la spectrométrie de masse (GC-MS, MALDI-TOF-MS et LC-MS) permettent en effet une identification précise des constituants d'une peinture, mais sans information spatiale. À l'inverse, les techniques susceptibles de fournir l'information spatiale désirée (tests microchimiques, fluorophores spécifiques, spectroscopie moyen-FTIR) manquent souvent de précision dans les identifications, notamment en raison de la proximité de composition entre l'huile et le jaune d'œuf. Il existe toutefois un faible nombre d'études bien documentées démontrant effectivement la colocalisation des deux types de liants et donc l'utilisation avérée de tempera grasse au XV^e siècle.

3.6 Travaux antérieurs sur les propriétés physico-chimiques de la tempera grasse

Bien que le passage de la *tempera* à l'huile et l'emploi de techniques mixtes au XV^e siècle fassent l'objet d'un intérêt particulier auprès des historiens des techniques picturales depuis des décennies, l'étude des propriétés physico-chimiques (aspect, rhéologie, séchage, vieillissement et structure notamment) de telles peintures est beaucoup plus récente. Les questions soulevées par cette pratique sont nombreuses, comme en témoignent les hypothèses sur les caractéristiques de ces peintures soulevées en Section 3.4.

La majorité de la recherche sur la tempera grasse est tournée vers le développement de techniques analytiques pour détecter ce type de liant dans les œuvres. De nombreux auteurs préparent ainsi des échantillons modèles de peinture *a tempera*, à l'huile, et à tempera grasse dans l'optique de disposer de références pour l'interprétation des résultats obtenus sur échantillons réels par des tests microchimiques [87], GC-MS [63,79,93], MALDI-TOF [65], spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) [109], spectroscopie proche ou moyen infrarouge [66,91,110], microscopie de fluorescence [102], ou encore par détection d'une immunoglobuline spécifique du jaune d'œuf [111]. Ces recherches se concentrent donc sur des échantillons déjà secs, parfois vieillis naturellement ou artificiellement, sans détailler le procédé de formulation de la peinture, ni s'intéresser aux propriétés d'intérêt pour le peintre.

Les travaux de recherche sur des peintures fraîches préparées d'après des procédés historiques se concentrent généralement sur des peintures à l'huile ou *a tempera*. La publication de Dietemann *et al.* en 2014 dans le cadre de l'étude d'une œuvre d'Arnold Böcklin (1827 – 1901) constitue le point de départ des études physico-chimiques sur la tempera grasse [108]. Les auteurs y soulignent l'intérêt d'une description colloïdale des mélanges huile – œuf – pigment, et montrent qualitativement par des essais de formulation quelques particularités de ces systèmes, en insistant sur l'importance des procédés, des recettes et de la structure du matériau, sans toutefois apporter de caractérisation plus avancée.

Ranquet *et al.* ont alors étudié, dans deux articles publiés en 2023, les propriétés rhéologiques, le séchage et la structure de peintures à liant mixte huile – œuf [69,70]. Plusieurs procédés de formulation ont ainsi été considérés, associés à différentes microstructures schématisées dans le Tableau 5 p.47.

Le premier procédé employé par Ranquet *et al.* consiste à ajouter une très faible quantité de jaune d'œuf dans une peinture à l'huile, ce qui conduit à la formation de suspensions capillaires [69]. Ces structures particulières sont maintenues par des forces capillaires attractives, qui permettent l'existence d'un réseau percolé de particules de pigment dans l'huile, liées par des ponts de phase aqueuse [112,113]. Les peintures associées présentent un seuil d'écoulement élevé. Le stockage de certains pigments, tels que le blanc de plomb, à des taux d'humidité élevés peut également mener à la formation de suspensions capillaires dans la peinture à l'huile, l'eau adsorbée par le pigment jouant alors le rôle de ponts capillaires.

Le deuxième type de peinture étudié par Ranquet *et al.* est préparé en dispersant dans un premier temps le pigment dans du jaune d'œuf, puis en le laissant sécher [69]. Le pigment ainsi couvert d'une couche protéique (appelé PCP, *Protein Coated Pigment*, par les auteurs de l'étude), est ensuite remis en poudre et dispersé dans de l'huile. Les auteurs font l'hypothèse que cette couche de jaune d'œuf modifie la balance hydrophile / hydrophobe des pigments, ce qui a pour effet de limiter l'impact de l'humidité sur les propriétés d'écoulement de la peinture, un comportement toutefois dépendant de la nature du pigment.

Enfin, Ranquet *et al.* ont également préparé des peintures en ajoutant de l'huile à une peinture *a tempera* [70]. Cela entraîne une augmentation de la fraction de phase dispersée dans la peinture, qui se traduit par des modifications de ses propriétés rhéologiques : accroissement de la viscosité et du seuil d'écoulement du matériau, mais également apparition d'un caractère rhéofluidifiant. La fraction critique d'empilement compact est accrue par cet ajout d'huile, du fait de la polydispersité des espèces dispersées.

L'étude du séchage de ces peintures montre une différence majeure de temps de séchage entre, d'une part, les PCP et les suspensions capillaires, qui sèchent en plusieurs jours par l'oxydation et la réticulation de l'huile, et d'autre part, la peinture préparée par ajout d'huile à une peinture *a tempera*, qui est sèche au toucher en quelques minutes seulement, à la suite de l'évaporation de l'eau, et montre après plusieurs jours la réticulation de l'huile. Dans ces peintures, et de la même façon avec les PCP, la présence de jaune d'œuf retarde d'une à plusieurs dizaines de jours la réticulation des triglycérides, par rapport à une peinture à l'huile. De plus, la température de décomposition des peroxydes et recombinaison des radicaux mesurée en calorimétrie différentielle à balayage (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) y est également plus élevée que dans la peinture à l'huile. Ces mesures indiquent

une stabilisation des peroxydes et espèces radicalaires, attribuée par les auteurs à l'action des antioxydants du jaune d'œuf, qui retardent *in fine* l'autoxydation des lipides insaturés. L'action de molécules antioxydantes sur le séchage de l'huile dans ces systèmes peut être rapproché d'une étude sur l'oxydation de l'huile de lin et d'émulsions o/w d'huile de lin et d'eau menée par Hano *et al.* [114]. Les auteurs ont montré que l'ajout d'un composé antioxydant à ces systèmes diminuait effectivement la formation des produits d'oxydation de l'huile de lin. Enfin, dans le cadre des peintures de type suspension capillaire préparées par Ranquet *et al.*, cet effet de retard n'est toutefois observé qu'avec certains pigments, ce qui souligne à nouveau l'influence de la microstructure de la peinture et des interactions pigment – liant sur les propriétés de séchage.

Sur la question du séchage, Lluveras-Tenorio *et al.* ont mis en évidence des interactions lipides – protéines lors de l'oxydation de l'huile dans des systèmes mixtes huile de lin – blanc d'œuf [79]. D'une part, des mesures en pyrolyse-GC-MS et GC-MS après hydrolyse des protéines en acides aminés, menées sur des systèmes modèles huile de lin – blanc d'œuf – noir de carbone et sur des échantillons de peinture à tempera grasse en tube durcie contenant notamment de l'huile de lin, de l'ovalbumine (la principale protéine du blanc d'œuf) et de la résine mastic, suggèrent la présence d'un réseau fortement réticulé constitué à la fois de l'huile, de la résine et des protéines. D'autre part, cette même étude a montré que la présence de blanc d'œuf accélère la formation des peroxydes au début du séchage de l'huile par rapport à un système huile – noir de carbone. La copolymérisation lipides – protéines mise en évidence dans cette étude rejoint le mécanisme proposé par Karpowicz de transfert radicalaire entre les radicaux issus de l'oxydation des lipides et les protéines, évoqué en Section 2.2. Les phénomènes de co-oxydation des protéines par les lipides sont également bien connus des recherches en agro-alimentaire, et un grand nombre de réactions sont effectivement décrites dans la littérature, parmi lesquelles la formation de radicaux d'acides aminés, la réticulation des protéines, et la formation de liaisons lipides – protéines [115].

Les peintures de type tempera grasse comportent deux sources de lipides : l'huile et le jaune d'œuf. Leur réactivité respective avec le jaune de plomb et d'étain a été étudiée dans un article de Švarcová *et al.*, cité précédemment en Section 1.1.1, sur des peintures modèles en bulk (donc sans les étaler sous forme de film, empêchant de fait leur séchage) [17]. Cette étude a mis en évidence la formation de savons de plomb dans une peinture à l'émulsion huile – œuf. De façon intéressante, l'analyse de la proportion de chaînes C₁₆ et C₁₈ par spectroscopie FTIR et diffraction des rayons X a montré que ces savons sont formés à partir des acides gras des deux liants, huile et œuf.


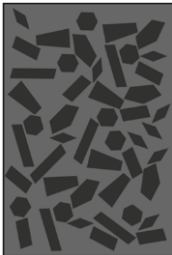
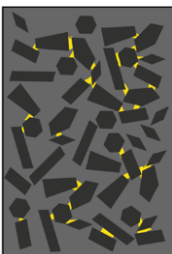
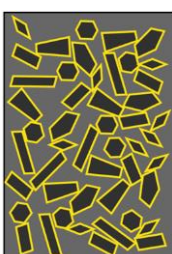

Enfin, Karpowicz évoque également un rôle éventuel de l'eau, adsorbée en faible quantité à la surface des protéines même après la phase d'évaporation initiale, sur la réticulation des lipides [55]. En effet, d'après Karel, cette eau peut interférer avec la décomposition des hydroperoxydes, hydrater les ions métalliques, diminuant leur activité catalytique, et faciliter la diffusion d'espèces antioxydantes au sein du système [116]. Karpowicz fait donc l'hypothèse d'un effet similaire de ralentissement de l'oxydation des lipides dans les systèmes mixtes huile – œuf.

Les recherches antérieures sur les propriétés physico-chimiques de peintures à tempera grasse ont donc mis en évidence des effets de la composition et de la structure particulière de ces peintures sur leurs propriétés rhéologiques et leur séchage notamment. Les peintures plus spécifiquement préparées selon

Chapitre 1 : État de l'art

les recettes des auteurs du XX^e siècle, qui préconisent la préparation d'une émulsion en amont de la dispersion du pigment, ne font cependant l'objet d'aucune étude de ce type à ce jour.

Tableau 5 : Principales propriétés des systèmes étudiés par Ranquet et al. [69,70]. Sur les structures schématiques : Noir : pigment, Gris : huile, Jaune : jaune d'œuf.

Nom	Tempera	Huile	Caps (suspension capillaire)	PCP (<i>Protein Coated Pigments</i>)	"Tempera grassa"
Procédé	Pigment dispersé dans le jaune d'œuf	Pigment dispersé dans l'huile	Pigment dispersé dans l'huile, puis ajout d'une faible quantité de jaune d'œuf	Pigment dispersé dans le jaune d'œuf, séchage, puis dispersion dans l'huile du pigment couvert de protéine	Pigment dispersé dans le jaune d'œuf, puis ajout d'huile.
Structure proposée					
Rhéologie			Fortes augmentation du seuil d'écoulement par rapport à la peinture à l'huile	Dépend du pigment. Diminution de l'impact de l'humidité par rapport à la peinture à l'huile.	Par rapport à la tempera, augmentation de la viscosité, du seuil d'écoulement, caractère rhéofluidifiant et de la fraction critique d'emplissement compact
Séchage	Rapide (quelques minutes)	Lent (quelques jours)	Lent, voire ralenti par rapport à l'huile, en fonction du pigment	Ralenti par rapport à l'huile	Rapide (évaporation), puis seconde étape (oxydation – réticulation) ralentie par rapport à l'huile

4 Propriétés physico-chimiques des émulsions

Les recettes de peintures à l'émulsion proposées par les artistes du XX^e siècle (Section 3.3) soulignent la particularité de ces liants, en raison notamment de l'immiscibilité de l'huile et du jaune d'œuf. Mayer fait d'ailleurs appel à des connaissances scientifiques sur les émulsions pour préparer sa peinture. Dans cette thèse, les émulsions d'huile et de jaune d'œuf ont été étudiées dans un premier temps comme systèmes modèles à part entière, avant de les utiliser comme liants en y dispersant un pigment. Cette partie présente donc des notions générales sur les émulsions, leur stabilité (notamment dans le cas particulier des systèmes huile – jaune d'œuf) et leurs propriétés rhéologiques.

4.1 Définition – Remarques générales

Une émulsion est un matériau constitué de deux phases liquides non miscibles, généralement l'eau et une huile, dont l'une est dispersée sous forme de gouttelettes dans l'autre. On distingue ainsi deux types d'émulsions : les émulsions directes, dites « huile dans eau » (notées *o/w* pour *oil-in-water*), si l'huile est dispersée dans une phase continue aqueuse, et les émulsions inverses, dites « eau dans huile » (*w/o*). Sauf cas particulier, les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables : l'aire totale considérable des interfaces entre les deux liquides entraîne en effet une tension interfaciale totale élevée, qui pousse le système vers la séparation de phases macroscopique [117].

Avec des stabilisants bien choisis cependant, les processus de déstabilisation d'une émulsion peuvent se produire sur des échelles de temps extrêmement longues. Les émulsions sont stabilisées par l'ajout d'une espèce qui se place aux interfaces entre les deux phases, introduisant alors des interactions répulsives entre les gouttelettes de la phase dispersée. Les tensioactifs ou surfactants sont les stabilisants les plus couramment employés. Ces molécules comportent une tête hydrophile polaire, éventuellement chargée, et une queue hydrophobe apolaire. La loi de Bancroft donne alors un critère simple pour prédire le sens d'une émulsion : la phase continue est celle dans laquelle le surfactant est le plus soluble [118]. Une émulsion peut également être stabilisée par des particules solides, (cas des émulsions de Pickering) [119], ou des protéines [120].

La composition d'une émulsion est caractérisée par la fraction volumique de la phase dispersée :

$$\phi = \frac{V_{\text{phase dispersée}}}{V_{\text{phase dispersée}} + V_{\text{phase continue}}} \quad [1]$$

4.2 Stabilité des émulsions

Une émulsion étant thermodynamiquement instable, elle est amenée à évoluer vers l'état le plus stable thermodynamiquement, dans lequel les deux phases liquides sont séparées de façon macroscopique. Une émulsion peut évoluer de plusieurs façons, schématisées en Figure 19. Sous l'effet des forces gravitationnelles, un gradient de phase dispersée avec la hauteur peut d'abord s'instaurer. Si la densité de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase continue, les gouttelettes se concentrent au fond

du récipient. On parle alors de sédimentation. Dans le cas inverse, on observe le crémage de la phase dispersée. La sédimentation ou le crémage sont d'autant plus rapides que la taille des gouttelettes est importante, la différence de densité entre les phases continue et dispersée est grande, et la viscosité de la phase continue est faible. Ce sont des phénomènes réversibles : une agitation modérée du système suffit à redisperser les gouttelettes. La floculation désigne l'agglomération de gouttelettes sous l'effet des interactions attractives, sans rupture du film entre deux gouttelettes adjacentes.

Deux mécanismes peuvent conduire à la déstabilisation irréversible d'une émulsion [117]. Le mûrissement d'Ostwald désigne le transfert diffusif, à travers la phase continue, des molécules des petites gouttelettes vers les plus grosses. Le moteur de cette évolution est la différence de pression de Laplace entre les gouttelettes de différentes tailles. Le second mécanisme est la coalescence, c'est-à-dire la fusion de deux gouttelettes en une seule plus grosse, par rupture de l'interface qui les sépare. Dans les deux cas, ces mécanismes tendent à augmenter la taille moyenne des gouttelettes tout en diminuant leur nombre, l'état stable final étant la séparation macroscopique de phases.

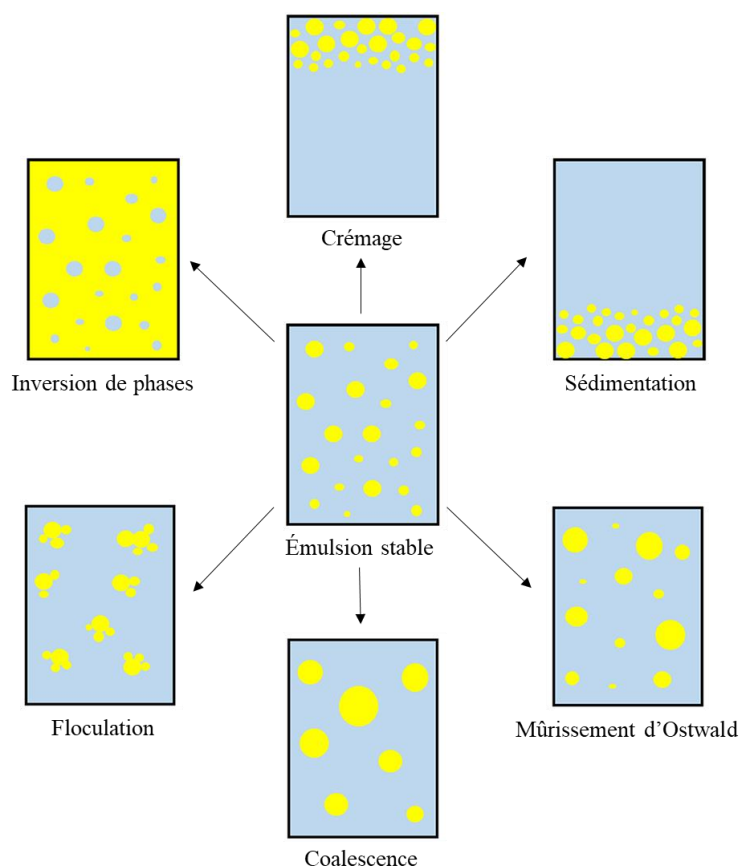


Figure 19 : Évolutions possibles d'une émulsion au repos. Adapté de Niu et al. 2023 [121].

4.3 Rhéologie des émulsions

En fonction de leur composition, les émulsions peuvent présenter des propriétés rhéologiques extrêmement variées. Le premier critère régissant les propriétés d'écoulement d'une émulsion est la fraction volumique de phase dispersée. On distingue en fait trois régimes de concentration [122,123].

4.3.1 Régime dilué

Dans le cas des émulsions diluées, pour lesquelles il n'y a pas d'interactions entre les gouttelettes et pas de déformation de celles-ci, la viscosité d'une émulsion suit la loi de Taylor :

$$\eta = 1 + 2.5 \frac{2\eta_c + 5\eta_d}{5(\eta_c + \eta_d)} \phi = 1 + \frac{1 + 2.5\lambda}{1 + \lambda} \phi \quad [2]$$

avec $\lambda = \eta_d/\eta_c$, où η_d et η_c désignent la viscosité des phases respectivement dispersée et continue. Dans ce régime de très faibles concentrations en phase dispersée, l'écoulement est newtonien, c'est-à-dire que la viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement. η dépend alors linéairement de la concentration en phase dispersée.

Il est intéressant de noter que si $\eta_d \gg \eta_c$, on retrouve l'expression de la viscosité d'une suspension de particules solides dans le régime dilué (loi d'Einstein) [124] :

$$\eta = \eta_c(1 + 2.5\phi) \quad [3]$$

4.3.2 Régime concentré

Si l'on augmente la fraction volumique de phase dispersée, les gouttelettes commencent à interagir. On quitte alors le domaine des émulsions diluées, pour celui des émulsions concentrées. Les limites de concentration de ce régime sont d'un côté la fin du comportement linéaire de la viscosité avec la concentration en phase dispersée, de l'autre la fraction correspondant à l'empilement aléatoire compact $\phi^* = 0.64$ pour une émulsion monodisperse. La viscosité ne dépend alors plus linéairement de ϕ , et son expression théorique nécessite de prendre en compte l'influence des écoulements autour de particules proches. On trouve dans la littérature plusieurs expressions décrivant l'influence de ϕ sur la viscosité à bas taux de cisaillement.

Proche de ϕ^* cependant, une expression unique de η sur toute la gamme de taux de cisaillement n'est plus possible en raison de l'apparition de phénomènes non Newtoniens. Les émulsions présentent ainsi un caractère rhéofluidifiant (*i.e.* une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement) d'autant plus marqué que ϕ se rapproche de ϕ^* . Des chutes de viscosité de plusieurs décades sur une gamme de taux de cisaillement (ou de contrainte de cisaillement) très courte sont ainsi observées, comme présenté en Figure 20 [125].

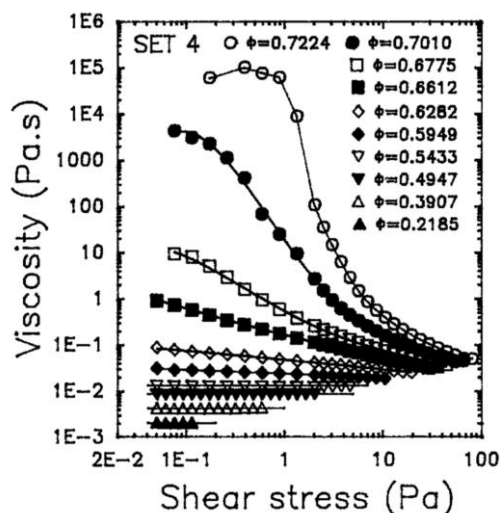


Figure 20 : Effet de la concentration en phase dispersée sur les courbes d'écoulement d'une émulsion modèle o/w. Taille des gouttelettes : 4.6 μm. Figure reproduite de Pal 2000 [125].

L'augmentation de la concentration en gouttelettes entraîne également l'apparition d'une dépendance des propriétés rhéologiques de l'émulsion avec la taille des gouttelettes : alors que pour des valeurs de

ϕ suffisamment faibles devant ϕ^* , η ne dépend pas du diamètre moyen des gouttelettes, on observe que proche de cette valeur, des gouttelettes plus petites entraînent une viscosité plus importante.

4.3.3 Régime fortement concentré

Au-delà de la fraction d'empilement aléatoire compacte se trouve le domaine des émulsions fortement concentrées. Dans ce régime, les gouttelettes de phase dispersée sont déformées : elles ne peuvent plus adopter une forme sphérique, mais deviennent des solides à faces polygonales au contact les unes des autres. Cette limite s'accompagne d'un changement des propriétés rhéologiques de l'émulsion, qui présente désormais un caractère viscoélastique prononcé. On observe par exemple que le module élastique G' est indépendant de la fréquence de sollicitation sur une large gamme de fréquences, un comportement typique des solides élastiques. Dans ce domaine de concentrations, la viscosité de l'émulsion augmente lorsque la taille des gouttelettes diminue.

4.4 Émulsions huile – jaune d'œuf

4.4.1 Propriétés émulsifiantes du jaune d'œuf

Le jaune d'œuf est utilisé de façon courante comme émulsifiant dans l'agroalimentaire. L'exemple le plus commun est la mayonnaise, une émulsion o/w stabilisée par du jaune d'œuf. Si la lécithine (un mélange de glycérophospholipides) est parfois citée comme l'espèce émulsifiante dans le jaune d'œuf, on sait depuis les années 1930 que les phospholipides de l'œuf ne sont en fait pas présents sous forme libre, mais exclusivement engagés dans des lipoprotéines [126]. Ce sont ces lipoprotéines, et plus particulièrement les LDL présentes dans le plasma, qui confèrent au jaune d'œuf ses propriétés émulsifiantes.

Le mécanisme de stabilisation d'une émulsion directe par les LDL peut être découpé en trois étapes, schématisées en Figure 21 [46,127]. Les LDL diffusent vers l'interface, puis s'y adsorbent. Les interactions hydrophobes avec l'huile entraînent enfin la déstabilisation de la LDL : les apolipoprotéines qui composent sa couche externe s'étalent sur l'interface, avec les lipides et les phospholipides [46,128]. Ce mécanisme diminue la tension de surface, et entraîne donc la stabilisation de l'émulsion.

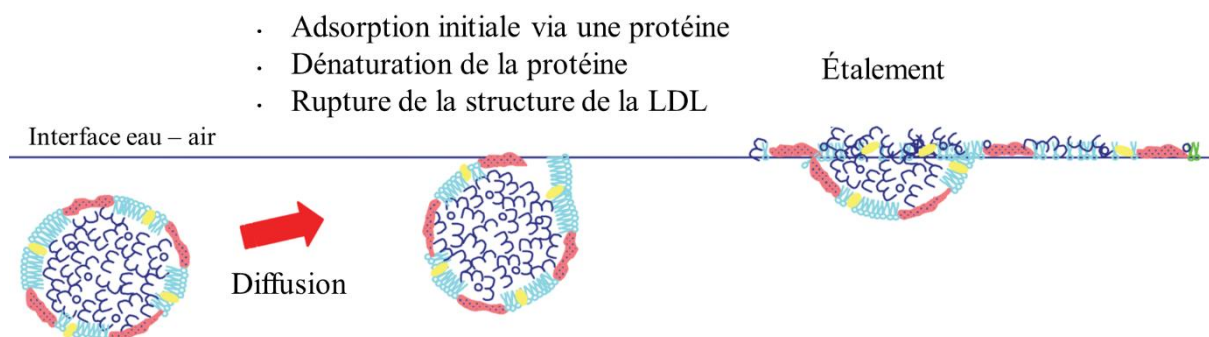


Figure 21 : Mécanisme d'adsorption et de stabilisation d'une interface par une LDL. La composition de la LDL est décrite en Figure 9. Adapté de Anton 2013 [46].

Les granules et le plasma ne jouent pas des rôles égaux dans la stabilisation des émulsions. La capacité des granules à stabiliser les émulsions dépend de leur solubilité, et donc du pH et de la force ionique (*cf.* Section 1.2.2). Sous leur forme compacte insoluble (à pH acide et force ionique faible), les granules sont inefficaces à couvrir les interfaces et offrent donc une protection contre la coalescence bien inférieure à celle du plasma [129]. À l'inverse, sous leur forme soluble, les granules ont des propriétés émulsifiantes comparables à celles du plasma isolé, et des propriétés stabilisantes supérieures à celui-ci [44]. Des protéines des deux constituants du jaune d'œuf (granules et plasma) sont d'ailleurs détectées en concentration importante aux interfaces à pH neutre. Le Denmat *et al.* ont cependant montré que les propriétés de stabilité d'émulsions à base de jaune d'œuf entier sont similaires à celles d'émulsions stabilisées par du plasma seul, quels que soient le pH et la force ionique [129]. Cette observation montre que les composants du plasma imposent leurs propriétés stabilisantes. Pour expliquer cette apparente contradiction, les auteurs font l'hypothèse d'une différence de capacité à s'étaler pour couvrir les interfaces entre les protéines des granules et du plasma. Il coexisterait donc des protéines des granules compactes, qui gardent leur structure initiale, et des protéines du plasma qui couvrent la majorité de l'interface, stabilisant les gouttelettes contre la coalescence.

Enfin, le potentiel zêta de ces interfaces est faible pour toute valeur de pH et de force ionique, pointant vers une stabilisation par des forces répulsives de nature stérique plutôt qu'électrostatique [129].

4.4.2 Propriétés des émulsions huile – jaune d'œuf

Le jaune d'œuf ne peut pas stabiliser les émulsions inverses : seules les émulsions directes (*o/w*), sont stables [108]. Ce résultat rentre apparemment en contradiction avec les hypothèses émises par Groen sur la technique picturale de Rembrandt [130], et les observations faites à l'aide de tests microchimiques par Martin [85], ou de l'imagerie TOF-SIMS par Bouvier [107], qui ont rapporté la présence de globules contenant les protéines de l'œuf dans une matrice composée d'huile. Cela laisse penser que les artistes ont pu employer une formulation particulière permettant de stabiliser une telle émulsion inverse, ou que d'autres phénomènes sont entrés en jeu pour passer d'une émulsion initialement directe vers la microstructure observée, par exemple au cours du séchage ou du vieillissement.

Les propriétés rhéologiques d'émulsions *o/w* concentrées à l'huile et au jaune d'œuf ont été étudiées. Maruyama *et al.* ont par exemple démontré le caractère rhéofluidifiant d'une mayonnaise préparée avec 70 % vol d'huile [131]. Ce comportement est en accord avec les propriétés d'écoulement des émulsions concentrées détaillées en Section 4.3. Kiosseoglou et Sherman ont également mis en évidence les propriétés viscoélastiques de la mayonnaise, qu'ils attribuent à la formation d'un réseau de gouttelettes floculées, favorisée par les interactions entre lipoprotéines adsorbées à la surface de gouttes adjacentes [132].

5 Conclusion

Le XV^e siècle a été le théâtre d'un bouleversement des techniques picturales en Europe, avec le remplacement de la *tempera* au jaune d'œuf par la peinture à l'huile. Dans ce contexte, des artistes ont parfois combiné ces deux types de liants aux propriétés fondamentalement différentes, tant du point de

vue de leurs qualités esthétiques que de leurs dynamiques de séchage. Cette pratique, qualifiée de tempera grasse, n'est mentionnée dans aucun écrit de cette époque connu à ce jour, malgré l'existence d'œuvres attestant son utilisation. Dans une recherche des formulations des artistes de la Renaissance, plusieurs auteurs du XX^e siècle, parmi lesquels Max Doerner et Ralph Mayer, ont publié des recettes décrivant la préparation d'une émulsion d'huile et de jaune d'œuf, dans laquelle le pigment est dispersé.

Malgré de nombreuses hypothèses parfois contradictoires sur la texture, le séchage, les propriétés visuelles et la conservation de la tempera grasse, peu de publications ont, à ce jour, apporté des confirmations quantitatives à ces conjectures. En particulier, aucune étude sur les peintures à l'émulsion, telles que les décrivent Doerner et Mayer, n'a été publiée.

Sur la base des recettes de ces deux auteurs, nous nous attacherons donc dans les parties suivantes à mesurer les propriétés des peintures à l'émulsion, afin d'apporter un éclairage nouveau sur ce type de matériaux.

Références

- [1] F. Perego, *Dictionnaire des Matériaux du Peintre*, Belin, Paris, 2005.
- [2] P. Walter, L. de Viguerie, Materials science challenges in paintings, *Nat. Mater.* 17 (2018) 106–109. <https://doi.org/10.1038/nmat5070>.
- [3] C. Fritz, G. Tosello, From Gesture to Myth: Artists' techniques on the walls of Chauvet Cave, *Palethnologie. Archéologie et Sciences Humaines* (2015). <https://doi.org/10.4000/palethnologie.876>.
- [4] M. Menu, L'analyse de l'art préhistorique, *L'anthropologie* 113 (2009) 547–558. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2009.09.011>.
- [5] E.W. Fitzhugh, *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics - Volume 3*, National gallery of art, Washington, 1997.
- [6] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *The Pigment Compendium: a dictionary of historical pigments*, Elsevier, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- [7] A. Roy, *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics - Volume 2*, National gallery of art, Washington, 1993.
- [8] E. Martin, A. Duval, Les deux variétés de Jaune de Plomb et d'Étain : Étude chronologique, *Studies in Conservation* 35 (1990) 117–136. <https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.3.117>.
- [9] R. Šefců, Š. Chlumská, A. Hostašová, An investigation of the lead tin yellows type I and II and their use in Bohemian panel paintings from the Gothic period, *Heritage Science* 3 (2015) 16. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0045-2>.
- [10] R.J.H. Clark, L. Cridland, B.M. Kariuki, K.D.M. Harris, Synthesis, Structural Characterisation and Raman Spectroscopy of the Inorganic Pigments Lead Tin Yellow Types I and II and Lead Antimonate Yellow: Their Identification on Medieval Paintings and Manuscripts, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1995) 2577–2582. <https://doi.org/10.1039/DT9950002577>.
- [11] G. Cavallo, M.P. Riccardi, Glass-based pigments in painting: smalt blue and lead–tin yellow type II, *Archaeol Anthropol Sci* 13 (2021) 199. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01453-7>.
- [12] J.P. Vigouroux, E. Husson, G. Calvarin, N.Q. Dao, Etude par spectroscopie vibrationnelle des oxydes Pb₃O₄, SnPb₂O₄ et SnPb(Pb₂O₄)₂, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 38 (1982) 393–398. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(82\)80013-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(82)80013-5).
- [13] J.R. Gavarrí, J.P. Vigouroux, G. Calvarin, A.W. Hewat, Structure de SnPb₂O₄ à quatre températures: relation entre dilatation et agitation thermiques, *Journal of Solid State Chemistry* 36 (1981) 81–90. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90194-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90194-8).
- [14] D. Spahr, M. Stekiel, D. Zimmer, L. Bayarjargal, K. Bunk, W. Morgenroth, V. Milman, K. Refson, D. Jochym, P.J.P. Byrne, B. Winkler, Pressure-induced Pb-Pb bonding and phase transition in Pb₂SnO₄, *Acta Cryst. B* 76 (2020) 979–991. <https://doi.org/10.1107/S205252062001238X>.
- [15] J. Dunkerton, C. Christensen, L. Syson, The Master of The Story of Griselda and Paintings for Sienese Palaces, *The National Gallery Technical Bulletin* 27 (2006) 4–71.
- [16] C. Higgitt, M. Spring, D. Saunders, Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films containing Red Lead or Lead-tin Yellow, *The National Gallery Technical Bulletin* 24 (2003) 75–95.
- [17] S. Švarcová, E. Kočí, J. Plocek, A. Zhankina, J. Hradilová, P. Bezdička, Saponification in egg yolk-based tempera paintings with lead-tin yellow type I, *Journal of Cultural Heritage* 38 (2019) 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.12.004>.
- [18] R. Mazzeo, S. Prati, M. Quaranta, E. Joseph, E. Kendix, M. Galeotti, Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment–binder interaction in reconstructed paint films, *Anal. Bioanal. Chem.* 392 (2008) 65–76. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2126-5>.
- [19] G. Dupuis, *Couleur de la matière picturale : caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges*, Thèse, Université Paris Sud - Paris XI, 2004. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010271>.

- [20] K.C. Rule, M. Reehuis, M.C.R. Gibson, B. Ouladdiaf, M.J. Gutmann, S. Gerischer, D.A. Tennant, S. Sullow, M. Lang, Magnetic and crystal structure of azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ as determined by neutron diffraction, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 104401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.104401>.
- [21] M.D. Soucek, T. Khattab, J. Wu, Review of autoxidation and driers, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 435–454. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.021>.
- [22] O.F. van den Brink, G.B. Eijkel, J.J. Boon, Dosimetry of paintings: determination of the degree of chemical change in museum-exposed test paintings by mass spectrometry, *Thermochimica Acta* 365 (2000) 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00609-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00609-2).
- [23] S. Švarcová, D. Hradil, J. Hradilová, Z. Čermáková, Pigments—copper-based greens and blues, *Archaeological and Anthropological Sciences* 13 (2021) 190. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01406-0>.
- [24] A. Lluveras, S. Boularand, A. Andreotti, M. Vendrell-Saz, Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR, *Applied Physics A* 99 (2010) 363–375. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5673-5>.
- [25] A. Phenix, The composition and chemistry of eggs and egg tempera, in: *Early Italian Paintings : Techniques and Analysis*, Maastricht, 1996.
- [26] P. Dietemann, W.G. Neugebauer, E. Ortner, R. Poggendorf, E. Reinkowski-Häfner, H. Stege, Doerner Institut, eds., *Tempera painting 1800-1950: experiment and innovation from the Nazarene movement to abstract art*, Archetype Publications, London, 2019.
- [27] K. DeGhetaldi, From egg to oil: the early development of oil painting during the Quattrocento, Thèse, University of Delaware, 2016. <https://udspace.udel.edu/handle/19716/23610>.
- [28] J.D.J. van den Berg, Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints, Thèse, Universiteit van Amsterdam, 2002.
- [29] M. Du, D.U. Ahn, J.L. Sell, Effect of dietary conjugated linoleic acid on the composition of egg yolk lipids, *Poultry Science* 78 (1999) 1639–1645. <https://doi.org/10.1093/ps/78.11.1639>.
- [30] G. Kralik, Z. Gajčević, F. Škrtić, The effect of different oil supplementations on laying performance and fatty acid composition of egg, *Italian Journal of Animal Science* 7 (2008) 173–183. <https://doi.org/10.4081/ijas.2008.173>.
- [31] S. Shinn, R. Liyanage, J. Lay, A. Proctor, Improved Fatty Acid Analysis of Conjugated Linoleic Acid Rich Egg Yolk Triacylglycerols and Phospholipid Species, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 6608–6615. <https://doi.org/10.1021/jf501100y>.
- [32] G. Cherian, T.B. Holsonbake, M.P. Goeger, Fatty Acid Composition and Egg Components of Specialty Eggs, *Poultry Science* 81 (2002) 30–33. <https://doi.org/10.1093/ps/81.1.30>.
- [33] J. Maroger, *The Secret Formulas and Techniques of the Masters*, The Studio Publications, Inc, 1948.
- [34] S. Zumbühl, C. Zindel, *Historical siccatives for oil paint and varnishes*, HDW Publications, Bern, 2022.
- [35] M. Cotte, E. Checroun, J. Susini, P. Dumas, P. Tchoreloff, M. Besnard, Ph. Walter, Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums, *Talanta* 70 (2006) 1136–1142. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.007>.
- [36] L. de Viguerie, P.A. Payard, E. Portero, Ph. Walter, M. Cotte, The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds, *Progress in Organic Coatings* 93 (2016) 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.010>.
- [37] L. Laporte, *Propriétés des huiles utilisées en peinture : Rôle des siccatifs au plomb*, Thèse, Sorbonne-Université, 2022.
- [38] L. Laporte, F. Gobeaux, T. Pouget, N. Benoot, J. Foisnon, D. Touboul, G. Ducouret, L. de Viguerie, Multiscale organisation of lead carboxylates in artistic oil binders, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26 (2024) 2657–2665. <https://doi.org/10.1039/D3CP02993J>.
- [39] L. Laporte, G. Ducouret, F. Gobeaux, A. Lesaine, C. Hotton, T. Bizien, L. Michot, L. de Viguerie, Rheo-SAXS characterization of lead-treated oils: Understanding the influence of lead driers on

- artistic oil paint's flow properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 633 (2023) 566–574. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.089>.
- [40] F.J. Martínez-Casado, 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, A. Poulain, Lead-soaps: crystal structures, polymorphism, and solid and liquid mesophases, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 17009–17018. <https://doi.org/10.1039/C7CP02351K>.
- [41] M.-C. Corbeil, L. Robinet, X-ray powder diffraction data for selected metal soaps, *Powder Diffr.* 17 (2002) 52–60. <https://doi.org/10.1154/1.1431950>.
- [42] C. Himawan, V.M. Starov, A.G.F. Stapley, Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization, *Advances in Colloid and Interface Science* 122 (2006) 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.016>.
- [43] M. Anton, Composition and Structure of Hen Egg Yolk, in: R. Huopalahti, R. López-Fandiño, M. Anton, R. Schade (Eds.), *Bioactive Egg Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 1–6. https://doi.org/10.1007/978-3-540-37885-3_1.
- [44] M. Anton, G. Gandemer, Composition, Solubility and Emulsifying Properties of Granules and Plasma of Egg Yolk, *Journal of Food Science* 62 (1997) 484–487. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb04411.x>.
- [45] Y. Mine, Emulsifying characterization of hens egg yolk proteins in oil-in-water emulsions, *Food Hydrocolloids* 12 (1998) 409–415. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00054-X](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00054-X).
- [46] M. Anton, Egg yolk: structures, functionalities and processes, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93 (2013) 2871–2880. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6247>.
- [47] A. Wang, Z. Xiao, J. Wang, G. Li, L. Wang, Fabrication and characterization of emulsion stabilized by table egg-yolk granules at different pH levels, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 100 (2020) 1470–1478. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10154>.
- [48] R. de C.S. Sousa, J.S.R. Coimbra, E.E. Garcia Rojas, L.A. Minim, F.C. Oliveira, V.P.R. Minim, Effect of pH and salt concentration on the solubility and density of egg yolk and plasma egg yolk, *LWT - Food Science and Technology* 40 (2007) 1253–1258. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2006.08.001>.
- [49] A. Laca, B. Paredes, M. Rendueles, M. Díaz, Egg yolk granules: Separation, characteristics and applications in food industry, *LWT - Food Science and Technology* 59 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.020>.
- [50] T. Strixner, U. Kulozik, Continuous centrifugal fractionation of egg yolk granules and plasma constituents influenced by process conditions and product characteristics, *Journal of Food Engineering* 117 (2013) 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.02.009>.
- [51] M. Anton, F. Nau, V. Lechevalier, Egg proteins, in: *Handbook of Hydrocolloids*, Elsevier, 2009: pp. 359–382. <https://doi.org/10.1533/9781845695873.359>.
- [52] T. Strixner, J. Sterr, U. Kulozik, R. Gebhardt, Structural Study on Hen-egg Yolk High Density Lipoprotein (HDL) Granules, *Food Biophysics* 9 (2014) 314–321. <https://doi.org/10.1007/s11483-014-9359-y>.
- [53] C. Nimalaratne, J. Wu, Hen Egg as an Antioxidant Food Commodity: A Review, *Nutrients* 7 (2015) 8274–8293. <https://doi.org/10.3390/nu7105394>.
- [54] R.J. Meilunas, J.G. Bentsen, A. Steinberg, Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy, *Studies in Conservation* 35 (1990) 19. <https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.1.33>.
- [55] A. Karpowicz, Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media, *Studies in Conservation* 26 (1981) 153–160. <https://doi.org/10.2307/1505885>.
- [56] S. Fuertes, A. Laca, P. Oulego, B. Paredes, M. Rendueles, M. Díaz, Development and characterization of egg yolk and egg yolk fractions edible films, *Food Hydrocolloids* 70 (2017) 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.04.007>.
- [57] I. Marcet, S. Sáez, M. Rendueles, M. Díaz, Edible films from residual delipidated egg yolk proteins, *J. Food Sci. Technol.* 54 (2017) 3969–3978. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2861-8>.

- [58] N. Khandekar, A. Phenix, J. Sharp, Pilot study into the effects of solvents on artificially aged egg tempera films, *The Conservator* 18 (1994) 62–72. <https://doi.org/10.1080/01410096.1994.9995086>.
- [59] G. Vasari, *Vies des Artistes* ; trad. L. Leclanché, C. Weiss, Grasset, 2007.
- [60] C. Eastlake, *Methods and materials of painting of the great schools and masters*, Vol. 1, Dover Publications, Inc., New York, 1960.
- [61] U. Baldini, *Primavera : the restoration of Botticelli's masterpiece*, H.N. Abrams Inc., New York, 1986.
- [62] J. Dunkerton, Modifications to traditional egg tempera techniques in fifteenth-century Italy, in: *Early Italian Paintings: Techniques and Analysis*, Maastricht, 1996.
- [63] M.P. Colombini, F. Modugno, M. Giacomelli, S. Francesconi, Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 846 (1999) 113–124. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00344-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00344-1).
- [64] C. Higgitt, R. White, Analyses of Paint Media: New Studies of Italian Paintings of the Fifteenth and Sixteenth Centuries, *The National Gallery Technical Bulletin* 26 (2005).
- [65] C. Tokarski, E. Martin, C. Rolando, C. Cren-Olivé, Identification of Proteins in Renaissance Paintings by Proteomics, *Anal. Chem.* 78 (2006) 1494–1502. <https://doi.org/10.1021/ac051181w>.
- [66] F. Rosi, A. Daveri, C. Miliani, G. Verri, P. Benedetti, F. Piqué, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, Non-invasive identification of organic materials in wall paintings by fiber optic reflectance infrared spectroscopy: a statistical multivariate approach, *Anal Bioanal Chem* 395 (2009) 2097–2106. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3108-y>.
- [67] K.B. Kalinina, I. Bonaduce, M.P. Colombini, Irina.S. Artemieva, An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto, *Journal of Cultural Heritage* 13 (2012) 259–274. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.11.005>.
- [68] C. Bouvier, S. Van Nuffel, P. Walter, A. Brunelle, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging in cultural heritage: A focus on old paintings, *Journal of Mass Spectrometry* 57 (2022) e4803. <https://doi.org/10.1002/jms.4803>.
- [69] O. Ranquet, C. Duce, E. Bramanti, P. Dietemann, I. Bonaduce, N. Willenbacher, A holistic view on the role of egg yolk in Old Masters' oil paints, *Nat Commun* 14 (2023) 1534. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36859-5>.
- [70] O. Ranquet, C. Duce, G. Caroti, P. Dietemann, I. Bonaduce, N. Willenbacher, Tempera and Tempera Grassa—From Wet Paints to Solid Films, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 4664–4677. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00179>.
- [71] M. Doerner, *The Materials of the Artist and their Use in Painting - With Notes on the Techniques of the Old Masters* ; trad. E. Neuhaus, Hart Davis, MacGibbon, London, 1976.
- [72] V. Vytlačil, R.D. Turnbull, *Egg tempera painting, tempera underpainting, oil emulsion painting; a manual of technique*, Oxford University Press, New York, 1935.
- [73] O. Ranquet, *Rheology, Chemistry and Microstructure of Oil and Tempera Paints*, Karlsruhe Institut für Technologie, 2023.
- [74] M. Clarke, *The Art of All Colours - Mediaeval Recipe Books for Painters an Illuminators*, Archetype Publications, London, 2001.
- [75] R. Mayer, *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, London, 1951.
- [76] L. Mayer, G. Myers, Old Master Recipes in the 1920s, 1930s, and 1940s: Curry, Marsh, Doerner, and Maroger, *Journal of the American Institute for Conservation* 41 (2002) 21–42. <https://doi.org/10.2307/3179895>.
- [77] J. Maroger, G. Mourier-Malouf, *Chimie appliquée - Nouvelles remarques sur la reconstitution de la technique picturale de Jean van Eyck*. Note de MM. Jacques Maroger et George Mourier-Malouf, présentée par M. d'Ocagne., in: *Académie des Sciences, Paris, 1933*: p. 766.
- [78] J. Maroger, *Chimie appliquée - Reconstitution de la technique picturale de Jean Van Eyck*. Note de M. Jacques Maroger, présentée par M. M. d'Ocagne., in: *Académie des Sciences, Paris, 1931*: p. 740.

- [79] A. Lluveras-Tenorio, S. Orsini, S. Pizzimenti, S. Del Seppia, M.P. Colombini, C. Duce, I. Bonaduce, Development of a GC–MS strategy for the determination of cross-linked proteins in 20th century paint tubes, *Microchemical Journal* 170 (2021) 106633. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106633>.
- [80] B.F. Miller, Otto Dix and His Oil-Tempera Technique, *The Bulletin of the Cleveland Museum of Art* 74 (1987) 332–355.
- [81] C. Mancusi-Ungaro, The Rothko chapel: treatment of the black-form triptychs, *Studies in Conservation* 35 (1990) 134–137. <https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.s1.028>.
- [82] J. Younger, Painting with egg-oil emulsion medium, *American Artist* 56 (1992) 22.
- [83] M. La Russa, S. Ruffolo, C. Belfiore, V. Comite, A. Casoli, M. Berzioli, G. Nava, A scientific approach to the characterisation of the painting technique of an author: the case of Raffaele Rinaldi, *Applied Physics A* 114 (2014) 733–740. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7866-1>.
- [84] A. Roy, D. Gordon, Uccello's Battle of San Romano, *The National Gallery Technical Bulletin* 22 (2001) 4–17.
- [85] E. Martin, Some improvements in techniques of analysis of paint media, *Studies in Conservation* 22 (1977) 63–67. <https://doi.org/10.1179/sic.1977.009>.
- [86] R. White, J. Pilc, Analyses of Paint Media, *The National Gallery Technical Bulletin* 16 (1995) 85–95.
- [87] L. Kockaert, Note sur les émulsions des primitifs flamands, *Bulletin IRPA* 14 (1973) 133–139.
- [88] R. White, J. Pilc, Analyses of Paint Media, *The National Gallery Technical Bulletin* 17 (1996) 91–103.
- [89] M. Johnson, E. Packard, Methods used for the identification of binding media in Italian paintings of the fifteenth and sixteenth centuries, *Studies in Conservation* 16 (1971) 145–164. <https://doi.org/10.1179/sic.1971.017>.
- [90] L. de Viguerie, N.O. Pladevall, H. Lotz, V. Freni, N. Fauquet, M. Mestre, P. Walter, M. Verdager, Mapping pigments and binders in 15th century Gothic works of art using a combination of visible and near infrared hyperspectral imaging, *Microchemical Journal* 155 (2020) 104674. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104674>.
- [91] M. Longoni, B. Genova, A. Marzanni, D. Melfi, C. Beccaria, S. Bruni, FT-NIR Spectroscopy for the Non-Invasive Study of Binders and Multi-Layered Structures in Ancient Paintings: Artworks of the Lombard Renaissance as Case Studies, *Sensors* 22 (2022) 2052. <https://doi.org/10.3390/s22052052>.
- [92] M.P. Colombini, A. Andreotti, I. Bonaduce, F. Modugno, E. Ribechini, Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 715–727. <https://doi.org/10.1021/ar900185f>.
- [93] E. Kouloumpi, G. Lawson, V. Pavlidis, The contribution of gas chromatography to the resynthesis of the post-Byzantine artist's technique, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 803–812. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0802-x>.
- [94] C.D. Calvano, I.D. van der Werf, F. Palmisano, L. Sabbatini, Fingerprinting of egg and oil binders in painted artworks by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry analysis of lipid oxidation by-products, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 2229–2240. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4919-1>.
- [95] A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, G. Gautier, F. Modugno, E. Ribechini, Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4490–4500. <https://doi.org/10.1021/ac0519615>.
- [96] J. Mills, R. White, Analyses of Paint Media, *The National Gallery Technical Bulletin* 9 (1985) 70–71.
- [97] J. Mills, R. White, Analyses of Paint Media, *The National Gallery Technical Bulletin* 11 (1987) 92–95.
- [98] R. White, J. Pilc, Analyses of Paint Media, *The National Gallery Technical Bulletin* 14 (1993) 86–94.

- [99] E. Barberis, M. Manfredi, E. Marengo, G. Zilberstein, S. Zilberstein, A. Kossolapov, P.G. Righetti, Leonardo's Donna Nuda unveiled, *Journal of Proteomics* 207 (2019) 103450. <https://doi.org/10.1016/j.jprot.2019.103450>.
- [100] M. Christine Gay, Application de la méthode des colorations sur coupes minces à l'étude des liants de quelques peintures italiennes du 14e et 15e siècles, *Studies in Conservation* 17 (1972) 705–713. <https://doi.org/10.1179/sic.1972.17.s1.013>.
- [101] D. Bomford, J. Kirby, Two Panels by the Master of Saint Giles, *The National Gallery Technical Bulletin* 1 (1977) 46–56.
- [102] I.C.A. Sandu, A.C.A. Roque, P. Matteini, G. Agati, C.R. Correia, Fluorescence recognition of proteinaceous binders in works of art by a novel integrated system of investigation, *Microscopy Research and Technique* 75 (2012) 316–324. <https://doi.org/10.1002/jemt.21060>.
- [103] S. Kuckova, I.C.A. Sandu, M. Crhova, R. Hynek, I. Fogas, S. Schafer, Protein identification and localization using mass spectrometry and staining tests in cross-sections of polychrome samples, *Journal of Cultural Heritage* 14 (2013) 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.03.004>.
- [104] Y. Taniguchi, K. Kawahara, M. Takashima, M. Cotte, J. Mazurek, Y. Kumazawa, Y. Taga, T. Nakazawa, Organic Materials Used for Giant Buddhas and Wall Paintings in Bamiyan, Afghanistan, *Applied Sciences* 12 (2022) 9476. <https://doi.org/10.3390/app12199476>.
- [105] A. Lluveras-Tenorio, A. Andreotti, I. Bonaduce, S. Boularand, M. Cotte, J. Roqué, M.P. Colombini, M. Vendrell-Saz, Mass Spectrometric and Synchrotron Radiation based techniques for the identification and distribution of painting materials in samples from paints of Josep Maria Sert, *Chem. Cent. J.* 6 (2012) 45. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-45>.
- [106] Z.E. Voras, K. deGhetaldi, B. Baade, E. Gordon, G. Gates, T.P. Beebe, Comparison of oil and egg tempera paint systems using time-of-flight secondary ion mass spectrometry, *Studies in Conservation* 61 (2016) 222–235. <https://doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000154>.
- [107] C. Bouvier, Etude du Vieillissement de Peintures Anciennes par Imagerie par Spectrométrie de Masse 3D, Thèse, Sorbonne Université, 2022.
- [108] P. Dietemann, W. Neugebauer, L. Lutz, C. Beil, I. Fiedler, U. Baumer, A colloidal description of tempera and oil paints, based on a case study of Arnold Böcklin's painting Villa am Meer II (1865), *E-Preservation Science* 11 (2014) 29–46.
- [109] S. Sfakianaki, E. Kouloumpi, D. Anglos, A. Spyros, Egg yolk identification and aging in mixed paint binding media by NMR spectroscopy: Egg yolk identification and aging in mixed paint binding media by NMR spectroscopy, *Magn. Reson. Chem.* 53 (2015) 22–26. <https://doi.org/10.1002/mrc.4160>.
- [110] A. Jurado-López, M.D.L. de Castro, Use of near infrared spectroscopy in a study of binding media used in paintings, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 706–711. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2789-5>.
- [111] F. Bottari, P. Oliveri, P. Ugo, Electrochemical immunosensor based on ensemble of nanoelectrodes for immunoglobulin IgY detection_ Application to identify hen's egg yolk in tempera paintings, *Biosensors and Bioelectronics* 52 (2014) 403–410. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2013.09.025>.
- [112] E. Koos, Capillary suspensions: Particle networks formed through the capillary force, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19 (2014) 575–584. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.004>.
- [113] E. Koos, N. Willenbacher, Capillary Forces in Suspension Rheology, *Science* 331 (2011) 897–900. <https://doi.org/10.1126/science.1199243>.
- [114] C. Hano, C. Corbin, S. Drouet, A. Quéro, N. Rombaut, R. Savoie, R. Molinié, B. Thomasset, F. Mesnard, E. Lainé, The lignan (+)-secoisolaricresinol extracted from flax hulls is an effective protectant of linseed oil and its emulsion against oxidative damage, *European Journal of Lipid Science and Technology* 119 (2017) 1600219. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600219>.
- [115] K.M. Schaich, Co-oxidation of Proteins by Oxidizing Lipids, in: *Lipid Oxidation Pathways*, Kamal-Eldin, A. and Min, D., AOCS Press, 2008: pp. 183–274.
- [116] M. Karel, Free Radicals in Low Moisture Systems, in: *Water Relations of Foods*, Academic Press, 1975: pp. 435–453. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-223150-6.50030-4>.

- [117] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, J. Bibette, *Emulsion Science Basic Principles*, 2nd ed., Springer New York, New York, NY, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-39683-5>.
- [118] W.D. Bancroft, *The Theory of Emulsification*, V, *J. Phys. Chem.* 17 (1913) 501–519. <https://doi.org/10.1021/j150141a002>.
- [119] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 439 (2013) 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>.
- [120] D.J. McClements, Protein-stabilized emulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9 (2004) 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.09.003>.
- [121] H. Niu, W. Wang, Z. Dou, X. Chen, X. Chen, H. Chen, X. Fu, Multiscale combined techniques for evaluating emulsion stability: A critical review, *Advances in Colloid and Interface Science* 311 (2023) 102813. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102813>.
- [122] T.G. Mason, New fundamental concepts in emulsion rheology, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4 (1999) 231–238. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(99\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(99)00035-7).
- [123] S.R. Derkach, Rheology of emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science* 151 (2009) 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.001>.
- [124] S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader, The rheology of suspensions of solid particles, *Proc. R. Soc. A.* 466 (2010) 1201–1228. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0445>.
- [125] R. Pal, Shear Viscosity Behavior of Emulsions of Two Immiscible Liquids, *Journal of Colloid and Interface Science* 225 (2000) 359–366. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6776>.
- [126] H.M. Seli, A.G. Olsen, R.E. Kremers, Lecitho-Protein: The Emulsifying Ingredient in Egg Yolk, *Ind. Eng. Chem.* 27 (1935) 1222–1223. <https://doi.org/10.1021/ie50310a034>.
- [127] V.D. Kiosseoglou, P. Sherman, Influence of egg yolk lipoproteins on the rheology and stability of O/W emulsions and mayonnaise 2. Interfacial tension -time behaviour of egg yolk lipoprotein at the groundnut oil-water interface, *Colloid & Polymer Sci* 261 (1983) 502–507. <https://doi.org/10.1007/BF01419834>.
- [128] V. Kiosseoglou, Egg yolk protein gels and emulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8 (2003) 365–370. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00094-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00094-3).
- [129] M. Le Denmat, M. Anton, V. Beaumal, Characterisation of emulsion properties and of interface composition in O/W emulsions prepared with hen egg yolk, plasma and granules, *Food Hydrocolloids* 14 (2000) 539–549. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00034-5).
- [130] K. Groen, Investigation of the use of the binding medium by Rembrandt, *Zeitschrift Für Kunsttechnologie Und Konservierung* 2 (1997) 207–227.
- [131] K. Maruyama, T. Sakashita, Y. Hagura, K. Suzuki, Relationship between Rheology, Particle Size and Texture of Mayonnaise, *FSTR* 13 (2007) 1–6. <https://doi.org/10.3136/fstr.13.1>.
- [132] V.D. Kiosseoglou, P. Sherman, Influence of Egg Yolk Lipoproteins on the Rheology and Stability of O/W Emulsions and Mayonnaise 1. Viscoelasticity of Groundnut Oil-in-Water Emulsions and Mayonnaise, *Journal of Texture Studies* 14 (1983) 397–417. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1983.tb00358.x>.

Annexes

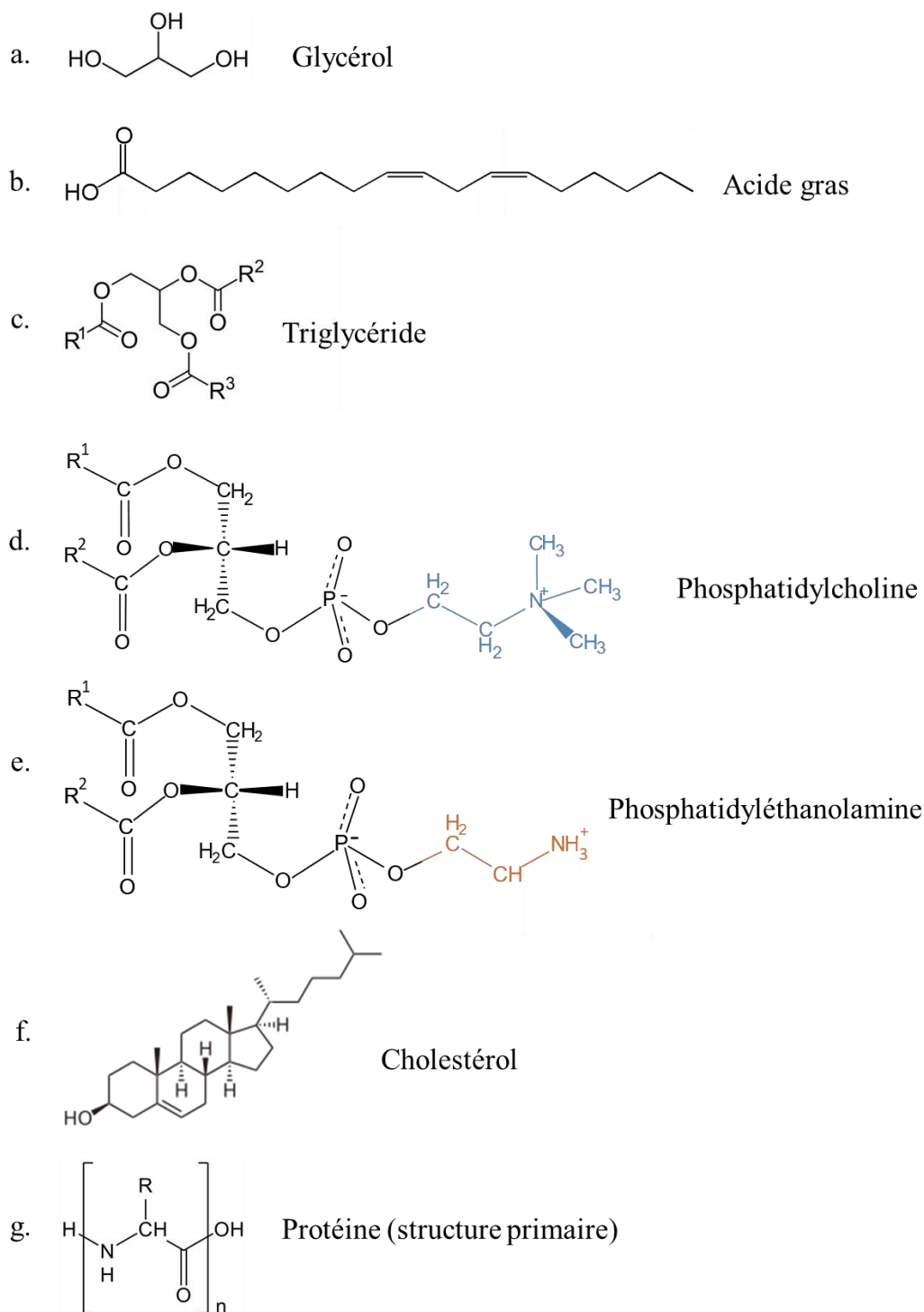


Figure 22 : Structures chimiques de quelques molécules d'intérêt. a. Glycérol, b. Exemple d'acide gras (acide linoléique). c. Structure générale d'un triglycéride, d. d'une phosphatidylcholine (en bleu : groupement choline), e. d'une phosphatidyléthanolamine (en orange : groupement éthanolamine). En c, d, et e, les groupements R désignent des chaînes carbonées d'acides gras. f. Cholestérol. g. Structure primaire d'une protéine, avec R variable (20 acides aminés protéinogènes standards).

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1	Matériaux	65
1.1	Liants.....	65
1.2	Pigments.....	66
1.2.1	Jaune de plomb et d'étain type I.....	66
1.2.2	Azurite.....	66
1.2.3	Sphères de verre.....	67
1.3	Autres.....	67
2	Préparation des liants et peintures	68
2.1	Préparation de l'huile cuite au plomb.....	68
2.2	Préparation des émulsions.....	68
2.2.1	Préparation des émulsions w/o – liant de Doerner.....	68
2.2.2	Préparation des émulsions o/w – liant de Mayer.....	69
2.3	Préparation des peintures.....	69
2.4	Bilan de la composition des échantillons.....	70
3	Techniques de caractérisation	72
3.1	Caractérisation des systèmes frais.....	72
3.1.1	Rhéologie.....	72
3.1.1.1	Principe et théorie.....	73
3.1.1.2	Protocoles de mesure.....	76
3.1.2	Microscopie confocale.....	77
3.1.3	Conductimétrie.....	79
3.1.4	Tension de surface.....	79
3.2	Suivi du séchage.....	80
3.2.1	Relaxométrie par RMN unilatérale bas-champ.....	80
3.2.1.1	Principe.....	80
3.2.1.2	Protocoles de mesure.....	84
3.2.2	Spectroscopie FTIR – ATR.....	86
3.2.2.1	Protocole général.....	86
3.2.2.2	Mesure du taux de saponification des huiles cuites au plomb.....	86
3.2.2.3	Suivi du séchage des peintures et liants.....	87
3.2.3	Analyse thermogravimétrique.....	87
3.2.4	Microscopie optique en lumière blanche.....	87
3.3	Caractérisation des systèmes secs.....	87

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

3.3.1 Nano-holotomographie des rayons X	87
3.3.1.1 Principe.....	87
3.3.1.2 Mise en œuvre	89
3.3.2 Imagerie TOF-SIMS.....	92
3.3.2.1 Principe.....	92
3.3.2.2 Mise en œuvre	93
3.3.3 Microfluorescence des rayons X	94
3.3.3.1 Principe.....	94
3.3.3.2 Mise en œuvre	95
3.3.4 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie EDS	96
4 Conclusion.....	97
Références	98
Annexes	100

Ce chapitre a pour but de décrire la méthodologie et les techniques expérimentales mises en œuvre pour l'étude des peintures à l'émulsion huile de lin – jaune d'œuf. Dans un premier temps, les matériaux utilisés puis les protocoles de préparation des échantillons sont présentés. Enfin, les techniques analytiques et protocoles de mesure sont décrits, avec une attention particulière portée aux principales techniques utilisées au cours de la thèse (rhéologie, microscopie confocale, RMN unilatérale bas-champ).

1 Matériaux

1.1 Liants

L'huile de lin, pressée à froid, de Suède (référence #73020) est fournie par Kremer Pigmente. Cette huile est utilisée telle quelle ou après chauffage en présence d'oxyde de plomb, selon un protocole décrit p.68. On distinguera ainsi dans la suite de ce manuscrit l'huile crue, LO (*Linseed Oil*), de l'huile cuite au plomb, LOPb. L'huile de lin étant un produit naturel, sa composition est soumise à des variations d'un lot à l'autre. C'est pourquoi, un seul lot d'huile a été acheté au début de la thèse, et reconditionné dans des contenants en verre de 250 mL stockés au réfrigérateur et à l'abri de la lumière. La densité donnée par le fournisseur est de 0.95 g/cm³. La composition moyenne en acides gras donnée par le fournisseur est : 61.3 % d'acide α -linoléique C18:3, 15.3 % d'acide oléique C18:1, 14.6 % d'acide linoléique C18:2, 4.4 % d'acide palmitique C16:0, 2.9 % d'acide stéarique C18:0, et 1.5 % d'autres acides gras.

Des œufs de poule élevés en plein air issus de l'agriculture biologique, de marque Carrefour Bio, sont utilisés dans les trois semaines suivant la date de ponte. Le jaune d'œuf (EY, *Egg Yolk*) est séparé du blanc, puis délicatement séché sur du papier absorbant pour retirer les traces de blanc qui adhèrent à la membrane vitelline. Les recettes de peinture *a tempera* recommandent d'éliminer la membrane du jaune d'œuf pour n'utiliser que son contenu liquide [1]. Cette membrane est donc percée, et le contenu du jaune est collecté dans un bécher. Pour réduire l'impact de la variabilité entre les œufs sur les résultats des mesures, trois jaunes sont systématiquement collectés et mélangés avant la préparation d'échantillons. La densité du jaune d'œuf est de 1.03 g/cm³ [2].

1.2 Pigments

1.2.1 Jaune de plomb et d'étain type I

Le principal pigment utilisé dans cette étude est le jaune de plomb et d'étain type I. Le *Bleizimmgelb hell* de Kremer Pigmente (référence #10100) a été employé à cette fin. Tous les échantillons ont été préparés avec le même lot de pigment. La densité donnée par le fournisseur, et vérifiée par pycnométrie, est de 8.0 g/cm^3 . L'imagerie MEB montre que le pigment est constitué de particules polydisperses relativement sphériques, de diamètres compris entre 0.2 et $1 \mu\text{m}$ (Figure 23), des caractéristiques similaires à celles de l'échantillon de référence de la National

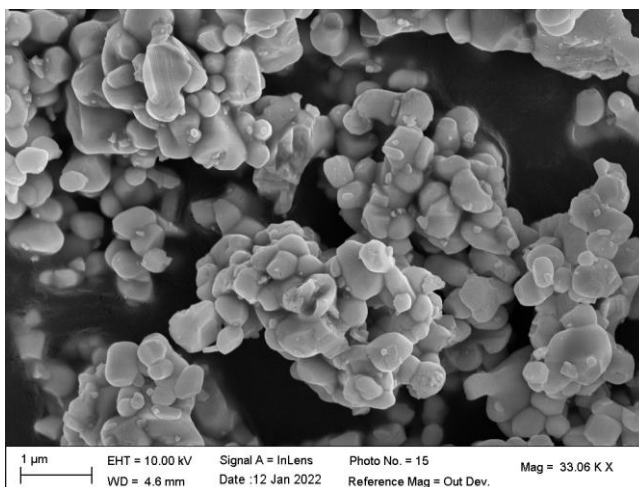


Figure 23 : Image MEB du jaune de plomb et d'étain type I.

Gallery de Londres [3]. L'analyse EDS met en évidence la présence d'une faible quantité de titane dans le pigment. L'affinement Rietveld du diffractogramme X (Figure 47 en annexe) donne la composition suivante : Pb_2SnO_4 (jaune de plomb et d'étain type I) 93%, $\text{Pb}_2\text{TiSbO}_{6.5}$ 6%, PbTiO_3 1%. Les affinements Rietveld ont été effectués par Pauline Martinetto (Institut Néel, Grenoble) sur des données acquises par Floriane Gerony (LAMS, PHENIX, Paris). Ce pigment a été choisi pour sa pertinence historique, sa pureté satisfaisante, la forme régulière et la taille relativement homogène de ses particules, son caractère siccatif, et sa dispersion aisée lors de la préparation des peintures.

1.2.2 Azurite

L'azurite naturelle de Kremer Pigmente (référence #10200) a également été utilisée pour la préparation des peintures. La densité donnée par le fournisseur est 4.0 g/cm^3 . Les observations au MEB (Figure 24) révèlent une grande disparité de morphologies et de tailles des particules, de quelques centaines de nanomètres à $80 \mu\text{m}$. Beaucoup de particules ont notamment un aspect fracturé. Ces caractéristiques proviennent du broyage de l'azurite naturelle à l'origine de ce pigment. L'analyse élémentaire par EDS montre, en plus de la présence attendue de cuivre et d'oxygène, une quantité importante de silicium et d'aluminium, et la présence minoritaire de potassium, magnésium et fer. L'affinement Rietveld du diffractogramme X donne la composition suivante : azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 48%, muscovite 21%, kaolinite 19%, quartz 13%.

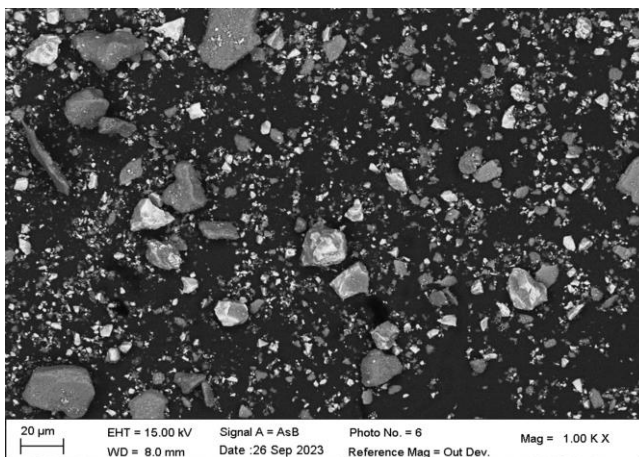


Figure 24 : Image MEB de l'azurite

1.2.3 Sphères de verre

Des sphères de verre (Supelco, référence : 440345, N° CAS : 65997-17-3) ont été utilisées comme modèle de pigment pour les observations par microscopie confocale. La densité donnée par le fournisseur est 1.05 g/cm^3 . Les sphères, visibles en Figure 25, ont des diamètres compris entre 0.6 et $16 \mu\text{m}$ (diamètre moyen $4 \mu\text{m}$, mesuré sur les images MEB). Ces tailles permettent leur observation en microscopie optique. L'analyse élémentaire par EDS donne la composition suivante, typique du verre sodocalcique [4] : O 64 % mol, Si 26 % mol, Na 5.8 % mol, Ca 2.9 % mol, Al 0.4 % mol.

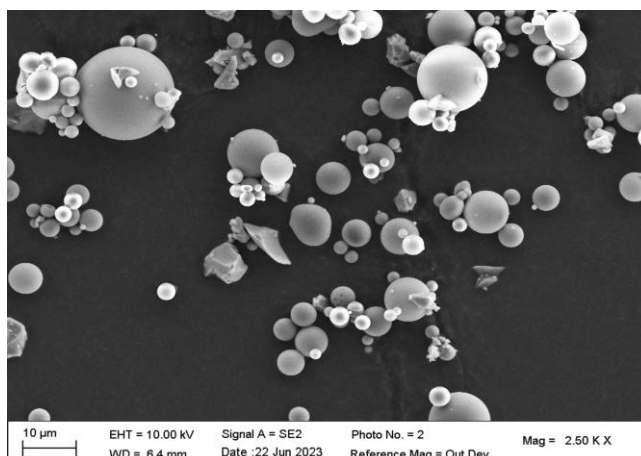


Figure 25 : Image MEB des billes de verre

1.3 Autres

On utilise pour la préparation d'huile cuite de l'oxyde de plomb (II) PbO (Emsure, pureté $> 99.0 \%$, grade "for analysis", N° CAS : 1317-36-8), sous la forme cristalline massicot ($\beta\text{-PbO}$). Le diffractogramme donné en Figure 26 montre en effet la présence d'un pic à $2\theta = 37.86^\circ$ caractéristique du massicot, et l'absence du pic à $2\theta = 35.76^\circ$, caractéristique de la litharge [5].

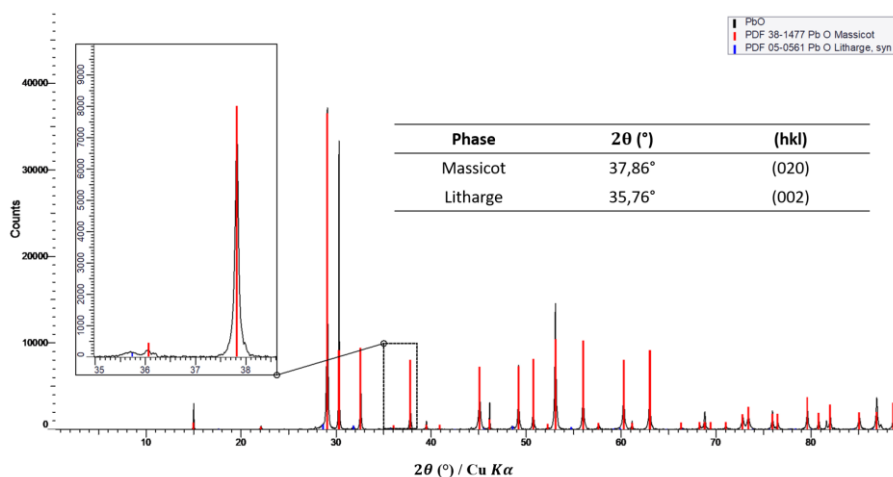


Figure 26 : Diffractogramme des rayons X du PbO utilisé pour la préparation des huiles cuites, et comparaison avec les diffractogrammes tabulés du massicot (rouge) et de la litharge (bleu). Insert : agrandissement de la région contenant deux pics utilisés dans la littérature pour distinguer la litharge du massicot [5].

Deux fluorophores fournis par Sigma-Aldrich sont utilisés pour l'imagerie par microscopie confocale : la fluorescéine (*fluorescein sodium salt*, pureté $> 97.5 \%$, grade *analytical standard*, N° CAS : 518-47-8), soluble dans l'eau, et le Rouge du Nil (*Nile Red*, grade *for microscopy*, N° CAS : 7385-67-3), soluble dans l'huile.

2 Préparation des liants et peintures

2.1 Préparation de l'huile cuite au plomb

Le protocole de préparation de l'huile cuite au plomb a été développé par Laporte [6] d'après les recettes historiques publiées en 1620 par Théodore Turquet de Mayerne [7]. La concentration en plomb choisie est de 5 %_m, soit 17 % mol, une concentration qui minimise le temps de séchage de l'huile obtenue [8].

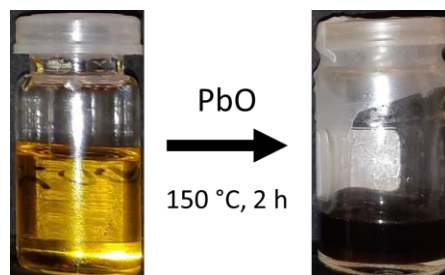


Figure 27 : Évolution de l'aspect de l'huile de lin lors du chauffage en présence d'oxyde de plomb.

On pèse 19 g d'huile de lin. Dans un mortier, on disperse 1 g d'oxyde de plomb $Pb^{II}O$ dans environ 2 mL d'huile pendant 20 s à l'aide d'un pilon. On ajoute le reste d'huile en continuant de remuer avec le pilon pendant 40 s. La dispersion est transférée dans un bécher de 100 mL, et mise à chauffer dans un bain d'huile silicone à 150 °C pendant 2 h sous agitation à 300 rpm. L'huile change progressivement de couleur pendant la réaction, pour devenir noire à la fin du chauffage (cf. Figure 27).

L'avancement final de la réaction est vérifié par le calcul du taux de saponification de l'huile, via le traitement de son spectre FTIR (*Fourier Transform InfraRed*), selon un procédé détaillé en section 3.2.2.2. Des taux de saponification de 15 ± 1 % mol sont ainsi obtenus.

Ces systèmes n'étant pas stables (une séparation de phase se produit en quelques jours dans ces huiles), ils sont utilisés dans les 24h après préparation.

2.2 Préparation des émulsions

Comme expliqué au Chapitre 1, aucun écrit de la Renaissance décrivant la préparation ou l'utilisation de tempera grasse n'est connu à ce jour. De nombreux ouvrages du début du XX^e siècle donnent en revanche des recettes de peintures dans lesquelles le pigment est dispersé dans une émulsion préparée en amont. On se base donc sur les procédés publiés à cette époque par Doerner et Mayer, qui diffèrent notamment par la façon dont sont introduits l'œuf et l'huile lors de la préparation du liant.

2.2.1 Préparation des émulsions w/o – liant de Doerner

Le protocole suivant a été adapté de la recette publiée par Max Doerner dans *The Materials of the Artists and their Use in Painting* (cf. Chapitre 1 p.34) [9] :

L'huile (LO ou LOPb) est pesée dans un pilulier de 10 mL, équipé d'un barreau aimanté. Le jaune d'œuf est ajouté goutte-à-goutte sous agitation à 750 rpm, pour une masse totale d'échantillon de 4 g. À la fin de l'ajout du jaune d'œuf, l'émulsion est laissée sous agitation à 750 rpm pendant 60 s.

Par rapport à la recette originale de Doerner, l'agitation manuelle est remplacée par une agitation magnétique, ce qui permet un meilleur contrôle et une meilleure reproductibilité, tout en conservant la

nature de l'émulsion (il sera montré au Chapitre 3 que ce protocole donne des émulsions w/o, *i.e.* le jaune d'œuf est dispersé dans l'huile).

Pour la microscopie confocale, une pointe de spatule de Rouge du Nil (respectivement de fluorescéine) est ajoutée à l'huile (respectivement au jaune d'œuf) avant la préparation de l'émulsion.

2.2.2 Préparation des émulsions o/w – liant de Mayer

Le protocole suivant a été adapté de la recette publiée par Mayer dans *The Artist's Handbook of Materials and Techniques* (cf. Chapitre 1 p.34) [1] :

Le jaune d'œuf, puis l'huile (LO ou LOPb) sont ajoutés dans cet ordre dans un pilulier de 10 mL, pour une masse totale d'échantillon de 5 g. L'émulsification est effectuée à l'aide d'un disperseur UltraTurrax T18 digital (IKA), équipé d'une tête de dispersion S18N-10G, à une vitesse de 15000 rpm pendant un total de 90 s. Toutes les 30 s, l'agitation est stoppée, et l'échantillon est homogénéisé à l'aide d'une spatule. Cette étape permet également de limiter la montée en température de l'échantillon. L'émulsion est alors diluée avec de l'eau distillée (des émulsions non diluées ont également été étudiées au Chapitre 3, Section 2). La fraction d'eau ajoutée dans chaque formulation est de 33 % vol, une valeur qui correspond aux quantités typiques données dans les recettes du XX^e siècle.

Par rapport à la recette originale de Mayer, l'ajout d'huile au goutte-à-goutte dans le jaune d'œuf est remplacé par un ajout sans goutte-à-goutte suivi par une émulsification à l'UltraTurrax, ce qui offre, là encore, un meilleur contrôle et une meilleure reproductibilité, tout en conservant la nature de l'émulsion (il sera montré au Chapitre 3 que ce protocole donne des émulsions o/w, *i.e.* l'huile est dispersée dans le jaune d'œuf).

Pour la microscopie confocale, une pointe de spatule de Rouge du Nil (respectivement de fluorescéine) est ajoutée à l'huile (respectivement au jaune d'œuf) avant la préparation de l'émulsion.

Quel que soit leur procédé de préparation, les émulsions sont caractérisées par la fraction volumique de leurs constituants : $\phi_{LO/LOPb} = V_{LO/LOPb} / (V_{LO/LOPb} + V_{EY})$, et $\phi_{EY} = V_{EY} / (V_{LO/LOPb} + V_{EY})$.

2.3 Préparation des peintures

Sauf indication contraire, toutes les peintures sont préparées avec une même fraction de pigment, afin de se concentrer sur les effets du liant sur les propriétés de la peinture. La fraction de pigment est fixée à $\phi_{pig} = 21$ % vol, ce qui permet d'obtenir des peintures dont les propriétés rhéologiques sont dans la gamme de mesure du rhéomètre, quel que soit le liant utilisé. Le pigment et le liant sont pesés et déposés sur une plaque de verre dépoli. On forme grossièrement une pâte à l'aide d'une spatule. Cette pâte est alors broyée sur la plaque à l'aide d'une molette en verre semblable à celle visible en Figure 28, jusqu'à l'obtention d'une peinture homogène. Pour les émulsions o/w, le temps de broyage est limité à 90 s pour



Figure 28 : Molette et plaque de verre. (source : Kremer Pigmente)

éviter l'évaporation de l'eau. Pour les émulsions w/o, la durée nécessaire à l'obtention d'une peinture homogène est plus longue. Le temps de broyage est donc limité à 5 min.

Le mécanisme et la cinétique de séchage de liants et de peintures ont été étudiés. Un film de liant ou de peinture est étalé sur une lame (pour le suivi par spectroscopie FTIR) ou une lamelle (pour le suivi par relaxométrie RMN) de verre à l'aide d'un applicateur dont l'ouverture a une hauteur nominale de 250 μm et une largeur de 12 mm (cf. Figure 29).

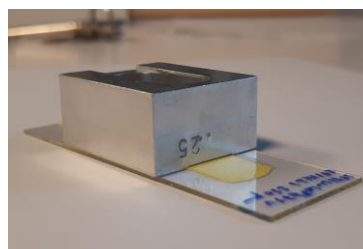


Figure 29 : application d'un film de peinture de 250 μm d'épaisseur.

Tous les échantillons sont laissés à sécher à température et humidité ambiante, à la lumière du jour.

2.4 Bilan de la composition des échantillons

Les deux types d'émulsions (o/w et w/o) préparées, avec les deux types d'huile (LO et LOPb), donnent quatre types de liants différents, notés o/w-LO, o/w-LOPb, w/o-LO et w/o-LOPb. Ces noms seront également utilisés pour désigner les peintures préparées avec ces liants, auxquelles il faut ajouter la peinture à l'huile (LO ou LOPb) et la *tempera* au jaune d'œuf utilisées comme références.

Étude des liants et peintures frais

Dans un premier temps, des liants frais, sans pigment, ont été étudiés (cf. Chapitre 3, Section 2). Leur composition est résumée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition des liants étudiés. EY : jaune d'œuf, LO : huile de lin crue, LOPb : huile de lin cuite au plomb. ^a Le cas limite où la fraction de phase dispersée est égale à 0 % vol correspond à du jaune d'œuf pur, ^b de l'huile cuite au plomb pure.

Échantillon	Phase continue	Phase dispersée
o/w-LO ^a	EY 100 – 28 % vol	LO 0 – 72 % vol
o/w-LOPb ^a	EY 100 – 28 % vol	LOPb 0 – 72 % vol
w/o-LOPb ^b	LOPb 52 % vol	EY 48 % vol

Ces liants, ainsi qu'une gamme étendue d'émulsions w/o-LO et w/o-LOPb, ont été utilisés pour la préparation de peintures, également étudiées en bulk. Le Tableau 7 récapitule les différentes formulations explorées pour l'étude des peintures fraîches au jaune de plomb et d'étain (Chapitre 3, Section 3), ainsi que les proportions des différents composés : huile, jaune d'œuf, eau, pigment. Une fraction volumique de pigment constante $\phi_{pig} = 21\% \text{ vol}$ est utilisée dans chaque formulation, correspondant à une fraction de liant $\phi_{liant} = 1 - \phi_{pig} = 79\% \text{ vol}$. Dans les peintures aux émulsions o/w-LO ou o/w-LOPb, la fraction d'huile dispersée dans la peinture est calculée comme $\phi_d = \phi_{liant} V_{LO} / (V_{EY} + V_{LO/LOPb} + V_{H_2O})$. Dans les peintures aux émulsions w/o-LO ou w/o-LOPb, la fraction de jaune d'œuf dispersé dans la peinture est calculée comme $\phi_d = \phi_{liant} V_{EY} / (V_{EY} + V_{LO/LOPb})$. Dans la suite de ce manuscrit, les peintures sont caractérisées par

le type de liant et la fraction de phase dispersée totale, incluant le pigment et la phase dispersée du liant :

$$\phi = \phi_{pig} + \phi_d.$$

Tableau 7 : Composition des peintures au jaune de plomb et d'étain étudiées. ^a Le cas limite où la fraction de phase dispersée est égale à 0 % vol correspond à une peinture a tempera, ^b une peinture à l'huile crue, ^c une peinture à l'huile cuite au plomb.

Échantillon	Pigment	Liant	
		Phase continue	Phase dispersée
o/w-LO ^a	21 % vol	EY 53 – 21 % vol + H ₂ O 26 % vol	LO 0 – 32 % vol
o/w-LOPb ^a	21 % vol	EY 53 – 21 % vol + H ₂ O 26 % vol	LOPb 0 – 32 % vol
w/o-LO ^b	21 % vol	LO 79 – 47 % vol	EY 0 – 32 % vol
w/o-LOPb ^c	21 % vol	LOPb 79 – 47 % vol	EY 0 – 32 % vol

Des peintures à l'azurite ou avec des billes de verre ont également été préparées avec les mêmes liants pour des mesures rhéologiques et des observations par microscopie confocale.

Étude du séchage

Les compositions des peintures au jaune de plomb et d'étain type I préparées pour l'étude du séchage sont résumées dans le Tableau 8. En raison de la durée des suivis, cette étude a été limitée à une composition par type de liant, pour laquelle $\phi_d = 26$ % vol (*i.e.* $\phi = 47$ % vol). Les peintures à l'huile de lin crue ou à l'huile cuite au plomb avec $\phi = 21$ % vol ont également été étudiées comme références.

Tableau 8 : Composition des peintures préparées pour l'étude du séchage.

Échantillon	Pigment	Liant	
		Phase continue	Phase dispersée
LO	21 % vol	LO 79 % vol	-
LOPb	21 % vol	LOPb 79 % vol	-
o/w-LO	21 % vol	EY 26 % vol + H ₂ O 26 % vol	LO 26 % vol
o/w-LOPb	21 % vol	EY 26 % vol + H ₂ O 26 % vol	LOPb 26 % vol
w/o-LO	21 % vol	LO 52 % vol	EY 26 % vol
w/o-LOPb	21 % vol	LOPb 52 % vol	EY 26 % vol

Étude des liants et peintures secs

Un travail méthodologique a été mené sur un nombre restreint d'échantillons de liants et peintures secs, afin de comparer différentes techniques permettant d'imager la microstructure de ces matériaux. La composition exacte des échantillons analysés sera détaillée lors de la présentation de ces techniques.

Les propriétés optiques des peintures au jaune de plomb et d'étain après séchage ont également été évaluées. Les échantillons analysés sont des films de 250 μ m, étalés entre un an et deux mois avant la

mesure selon les échantillons. Leur composition, similaire à celle des peintures préparées pour l'étude des systèmes frais, est détaillée dans le Tableau 7.

3 Techniques de caractérisation

L'ensemble des techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des liants et peintures à l'émulsion est résumée dans le Tableau 9. La DRX et l'imagerie MEB couplée à la spectroscopie EDS ont également été utilisées pour la caractérisation initiale des pigments.

Tableau 9 : Techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des peintures à l'émulsion. Les techniques indiquées en gris ont été mises en œuvre et/ou traitées par autrui (non détaillées dans ce chapitre).

Peintures et liants frais	Suivi du séchage	Peintures et liants secs
Conductimétrie	Spectroscopie FTIR – ATR	Nano-holotomographie des rayons X
Tension de surface	Relaxométrie RMN bas-champ	Imagerie TOF-SIMS
Rhéologie	Microscopie en lumière blanche	Microfluorescence X
Spectroscopie FTIR – ATR		Brillance
Relaxométrie RMN bas-champ		<i>Colorimétrie</i>
Microscopie confocale		<i>Nanoindentation</i>
<i>Microscopie en lumière polarisée</i>		
<i>SAXS</i>		

Dans ce chapitre sont décrits les protocoles de mesure des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des systèmes frais (Chapitre 3), l'étude du séchage (Chapitre 4) et la caractérisation de la structure des échantillons secs (Chapitre 5). Pour certaines techniques, des détails sur leur principe de fonctionnement utiles à la compréhension des résultats sont également apportés.

3.1 Caractérisation des systèmes frais

3.1.1 Rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement des matériaux sous l'effet d'une contrainte. Dans le cadre de l'étude des peintures artistiques, les propriétés rhéologiques sont particulièrement importantes. Elles renseignent en effet d'une part sur la "texture" ressentie par le peintre lors de l'application de sa peinture, mais ont également un impact majeur sur l'aspect de surface de l'œuvre après séchage. Deux types de mesures ont été mis en œuvre dans le cadre de cette thèse : des mesures en écoulement à l'état stationnaire sous l'effet d'un cisaillement continu, et des mesures dynamiques des propriétés viscoélastiques sous l'effet de sollicitations oscillatoires.

3.1.1.1 Principe et théorie

Mesures en écoulement

On considère une épaisseur l de matériau, cisailé entre une plaque fixe et une plaque mobile se déplaçant à la vitesse v , comme représenté en Figure 30. Sur un intervalle de temps élémentaire dt , le mouvement de la plaque entraîne un déplacement latéral δl , et un cisaillement du fluide avec un angle θ .

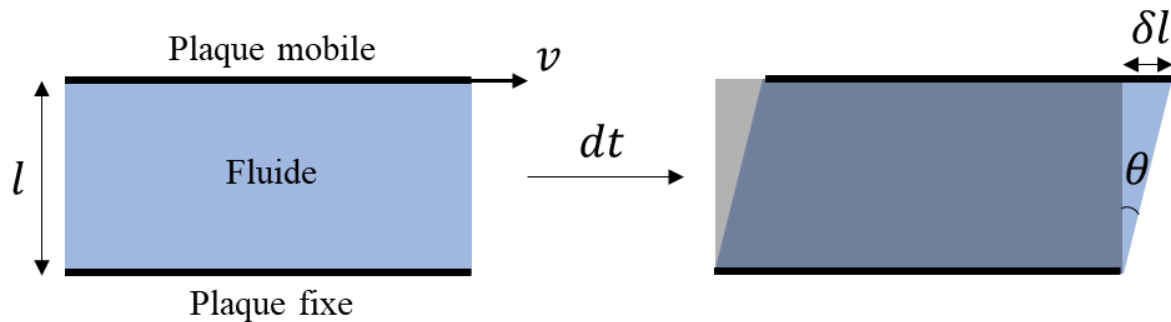


Figure 30 : Représentation schématique d'un fluide sous cisaillement entre une plaque fixe et une plaque mobile.

On définit alors la déformation γ (grandeur sans dimension) comme :

$$\gamma = \tan\theta = \frac{\delta l}{l} \quad [4]$$

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) est défini par :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{v}{l} \quad [5]$$

Lors de l'application d'un film de peinture, le cisaillement est induit par le déplacement du pinceau. En ordre de grandeur, $l \sim 10 - 100 \mu\text{m}$ (épaisseur du film de peinture), et $v \sim 1 \text{ cm/s}$ (vitesse du coup de pinceau), d'où $\dot{\gamma} \sim 10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$. Après application, les forces gravitationnelles et la tension de surface jouent un rôle important, entraînant éventuellement l'écoulement de la peinture à des taux de cisaillement beaucoup plus faibles. Afin de bien décrire ces deux étapes (application du film et repos), il est donc important de réaliser des mesures en écoulement qui couvrent une large gamme de valeurs de $\dot{\gamma}$.

La déformation est associée à une contrainte de cisaillement τ (en Pa) dans le fluide. La viscosité dynamique, qui quantifie la résistance du fluide à l'écoulement, est alors définie par :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [6]$$

Pour certains fluides, dits Newtoniens, τ et $\dot{\gamma}$ sont proportionnels. η est alors une constante indépendante de $\dot{\gamma}$. La majorité des fluides ne suit cependant pas ce comportement. C'est le cas notamment des

émulsions au-delà d'une certaine fraction volumique (*cf.* Chapitre 1). Leur viscosité dépend du taux de cisaillement : le matériau n'est pas caractérisé par une unique valeur de η , mais par sa courbe d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$ ou $\eta = f(\dot{\gamma})$. Différents types de comportement existent, en fonction de l'allure de la courbe d'écoulement, associés à diverses relations mathématiques entre τ , $\dot{\gamma}$ et η . Certains de ces comportements seront développés au Chapitre 3 pour décrire l'écoulement des émulsions et des peintures. Enfin, pour certains matériaux, parmi lesquels les liquides Newtoniens, la contrainte τ tend vers 0 lorsque le taux de cisaillement tend vers 0. Pour d'autres matériaux en revanche, l'application d'une contrainte minimale non nulle est nécessaire pour mettre le matériau en écoulement : cette contrainte minimale est appelée seuil d'écoulement, et notée τ_c .

En pratique, les mesures en écoulement sont mises en œuvre soit en imposant des valeurs de τ et en mesurant $\dot{\gamma}$ (mesures à contrainte imposée), soit en imposant des valeurs de $\dot{\gamma}$ et en mesurant τ (mesures à taux de cisaillement imposé). Typiquement, les mesures à taux de cisaillement imposé sont menées en appliquant des valeurs croissantes de $\dot{\gamma}$ et en mesurant les valeurs de contrainte associées à l'état stationnaire. Ce type de mesure est schématisé en Figure 31.

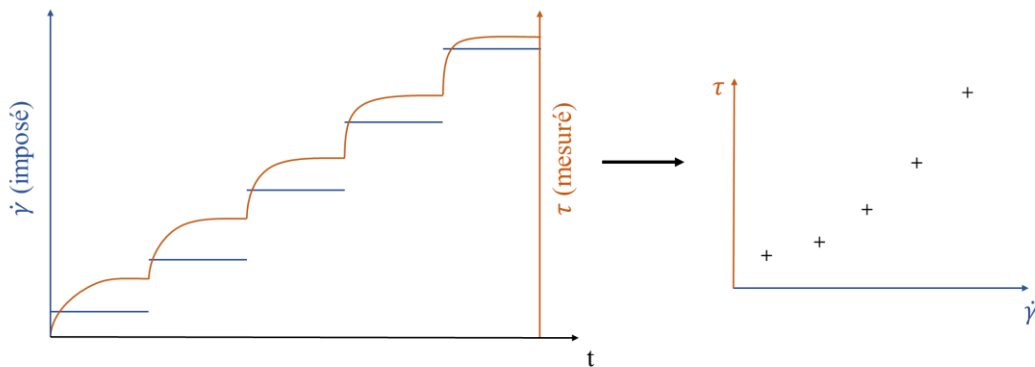


Figure 31 : Principe des mesures d'écoulement à l'état stationnaire, à taux de cisaillement imposé.

Mesures en oscillation

Pour certains matériaux, la réponse à une sollicitation mécanique dépend du temps, ou, de façon équivalente, de la fréquence de sollicitation. Ces matériaux sont dits viscoélastiques. Les propriétés viscoélastiques des matériaux sont sondées à l'aide de sollicitations oscillatoires d'amplitude γ_0 , à une fréquence f (en Hz ou s^{-1}), ou une pulsation $\omega = 2\pi f$ (en $rad \cdot s^{-1}$). La déformation γ est telle que :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad [7]$$

Cette déformation est associée à une contrainte de cisaillement d'amplitude τ_0 . Déformation et contrainte se font à la même fréquence, mais sont déphasées de δ , comme indiqué en Figure 32 :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [8]$$

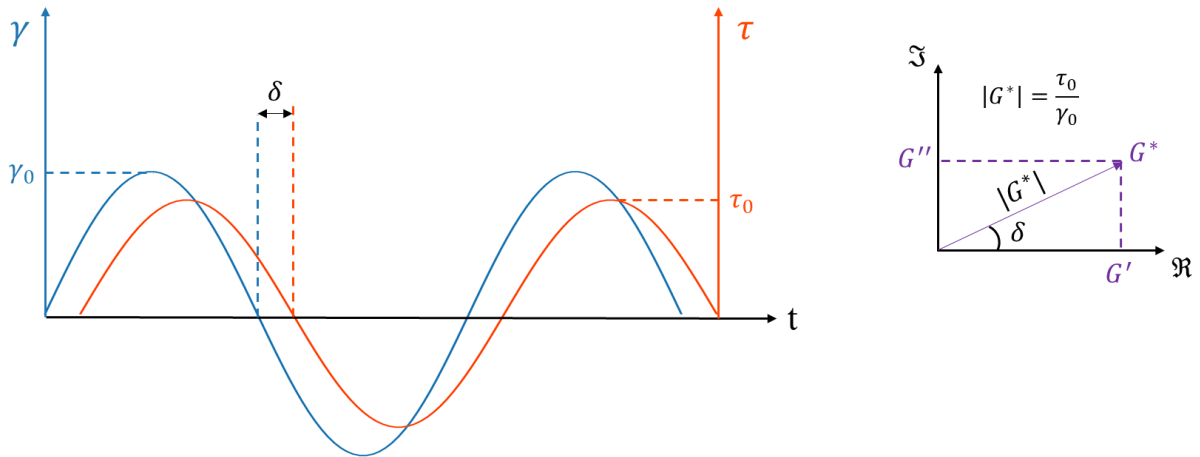


Figure 32 : Définition des grandeurs utilisées lors des mesures en oscillation

On peut définir un module complexe G^* qui décrit l'ensemble des grandeurs d'intérêt :

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad [9]$$

Les résultats des mesures en oscillation sont alors généralement donnés en traçant les parties réelle G' et imaginaire G'' du module complexe G^* :

$$G^* = G' + iG'' \quad [10]$$

avec donc :

$$\begin{cases} G' = \Re(G^*) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta \\ G'' = \Im(G^*) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin\delta \end{cases} \quad [11]$$

Ces grandeurs sont représentées en Figure 32.

G' est appelé le module de stockage (ou module élastique, en Pa) et quantifie la capacité du matériau à restituer l'énergie qui lui est fournie. G'' est appelé module de perte (ou module visqueux, en Pa) et quantifie la dissipation d'énergie par le matériau.

Pour un solide élastique parfait, la sollicitation et la réponse sont en phase : $\delta = 0$ et $G'' = 0$. Toute l'énergie fournie au solide est restituée lors de l'arrêt de la contrainte. Pour un liquide visqueux parfait à l'inverse, la sollicitation et la réponse sont en quadrature de phase : $\delta = \pi/2$ et $G' = 0$. Toute l'énergie fournie au liquide est dissipée. Dans les cas intermédiaires, pour lesquels $0 < \delta < \pi/2$ et $G', G'' \neq 0$, le matériau est dit viscoélastique : l'énergie fournie au matériau est partiellement dissipée et partiellement restituée lors de l'arrêt de la contrainte.

Le calcul du facteur de perte $\tan\delta$, rapport entre les modules visqueux et élastique, permet de comparer leurs contributions relatives :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [12]$$

Ainsi, lorsque les propriétés visqueuses (respectivement élastiques) dominent, $\tan \delta > 1$ (respectivement $\tan \delta < 1$).

On peut également définir une viscosité complexe η^* :

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad [13]$$

Comme dans le cas des mesures en écoulement, les mesures en oscillation peuvent s'effectuer en imposant la déformation ou bien la contrainte. Deux types de mesures, représentés en Figure 33, sont couramment utilisés :

Balayage en fréquence :

Le matériau est sollicité avec une faible contrainte ou amplitude de déformation constante, à des fréquences variables (généralement décroissantes). Ce type de mesure permet de sonder la réponse du matériau à des sollicitations sur des échelles de temps différentes, pour identifier par exemple un temps de relaxation.

Balayage en amplitude :

L'échantillon est sollicité à fréquence constante avec des amplitudes γ_0 ou τ_0 croissantes. Ce type de mesure met généralement en évidence un plateau de G' et G'' aux petites déformations, caractéristique de la structure du matériau au repos. Cette région est appelée région de viscoélasticité linéaire (LVE, *Linear ViscoElasticity*). À mesure que l'amplitude des oscillations augmente, cette structure s'effondre, ce qui se traduit par une diminution des modules G' et G'' .

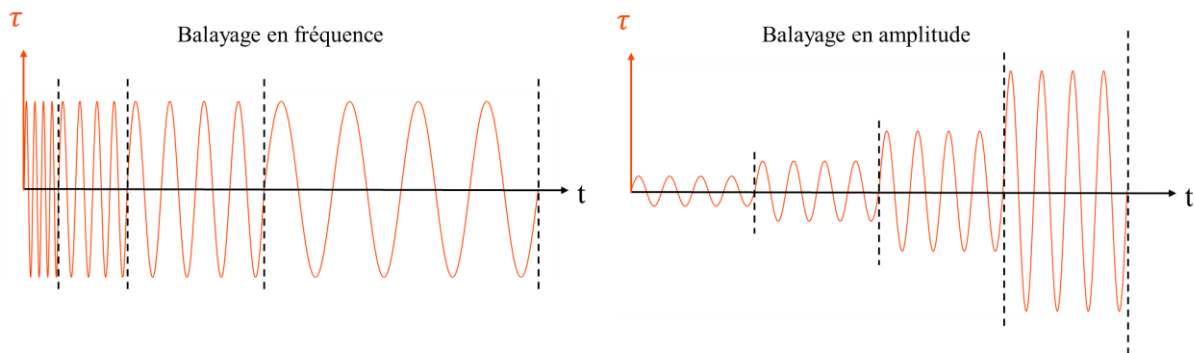


Figure 33 : Principe des mesures par balayage en fréquence et balayage en amplitude, à contrainte imposée

3.1.1.2 Protocoles de mesure

Les propriétés d'écoulement des liants et des peintures ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Haake Mars 40 (ThermoScientific). Les mesures sont faites à 20 °C. Pour les mesures sur les liants, une géométrie cône-plan sablée en titane C35Ti – SB (diamètre : 35 mm, angle :

2°) est utilisée. Les mesures sur les peintures sont faites avec une géométrie plan-plan quadrillée en titane P20Ti – SE (diamètre : 20 mm, gap : 1 mm). L'évaporation de l'eau pendant la mesure est empêchée par l'utilisation d'une cloche à solvant contenant un réservoir d'eau qui sature l'atmosphère. Toutes les mesures sont reproduites sur trois échantillons préparés de façon indépendante.

Les mesures en écoulement sont effectuées en imposant des valeurs de taux de cisaillement croissantes par palier, de $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ à $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$. À chaque palier, la valeur de contrainte est mesurée à l'état stationnaire.

Les mesures dynamiques sont réalisées en contrainte imposée selon le protocole suivant :

- Balayage en fréquence de $f = 100 \text{ Hz}$ à $f = 0.1 \text{ Hz}$, en imposant une valeur de contrainte prise dans la région de viscoélasticité linéaire pour chaque échantillon (τ typiquement dans l'intervalle 0.1 – 50 Pa).
- Balayage en contrainte de $\tau = 0.01 \text{ Pa}$ à $\tau = 1000 \text{ Pa}$, à fréquence constante $f = 1 \text{ Hz}$. La mesure est arrêtée automatiquement lorsque $\gamma > 100 \%$.

3.1.2 Microscopie confocale

Principe

La microscopie confocale est un type particulier de microscopie de fluorescence qui permet l'imagerie 3D de matériaux avec une très faible profondeur de champ. Par rapport à un microscope de fluorescence conventionnel à champ large, le microscope confocal se distingue par la présence de deux diaphragmes (ou *pinholes*), placés dans des plans focaux conjugués (d'où le terme de confocal). Comme représenté en Figure 34, la lumière incidente du laser passe par le premier diaphragme et est focalisée en un point de l'échantillon. Les fluorophores excités émettent de la lumière. Le second diaphragme sélectionne alors seulement la lumière qui provient du plan ciblé. Cette lumière est enfin captée par le détecteur.

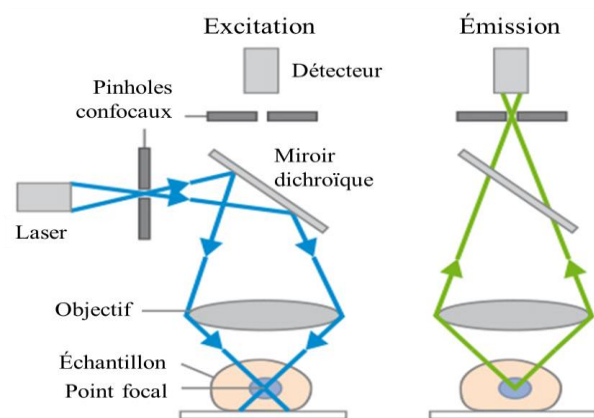


Figure 34 : Fonctionnement schématique d'un microscope confocal

En bougeant l'échantillon ou le laser dans le plan horizontal xy , on peut reconstruire une image 2D d'un plan donné de l'échantillon (ou section optique). En bougeant ensuite verticalement (selon l'axe z), le plan focal est sur une autre "couche" de l'échantillon. La reconstruction de volumes 3D est ainsi possible, avec une résolution en z pouvant atteindre typiquement $0.5 \mu\text{m}$.

Protocole de mesure

Dans le cadre de cette étude, la microscopie confocale a été utilisée pour caractériser la morphologie des émulsions et des peintures fraîches. Une goutte d'émulsion ou de peinture, préparée dans les 4 h

précédant l'observation, est placée entre deux lamelles de verre, pour empêcher l'évaporation de l'eau contenue dans le liant.

Les images ont été prises à l'aide d'un microscope inversé Zeiss LSM 980, équipé d'un objectif N Plan-Apochromat 20x sec (ouverture numérique : 0.8, distance de travail : 0.55 mm) ou d'un objectif N Plan-Apochromat 63x à immersion à l'huile (ouverture numérique : 1.4, distance de travail : 190 μm). De façon alternative, un microscope droit Zeiss LSM 980, équipé d'un objectif EC Plan-NeoFluar 10x sec (ouverture numérique : 0.3, distance de travail : 5.2 mm) ou d'un objectif N Plan-Apochromat 63x à immersion à l'huile (ouverture numérique : 1.4, distance de travail : 190 μm) a été utilisé. Les microscopes sont contrôlés via le logiciel Zeiss ZEN Blue 3. Les images sont visualisées à l'aide du logiciel ImageJ.

Deux fluorophores fréquemment décrits dans la littérature, et en particulier couramment employés pour l'observation des émulsions, sont ajoutés lors de la préparation des liants : le Rouge du Nil, lipophile, permet de marquer la phase huile [10–12], tandis qu'un sel de fluorescéine, soluble dans l'eau, permet le marquage de la phase aqueuse [12,13]. Les spectres d'émission de fluorescence en Figure 35 montrent que ces deux molécules fluorescent dans des gammes de longueurs d'ondes différentes. Les images prises à l'interface d'une goutte d'huile de lin colorée au rouge du Nil et d'une goutte d'eau colorée à la fluorescéine mettent ainsi en évidence la possibilité de collecter indépendamment la fluorescence de chaque fluorophore, et donc d'obtenir des images séparées de la phase aqueuse et de la phase huile.

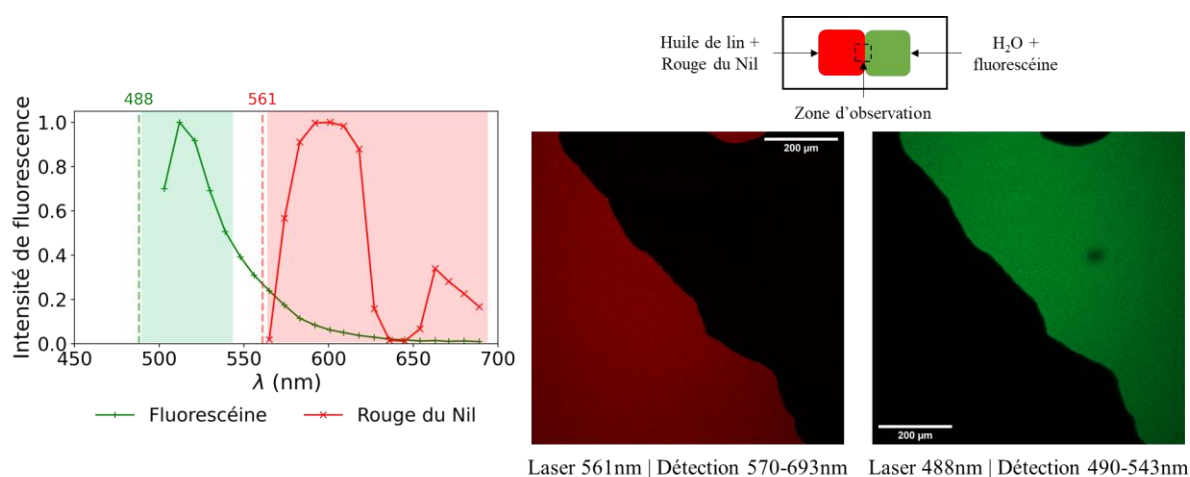


Figure 35 : Définition des conditions d'observation pour l'imagerie par microscopie confocale. Gauche : spectres d'émission de fluorescence de la fluorescéine à 488 nm (longueur d'onde d'excitation) et du Rouge du Nil à 561 nm. Les longueurs d'ondes d'excitation sont représentées en pointillés. Les rectangles de couleur indiquent la gamme de collecte de la fluorescence émise par chaque fluorophore. Le "trou" observé dans la fluorescence émise par le rouge du Nil est lié à la présence d'un filtre en amont du détecteur. Droite : images prises à l'interface d'une goutte d'huile de lin colorée au rouge du Nil et d'une goutte d'eau colorée à la fluorescéine.

Les conditions d'observation sont résumées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Conditions d'observation définies pour l'imagerie par microscopie confocale.

Fluorophore	Phase	Excitation	Détection de la fluorescence
Fluorescéine	Eau	488 nm	490 – 543 nm
Rouge du Nil	Huile	561 nm	570 – 693 nm

3.1.3 Conductimétrie

Théorie

La nature de la phase continue (eau ou huile) d'une émulsion peut être déterminée par des mesures conductimétriques [14]. En effet, la conductivité k d'une émulsion suit la loi de Maxwell [15,16] :

$$k = \frac{1 + 2B\phi}{1 - B\phi} k_c \quad [14]$$

où l'on a défini :

$$B = \frac{k_d - k_c}{k_d + 2k_c} \quad [15]$$

avec k_d et k_c les conductivités respectives des phases dispersée et continue.

La conductivité de l'huile étant quasi nulle, on a $k \approx 0$ pour une émulsion w/o. Pour une émulsion o/w, $k_d \ll k_c$, soit $B \approx -1/2$, et donc $k \approx (1 - \phi)/(1 + \phi/2)$. On peut donc facilement distinguer une émulsion inverse, de conductivité quasi nulle, d'une émulsion directe, dont la conductivité diminue avec la fraction de phase dispersée.

Protocole de mesure

Les mesures ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un conductimètre Mettler Toledo Seven Excellence, équipé d'un capteur InLab 731-ISM. Une correction de température linéaire a été appliquée pour ramener toutes les valeurs à 25 °C.

3.1.4 Tension de surface

Des mesures de tension interfaciale eau – huile et de tension de surface ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un tensiomètre Krüss K11, équipé d'un anneau de du Noüy. Une correction de Harkins-Jordan est appliquée pour tenir compte de la taille finie de l'anneau.

3.2 Suivi du séchage

3.2.1 Relaxométrie par RMN unilatérale bas-champ

3.2.1.1 Principe

Le phénomène de relaxation

La résonance magnétique nucléaire est un phénomène physique lié au comportement de certains noyaux atomiques dans un champ magnétique. Tous les isotopes de spin non nul peuvent être étudiés en RMN. En pratique dans cette étude, seule la RMN du proton (isotope ^1H de l'hydrogène), de spin $1/2$, a été utilisée. La RMN est très couramment exploitée pour son application spectroscopique en chimie et en biologie. Dans cette étude cependant, on utilise un appareil qualifié de "bas-champ", la RMN MOUSE (*MOBile Universal Surface Explorer*, Magritek), schématisé en Figure 36, dont l'intensité du champ magnétique ne permet pas d'avoir une résolution spectroscopique. Seuls les phénomènes de relaxation sont donc mesurés et détaillés dans cette partie.

En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques des spins sont orientés dans des directions aléatoires. En raison du très grand nombre de protons ^1H contenus dans l'échantillon, l'aimantation macroscopique, résultante de l'ensemble des moments magnétiques des spins, est nulle [17].

Lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique \mathbf{B}_0 de direction z (par convention), les moments magnétiques des spins s'alignent selon deux états, appelés "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow), d'énergies respectives E_\uparrow et E_\downarrow , et peuplés respectivement par des populations relatives n_\uparrow et n_\downarrow . C'est l'effet Zeeman. La population de ces deux niveaux suit une distribution de Boltzmann :

$$\frac{n_\downarrow}{n_\uparrow} = e^{-(E_\downarrow - E_\uparrow)/(k_B T)} \quad [16]$$

avec k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Il en résulte une aimantation macroscopique non nulle, dont la direction précesse autour de la direction du champ \mathbf{B}_0 , avec une pulsation ω_0 appelée fréquence de Larmor :

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma(^1\text{H})B_0 \quad [17]$$

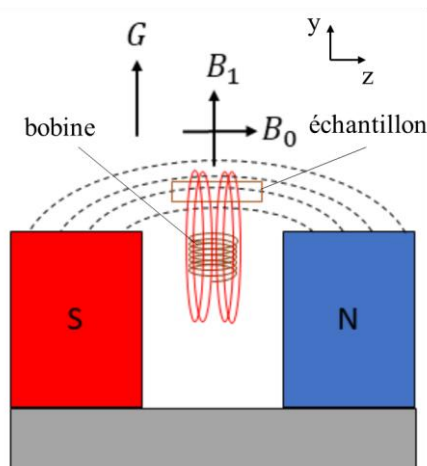


Figure 36 : Représentation schématique de la RMN MOUSE. Les rectangles rouge et bleu sont les pôles de l'aimant permanent qui crée le champ \mathbf{B}_0 . \mathbf{G} désigne le gradient du champ \mathbf{B}_0 . Les lignes de champ de \mathbf{B}_0 sont en pointillés noir, celles de \mathbf{B}_1 en rouge. D'après [18].

où $\gamma(^1\text{H}) = 267.5 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ est le rapport gyromagnétique du proton et $\nu_0 = (E_{\downarrow} - E_{\uparrow})/h$ avec h la constante de Planck. Par exemple, dans le champ de 0.65 T de la RMN MOUSE utilisée pour les mesures, les protons résonnent à une fréquence $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 27.63 \text{ MHz}$.

L'établissement de l'aimantation macroscopique le long de la direction z sous l'effet du champ \mathbf{B}_0 se fait avec un temps caractéristique T_1 , le temps de relaxation longitudinale. La mesure de T_1 est longue et ne permet pas de bien suivre le début du séchage (en particulier pour les peintures à l'huile cuite au plomb). Ce paramètre n'a donc pas été utilisé dans cette étude, et ne sera pas détaillé ici.

En appliquant, au moyen d'une bobine, une impulsion de champ magnétique radiofréquence (RF) \mathbf{B}_1 dans une direction y transversale à celle de \mathbf{B}_0 , on peut basculer l'aimantation macroscopique d'un angle α qui dépend de la durée t_p de l'impulsion et de l'amplitude du champ \mathbf{B}_1 :

$$\alpha = \gamma(^1\text{H})B_1 t_p \quad [18]$$

La pulsation du champ \mathbf{B}_1 est choisie comme étant égale à la fréquence de Larmor ω_0 de l'Équation [17]. Les moments magnétiques des spins précessent autour du nouveau champ \mathbf{B}_1 . L'aimantation macroscopique résultante dans le plan xy produit dans la bobine une tension oscillante, dont l'amplitude décroît avec un temps caractéristique T_2 (dans le cas d'un champ homogène). T_2 est le temps de relaxation transversale. La réponse de l'échantillon à cette impulsion est appelée signal de précession libre, ou FID (*Free Induction Decay*). La relaxation transversale résulte de phénomènes de dynamique moléculaire qui seront détaillés par la suite, et qui entraînent des interférences destructives à l'origine de la perte de cohérence entre les différentes composantes de l'aimantation de l'échantillon, qui se traduit macroscopiquement par la décroissance de l'aimantation mesurée dans le plan xy [17].

En pratique, le champ magnétique de la RMN MOUSE est inhomogène : il présente un gradient G dans la direction y (cf. Figure 36). Les spins précessent donc avec des fréquences différentes en fonction de leur position dans l'espace. Ce phénomène s'ajoute à la relaxation liée aux mouvements des molécules observée dans un champ homogène. La relaxation se fait alors avec un temps $T_2^* < T_2$, tel que :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2i}} \quad [19]$$

où T_{2i} désigne la contribution liée à l'inhomogénéité du champ magnétique [18].

L'application d'une impulsion à 180° , qui inverse le sens de la précession, permet de récupérer la fraction du signal seulement affectée par l'inhomogénéité du champ. Ce phénomène, appelé écho de Hahn, peut être répété pour générer un train d'échos, dont l'enveloppe décroît effectivement avec un temps T_2 uniquement dû aux fluctuations du champ causées par les molécules, tel qu'il serait observé dans un champ homogène. Le terme $1/T_{2i}$ de l'Équation [19] est alors négligeable. Ce principe est illustré en Figure 37. La séquence de mesure associée, constituée d'une impulsion à 90° suivie d'impulsions répétées à 180° , est appelée séquence CPMG (du nom de ses inventeurs Carr, Purcell, Meiboom et Gill).

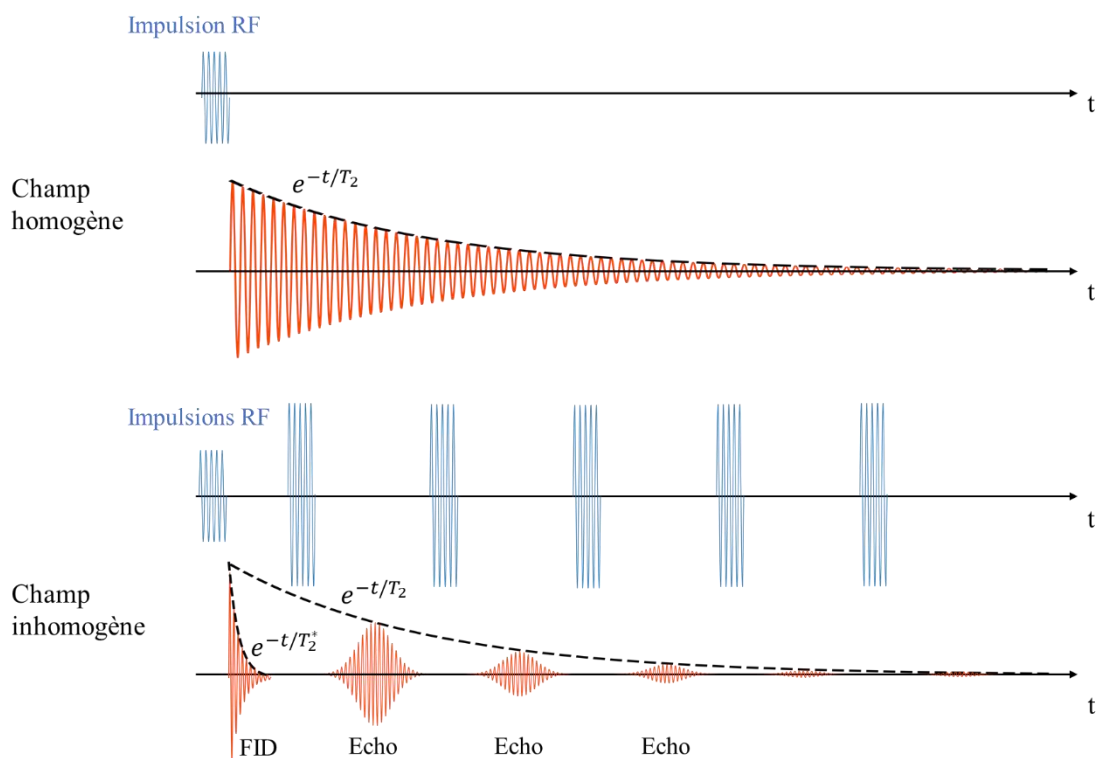


Figure 37 : Réponses impulsionnelles de l'aimantation macroscopique dans un champ magnétique homogène (en haut), ou inhomogène (en bas). Dans le cas du champ inhomogène, des impulsions supplémentaires permettent de générer des échos de Hahn. Figure adaptée de [17].

La mesure de T_2 est particulièrement intéressante pour la caractérisation des dynamiques moléculaires au sein d'un matériau. En effet, T_2 peut être exprimé comme la contribution de différents facteurs [18] :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2pores}} + \frac{1}{T_{2dif}} + \frac{1}{T_{2dip}} \quad [20]$$

Le terme T_{2pores} exprime la contribution de la relaxation causée par une matrice poreuse. Il est négligeable dans les films de peinture et ne sera pas détaillé ici.

Le terme T_{2dif} provient de la diffusion des molécules : lorsqu'un proton ^1H se déplace par diffusion dans le champ inhomogène, il voit le champ magnétique dans lequel il est plongé évoluer. Cela contribue à accélérer l'atténuation observée. Ce terme peut être calculé :

$$\frac{1}{T_{2dif}} = \frac{1}{12} \gamma^2 ({}^1\text{H}) G^2 t_E^2 D \quad [21]$$

où t_E est le temps inter-échos et D le coefficient de diffusion (typiquement $D \sim 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les lipides du jaune d'œuf, 10^{-10} pour l'huile, 10^{-9} pour l'eau). Dans les conditions expérimentales utilisées ($G = 38 \text{ T/m}$, $t_E = 56.7 \mu\text{s}$), $1/T_{2dif}$ varie en ordre de grandeur de 1 s^{-1} pour les lipides du jaune d'œuf à 100 s^{-1} pour l'eau.

Le terme T_{2dip} désigne la contribution des dipôles voisins, qui provoquent des variations locales du champ magnétique et entraînent une relaxation plus rapide. Ce terme est en fait lié à la mobilité moléculaire. Dans un environnement rigide, les protons ressentent les mêmes déviations du champ magnétique sur une longue durée, ce qui conduit à une relaxation rapide. À l'inverse, si les molécules sont mobiles, les différences d'aimantation sont moyennées dans le temps, et la relaxation est plus lente. Ainsi, une valeur de T_{2dip} élevée est le signe d'une grande mobilité des protons, comme dans le cas d'un liquide par exemple. À l'inverse, une valeur de T_{2dip} faible est le signe d'un matériau rigide. Ce phénomène est couramment employé pour la caractérisation des matériaux. Dans le domaine des élastomères par exemple, la densité de points de réticulations est inversement corrélée à la valeur de T_2 [19]. La mesure de la relaxation transversale permet ainsi de suivre la réticulation, qui s'accompagne d'une diminution du T_2 [20]. Busse *et al.* ont également mis en évidence la diminution des T_2 lors du séchage d'un film de peinture à l'huile [21].

Les contributions relatives des termes $1/T_{2dif}$ et $1/T_{2dip}$ dans nos films de peinture seront discutées au Chapitre 4, lors de l'étude du séchage.

Traitement des données

La valeur de T_2 peut être obtenue en fittant le signal de relaxation par une exponentielle décroissante, ou plus généralement, pour des matériaux plus complexes comportant différentes populations de protons, par une fonction biexponentielle de la forme :

$$A = \rho_a e^{-t/T_{2court}} + \rho_b e^{-t/T_{2long}} \quad [22]$$

où A est l'amplitude du signal de relaxation, T_{2court} et T_{2long} sont deux temps de relaxation transversale, et ρ_a et ρ_b leurs amplitudes respectives, proportionnelles à la concentration de protons [17].

Un traitement plus poussé, qui consiste à calculer la transformée de Laplace inverse du signal de relaxation transversale, permet d'obtenir la distribution continue des T_2 de l'échantillon [21]. Ce traitement se base sur le fait que la transformée de Laplace inverse d'une exponentielle de la forme e^{-t/T_2} est une impulsion de Dirac centrée en $1/T_2$, $\delta(R - 1/T_2)$, avec R la vitesse de relaxation (variable conjuguée du temps pour la transformée de Laplace). La linéarité de la transformation de Laplace entraîne alors que la transformée inverse de Laplace d'une somme discrète d'exponentielles décroissantes $\sum \rho_i e^{-t/T_{2i}}$, avec des amplitudes ρ_i et des temps caractéristiques T_{2i} , est un ensemble d'impulsions dont la position et l'amplitude permet de remonter aux différentes valeurs de ρ_i et T_{2i} . Ce raisonnement reste valable pour un signal de relaxation réel, constitué d'une somme continue d'exponentielles décroissantes, qui donne après transformation inverse de Laplace, le spectre continu de la distribution des temps de relaxation transversale de l'échantillon.

Résolution spatiale

L'existence d'un gradient de champ magnétique selon l'axe vertical y est à l'origine de la résolution spatiale de la RMN MOUSE dans cette direction, perpendiculaire aux films de peintures disposés à l'horizontale dans le plan xz [18]. En effet, dans l'hypothèse où les lignes du champ \mathbf{B}_0 sont parallèles,

orientées selon z , et où la composante G_y du gradient dans la direction y est constante, les protons à la position y ressentent un champ :

$$B_0(y) = B_0 + G_y y \quad [23]$$

La fréquence de Larmor dépend donc de la position du proton dans la profondeur du film :

$$\nu(y) = \frac{\gamma(^1H)}{2\pi} (B_0 + G_y y) \quad [24]$$

Ainsi si la bobine envoie un signal contenant une unique fréquence ν , seuls les protons compris à la position y vérifiant l'Équation [24] sont sondés.

Toutefois, en raison des propriétés de la transformée de Fourier, la durée finie t_p de l'impulsion envoyée par la bobine RF entraîne l'émission d'une distribution continue de fréquences de largeur $\Delta f \sim 1/t_p$, plutôt que d'une fréquence unique. D'après l'Équation [24], tous les protons contenus dans une couche d'épaisseur $\Delta y = \left(t_p G \frac{\gamma}{2\pi}\right)^{-1}$ sont donc sondés par l'impulsion. En faisant varier la valeur de t_p , on peut donc modifier la résolution spatiale dans l'axe z de la MOUSE, en sondant des couches d'échantillon plus ou moins épaisses. En pratique toutefois, la MOUSE fonctionne en envoyant une impulsion très courte, qui excite les protons situés dans un large volume ($\Delta y \simeq 270 \mu\text{m}$). La sélection spatiale se fait alors de façon équivalente lors de la détection, en faisant varier la durée d'acquisition d'un écho t_{acq} . On a dans ce cas par le même raisonnement une résolution $\Delta y = \left(t_{acq} G \frac{\gamma}{2\pi}\right)^{-1}$. Avec la valeur de gradient de la MOUSE utilisée (38 T/m), une durée d'acquisition de 30.5 μs donne par exemple une résolution de 20 μm .

En pratique, le gradient du champ de la RMN MOUSE n'est pas seulement orienté selon y , et la courbure des lignes de champ n'est pas négligeable. La région excitée n'est alors plus une tranche rectangulaire dans le plan xz , mais une tranche courbée dans l'espace. Ce facteur limite la résolution de la MOUSE [18].

3.2.1.2 Protocoles de mesure

Les mesures sont faites à température ambiante avec la RMN MOUSE PM2. L'aimant permanent a un champ de 0.65 T, correspondant à une fréquence de résonance de 27.63 MHz pour le proton. Le gradient du champ est de 38 T/m (ou de façon équivalente 1630 kHz/mm). La relaxation transversale est mesurée par des séquences CPMG, avec 4096 échos séparés de $t_E = 56.7 \mu\text{s}$ (cf. Figure 38). La durée d'acquisition d'un écho est $t_{acq} = 30.5 \mu\text{s}$. Les pulses à 90° et 180° ont la même durée ($t_p = 2.3 \mu\text{s}$), mais une différence de 7 dB dans la puissance de la bobine RF. Le premier écho, systématiquement inférieur aux suivants, est écarté des données.

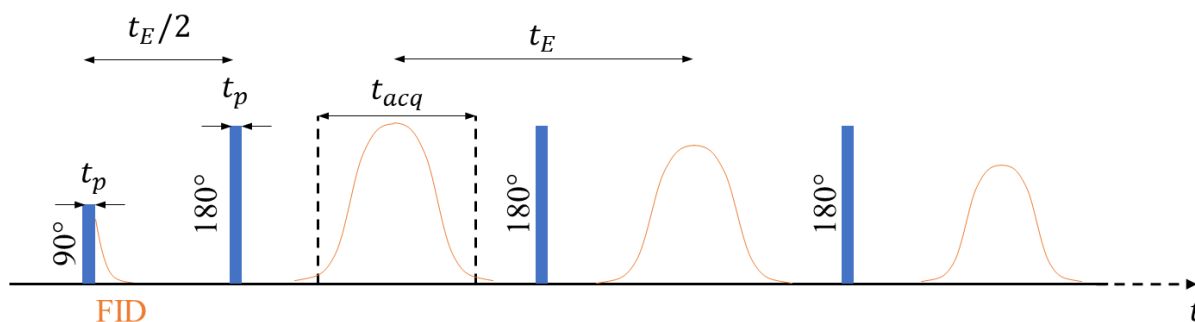


Figure 38 : Séquence CPMG utilisée pour la mesure de la relaxation transversale.

Étude des émulsions en bulk

La relaxation transversale d'émulsions o/w-LO de composition variable (détaillées dans le Tableau 6) a été mesurée afin d'attribuer les différents T_2 observés aux constituants du jaune d'œuf et de l'huile de lin. L'émulsion fraîchement préparée est placée dans une coupelle, scellée avec du Parafilm pour éviter l'évaporation de l'eau. L'émulsion est scannée sur $200\ \mu\text{m}$ avec une résolution et un pas de $20\ \mu\text{m}$ dans la direction y , qui correspondent à la meilleure résolution permise par cet appareil. À chaque profondeur, les données de relaxation transversale de 50 séquences sont moyennées. Le temps de recouvrement entre deux séquences CPMG successives est de 3500 ms.

Après avoir vérifié l'homogénéité de l'échantillon selon l'axe y en superposant les signaux de relaxation issus des différentes positions scannées, l'ensemble de ces données est moyenné. La transformée de Laplace inverse du signal de relaxation transversale moyen est calculée à l'aide d'un script Python adapté des travaux de Cai [22].

Étude du séchage de peintures au jaune de plomb et d'étain

La RMN MOUSE a également été utilisée pour le suivi *in situ* de l'évolution des temps de relaxation transversale des protons ^1H au cours du séchage de films de peinture au jaune de plomb et d'étain. Le film de peinture est scannée dans toute son épaisseur avec une résolution et un pas de $20\ \mu\text{m}$ dans la direction y . À chaque profondeur, les données de relaxation transversale de 100 séquences sont moyennées. Le temps de recouvrement entre deux séquences CPMG successives est de 3200 ms.

Les données sont traitées avec Python. Les signaux de relaxation transversale sont alors fittés par une fonction biexponentielle (Équation [22]).

Deux types de traitement sont menés :

- pour suivre l'évolution globale de la relaxation des protons du film dans son ensemble, on moyenne les signaux de relaxation issus des épaisseurs où l'amplitude du signal est supérieure à 90% de l'amplitude maximale mesurée dans le film. Cette courbe de relaxation moyenne est alors fittée.
- Pour étudier l'homogénéité du séchage dans la profondeur du film, les signaux acquis à chaque profondeur sont fittés individuellement.

3.2.2 Spectroscopie FTIR – ATR

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) en mode réflexion totale atténuée (ATR, *Attenuated Total Reflexion*) sonde les vibrations caractéristiques de liaisons chimiques via la mesure de l'absorption d'un rayonnement infrarouge sous la forme d'une onde évanescente. Elle a été utilisée pour la caractérisation des liants et peintures frais, la mesure du taux de saponification des huiles cuites au plomb, et pour le suivi des transformations moléculaires lors du séchage des échantillons.

3.2.2.1 Protocole général

Le spectromètre utilisé est un Cary 630 (Agilent), piloté par le logiciel MicroLab. Les mesures sont faites à température ambiante. Une mesure consiste en l'accumulation de 64 spectres entre 650 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Un spectre de référence est systématiquement collecté entre deux acquisitions.

Les spectres sont analysés à l'aide du logiciel OMNIC (ThermoScientific) pour l'intégration des aires de bandes. Ces valeurs d'aire sont utilisées sans normalisation particulière.

Un spectromètre Bruker Vertex 80 équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide a également été utilisé en mode rapid-scan pour les spectres présentés en Figure 81. La vitesse du miroir mobile est de 5.063 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 500 spectres sont collectés en mode ATR (cristal diamant) et moyennés, avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Une pression est appliquée sur l'échantillon pendant la mesure à l'aide d'une presse. Pour les solides, cette presse permet d'assurer le contact entre l'échantillon et le cristal. Pour les liquides, elle permet de mieux sonder la phase dispersée de l'émulsion.

3.2.2.2 Mesure du taux de saponification des huiles cuites au plomb

La mesure du taux de saponification se fait selon la méthode développée par Laporte [6] d'après les travaux de Cotte et al. [23]. Une goutte d'huile cuite est déposée sur le cristal du spectromètre. La mesure est répétée trois fois.

On mesure A_E l'aire de la bande d'élongation de la liaison C=O ester (zone d'intégration : 1759 – 1728 cm^{-1} , ligne de base : 1800 – 1690 cm^{-1}), et A_S l'aire de la bande d'élongation asymétrique de la liaison CO des savons de plomb (zone d'intégration : 1577 – 1493 cm^{-1} , ligne de base : 1617 – 1483 cm^{-1}). Le taux de saponification est donné par :

$$\tau_S = \left(1 + \frac{A_E}{k} A_S\right)^{-1} \quad [25]$$

où $k = 1.16 \pm 0.04$, déterminé par Laporte [6].

3.2.2.3 *Suivi du séchage des peintures et liants*

Un fragment d'échantillon est prélevé du film avec une lame de scalpel et déposé sur le cristal du spectromètre. Toutes les mesures sont reproduites 3 fois, sur des échantillons préparés de façon indépendante.

On mesure en particulier l'évolution des aires de trois bandes, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 11. Ces mesures sont faites sans normalisation particulière.

Tableau 11 : Bandes suivies par FTIR – ATR pour l'étude du séchage

Bande	Attribution	Zone d'intégration (cm ⁻¹)	Ligne de base (cm ⁻¹)
3350 cm ⁻¹	Élongation O – H	3073 – 3692	3073 – 3746
3010 cm ⁻¹	Élongation C – H dans cis-HC=C	2987 – 3034	2987 – 3034
968 cm ⁻¹	Déformation C – H dans trans-HC=C	945 – 999	945 – 1006

3.2.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Ces variations peuvent résulter de phénomènes physiques ou de réactions chimiques.

L'ATG a été utilisée pour le suivi de l'évaporation de l'eau lors du séchage des peintures à l'émulsion w/o. Les mesures sont effectuées sur un appareil SDT Q600 (TA Instruments). Environ 10 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en alumine. L'échantillon est chauffé de 25 °C à 200 °C selon une rampe à 2 °C/min, sous flux d'air (75 mL/min). La perte de masse de l'échantillon δm (en %) au cours du chauffage est mesurée et tracée, ainsi que sa dérivée $d\delta m/dT$ (en %/°C).

3.2.4 Microscopie optique en lumière blanche

Un microscope Olympus BX51, équipé d'un objectif 4x UPlanFl (ouverture numérique : 0.13) a été utilisé pour le suivi du séchage de films d'émulsions o/w. Un film d'émulsion est appliqué sur une lame de verre, et laissé à sécher à l'air libre sous l'objectif du microscope. Des images sont prises à un intervalle de 5 s.

3.3 Caractérisation des systèmes secs

3.3.1 Nano-holotomographie des rayons X

3.3.1.1 *Principe*

La tomographie des rayons X est une technique non destructive qui permet d'obtenir une reconstruction en trois dimensions d'un échantillon à partir d'une série d'images résultant de la transmission d'un faisceau de rayons X pour différentes orientations de l'échantillon. L'ensemble de ces projections est traité pour reconstruire une représentation tridimensionnelle de l'échantillon, sous forme de sections.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec un échantillon absorbant non-cristallin peut être décrite par l'indice de réfraction complexe [24,25] :

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad [26]$$

où β , la partie imaginaire, détermine l'absorption, et δ , le décrément de la partie réelle, est responsable de la réfraction, avec $\delta (\sim 10^{-6}) \gg \beta (\sim 10^{-9})$. δ est proportionnel à la densité électronique du matériau. L'amplitude de l'onde après l'échantillon est alors fonction de β , tandis que sa phase est fonction de δ .

Dans la mise en œuvre la plus courante de la tomographie, les images du faisceau transmis sont mesurées immédiatement après l'échantillon. Le contraste obtenu sur ces images est lié à des différences d'absorption des rayons X, tandis que toute information sur la phase est perdue (contribution de β uniquement) : on parle de tomographie par contraste d'absorption. Toutefois, lorsque l'échantillon est composé de matériaux peu absorbants, ou avec de faibles différences d'absorption (cas de la matière organique par exemple), le contraste obtenu par cette méthode est très faible.

On cherche alors, pour augmenter le contraste, à obtenir des images de la phase, sensible à δ , donc à la densité électronique du matériau. La mesure de la phase requiert la propagation de l'onde, et donc de placer le détecteur à grande distance de l'échantillon (typiquement de l'ordre du mètre). On parle de tomographie par contraste de phase. Différentes techniques peuvent être mises en œuvre à cet effet. Celle utilisée dans cette thèse est l'holotomographie. En pratique, la reconstruction de la phase par holotomographie nécessite d'acquérir des images pour différentes distances de propagation entre l'échantillon et le détecteur (généralement quatre distances sont choisies). Un grand nombre de projections, obtenues pour différentes orientations de l'échantillon, sont acquises à chaque distance (Figure 39 a). Un algorithme permet alors dans un premier temps de calculer pour chaque position angulaire de l'échantillon une image de phase à partir des quatre distances (Figure 39 b), puis d'obtenir dans un second temps le volume reconstruit à partir de l'ensemble de ces projections. Ce volume est donc une distribution 3D de la densité électronique dans l'échantillon.

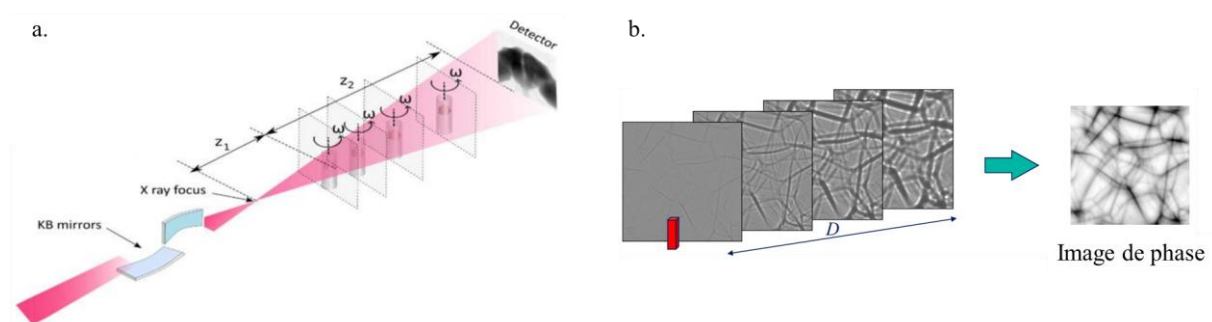


Figure 39 : Principe d'une expérience d'holotomographie. a. acquisition de multiples projections 2D à différents angles de rotation de l'échantillon, pour quatre distances échantillon – détecteur (z_2) différentes. b. Pour chaque orientation de l'échantillon, une image de phase est calculée à partir des projections obtenues aux quatre distances de propagation. Les projections sont enfin reconstruites pour donner une représentation 3D de l'échantillon (non représenté sur cette figure). D'après P. Cloetens, ESRF, ID16A [26].

3.3.1.2 Mise en œuvre

Les expériences de nano-holotomographie ont été menées sur la ligne ID16B du synchrotron ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) [27,28].

Échantillons

Deux séries de mesures ont été effectuées.

Première mesure

Dans un premier temps, des essais préliminaires ont été menés sur un échantillon d'émulsion o/w-LO (composition détaillée dans le Tableau 12) déposé sur un support en Kapton (polyimide), similaire à celui visible en Figure 40 a, monté sur une tige métallique. Le Kapton est couramment employé en raison de sa faible absorbance des rayons X. Le support en Kapton est trempé dans la peinture, et mis à sécher "tête en bas", pour éviter que la peinture ne coule vers la tige. Ces tests ont montré le potentiel de cette technique pour imaginer la morphologie de ces matériaux organiques avec un bon contraste.

Tableau 12 : Composition avant séchage de l'échantillon étudié lors de la première mesure.

Échantillon	Pigment	Liant	
		Phase continue	Phase dispersée
o/w-LO	-	EY 33 % vol + H ₂ O 33 % vol	LO 33 % vol

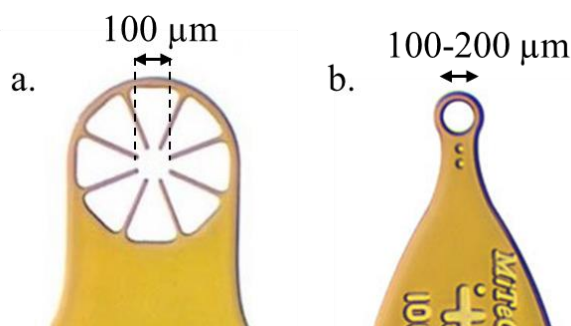


Figure 40 : Supports en Kapton utilisés pour a. les essais préliminaires sur l'émulsion o/w-LO, b. la seconde série de mesure sur les liants et peintures

Seconde série de mesures

Du temps de faisceau a alors été obtenu afin de mener des mesures supplémentaires sur des échantillons secs de liants et de peintures au jaune de plomb et d'étain, à l'azurite ou contenant des sphères de verre, préparés selon les protocoles décrits en Section 2. La composition des échantillons sur lesquels des résultats seront présentés au Chapitre 5 est détaillée dans le Tableau 13. Des boucles en Kapton, d'un diamètre de 100 ou 200 µm (cf. Figure 40 b) ont été utilisées comme supports pour les échantillons, selon le procédé décrit ci-dessus. Des films d'une épaisseur de 120 µm ont également été préparés. En raison de contraintes de temps liées aux dates allouées pour les expériences au synchrotron, et afin

d'assurer un séchage suffisant de l'huile dans les liants et les peintures, tous les échantillons (y compris les films) ont été mis à sécher un mois à température et lumière ambiante, puis deux semaines à l'étuve à 40 °C. L'autoxydation des triglycérides a été vérifiée par spectroscopie FTIR sur des prélèvements faits sur les films.

Tableau 13 : Composition avant séchage des échantillons étudiés lors de la seconde série de mesures.

Échantillon	Pigment	Liant	
		Phase continue	Phase dispersée
EY	-	EY 100 % vol	-
LO	-	LO 100 % vol	-
LOPb	-	LOPb 100 % vol	-
o/w-LO	-	EY 33 % vol + H ₂ O 33 % vol	LO 33 % vol
o/w-LOPb	-	EY 33 % vol + H ₂ O 33 % vol	LOPb 33 % vol
w/o-LOPb	-	LOPb 50 % vol	EY 50 % vol
o/w-LO – Billes de verre	7 % vol	EY 31 % vol + H ₂ O 31 % vol	LO 31 % vol
w/o-LOPb – Billes de verre	7 % vol	LOPb 46 % vol	EY 46 % vol

Protocole expérimental

Première mesure

L'énergie du faisceau de rayons X est de 17 keV. 1839 projections sont acquises en faisant tourner l'échantillon sur 360°. Une première acquisition à une seule distance est effectuée avec un champ de vision de 828 x 828 x 828 μm^3 (taille de pixel 647 nm). Une ROI (*Region of Interest*) de 128 x 128 x 128 μm^3 est identifiée dans ce volume. Une holotomographie à quatre distances, avec une taille de pixel de 100 nm (50 nm biné d'un facteur 2) est alors acquise sur cette ROI. Les données ont été reconstruites par Julie Villanova (responsable de la ligne ID16B).

Seconde série de mesures

L'énergie du faisceau de rayons X est de 29.6 keV. Une énergie supérieure à celle des tests préliminaires a été choisie pour limiter les éventuels effets d'endommagement sous faisceau. Les mesures sont faites à température et pression ambiante. 2505 projections sont acquises en faisant tourner l'échantillon sur 360°, avec un temps d'exposition par projection variable entre 60 et 240 ms selon l'échantillon. La détection se fait à l'aide d'une caméra PCO edge 4.2 avec un scintillateur 30umLSO, qui permettent de travailler avec des temps d'exposition courts et donc de limiter l'exposition de l'échantillon. Une première acquisition à une seule distance est effectuée avec un champ de vision de 526 x 526x 526 μm^3 (taille de pixel 257 nm) et reconstruite à l'aide du logiciel PyNX. Une ROI de 100 x 100 x 100 μm^3 est identifiée dans ce volume. Une holotomographie à quatre distances, avec une taille de pixel de 50 nm est alors acquise sur cette ROI. Des acquisitions répétées sur deux échantillons n'ont pas montré d'endommagement significatif sous le faisceau (absence de mouvement au sein de l'échantillon d'une acquisition à l'autre).

Une première reconstruction rapide est calculée à l'aide de PyNX, pour vérifier la qualité des données. Dans un second temps, une reconstruction plus avancée utilisant une procédure développée à ID16B est mise en œuvre. Les étapes de cette reconstruction sont :

- i) Alignement des quatre distances : en raison de la divergence du faisceau, les images prises aux quatre distances n'ont pas le même grandissement. Des légers décalages selon les axes horizontal et vertical sont également présents du fait d'imprécisions des moteurs ou de la dilatation thermique.
- ii) Calcul de la phase à partir des quatre projections pour chaque angle (*cf.* Figure 39 b)
- iii) Reconstruction tomographique des différentes projections pour obtenir la représentation 3D de la phase. Cette étape utilise le logiciel PyHST.

Traitement d'images

Les images (sections) reconstruites sont visualisées et traitées à l'aide d'ImageJ.

La Figure 41 présente le traitement d'images utilisé, inspiré de méthodes employées dans la littérature sur des données d'holotomographie [29,30]. À partir de l'image d'origine (a) :

- b) Le défaut d'illumination de l'image est corrigé en soustrayant le background.
- c) Le bruit est ensuite atténué par l'utilisation du filtre *Non-local mean*, qui conserve les interfaces, à la différence des filtres locaux standards (convolution par un filtre gaussien ou médiane par exemple).
- d) Les contrastes sont accrus par le filtre *Unsharp mask*.

L'évolution de l'histogramme des niveaux de gris de l'image au fil de ces traitements permet de constater leur efficacité : contrairement à l'image initiale, l'image après traitement présente des populations de pixels distinctes, qui permettront sa segmentation.

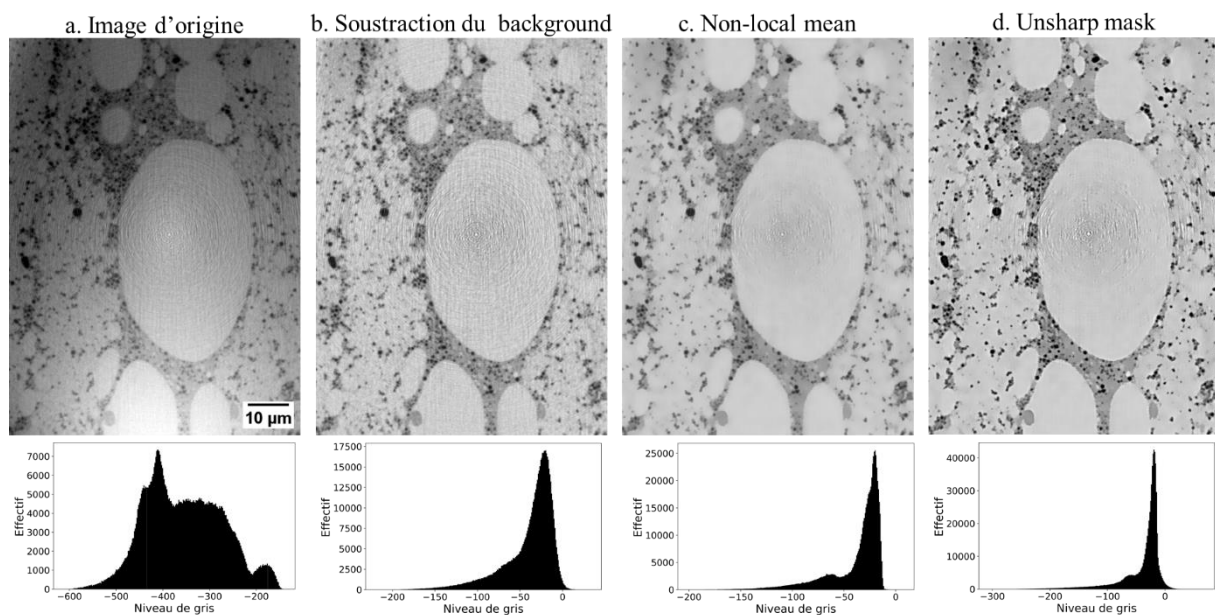


Figure 41 : Traitement d'image utilisé, sur une image d'holotomographie reconstruite d'émulsion o/w-LO issue de la première série d'acquisitions. a. Image reconstruite brute. b. Image après soustraction du background, c. application d'un filtre non-local mean. d. et d'un filtre unsharp mask. Sous chaque image est présenté l'histogramme des niveaux de gris des pixels. Tous les traitements sont effectués avec ImageJ.

Les images présentent également fréquemment des artefacts en anneaux, qui sont éventuellement corrigés à l'aide d'un algorithme décrit par Lyckegaard *et al.* [31]. Cette correction est mise en évidence en Figure 42.

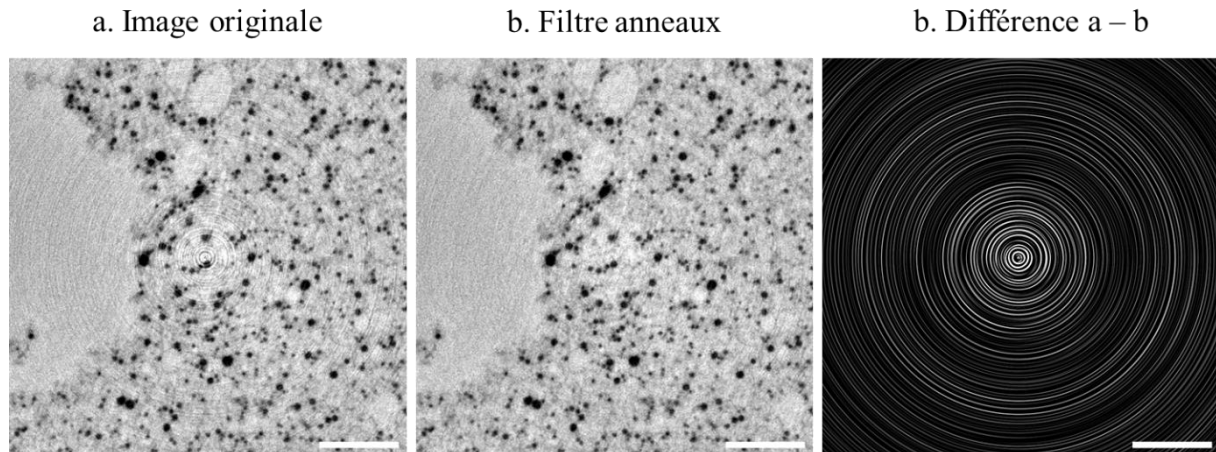


Figure 42 : Exemple de traitement des artefacts en anneaux sur une image d'holotomographie reconstruite d'émulsion o/w-LO issue de la deuxième série d'acquisitions. a. Image reconstruite brute. b. Image après filtrage des artefacts en anneaux, c. Différence calculée entre les images a et b. Barre d'échelle : 10 μm .

3.3.2 Imagerie TOF-SIMS

3.3.2.1 Principe

L'imagerie TOF-SIMS permet d'obtenir une cartographie de la composition moléculaire d'une surface. Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions, dits primaires, et à analyser, à l'aide d'un analyseur par temps de vol (TOF) les ions dits secondaires pulvérisés depuis l'échantillon (Figure 43 a). Le spectre de masse obtenu caractérise ainsi la composition de la surface. En balayant le faisceau d'ions primaires sur la surface, il est possible de réaliser des cartographies, en imageant à la fois la présence des composés organiques et inorganiques. Elle est ainsi particulièrement utile pour la caractérisation de peintures [32,33].

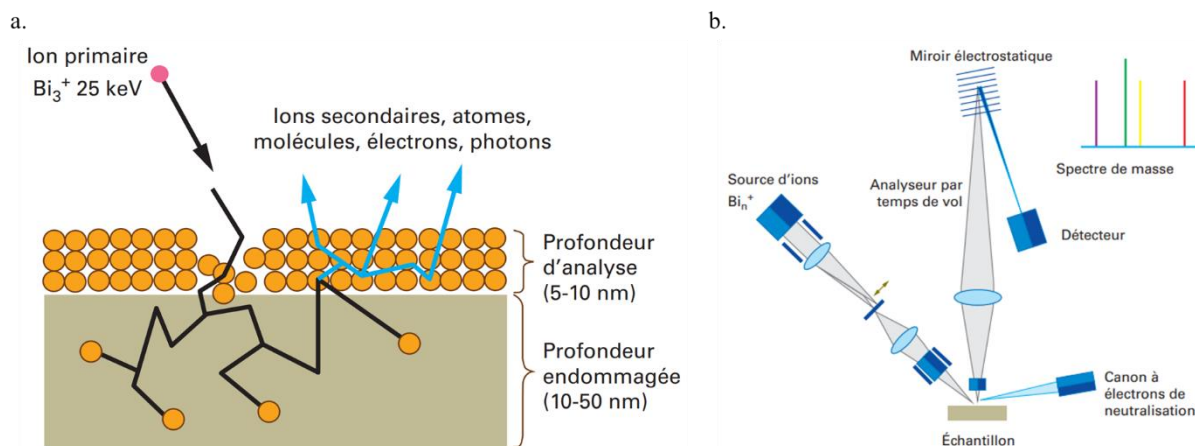


Figure 43 : a. Schéma de principe de l'émission ionique sous impact d'ions polyatomiques Bi_3^+ de 25 keV d'énergie. b. Schéma d'un spectromètre de masse par temps de vol à ions secondaires (TOF-SIMS). Figures reproduites de Brunelle 2019 [33].

3.3.2.2 Mise en œuvre

Échantillon

Dans l'optique d'évaluer le potentiel de cette technique sur les émulsions huile – jaune d'œuf, un essai a été mené sur la surface d'un film d'émulsion o/w-LOPb ($\phi_{LOPb} = 0.47$) de 120 μm d'épaisseur après 13 mois de séchage. D'après les cinétiques qui seront présentées au Chapitre 4, la réticulation des lipides insaturés est complète à ce stade, une condition nécessaire en raison de la mise sous vide de l'échantillon pour la mesure.

Protocole expérimental

Le spectromètre utilisé est un TOF-SIMS IV (IONTOF GmbH), schématisé en Figure 43 b, piloté à l'aide du logiciel SurfaceLab 6.7. Le fonctionnement détaillé de cet appareil est décrit dans le manuscrit de thèse de Caroline Bouvier [34].

L'échantillon (repère 1 sur la Figure 44) est placé dans l'instrument et mis sous vide. La surface de l'échantillon est d'abord nettoyée sur 750 x 750 μm^2 à l'aide d'une source GCIB (*Gas Cluster Ion Beam*, repère 2 sur la Figure 44) émettant des agrégats massifs d'argon Ar_{2000}^+ avec une énergie cinétique de 10 keV. On utilise une fluence de $2.2 \cdot 10^{14}$ agrégats/ cm^2 , qui permet typiquement de retirer une monocouche moléculaire à la surface de l'échantillon (les couches sous-jacentes sont intactes, ce nettoyage n'entraîne donc pas d'endommagement du reste de l'échantillon).

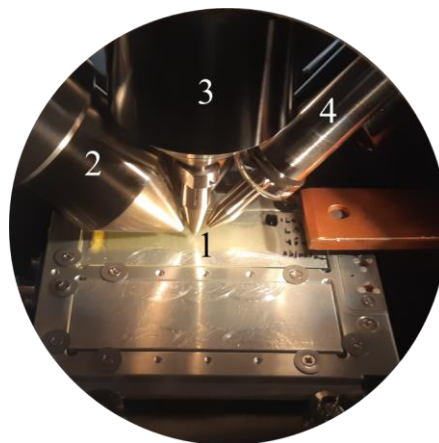


Figure 44 : 1. Film d'émulsion en cours d'analyse au TOF-SIMS. 2. Source GCIB. 3. Extraction vers l'analyseur. 4. Caméra. La source d'ions primaires n'est pas visible sur cette image

La source d'ions primaires est un canon ionique à métal liquide (LMIG, *Liquid Metal Ionic Gun*) émettant un faisceau focalisé d'ions Bi_3^+ avec une énergie cinétique de 25 keV. Le faisceau d'ions émis subit un tri en masse, il est haché en pulsations et centré dans la source. Les analyses ont été menées en

mode HCBU (*High Current Bunched Mode*), dans lequel les ions primaires sont groupés en pulsations de moins d'une nanoseconde. Ce mode permet une résolution en masse ($M/\Delta M$, largeur à mi-hauteur) de plusieurs milliers. Le faisceau d'ions a un courant primaire de 0.50 pA permettant des analyses rapides, au détriment d'un diamètre de 2 – 3 μm limitant la résolution spatiale en imagerie. Les ions primaires frappent la surface à un angle de 45°. Après chaque cycle d'analyse, un canon à électrons de faible énergie (< 20 eV) est utilisé pour compenser et permettre l'évacuation des charges accumulées sur la zone analysée.

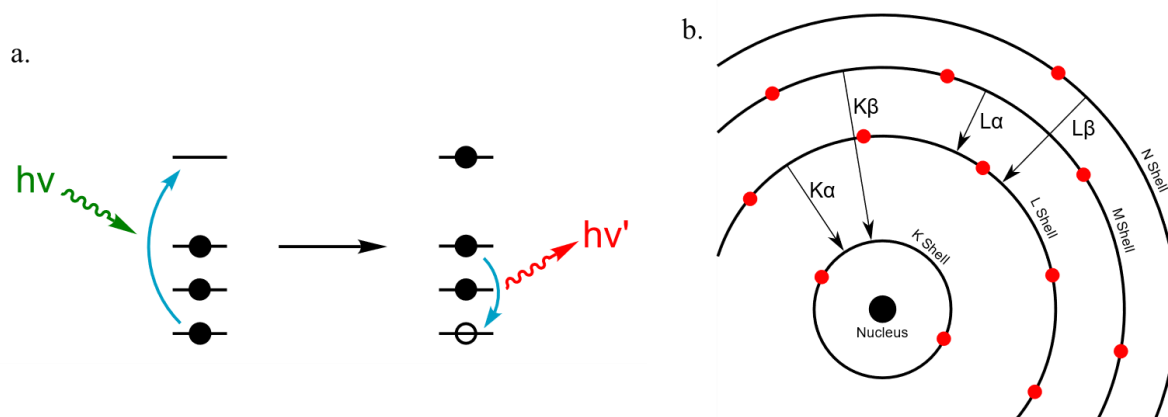
L'interaction des ions primaires avec la surface de l'échantillon conduit à la production d'ions secondaires, correspondant aux ions moléculaires ou fragments ioniques des espèces chimiques constituant cette surface, et qui renseignent donc sur sa composition organique et inorganique. Les ions secondaires sont extraits par une tension de 2 kV dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon (repère 3 sur la Figure 44). L'échantillon étant isolant, la tension effective à sa surface est légèrement inférieure (environ 1.8 kV). Cette différence se répercute sur l'énergie des ions secondaires et a donc été prise en compte pour l'analyse. Les ions secondaires extraits sont analysés avec un analyseur par temps de vol à réflecteur simple. La trajectoire effective des ions secondaires est d'environ deux mètres.

On acquiert ainsi une cartographie de la surface analysée en focalisant le faisceau d'ions de façon à balayer une surface de 500 x 500 μm^2 (256 x 256 pixels). Les données sont acquises sur la surface successivement en polarité positive puis négative, pour analyser respectivement les ions secondaires positifs et négatifs émis. 75 scans sont moyennés dans chaque polarité (fluence de Bi^{3+} : $6 \cdot 10^{11}$ ions/ cm^2). À chaque pixel de l'image correspond ainsi un spectre de masse dans les deux polarités. Ces spectres permettent après traitement à l'aide du logiciel SurfaceLab 7.0 d'obtenir des cartographies de densité ionique à la surface de l'échantillon.

3.3.3 Microfluorescence des rayons X

3.3.3.1 Principe

L'exposition d'un atome à un faisceau de rayons X dits primaires peut entraîner l'éjection d'un électron de sa couche électronique, à condition que le rayonnement incident soit suffisamment énergétique. L'atome est alors ionisé. Sa désexcitation se fait par une transition électronique d'un niveau plus élevé vers le niveau laissé vacant (Figure 45 a). Cette transition peut s'accompagner de l'émission d'un photon X dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques impliqués. C'est la fluorescence X. Un autre phénomène de désexcitation est possible par émission Auger, mais ne sera pas détaillé ici. L'énergie du photon émis est donc caractéristique de l'élément chimique et des niveaux électroniques impliqués. Pour une énergie de faisceau donnée, plusieurs transitions sont généralement possibles pour un élément chimique (Figure 45 b). Son spectre de fluorescence sera donc constitué d'un ensemble de raies, caractéristiques de cet élément. L'analyse du spectre de fluorescence d'un échantillon complexe renseigne ainsi sur la composition élémentaire de l'échantillon. La réalisation de cartographies permet d'obtenir une image de la répartition des éléments chimiques.



© User: HenrikMidtby / Wikimedia Commons / CC BY-SA 3.0

Figure 45 : a. Représentation schématique de la fluorescence X : la retombée d'un électron vers une couche inférieure ayant perdu au préalable un de ses électrons entraîne l'émission d'un photon X. b. Exemples de transitions électroniques.

3.3.3.2 Mise en œuvre

Les mesures de microfluorescence des rayons X ont été menées sur la ligne ID21 de l'ESRF [35,36], avec l'aide de Marine Cotte, responsable de ligne.

Échantillons

Ces mesures ont été menées à titre de test à la fin du projet de thèse, sur le temps de faisceau de M. Cotte. Seul trois échantillons de liants (huile cuite au plomb, émulsions o/w-LOPb et w/o-LOPb) ont donc été analysés. Ces échantillons ont été prélevés sur des films de 120 μm préparés pour la seconde série de mesure d'holotomographie (cf. Section 3.3.1), et ont donc des compositions similaires à celles détaillées dans le Tableau 13 p.90.

Un fragment du film est prélevé à l'aide d'une lame de scalpel et enrobé dans de la résine Sody33. La résine est coupée au microtome jusqu'à l'obtention d'une surface plane à laquelle l'échantillon affleure. Les mesures étant faites sous vide, les échantillons sont mis à dégazer sous vide pendant une heure avant les acquisitions.

Protocole expérimental

Le dispositif expérimental est présenté en Figure 46. L'échantillon est localisé à l'aide d'un vidéo-microscope dans le visible, qui permet la sélection d'une ROI sur laquelle la cartographie XRF est ensuite effectuée. La taille du faisceau de rayons X, qui fixe la limite de résolution, est de $0.9 \times 0.3 \mu\text{m}^2$ (horizontal x vertical). L'échantillon est balayé dans le microfaisceau pour la réalisation des cartographies.

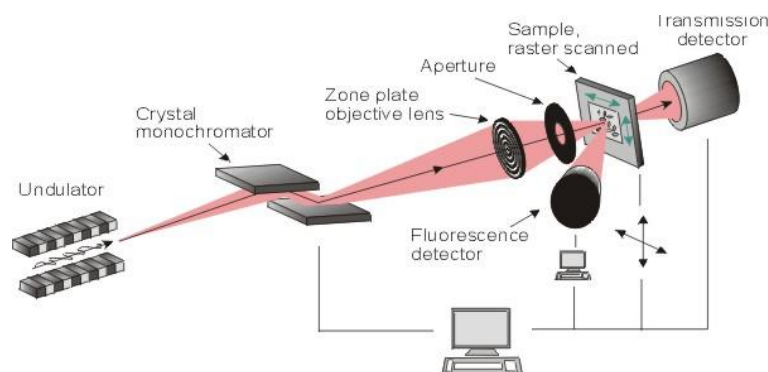


Figure 46 : Dispositif expérimental utilisé sur ID21. (source : esrf.fr)

L'énergie du faisceau est fixée en fonction des éléments que l'on souhaite détecter (cf. Tableau 14). En effet, les deux raies du soufre (raies K_{α} à 2.31 keV et K_{β} à 2.46 keV) se superposent à des raies intenses du plomb (M_{α} à 2.35 keV et M_{β} à 2.44 keV), ce qui pose des difficultés pour la détection du soufre. Afin de lever cette incertitude, on réalise des cartographies à deux énergies différentes. D'une part, à 4.2 keV, de nombreux éléments sont détectés dans les échantillons analysés, avec donc une ambiguïté entre soufre et plomb. D'autre part, en se plaçant à une énergie supérieure au seuil d'absorption de la raie K du soufre (2.4720 keV) et inférieure à celle des raies M du plomb (2.4840 keV pour la plus basse) on excite uniquement le soufre, ainsi que les autres éléments dont l'énergie du seuil d'absorption est inférieure (en particulier le phosphore). On se place donc à 2.4736 keV.

Tableau 14 : Principaux éléments d'intérêt détectés aux deux énergies utilisées pour les cartographies en fluorescence X.

Énergie (keV)	Éléments d'intérêt détectés
2.4736	P, S
4.2	P, Cl, K, Ca, Pb (S ambigu)

Les données sont traitées à l'aide du logiciel PyMCA. Dans un premier temps le fit des spectres de fluorescence permet d'identifier les éléments chimiques caractéristiques d'un composé (huile cuite au plomb, jaune d'œuf). Dans un second temps, on étudie les cartographies de ces éléments pour comprendre la localisation des composés associés.

3.3.4 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie EDS

Un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra 55 équipé d'un canon à émission de champ (FEG, *Field Emission Gun*) a été utilisé à 10 kV pour l'imagerie des pigments et des peintures sèches. La topographie des échantillons est observée via la détection des électrons secondaires à l'aide d'un détecteur InLens ou d'un détecteur de type Everhart Thornley SE2. La détection des électrons rétrodiffusés (BSE, *Backscattered Electrons*) à l'aide d'un détecteur AsB permet d'obtenir des images dont le contraste est représentatif du numéro atomique des atomes composant l'échantillon.

Des analyses élémentaires ont également été menées par EDS, à l'aide d'un spectromètre EDX QUANTAX (Bruker). Ces analyses ont été menées en pointés ou en cartographie. Ces cartographies sont binées après acquisition par un facteur 2 dans les deux directions de l'image à l'aide du logiciel ImageJ. Les images obtenues sont ensuite traitées avec un filtre moyenneur 5x5.

4 Conclusion

L'étude bibliographique réalisée au Chapitre 1 a permis de choisir deux principaux procédés de formulations de peintures à l'émulsion, adaptés des recettes de Max Doerner et Ralph Mayer, deux artistes du XX^e siècle. La préparation des émulsions utilisées comme liants se fait avec du jaune d'œuf et de l'huile de lin crue ou cuite au plomb, avant qu'un pigment n'y soit dispersé : jaune de plomb et d'étain type I principalement, mais également azurite, et billes de verre (utilisées comme particules modèles pour les techniques d'imagerie).

Les liants frais en bulk ont été étudiés avec des techniques couramment employées pour les émulsions : conductimétrie, tension de surface, microscopie confocale et rhéologie. Ces deux dernières techniques ont également été appliquées aux peintures fraîches. Les résultats de ces mesures feront l'objet du Chapitre 3. Le séchage des peintures, étalées sous forme de films, a ensuite été étudié par relaxométrie par RMN bas champ et spectroscopie FTIR – ATR (Chapitre 4). Enfin, un travail méthodologique sera présenté au Chapitre 5, comparant trois techniques permettant de visualiser la structure des liants et peintures secs : nano-holotomographie des rayons X, imagerie TOF-SIMS, microfluorescence X.

Références

- [1] R. Mayer, *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, London, 1951.
- [2] H.-J. Meuer, C. Egbers, Changes in density and viscosity of chicken egg albumen and yolk during incubation, *Journal of Experimental Zoology* 255 (1990) 16–21. <https://doi.org/10.1002/jez.1402550104>.
- [3] A. Roy, *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics - Volume 2*, National gallery of art, Washington, 1993.
- [4] R.L. DeRosa, P.A. Schader, J.E. Shelby, Hydrophilic nature of silicate glass surfaces as a function of exposure condition, *Journal of Non-Crystalline Solids* 331 (2003) 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.078>.
- [5] I.J. Lin, S. Niedzwiedz, Kinetics of the Massicot-Litharge Transformation During Comminution, *Journal of the American Ceramic Society* 56 (1973) 62–64. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12358.x>.
- [6] L. Laporte, *Propriétés des huiles utilisées en peinture : Rôle des siccatifs au plomb*, Thèse, Sorbonne-Université, 2022.
- [7] M. Faidutti, C. Versini, *Le Manuscrit de Turquet de Mayerne présenté par M. Faidutti et C. Versini, Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium - 1620*, Audin Imprimeurs, Lyon, 1967.
- [8] L. de Viguerie, P.A. Payard, E. Portero, Ph. Walter, M. Cotte, The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds, *Progress in Organic Coatings* 93 (2016) 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.010>.
- [9] M. Doerner, *The Materials of the Artist and their Use in Painting - With Notes on the Techniques of the Old Masters* ; trad. E. Neuhaus, Hart Davis, MacGibbon, London, 1976.
- [10] J. Brujić, C. Song, P. Wang, C. Briscoe, G. Marty, H.A. Makse, Measuring the Coordination Number and Entropy of a 3D Jammed Emulsion Packing by Confocal Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 248001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.248001>.
- [11] L. Besnard, M. Protat, F. Malloggi, J. Daillant, F. Cousin, N. Pantoustier, P. Guenoun, P. Perrin, Breaking of the Bancroft rule for multiple emulsions stabilized by a single stimuable polymer, *Soft Matter* 10 (2014) 7073–7087. <https://doi.org/10.1039/C4SM00596A>.
- [12] H.D. Williams, K.P. Nott, D.A. Barrett, R. Ward, I.J. Hardy, C.D. Melia, Drug release from HPMC matrices in milk and fat-rich emulsions, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 100 (2011) 4823–4835. <https://doi.org/10.1002/jps.22689>.
- [13] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, Absorption and fluorescence properties of fluorescein, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 51 (1995) L7–L21. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01421-P](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01421-P).
- [14] J. Allouche, E. Tyrode, V. Sadtler, L. Choplin, J.-L. Salager, Simultaneous Conductivity and Viscosity Measurements as a Technique to Track Emulsion Inversion by the Phase-Inversion-Temperature Method, *Langmuir* 20 (2004) 2134–2140. <https://doi.org/10.1021/la035334r>.
- [15] K.-H. Lira, D.H. Smith, Electrical conductivities of concentrated emulsions and their fit by conductivity models, *Journal of Dispersion Science and Technology* 11 (1990) 529–545. <https://doi.org/10.1080/01932699008943276>.
- [16] J.C. Maxwell, *A treatise on Electricity and Magnetism, Part II, Chapter IX*, Clarendon Press Series, London, 1873.
- [17] B. Blümich, S. Haber-Pohlmeier, W. Zia, *Compact NMR*, De Gruyter, 2014. <https://doi.org/10.1515/9783110266719>.
- [18] R. Nicasy, H. Huinink, B. Erich, A. Olaf, NMR Profiling of Reaction and Transport in Thin Layers: A Review, *Polymers* 14 (2022) 798. <https://doi.org/10.3390/polym14040798>.
- [19] J. Kolz, J. Martins, K. Kremer, T. Mang, B. Blümich, Investigation of the Elastomer-Foam Production with Single-Sided NMR, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 60 (2007) 179–183.
- [20] B. Blümich, S. Anferova, K. Kremer, S. Sharma, V. Herrmann, A. Segre, Unilateral Nuclear Magnetic Resonance for Quality Control - The NMR MOUSE, *Spectroscopy* 18 (2003) 18–32.

- [21] F. Busse, C. Rehorn, M. Küppers, N. Ruiz, H. Stege, B. Blümich, NMR relaxometry of oil paint binders, *Magnetic Resonance in Chemistry* 58 (2020) 830–839. <https://doi.org/10.1002/mrc.5020>.
- [22] Z. Cai, Inverse Laplace Transform of Real-valued Relaxation Data by a Regularized Non-negative Least Squares Method, 2019. <https://github.com/caizkun/pyilt>.
- [23] M. Cotte, E. Checroun, J. Susini, P. Dumas, P. Tchoreloff, M. Besnard, Ph. Walter, Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums, *Talanta* 70 (2006) 1136–1142. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.007>.
- [24] T.E. Gureyev, A.W. Stevenson, D. Paganin, S.C. Mayo, A. Pogany, D. Gao, S.W. Wilkins, Quantitative methods in phase-contrast x-ray imaging, *J. Digit. Imaging* 13 (2000) 121–126. <https://doi.org/10.1007/BF03167641>.
- [25] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, J.P. Guigay, M. Schlenker, Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 2912–2914. <https://doi.org/10.1063/1.125225>.
- [26] P. Cloetens, X-Ray Imaging and Microscopy, (2019). esrf.fr.
- [27] J. Villanova, R. Kumar, R. Daudin, P. Lhuissier, D. Jauffrès, R. Tucoulou, S. Labouré, G. Martinez-Criado, L. Salvo, Fast In Situ Nanotomography at ESRF, *Microscopy and Microanalysis* 24 (2018) 450–451. <https://doi.org/10.1017/S1431927618014496>.
- [28] G. Martinez-Criado, J. Villanova, R. Tucoulou, D. Salomon, J.-P. Suuronen, S. Labouré, C. Guilloud, V. Valls, R. Barrett, E. Gagliardini, Y. Dabin, R. Baker, S. Bohic, C. Cohen, J. Morse, ID16B: a hard X-ray nanoprobe beamline at the ESRF for nano-analysis, *J. Synchrotron Rad.* 23 (2016) 344–352. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600577515019839>.
- [29] S.L. Burg, A.L. Washington, J. Villanova, A.J.C. Dennison, D. McLoughlin, O.O. Mykhaylyk, P. Vukusic, W. Furnass, R.A.L. Jones, A.J. Parnell, J.P.A. Fairclough, X-ray nano-tomography of complete scales from the ultra-white beetles *Lepidiota stigma* and *Cyphochilus*, *Sci. Data* 7 (2020) 163. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0502-y>.
- [30] T. Nguyen, J. Villanova, Z. Su, R. Tucoulou, B. Fleutot, B. Delobel, C. Delacourt, A. Demortière, 3D Quantification of Microstructural Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ High-Energy Density Electrodes by X-Ray Holographic Nano-Tomography, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2003529. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003529>.
- [31] A. Lyckegaard, G. Johnson, P. Tafforeau, Correction of Ring Artifacts in X-ray Tomographic Images, *Int. J. Tomogr. Stat.* 18 (2011).
- [32] C. Bouvier, S. Van Nuffel, P. Walter, A. Brunelle, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging in cultural heritage: A focus on old paintings, *Journal of Mass Spectrometry* 57 (2022) e4803. <https://doi.org/10.1002/jms.4803>.
- [33] A. Brunelle, Imagerie par spectrométrie de masse TOF-SIMS pour l'analyse de tableaux anciens, *Techniques de l'ingénieur* (2019). <https://doi.org/doi.org/10.51257/a-v1-re274>.
- [34] C. Bouvier, Etude du Vieillissement de Peintures Anciennes par Imagerie par Spectrométrie de Masse 3D, Thèse, Sorbonne Université, 2022.
- [35] M. Salomé, M. Cotte, R. Baker, R. Barrett, N. Benseny-Cases, G. Berruyer, H. Castillo-Michel, C. Cornu, B. Fayard, E. Gagliardini, R. Hino, E. Papillon, E. Pouyet, C. Rivard, V.A. Solé, J. Susini, G. Veronesi, The ID21 Scanning X-ray Microscope at ESRF, *J. Phys.: Conf. Ser* 425 (2012) 182004. <https://doi.org/doi:10.1088/1742-6596/425/18/182004>.
- [36] M. Cotte, E. Pouyet, M. Salomé, C. Rivard, W.D. Nolf, H. Castillo-Michel, T. Fabris, L. Monico, K. Janssens, T. Wang, P. Sciau, L. Verger, L. Cormier, O. Dargaud, E. Brun, D. Bugnazet, B. Fayard, B. Hesse, A.E.P. del Real, G. Veronesi, J. Langlois, N. Balcar, Y. Vandenberghe, V.A. Solé, J. Kieffer, R. Barrett, C. Cohen, C. Cornu, R. Baker, E. Gagliardini, E. Papillon, J. Susini, The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 477–493. <https://doi.org/10.1039/C6JA00356G>.

Annexes

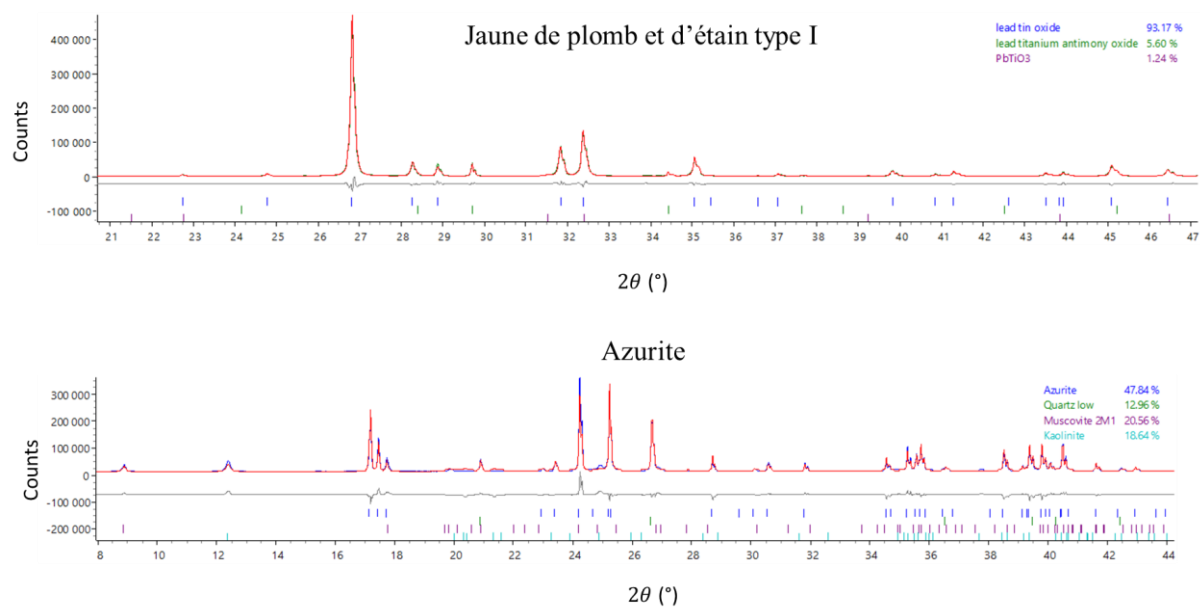


Figure 47 : Diffractogramme des rayons X et affinement Rietveld du Jaune de plomb et d'étain type I et de l'azurite utilisés dans cette étude. Les affinements Rietveld ont été effectués par Pauline Martinetto (Institut Néel, Grenoble) sur des données acquises par Floriane Gerony (LAMS, PHENIX, Paris).

Chapitre 3 :

Caractérisation des liants et peintures frais

1	Introduction	102
2	Émulsions sans pigment	102
2.1	Émulsions à l'huile crue	103
2.1.1	Stabilité des émulsions à l'huile crue	103
2.1.2	Nature des émulsions formées.....	104
2.1.3	Morphologie des émulsions o/w à l'huile crue : microscopie confocale.....	105
2.1.4	Propriétés rhéologiques	106
2.2	Émulsions à l'huile cuite au plomb	109
2.2.1	Stabilité et morphologie des émulsions o/w	109
2.2.2	Stabilité particulière et morphologie des émulsions w/o à l'huile cuite au plomb	110
3	Peintures au jaune de plomb et d'étain	115
3.1	Observations qualitatives.....	116
3.2	Propriétés rhéologiques	117
3.2.1	Propriétés rhéologiques des peintures o/w-LO.....	117
3.2.1.1	Propriétés d'écoulement	117
3.2.1.2	Comparaison avec la peinture à l'huile : fraction d'empilement compact	119
3.2.1.3	Propriétés viscoélastiques.....	121
3.2.2	Influence de la formulation sur les propriétés viscoélastiques	122
3.2.2.1	Impact du prétraitement de l'huile.....	122
3.2.2.2	Impact du type d'émulsion	123
3.3	Morphologie des peintures à l'émulsion	125
4	Conclusion.....	128
	Références	129
	Annexes	132

1 Introduction

L'étude bibliographique menée au Chapitre 1 a montré l'importance historique des peintures à tempera grasse, mélangeant l'huile et le jaune d'œuf, en particulier au XV^e siècle en Europe. En raison de l'absence de traces écrites datant de la Renaissance mentionnant ce type de peinture, nous avons choisi de nous appuyer sur des recettes publiées au début du XX^e siècle, lors d'un renouveau de l'engouement pour cette pratique. En particulier, les ouvrages de Max Doerner et Ralph Mayer, écrits à destination des artistes, comportent des procédés de préparation d'émulsions huile – œuf, dans lesquelles le pigment est ensuite dispersé. Pour comprendre ces recettes et leur utilisation possible, nous avons cherché à transformer ces recettes en protocoles reproductibles et à évaluer l'influence du procédé de préparation et des différents composés utilisés sur les propriétés (stabilité, structure, rhéologie) des liants et des peintures.

Les résultats sur les émulsions à base de jaune d'œuf décrits dans la littérature laissent attendre uniquement la formation d'émulsions directes (o/w) avec l'huile crue. Pour introduire une variation qui pourrait permettre d'explorer les émulsions inverses (w/o), nous avons également utilisé une huile riche en savons, préparée en chauffant l'huile de lin en présence d'oxyde de plomb, selon un procédé en usage à la Renaissance et destiné à augmenter son caractère siccatif. Ces reconstitutions nous permettent de mieux comprendre son usage potentiel dans le cadre de peintures à l'émulsion.

Les propriétés rhéologiques d'une peinture ont une importance particulière, non seulement sur la façon dont elle peut être appliquée par l'artiste, mais également sur l'aspect de la surface après séchage : la présence d'un seuil d'écoulement permettra par exemple la réalisation d'effets d'empâtement [1–3].

Dans ce chapitre, on s'intéresse en particulier aux propriétés des échantillons frais, c'est-à-dire en volume (bulk), avant application sous forme de film pour le séchage. Nous avons tout d'abord exploré les émulsions seules, sans pigment, préparées à base d'œuf et d'huile de lin crue ou cuite en présence de plomb. Les liens entre procédé d'émulsification, composition, structure, stabilité et propriétés rhéologiques de ces émulsions sont explorés. Dans un second temps, ces émulsions sont utilisées comme liants pour la préparation de peintures, notamment au jaune de plomb et d'étain type I. Leurs propriétés rhéologiques et leur structure, en fonction de la composition du liant, sont caractérisées.

2 Émulsions sans pigment

On s'intéresse en premier lieu aux propriétés des liants seuls, préparés selon deux protocoles établis d'après les recettes proposées par Doerner et Mayer, en usage au XX^e siècle, décrites précédemment (*cf.* Chapitre 1 Section 3.3) [4,5]. Les études sur les émulsions o/w au jaune d'œuf et à l'huile disponibles dans la littérature se concentrent majoritairement sur des échantillons avec des fractions volumiques d'huile élevées, en raison de leur intérêt pour les applications agroalimentaires [6,7]. Afin d'étendre la compréhension de ces systèmes et de couvrir autant que possible les formulations potentiellement utilisées par les artistes, des émulsions ont été préparées sur une large gamme de compositions (*cf.* Tableau 6 p.70).

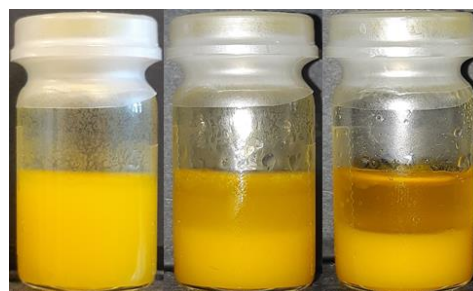
2.1 Émulsions à l'huile crue

2.1.1 Stabilité des émulsions à l'huile crue

Comme évoqué dans le Chapitre 1, une émulsion est thermodynamiquement instable. On s'intéresse donc à la cinétique de déstabilisation des émulsions préparées, et en particulier au temps nécessaire pour observer une séparation de phase. Ce temps est examiné au regard du temps caractéristique de l'emploi de ces émulsions comme liants picturaux frais : de quelques minutes à quelques jours.

Le procédé proposé par Max Doerner (1870 – 1939), peintre et professeur à l'académie des Beaux-Arts de Munich, et présenté au Chapitre 1 (p.34), consiste à agiter vigoureusement à la main un récipient dans lequel on a ajouté successivement le jaune d'œuf et l'huile. Ce protocole conduit à la formation d'émulsions extrêmement instables quelles que soient les proportions d'huile et de jaune d'œuf.

On observe le début de la séparation de phases seulement quelques minutes après la fin de l'agitation. La Figure 48 présente l'aspect d'une telle émulsion après 5 min, 20 min et 12 jours de repos.



5 min 20 min 12 jours

Figure 48 : Évolution de l'aspect d'une émulsion à 50 % vol d'huile crue, préparée selon le procédé de Doerner, en agitant vigoureusement à la main le pilulier contenant le jaune d'œuf et l'huile. Les photos sont prises respectivement 5 min, 20 min et 12 jours après la fin de l'agitation.

À l'inverse, Ralph Mayer (1895 – 1979), peintre et conservateur, préconise d'ajouter l'huile goutte-à-goutte au jaune d'œuf, tout en homogénéisant le mélange au pilon dans un mortier. Ce procédé donne des émulsions particulièrement stables sur une large gamme de fractions volumiques d'huile, jusqu'à environ 72 % vol (Figure 49). Aucun signe d'instabilité (séparation de phases, relargage d'huile) n'est visible après des mois de stockage de ces émulsions à 5 °C. Un relargage d'huile est observé pour l'émulsion à $\phi_{LO} = 81$ % vol. Pour $\phi_{LO} \geq 91$ % vol, la séparation de phases se produit en quelques minutes après la fin de l'agitation.

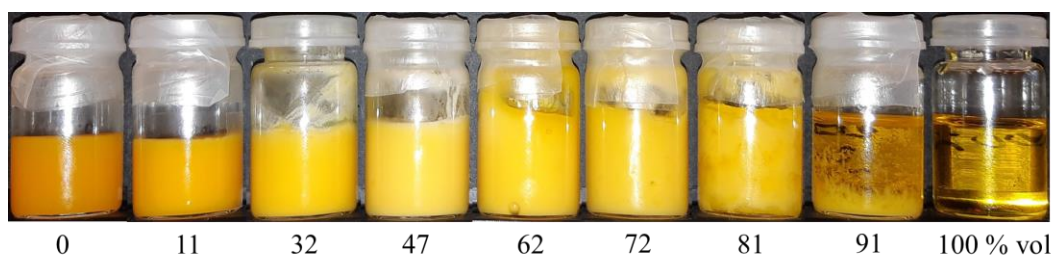


Figure 49 : Émulsions au jaune d'œuf et à l'huile crue, préparées selon le procédé de Mayer, au mortier et pilon en ajoutant l'huile goutte-à-goutte. Sous chaque échantillon est indiquée la fraction volumique d'huile.

Ces observations corroborent les remarques de Mayer au sujet de l'importance du procédé d'émulsification sur la stabilité des liants ainsi formés (cf. Chapitre 1 p.34). Le procédé d'émulsification doit en effet fournir suffisamment d'énergie pour diviser la phase dispersée en gouttelettes [8]. Pour des compositions similaires, des différences majeures de stabilité peuvent ainsi survenir en fonction de la durée et de l'intensité du procédé d'émulsification [9]. L'ajout goutte-à-goutte de l'huile et les forces de

cisaillement de l'émulsion entre le pilon et le mortier favorisent la dispersion de l'huile en gouttelettes. L'énergie apportée au système n'est en revanche pas suffisante dans le cas de l'agitation à la main.

2.1.2 Nature des émulsions formées

Comme expliqué au Chapitre 2 (p. 79), des mesures conductimétriques permettent de déterminer la nature o/w ou w/o d'une émulsion : une émulsion w/o aura une conductivité quasi nulle, tandis que la conductivité d'une émulsion o/w, diminue avec la fraction de phase dispersée.

Les résultats des mesures conductimétriques réalisées sur les émulsions présentées en Figure 49, préparées selon le procédé de Mayer au mortier et pilon, en ajoutant l'huile goutte-à-goutte, sont présentées en Figure 50. De $\phi_{LO} = 0$ % vol (jaune d'œuf pur) à $\phi_{LO} = 72$ % vol, les émulsions ont une conductivité non nulle. L'eau est donc la phase continue, les émulsions formées sont directes (o/w). Ce résultat est en accord avec la règle de Bancroft au regard de la bonne solubilité dans l'eau des lipoprotéines du jaune d'œuf [10]. Les valeurs de conductivité réduite, obtenues en divisant la conductivité de l'émulsion par celle du jaune d'œuf, suivent globalement la loi de Maxwell (Équation [14] p.79).

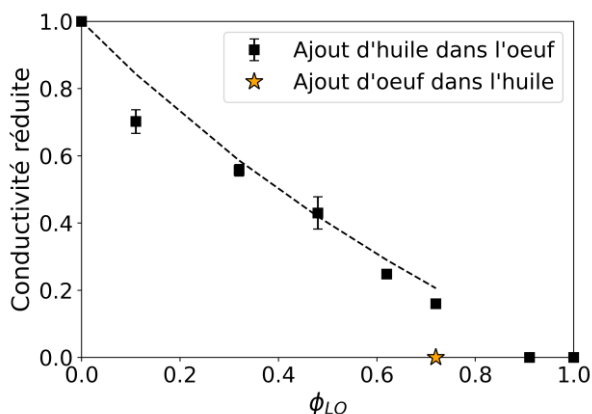


Figure 50 : Influence de la fraction volumique d'huile sur la conductivité d'émulsions au jaune d'œuf et à l'huile de lin crue, préparées au mortier et au pilon en ajoutant l'huile goutte-à-goutte à l'œuf (■), ou l'œuf goutte-à-goutte à l'huile (★). Les valeurs de conductivité sont normalisées par la conductivité du jaune d'œuf. Barres d'erreur : écart-type sur trois émulsions préparées indépendamment.

Pour $\phi_{LO} = 91$ % vol et $\phi_{LO} = 1$ (huile pure), la conductivité tombe à zéro : une inversion de phases se produit durant la préparation et conduit à la formation d'une émulsion w/o, particulièrement instable.

Afin d'essayer de favoriser la formation d'émulsions w/o stables, du jaune d'œuf a été ajouté goutte-à-goutte à l'huile de lin, selon le même protocole (sous broyage au pilon dans un mortier). Ces émulsions, ont une conductivité nulle. Il s'agit donc bien d'émulsions w/o mais, elles sont également extrêmement instables et déphasent en quelques minutes. Il est intéressant de noter que le procédé proposé par Doerner aboutit aussi à la formation d'émulsions w/o extrêmement instables. Ainsi, comme souligné dans la littérature [11], et quel que soit le protocole mis en œuvre pour leur préparation, il n'a pas été possible d'obtenir des émulsions w/o stables d'huile de lin et de jaune d'œuf.

Les résultats sur la nature et la stabilité des émulsions à l'huile de lin crue et au jaune d'œuf sont résumés dans le Tableau 15. Dans la suite de ce travail, les procédés manuels décrits par Doerner et Mayer sont remplacés par des agitations mécaniques qui donnent des résultats similaires, avec un contrôle supérieur et une meilleure reproductibilité. Ces protocoles sont décrits en détail au Chapitre 2, Section 2.2.

Tableau 15 : Nature et stabilité des émulsions formulées selon les recettes du XX^e siècle.

Auteur	Procédé décrit par l'auteur	Nature de l'émulsion	Stabilité	Protocole employé par la suite
Doerner	Agitation manuelle de jaune d'œuf et d'huile dans un flacon	w/o	Très instable : < 10 min	Ajout du jaune d'œuf goutte-à-goutte à l'huile sous agitation magnétique (750 rpm)
Mayer	Ajout goutte-à-goutte de l'huile au jaune d'œuf, sous agitation	o/w	Très stable : > plusieurs mois	Jaune d'œuf puis huile introduits dans un pilulier. Disperseur haute vitesse UltraTurrax (15000 rpm)

2.1.3 Morphologie des émulsions o/w à l'huile crue : microscopie confocale

Différentes techniques de microscopie peuvent être mises en œuvre pour l'observation directe de la morphologie des émulsions, en fonction de la résolution et des informations recherchées : microscopie optique à champ large, microscopie confocale, ou microscopies électroniques [12]. En particulier, la microscopie confocale permet de visualiser la structure des émulsions avec une résolution de quelques centaines de nanomètres, après marquage de chaque phase par un fluorophore. Comme il sera montré par la suite, cette résolution est suffisante pour l'observation des émulsions o/w préparées dans le cadre de cette étude. Parmi les fluorophores couramment employés dans la littérature, le Rouge du Nil, lipophile, permet de marquer la phase huile [13–15], tandis qu'un sel de fluorescéine, soluble dans l'eau, permet le marquage de la phase aqueuse [15]. Un protocole d'observation avec des conditions précises d'excitation et de détection de la fluorescence a alors été mis en œuvre avec ces deux fluorophores (*cf.* Chapitre 2), rendant possible l'observation exclusive de l'une ou l'autre phase.

Les images d'émulsions o/w à $\phi_{LO} = 11$ % vol et $\phi_{LO} = 42$ % vol sont visibles en Figure 51. Les gouttelettes d'huile, marquées au Rouge du Nil, sont clairement visibles, dispersées dans la phase aqueuse continue marquée à la fluorescéine. Un diamètre médian de 1.5 μm avec un écart-type de 0.3 μm a été mesuré sur 120 gouttelettes de l'image à 11 % vol.

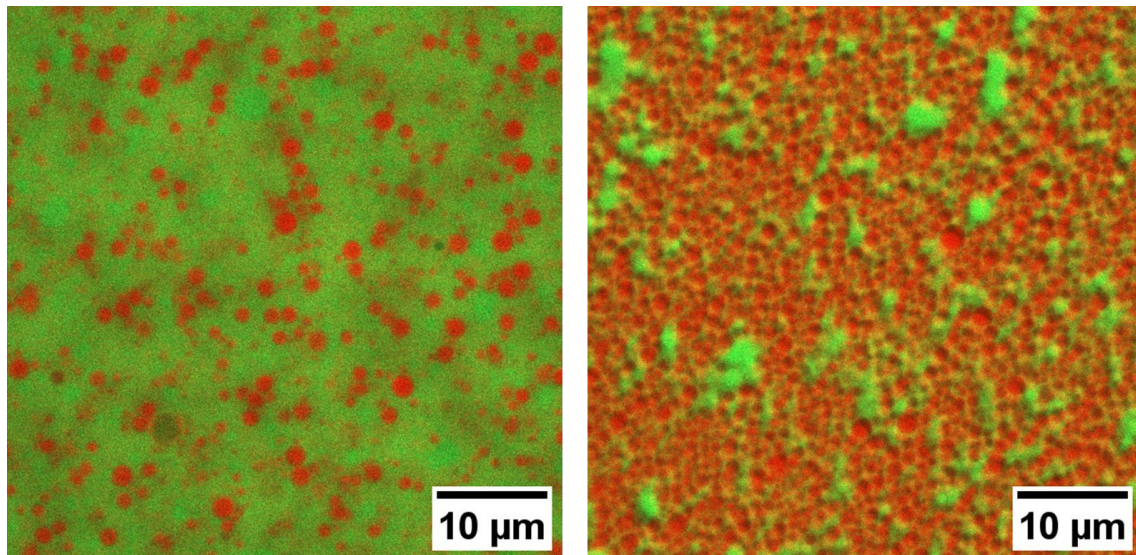


Figure 51 : Images par microscopie confocale (objectif 63x) d'émulsions o/w au jaune d'œuf et à l'huile de lin crue, avec $\phi_{LO} = 11\%$ vol (gauche) et $\phi_{LO} = 42\%$ vol (droite). La phase aqueuse est représentée en vert, la phase huile en rouge.

Par ailleurs cette technique permet de confirmer la stabilité de ces émulsions, aucune augmentation de taille moyenne des gouttelettes n'ayant été mesurée pendant les 40 premières heures de stockage d'une émulsion à 11 % vol d'huile (cf. Figure 75 en Annexe). La grande instabilité des émulsions w/o ne permet pas en revanche leur observation.

2.1.4 Propriétés rhéologiques

Les émulsions w/o-LO ne sont pas suffisamment stables pour être étudiées en rhéologie. On se concentre donc dans cette partie sur les propriétés rhéologiques des émulsions o/w-LO.

L'ajout de volumes d'huile croissants dans les émulsions o/w-LO entraîne une modification évidente de leur texture. De façon qualitative, on observe une augmentation de la viscosité des échantillons avec ϕ_{LO} sur toute la gamme de stabilité de ces émulsions. En outre, pour des fractions d'huile inférieures à environ 45 % vol, les émulsions s'écoulent sous leur propre poids, ce qui n'est pas le cas pour des concentrations supérieures.

Les courbes d'écoulement d'émulsions directes au jaune d'œuf et à l'huile crue o/w-LO sont présentées en Figure 52. Comme attendu pour des émulsions [16], la viscosité η à une valeur de taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ donnée augmente avec la fraction de phase dispersée. La dépendance de η avec $\dot{\gamma}$ évolue également fortement à mesure que l'on disperse plus d'huile dans l'émulsion. Ainsi, alors que les émulsions peu concentrées en huile ($\phi_{LO} = 11\%$ vol par exemple) ont un comportement proche du comportement Newtonien (*i.e.* η varie très peu avec $\dot{\gamma}$), l'augmentation de la fraction d'huile fait apparaître un caractère rhéofluidifiant (*i.e.* η diminue lorsque $\dot{\gamma}$ augmente) de plus en plus prononcé. Enfin, malgré le fait que les émulsions les plus concentrées semblent ne pas s'écouler sous leur propre poids, les courbes ne présentent pas de seuil d'écoulement sur la gamme de $\dot{\gamma}$ mesurée. Un tel seuil, qui correspond physiquement à la contrainte minimale à appliquer pour mettre le matériau en écoulement, serait en effet caractérisé par un plateau de contrainte lorsque $\dot{\gamma} \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$. Des mesures à des taux de cisaillement

inférieurs à 10^{-2} s^{-1} pourraient permettre de mettre un tel plateau en évidence, mais ne sont pas réalisables avec le rhéomètre utilisé.

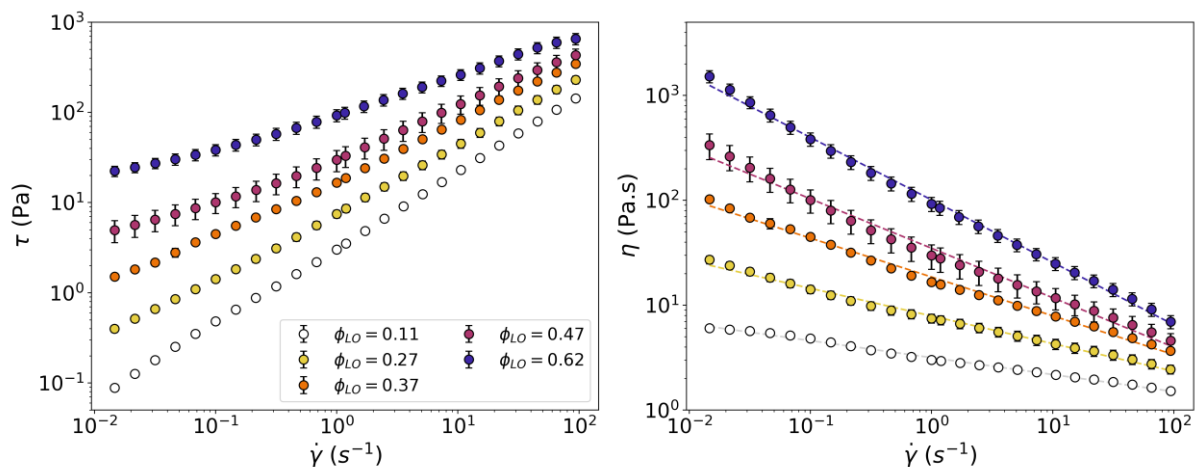


Figure 52 : Courbes d'écoulement des émulsions o/w à l'huile crue. Les données de $\eta = f(\dot{\gamma})$ sont fittées par une loi de puissance (Équation [27]). Barres d'erreur : écart-type sur trois émulsions préparées indépendamment.

Sur la gamme de taux de cisaillement mesurée, les courbes d'écoulement peuvent être modélisées par une loi de puissance :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad [27]$$

où K est la consistance (en $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), et n l'indice d'écoulement de l'émulsion.

Les valeurs expérimentales de n et K sont données dans le Tableau 16. L'indice d'écoulement n est inférieur à 1 pour toutes les émulsions mesurées, et décroît avec la fraction d'huile dispersée dans les émulsions, en accord avec l'augmentation de leur caractère rhéofluidifiant, tandis que K augmente avec ϕ .

Tableau 16 : Influence de la fraction volumique d'huile sur les propriétés d'écoulement des émulsions. K et n sont les paramètres du fit en loi de puissance de la viscosité selon l'équation [27].

ϕ_{LO} (% vol)	K ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)	n
11	3.2	0.84
27	7.9	0.74
37	19	0.63
47	35	0.53
62	101	0.40

L'influence de la concentration des émulsions sur leurs propriétés rhéologiques, décrite au Chapitre 1 (Section 4.3), explique essentiellement ces évolutions. Toutefois, le caractère rhéofluidifiant apparaît généralement pour des fractions de phase dispersée plus élevées [16]. Le jaune d'œuf pur est en fait déjà légèrement rhéofluidifiant (valeur mesurée : $n = 0.87$). Cet effet est lié à la présence des granules,

l'écoulement du plasma seul ayant un caractère quasiment Newtonien [17]. Comme évoqué au Chapitre 1, Kiosseoglou et Sherman posent également l'hypothèse d'interactions entre lipoprotéines adsorbées à la surface de gouttes adjacentes, qui conduisent à la formation d'un réseau dans l'émulsion [18]. Un effet combiné de ces interactions, de la présence des granules et de l'influence de la concentration peut alors être envisagé pour expliquer les comportements observés ici.

Malgré leur consistance K élevée, le caractère rhéofluidifiant prononcé des émulsions concentrées permet de les étaler facilement à des taux de cisaillement typiques de l'application de films de peinture ($\dot{\gamma} \sim 10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$) [1].

Des mesures dynamiques, présentées en Figure 53, ont également été menées sur ces émulsions. Les balayages en fréquence montrent que les modules de stockage G' et de perte G'' augmentent avec la fraction d'huile, en accord avec les résultats des mesures en écoulement. On peut également s'intéresser à l'évolution de la dépendance en fréquence de G' et G'' . Les émulsions les moins concentrées ont un comportement typique des liquides, caractérisé par une forte dépendance de G' et G'' avec f . Lorsque ϕ augmente, G' et G'' deviennent plus indépendants de la fréquence, se rapprochant ainsi du comportement typique de matériaux solides. Cette tendance est confirmée par la mesure du facteur de perte $\tan\delta$, défini par :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad [28]$$

Les valeurs de $\tan\delta$ diminuent fortement avec la fraction volumique d'huile (Figure 53 droite), passant ainsi de $\tan\delta \sim 10$ pour $\phi_{LO} = 11 \%$ vol, à $\tan\delta \sim 0.1$ pour $\phi_{LO} = 62 \%$ vol. L'inversion de G' et G'' (i.e. $\tan\delta = 1$) se produit lorsque $\phi_{LO} \approx 47 \%$ vol, en accord avec le fait qu'en deçà de cette concentration, les émulsions s'écoulent sous leur propre poids contrairement aux échantillons plus concentrés.

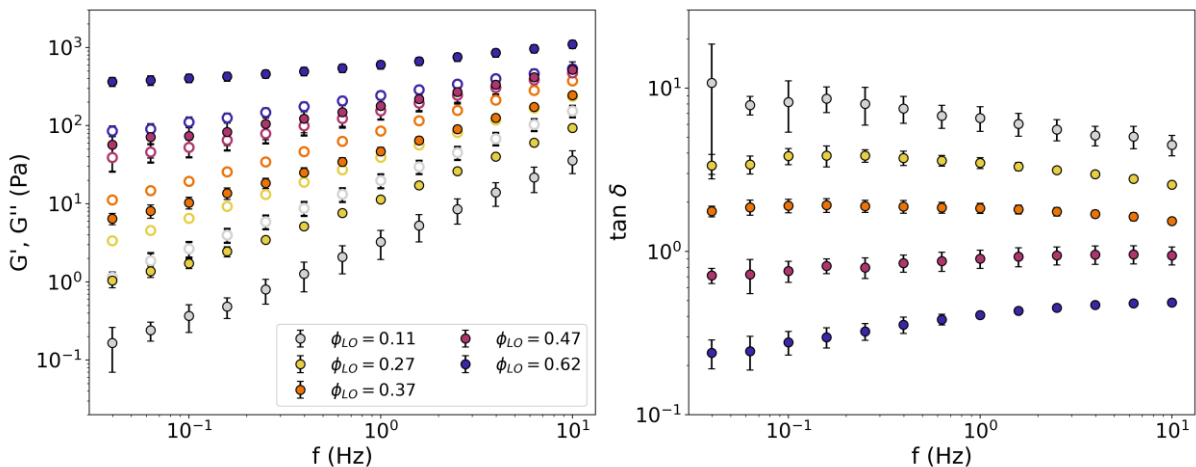


Figure 53 : Balayage en fréquence sur les émulsions o/w-LO. Gauche : G' (●) et G'' (○) en fonction de la fréquence f des oscillations. Droite : $\tan\delta$ (défini selon l'équation [28]) en fonction de f . Barres d'erreur : écart-type sur trois émulsions préparées indépendamment.

Des mesures de balayage en amplitude ont également été mises en œuvre sur ces échantillons. Les résultats, présentés en Figure 76 en Annexe, confirment ces tendances.

Cette étude rhéologique montre donc l'influence majeure de la fraction volumique d'huile dispersée sur les propriétés d'écoulement et viscoélastiques des émulsions o/w-LO.

2.2 Émulsions à l'huile cuite au plomb

Comme expliqué au Chapitre 1, une pratique courante chez les peintres de la Renaissance était d'accroître la siccativité de l'huile de lin en la chauffant en présence d'oxyde de plomb. La présence dans cette huile cuite de savons de plomb, dont certains sont organisés en phases lamellaires [19], laisse penser que les émulsions préparées avec une telle huile pourraient présenter des propriétés différentes de celles préparées avec de l'huile crue, notamment en termes de stabilité. Des émulsions ont donc été formulées avec les mêmes protocoles qu'en Section 2.1, en remplaçant l'huile crue par de l'huile cuite au plomb, préparée par chauffage de l'huile en présence de 5 %_m de PbO. L'étude complète de cette huile (composition et organisation des savons) a fait l'objet de la thèse de Lucie Laporte, dont les principaux résultats sont résumés au Chapitre 1 (Section 1.2.1.2).

2.2.1 Stabilité et morphologie des émulsions o/w

À nouveau, des émulsions directes particulièrement stables peuvent être obtenues sur une large gamme de fractions volumiques via le procédé adapté de la recette de Mayer (Figure 54).

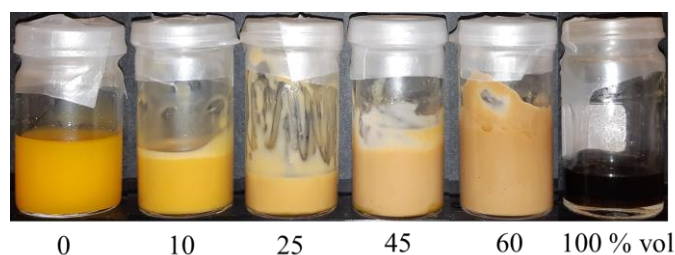


Figure 54 : Émulsions au jaune d'œuf et à l'huile cuite au plomb, préparées selon le procédé adapté de Mayer. Sous chaque échantillon est indiquée la fraction volumique d'huile.

L'observation par microscopie confocale d'une telle émulsion à 52 % vol indique la dispersion de l'huile sous forme de gouttelettes (Figure 55). Leur diamètre est plus faible que pour les émulsions à l'huile crue, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (une mesure exacte du diamètre moyen n'a pas pu être réalisée en raison de la faible taille de ces gouttes, de l'ordre de grandeur de la résolution du microscope). On peut expliquer cette différence en considérant un mécanisme mixte pour expliquer la stabilité de ces émulsions, dans lequel les lipoprotéines du jaune d'œuf diminueraient la tension interfaciale et faciliteraient l'émulsification, tandis que les savons de plomb agiraient comme des stabilisants additionnels.

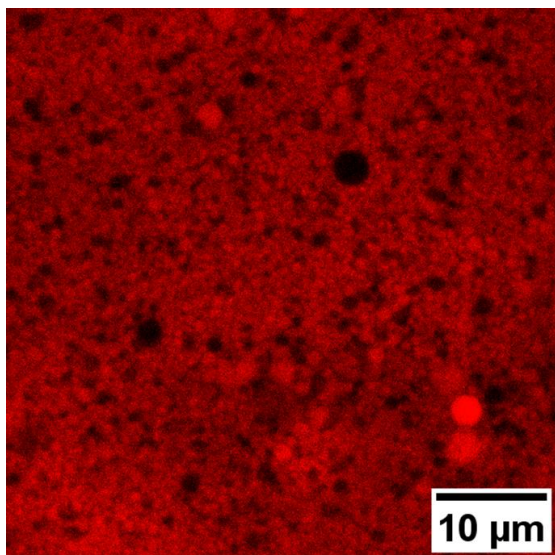


Figure 55 : Image par microscopie confocale (objectif 63x) d'une émulsion o/w au jaune d'œuf et à l'huile cuite au plomb, avec $\phi_{LO} = 52\%$ vol. Par souci de clarté, seul le Rouge du Nil est représenté.

Les propriétés rhéologiques de ces émulsions ont également été étudiées à l'aide d'un balayage en fréquence (cf. Figure 79 en Annexe). Des résultats similaires à ceux mesurés sur les émulsions o/w-LO ont été obtenus : augmentation de G' et G'' avec ϕ_{LOPb} , et diminution de $\tan\delta$.

2.2.2 Stabilité particulière et morphologie des émulsions w/o à l'huile cuite au plomb

De façon remarquable, les émulsions préparées avec de l'huile cuite au plomb selon le procédé de Doerner sont stables pendant plusieurs jours. Les photographies en Figure 56 montrent que 2 h après l'émulsification, l'aspect de l'émulsion est homogène, et que seul un léger relargage d'huile est visible après 8 jours de repos, alors que la séparation de phases était déjà très marquée après 20 min dans le cas de l'émulsion à l'huile crue (Figure 48). La caractérisation de ces émulsions stables w/o par microscopie confocale révèle la présence de larges gouttes d'eau, de taille caractéristique comprise entre 10 et plus de 100 μm , dispersées dans la phase continue d'huile (Figure 57). Le prétraitement de l'huile par l'oxyde de plomb peut donc considérablement accroître la stabilité des émulsions w/o au jaune d'œuf et à l'huile. Certaines de ces gouttes sont au contact les unes des autres sans coalescer.



2 h 8 jours

Figure 56 : Évolution de l'aspect d'une émulsion à 52 % vol d'huile cuite au Pb, préparée selon le procédé adapté de Doerner à l'agitateur magnétique

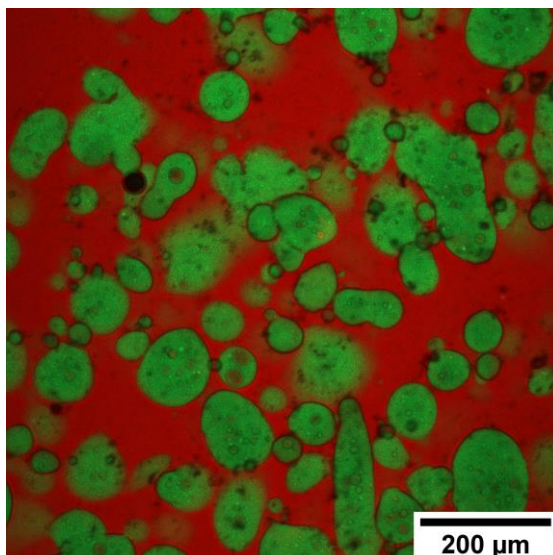


Figure 57 : Image par microscopie confocale (objectif 10x) d'une émulsion w/o au jaune d'œuf et à l'huile cuite au plomb, avec $\phi_{LOPb} = 52\% \text{ vol.}$

La Figure 77 en Annexe présente l'évolution de la morphologie de ces gouttes en 40h de repos et met malgré tout en évidence un phénomène de déstabilisation de l'émulsion : des domaines non sphériques de plusieurs centaines de micromètres de diamètre coexistent avec des gouttes de taille similaire à celles présentes dans l'émulsion initiale.

Pour mieux comprendre le mécanisme en jeu dans cette stabilité particulière, différentes émulsions ont été préparées selon ce procédé. Dans un premier temps le jaune d'œuf a été remplacé par de l'eau distillée, et des émulsions à 52 % vol d'huile ont été préparées selon le procédé de Doerner (Figure 58). Comme attendu, l'émulsion à l'huile de lin crue déphase très rapidement : en 1 h une séparation de phase est largement visible, l'eau occupant la phase inférieure continue. À l'inverse, dans l'échantillon à l'huile cuite au plomb, des gouttes d'eau millimétriques sédimentent, mais sans coalescer. Après 9 jours de repos, ces gouttes sont toujours visibles, sans que leur taille n'augmente. Ces observations confirment qu'un ou des composés présents dans l'huile cuite au plomb ont la capacité de stabiliser de telles gouttelettes. En particulier, les espèces présentes dans le jaune d'œuf ne jouent a priori pas de rôle dans ce mécanisme.

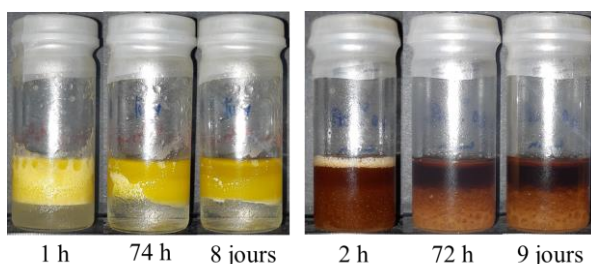


Figure 58 : Évolution de l'aspect d'émulsions eau – huile crue (à gauche), et eau – huile cuite au plomb (à droite) préparées selon le procédé de Doerner, avec 52 % vol d'huile.

Différentes hypothèses peuvent alors être évoquées pour expliquer cette stabilité particulière en considérant les résultats disponibles dans la littérature sur l'organisation de cette huile : il s'agit d'un

mélange complexe comportant des carboxylates de plomb (taux de saponification $15 \pm 1 \%$) saturés, mono- ou polyinsaturés dont certains s'auto-organisent en domaines lamellaires (épaisseur des lamelles de l'ordre de 50 \AA d'après les mesures SAXS effectuées par Laporte [19]). Des agrégats de $1 \text{ à } 10 \mu\text{m}$, provenant probablement du regroupement de ces domaines lamellaires, sont visibles dans ces systèmes par microscopie.

La première hypothèse est de considérer les savons de plomb individuels (*i.e.* non organisés) qui jouent le rôle de surfactants, en se plaçant à l'interface huile – eau. Il est également possible que les savons organisés en domaines lamellaires aient un rôle dans la stabilisation de l'émulsion, peut-être selon des mécanismes tels que décrits dans la littérature pour les cristaux d'acides gras. Ces hypothèses sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Activité interfaciale des savons de plomb

Pour évaluer l'activité interfaciale des savons de plomb, des mesures de tension de surface et de tension interfaciale ont été menées. La tension de surface (*i.e.* à l'interface huile – air) de l'huile crue a été mesurée à l'équilibre : $\gamma_{LO} = 33 \text{ mN/m}$. Une valeur à l'équilibre n'a en revanche pas pu être obtenue pour l'huile cuite au plomb. La valeur de γ_{LOPb} décroît en effet fortement avec le temps, et la rupture du film d'huile intervient avant qu'un équilibre ne soit atteint (Figure 59). Cette évolution pourrait s'expliquer par la diffusion et l'adsorption progressives d'espèces tensioactives à la surface. De tels phénomènes dynamiques sont en effet décrits dans la littérature, avec des temps caractéristiques pouvant aller de quelques millisecondes à plusieurs jours en fonction de la nature et de la concentration des surfactants [20]. Cette évolution n'étant pas observée pour l'huile de lin crue (les mesures sont faites après 15 min de repos de la surface du liquide), elle pourrait être due à l'adsorption des savons de plomb à l'interface huile – air. Toutefois, la réticulation par autoxydation des triglycérides, bien plus rapide pour l'huile cuite au plomb que l'huile crue (*cf.* Chapitres 1 et 4), pourrait également être à l'origine de ce phénomène. L'interprétation de la diminution de γ_{LOPb} est donc incertaine.

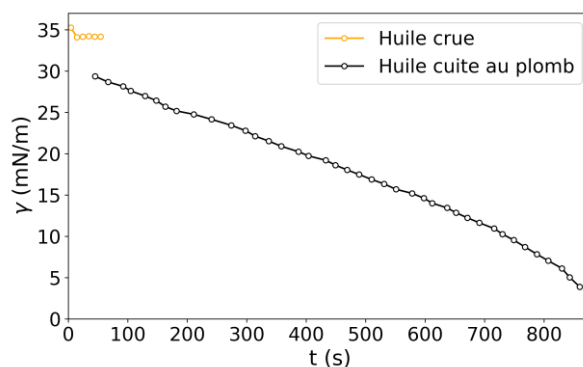


Figure 59 : Mesures dynamiques de la tension de surface de l'huile crue et de l'huile cuite au plomb. On laisse l'échantillon au repos 15 min avant la prise du premier point de mesure.

Des mesures de tension interfaciale à l'interface huile – eau ont également été menées. Des valeurs à l'équilibre ont cette fois pu être obtenues quelle que soit l'huile utilisée. La valeur de la tension interfaciale huile crue – eau à l'équilibre est $\gamma_{LO-H_2O} = 4.3 \text{ mN/m}$. On trouve dans la littérature $\gamma_{LO-H_2O} = 17 \text{ mN/m}$ pour l'huile de lin purifiée, une valeur inférieure à celle de la plupart des autres huiles végétales [21], et corrélée à la composition en acides gras de l'huile [22]. La valeur

particulièrement basse de γ_{LO-H_2O} mesurée dans notre cas s'explique par le fait que l'huile utilisée dans cette étude est non purifiée. De nombreux composés minoritaires y sont naturellement présents : acides gras libres, phospholipides, phytostérols, tocophérols, paraffines [19,23]. Les impuretés présentes dans l'huile peuvent considérablement diminuer la valeur de la tension interfaciale à l'équilibre [24].

De façon surprenante, la valeur de la tension de surface mesurée avec l'huile cuite au plomb est plus élevée ($\gamma_{LOPb-H_2O} = 9.7$ mN/m). Cette différence n'est pas simplement liée au chauffage de l'huile : une huile chauffée 2 h à 150 °C sans oxyde de plomb présente une tension interfaciale huile – eau identique à celle de l'huile non chauffée. Le fait que $\gamma_{LOPb} > \gamma_{LO}$ laisse donc penser que lors du chauffage de l'huile en présence d'oxyde de plomb, les impuretés susceptibles de diminuer la tension de surface (acides gras libres par exemple) réagissent, en étant éventuellement complexées par le plomb. D'après l'augmentation de la tension interfaciale observée, ce traitement rendrait donc indisponibles ces espèces habituellement très actives aux interfaces.

Quoiqu'il en soit, le fait que $\gamma_{LOPb} > \gamma_{LO}$ indique que la stabilisation des émulsions w/o-LOPb ne peut pas être simplement expliquée par la présence de savons de plomb comme surfactants supplémentaires aux interfaces : un mécanisme plus complexe est en jeu. Il faut noter que ce résultat est néanmoins en apparente contradiction avec la diminution de taille observée dans les émulsions o/w-LOPb par rapport aux émulsions o/w-LO.

Rôle des savons organisés

La seconde hypothèse serait d'invoquer le rôle de l'organisation particulière des savons de plomb dans l'huile cuite. Le rôle des savons organisés est mis en évidence par une étude de stabilité, présentée en Figure 60. Comme expliqué au Chapitre 1, l'huile cuite au plomb subit une séparation de phases. Les mesures de SAXS menées par Laporte ont montré la présence dans la phase sédimentée de savons de plomb organisés et de savons non organisés (avec une prédominance de savons de plomb saturés), tandis que la phase supérieure contient seulement des savons non organisés. Une huile cuite au plomb a été préparée, laissée à reposer, et les phases organisée et non organisée ont été collectées séparément. Une première émulsion a été préparée selon le procédé adapté de Doerner avec du jaune d'œuf et la phase supérieure non organisée (Figure 60 gauche). Cette émulsion montre une séparation de phase très marquée en 5 jours. Pour la préparation du second échantillon, la phase inférieure non organisée de l'huile sédimentée a été dispersée dans de l'huile crue. Une seconde émulsion a été préparée selon le procédé adapté de Doerner, avec du jaune d'œuf et cette huile crue enrichie en savons organisés (Figure 60 droite). Cette seconde émulsion possède une stabilité supérieure à la première, et comparable à celle de l'émulsion préparée avec l'huile cuite non sédimentée (Figure 56).

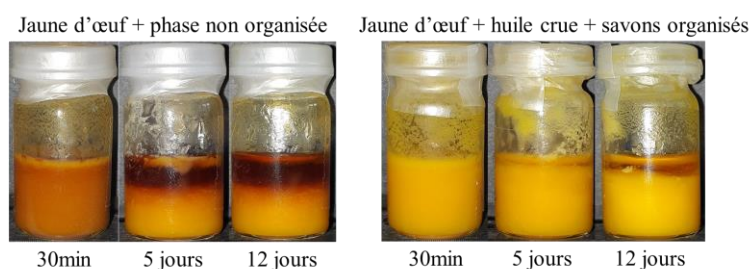


Figure 60 : Évolution de l'aspect d'émulsions préparées selon le procédé de Doerner avec 52 % vol d'huile : gauche : émulsion de jaune d'œuf et de la phase supérieure (non organisée) d'une huile cuite décantée. Droite : émulsion de jaune d'œuf et d'huile crue à laquelle ont été ajoutés les savons organisés sédimentés d'une huile cuite au plomb.

Les savons de plomb organisés en domaines lamellaires présents dans l'huile cuite jouent donc un rôle dans le mécanisme de stabilisation des émulsions w/o-LOPb.

Hypothèse de la présence de cristaux lipidiques

Une troisième hypothèse peut être formulée, en lien avec la précédente, en se basant sur les mécanismes décrits dans la littérature de stabilisation d'émulsions par des cristaux d'acides gras. Les acides gras (notamment saturés, linéaires) et glycérolipides peuvent en effet s'organiser sous la forme de phases cristallines [25], et ces cristaux sont couramment utilisés pour stabiliser des émulsions o/w ou w/o [26–28] ou des mousses [29]. Trois mécanismes sont décrits dans la littérature pour la stabilisation des émulsions, en fonction de l'activité de surface des cristaux et de leur concentration [26,27]. Les cristaux d'acides gras peuvent agir comme des particules solides dans une émulsion de Pickering en couvrant l'interface et en formant une barrière stérique à la coalescence [30]. Ils peuvent également former un réseau percolé au sein de la phase continue, qui entrave la diffusion des gouttelettes de phase dispersée et donc leur floculation et leur coalescence. Enfin, un mécanisme mixte associant Pickering et réseau percolé peut avoir lieu.

Les savons de plomb formés lors du chauffage de l'huile en présence de PbO s'organisent en domaines lamellaires. Bien que leur degré d'ordre soit inférieur à celui d'une phase parfaitement cristallisée (en raison de la prédominance d'acides gras insaturés dans l'huile de lin) et qu'aucun exemple de stabilisation par ce type de système n'ait pu être trouvé dans la littérature, des mécanismes similaires à ceux décrits pour les cristaux d'acides gras pourraient entrer en jeu. On peut aussi émettre l'hypothèse que la présence d'interfaces huile – eau favorise l'organisation des lipides en cristaux, par exemple via des mécanismes de nucléation interfaciale [31].

Pour tester cette hypothèse et évaluer le degré d'organisation des savons de plomb dans les émulsions w/o-LOPb, des mesures préliminaires de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été menées sur ces échantillons. Les données obtenues et leur analyse, à partir des travaux de Laporte [19,32], sont fournies en Annexe (Figure 78). De façon résumée, l'émulsion o/w-LOPb présente les signaux caractéristiques de l'organisation lamellaire observée dans l'huile cuite au plomb, ainsi qu'un signal attribué aux LDLs du jaune d'œuf. Une pente aux petits angles en q^{-2} dans l'émulsion, contre q^{-3} dans l'huile cuite pourrait être le signe d'une phase lamellaire plus étendue dans l'émulsion. Des mesures supplémentaires sont cependant requises pour confirmer ces résultats et les interpréter de façon plus poussée.

La présence et la répartition de cristaux d'acides gras dans des émulsions est également couramment mise en évidence par imagerie par microscopie en lumière polarisée [26,27,33]. L'observation d'une émulsion w/o-LOPb par cette technique a cependant démontré l'absence de biréfringence particulière au niveau des interfaces huile – eau, ou d'un réseau percolé de cristaux d'acides gras dans la phase continue huile (Figure 61), ce qui ne permet pas de confirmer un degré d'organisation supplémentaire des savons de plomb en cristaux. En revanche, les domaines lamellaires n'étant pas biréfringents à la concentration de PbO utilisée [19], leur rôle dans la stabilisation de l'émulsion n'est pas écarté par ces observations.

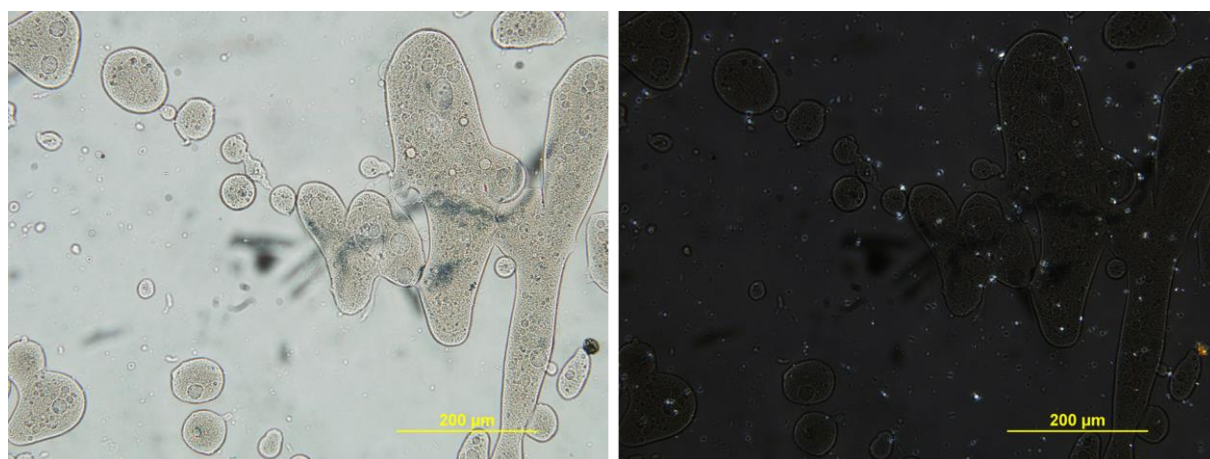


Figure 61 : Images en microscopie polarisée d'une émulsion inverse à l'huile cuite au plomb. Gauche : lumière polarisée non analysée. Droite : polariseur et analyseur croisés. Images acquises par Frédéric Gobeaux (Iramis, CEA, Saclay).

Ainsi, l'huile cuite au plomb permet de former des émulsions w/o stables pendant plusieurs jours, à l'inverse de l'huile de lin crue. Si le mécanisme de stabilisation n'est pas complètement élucidé, il apparaît que les savons de plomb organisés présents dans l'huile cuite jouent un rôle dans ce mécanisme, malgré un degré d'organisation inférieur à celui d'une phase cristalline d'acides gras.

L'étude de la structure et de la stabilité des émulsions huile – jaune d'œuf a ainsi mis en évidence une forte influence du procédé d'émulsification et de la nature de l'huile utilisée sur ces propriétés. Les fractions volumiques d'huile et d'œuf, variables selon les recettes des artistes du XX^e siècle (*cf.* Chapitre 1 Section 3.3), ont également un impact majeur sur un certain nombre de propriétés des émulsions : aspect macroscopique, stabilité, conductivité, morphologie à l'échelle microscopique, et rhéologie. Ces émulsions ont alors été utilisées comme liants pour la préparation de peintures, étudiées dans la suite de ce chapitre.

3 Peintures au jaune de plomb et d'étain

Dans cette partie, on s'intéresse aux propriétés des peintures préparées par dispersion de jaune de plomb et d'étain type I dans les émulsions au jaune d'œuf et à l'huile de lin. On cherche notamment à mettre en évidence les spécificités de ces peintures à l'émulsion sur le plan rhéologique, en particulier par rapport aux peintures conventionnelles (*tempera* et peinture à l'huile). Dans un premier temps, seule l'huile de lin crue est employée. Les propriétés rhéologiques des peintures o/w-LO sont détaillées, et

comparées dans un second temps à celles des peintures obtenues avec les autres liants (émulsions w/o-LO, o/w-LOPb et w/o-LOPb). Enfin, la morphologie des échantillons est étudiée par microscopie confocale.

Comme indiqué dans le Chapitre 2, et sauf mention contraire, toutes les peintures ainsi préparées ont la même fraction volumique de pigment, fixée à 21 % vol. Dans la suite de cette partie, ϕ fait référence à la fraction volumique totale de phase dispersée, incluant la fraction fixe de pigment et la fraction variable de phase dispersée du liant (huile pour les émulsions o/w, jaune d'œuf pour les émulsions w/o).

3.1 Observations qualitatives

Les émulsions o/w sont trop visqueuses pour être utilisées telles quelles comme liant. Elles sont donc diluées selon les proportions proposées dans les recettes du XX^e siècle, avec 33 % vol d'eau ajoutée au liant, correspondant à 26 % vol d'eau ajoutée dans la peinture. Après un court broyage à la molette, une peinture homogène est obtenue. Les peintures ainsi préparées sont visibles en Figure 62. À mesure que la fraction de phase dispersée augmente de 32 à 53 % vol, l'aspect de la peinture passe de fluide à pâteux. Les peintures avec les valeurs de ϕ les plus élevées ne s'écoulent visiblement pas sous leur propre poids et conservent à l'inverse une texture de surface. Cette caractéristique indique vraisemblablement l'existence d'un seuil d'écoulement. La peinture *a tempera*, avec $\phi = 21$ % vol, a l'aspect le plus fluide en comparaison. Ces observations correspondent au comportement décrit par les auteurs du XX^e siècle (*cf.* Chapitre 1 p.37). Des tendances similaires sont observées en remplaçant l'huile crue par de l'huile cuite au plomb.

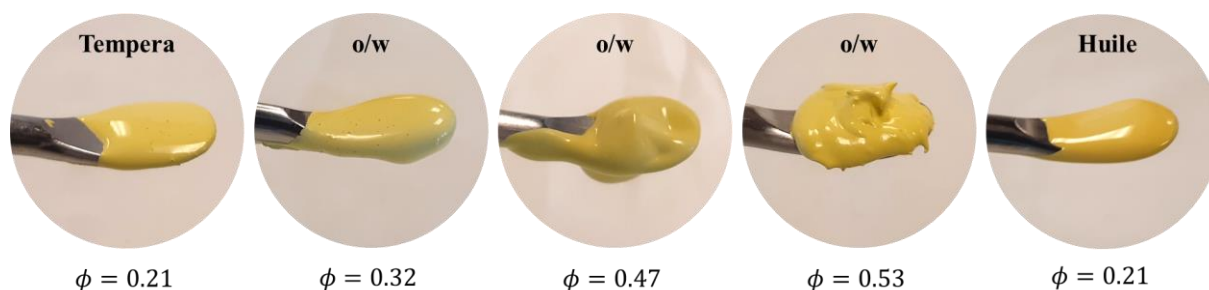


Figure 62 : Impact de la formulation du liant sur l'aspect de peintures o/w-LO. Les peintures *a tempera* et à l'huile sont également montrées pour comparaison. Toutes les peintures ont la même fraction de pigment (21 % vol), et, pour les quatre premières, une fraction d'huile dans la peinture croissante de gauche à droite (la peinture *a tempera* correspondant au cas limite à 0 % vol d'huile dispersée).

Les émulsions w/o au jaune d'œuf et à l'huile crue, instables, peuvent également être utilisées immédiatement après leur préparation pour élaborer des peintures. Un broyage avec le pigment plus long que dans le cas des émulsions o/w est toutefois requis. La peinture *a* en effet dans un premier temps un aspect granuleux inhomogène, mais devient en quelques minutes lisse et homogène. Malgré la forte instabilité des émulsions w/o à l'huile crue décrite ci-dessus, cette peinture est suffisamment stable pour permettre des mesures. Un relargage d'huile est observé après quelques heures. À nouveau, on observe qualitativement que l'augmentation de la fraction de phase dispersée entraîne un épaississement de la texture de la peinture.

3.2 Propriétés rhéologiques

Les observations qualitatives sur la texture des peintures à l'émulsion ont été précisées par des mesures de leurs propriétés rhéologiques. Pour décrire l'ensemble des formulations évoquées précédemment, on commence par étudier en détail le comportement en écoulement des peintures o/w-LO, pour différentes fractions d'huile dispersée. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux mesurés sur les peintures aux liants plus conventionnels (peinture à l'huile et *a tempera*). Enfin, les peintures préparées avec les quatre types d'émulsions formulées (o/w-LO, w/o-LO, o/w-LOPb et w/o-LOPb) et des fractions volumiques de phase dispersée variables sont comparés sur la base de leurs propriétés viscoélastiques.

3.2.1 Propriétés rhéologiques des peintures o/w-LO

3.2.1.1 Propriétés d'écoulement

Les observations qualitatives sur la texture des peintures en Section 3.1 ont été quantifiées par des mesures rhéologiques. Les courbes d'écoulement des peintures o/w-LO, de la peinture à l'huile et de la *tempera* sont présentées en Figure 63. La peinture *a tempera* a la viscosité la plus faible aux bas taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$), tandis qu'aux taux de cisaillement élevés, la peinture à l'huile a les valeurs minimales. Cela témoigne de son caractère rhéofluidifiant plus important. Pour les peintures o/w-LO, les valeurs de contrainte de cisaillement augmentent de plus d'un ordre de grandeur à mesure que la fraction d'huile passe de 2 % vol à 32 % vol, correspondant à des fractions totales de phase dispersée (huile + pigment) de 23 % vol à 53 % vol. Les courbes d'écoulement en contrainte tendent vers un plateau à bas taux de cisaillement, un comportement caractéristique d'un seuil d'écoulement, que ne présentaient pas les courbes obtenues sur les émulsions sans pigment (*cf.* Figure 52). Ces résultats corroborent les observations faites en Figure 62.

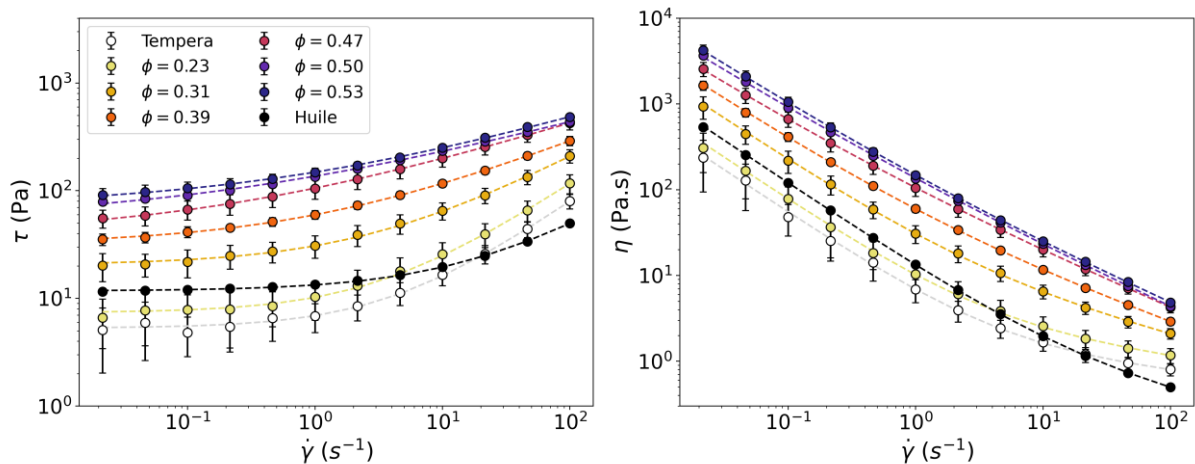


Figure 63 : Courbes d'écoulement des peintures o/w-LO. Les courbes d'écoulement de la peinture *a tempera* et de la peinture à l'huile, toutes deux à $\phi = 0.21$, sont données pour comparaison. Les données sont fittées avec le modèle de Herschel-Bulkley (Équation [29]). Barres d'erreur : écart-type sur trois peintures préparées indépendamment.

Ces données ont été fittées avec le modèle de Herschel-Bulkley [34], qui ajoute à la loi de puissance utilisée précédemment (Équation [27]) un terme τ_c (en Pa) correspondant physiquement au seuil d'écoulement :

$$\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n \quad [29]$$

L'utilisation de ce modèle très répandu permet de décrire plus en détail le comportement en écoulement de ces peintures. Les trois paramètres τ_c , K et n du modèle sont tracés en fonction de ϕ en Figure 64.

Les peintures *a tempera* et à l'huile ont les valeurs de τ_c les plus faibles. Pour les peintures o/w-LO, le seuil d'écoulement augmente rapidement avec la fraction de phase dispersée. Ainsi, l'utilisation d'émulsions o/w permet d'obtenir des peintures à seuil non négligeable, à des concentrations en pigment qui ne permettent pas cette caractéristique si l'on utilise des liants plus conventionnels (huile ou jaune d'œuf dilué). L'évolution de τ_c avec ϕ explique l'évolution qualitative de l'aspect des peintures visibles en Figure 62, où l'on peut voir que les émulsions les plus concentrées en huile donnent des peintures qui ne s'écoulent pas sous leur propre poids. Dans le contexte de la peinture spécifiquement, le seuil d'écoulement est une grandeur particulièrement importante. Les peintures à seuil élevé ont en effet tendance à permettre les effets d'empâtement, alors que les formulations sans seuil donnent des surfaces lisses après séchage [3].

La consistance K suit la même tendance que τ_c . Enfin, l'indice d'écoulement est inférieur à 1 pour toutes les formulations, signe d'un comportement rhéofluidifiant, qui est d'autant plus marqué que la fraction d'huile augmente. Ainsi, malgré leur consistance élevée, les peintures o/w-LO les plus riches en huile ont des viscosités à haut taux de cisaillement ($\dot{\gamma} > 10^2 \text{ s}^{-1}$) suffisamment faibles pour être appliquées facilement.

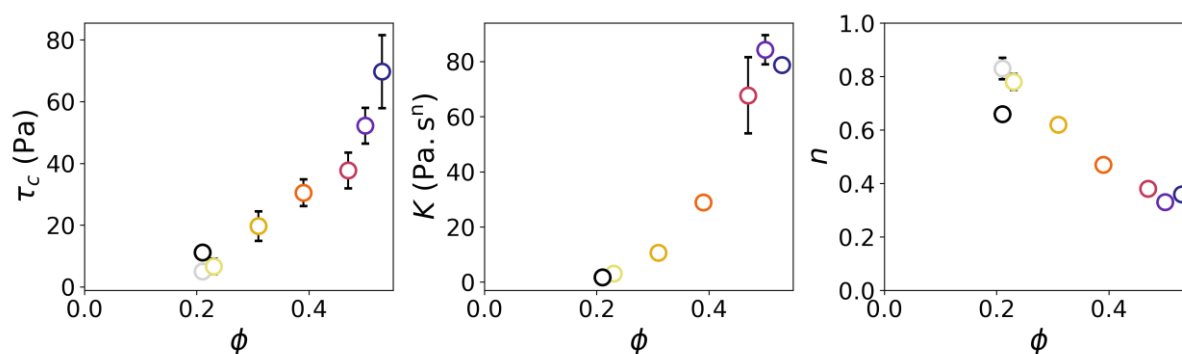


Figure 64 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley (Équation [29]) pour les peintures o/w-LO. À $\phi = 0.21$, cercle noir : peinture à l'huile, cercle gris : tempera. Barres d'erreur : écart-type sur trois peintures préparées indépendamment.

Des tendances similaires ont été obtenues avec des peintures o/w-LO à l'azurite avec une fraction de pigment fixée à 33 % vol (cf. Figure 80 en Annexe). Le jaune de plomb et d'étain et l'azurite ayant des distributions de taille, des morphologies de particules et des compositions chimiques très différentes (cf. Chapitre 2, Section 1.2), ces résultats confirment que les effets mesurés sont indépendants du pigment : les phénomènes observés sont donc bien liés à la nature particulière du liant, en particulier à la fraction volumique d'huile dispersée, et ne résultent pas d'une interaction pigment – liant spécifique.

3.2.1.2 Comparaison avec la peinture à l'huile : fraction d'empilement compact

Pour mieux comprendre la spécificité de la rhéologie des peintures à l'émulsion o/w-LO, il est intéressant de comparer l'évolution du seuil d'écoulement en fonction de ϕ de ces peintures avec le comportement de peintures plus conventionnelles. En particulier, des mesures en écoulement ont été réalisées sur des peintures à l'huile de fraction volumique en pigment variable. Ces peintures sont donc des suspensions pures, dont la phase dispersée n'est constituée que de particules solides, avec une fraction volumique ϕ . Les courbes d'écoulement sont visibles en Figure 65. La contrainte de cisaillement et la viscosité augmentent avec ϕ comme attendu. Un seuil d'écoulement apparaît clairement pour $\phi \geq 0.15$ sous la forme d'un plateau lorsque $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

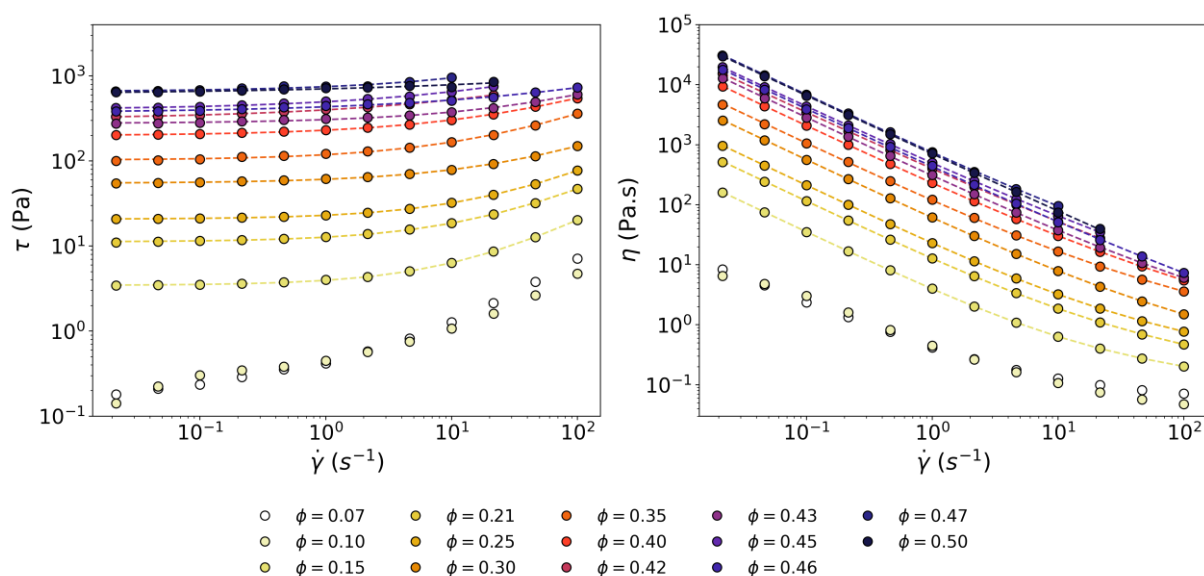


Figure 65 : Courbes d'écoulement de peintures à l'huile et au jaune de plomb et d'étain type I. ϕ désigne la fraction volumique de pigment dans la peinture. Les données sont fittées avec le modèle de Herschel-Bulkley (Équation [29]), à l'exception des courbes à $\phi = 0.07$ et $\phi = 0.10$ qui ne présentent pas de seuil d'écoulement.

Le fit de ces données par le modèle de Herschel-Bulkley (Équation [29]) permet à nouveau d'extraire les paramètres τ_c , K et n , que l'on peut comparer aux valeurs obtenues précédemment en faisant varier la fraction d'huile dispersée dans les peintures o/w-LO. Ces résultats sont présentés en Figure 66. Les valeurs de consistance K et d'indice d'écoulement n se superposent pour les deux types de peinture. Ces deux grandeurs sont donc sensibles à la fraction volumique totale de phase dispersée ϕ , indépendamment de la nature de cette phase, uniquement solide dans le cas des peintures à l'huile, et mixte solide – liquide dans le cas des peintures à l'émulsion.

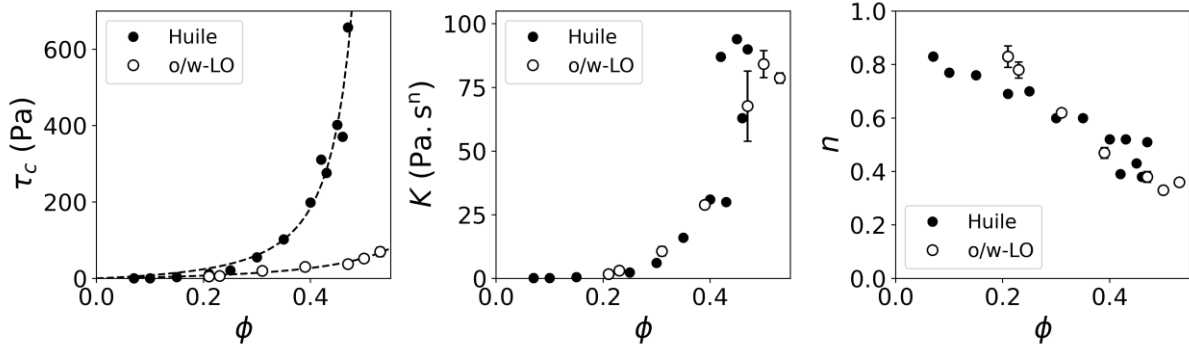


Figure 66 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley pour les peintures o/w-LO avec 21 % vol de pigment et une fraction variable d'huile dispersée, et les peintures à l'huile avec une fraction variable de pigment. Les données de $\tau_0 = f(\phi)$ sont fittées par le modèle de Maron-Pierce (Équation [30]).

On observe en revanche des différences majeures sur les valeurs des seuils τ_c , qui croissent beaucoup plus rapidement avec ϕ dans le cas de la peinture à l'huile. Ainsi, à $\phi = 47\%$ vol, on mesure un seuil d'écoulement à 657 Pa avec la peinture à l'huile, contre seulement 38 Pa avec la peinture o/w-LO. Pour comprendre l'origine de cette différence, les données de $\tau_c = f(\phi)$ sont fittées avec la forme suivante du modèle de Maron-Pierce [35] :

$$\tau_c = \tau^* \left[\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2} - 1 \right] \quad [30]$$

où ϕ_m est la fraction d'empilement compact et τ^* (en Pa) est un paramètre de fit, qui correspond physiquement à la valeur du seuil pour $\phi = \phi_m(1 - \sqrt{2}/2)$. Cette expression traduit mathématiquement la divergence de la valeur du seuil proche de la fraction d'empilement compact.

Les résultats du fit sont donnés dans le Tableau 17. La fraction d'empilement compact obtenue pour la peinture à l'huile est de 0.56, inférieure à la valeur de 0.64 pour un empilement aléatoire de sphères dures monodisperses. Cette différence peut être expliquée par la forme non sphérique des particules de jaune de plomb et d'étain, des valeurs inférieures à 0.64 étant rapportées dans la littérature pour des particules s'écartant de sphères idéales [36].

Tableau 17 : Influence de la nature du liant (huile ou émulsion o/w) sur la fraction d'empilement compact. ϕ_m et τ^* sont les paramètres du fit par le modèle de Maron-Pierce (Équation [30]).

Peinture	ϕ_m	τ^* (Pa)
Huile	0.56	17
o/w-LO	0.82	9.7

On obtient pour les peintures o/w-LO $\phi_m = 0.82$, une valeur beaucoup plus élevée, et notamment supérieure à 0.64. Cette différence peut s'expliquer par la combinaison de deux effets. D'une part, la phase dispersée de ces peintures présente une polydispersité plus importante que celle des peintures à l'huile. Les particules de pigment ont en effet des tailles caractéristiques de quelques centaines de nanomètres, tandis que les gouttelettes de l'émulsion ont un diamètre médian de 1.5 μm . À des fractions

volumiques de solide similaires, une suspension de particules sphériques colloïdales [37] ou non-colloïdales [38] à distribution bimodale aura ainsi une viscosité inférieure à une suspension monodisperse. Des valeurs de ϕ_m supérieures à 0.64 peuvent ainsi être obtenues pour des suspensions de sphères non-monodisperses. Par exemple, dans le cas d'une distribution bimodale avec un large rapport de tailles entre les petites et les grandes sphères, ϕ_m peut atteindre 0.87 [39], les petites particules venant dans ce cas combler l'espace entre les plus grandes. Une autre contribution peut provenir du caractère déformable des gouttelettes de l'émulsion. Une différence majeure entre les suspensions de particules solides et les émulsions provient en effet de la capacité des gouttelettes à se déformer. Des émulsions très concentrées peuvent ainsi être obtenues, dans lesquels les gouttelettes ont des formes polygonales au contact les unes des autres.

Ainsi, pour une fraction fixée de pigment, la structure en émulsion permet d'accroître un certain nombre de grandeurs rhéologiques (viscosité à haut et bas taux de cisaillement, seuil d'écoulement, consistance), tout en gardant une peinture facilement applicable grâce à son caractère rhéofluidifiant. Pour une fraction fixée de phase dispersée (pigment + gouttelettes d'émulsion) en revanche, la peinture à l'huile, suspension pure, possède des propriétés supérieures à celles d'une peinture à l'émulsion o/w. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Ranquet *et al.*, qui avaient comparé une peinture *a tempera* et des peintures obtenues par ajout d'huile à la *tempera* [3].

3.2.1.3 Propriétés viscoélastiques

Des mesures dynamiques en oscillation ont également été menées sur ces peintures. On présente dans un premier temps en Figure 67 les résultats d'un balayage en contrainte sur une peinture o/w-LO avec $\phi = 0.53$.

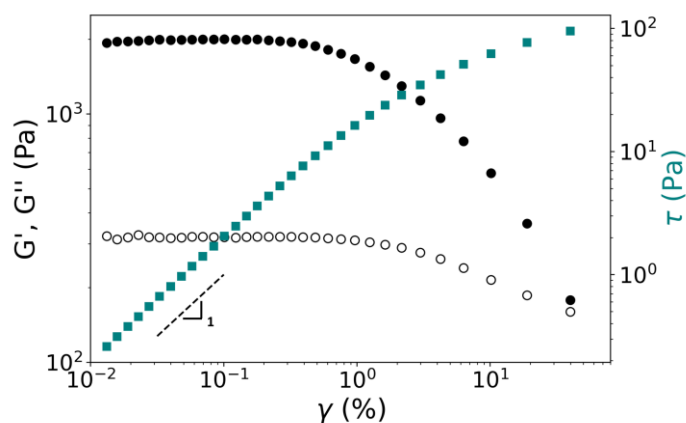


Figure 67 : Balayage en contraintes sur une peinture o/w-LO avec $\phi = 53$ % vol. Axe de gauche : G' (●) et G'' (○). Axe de droite : contrainte de cisaillement τ (carrés verts).

Cette peinture a des propriétés viscoélastiques. Pour de faibles amplitudes de cisaillement (typiquement amplitude de déformation $\gamma < 0.3$ % ou contrainte $\tau < 7$ Pa), les modules élastique G' et visqueux G'' sont constants, et τ augmente linéairement avec γ . Dans ce domaine, dit de viscoélasticité linéaire (LVE, *Linear ViscoElasticity*), le cisaillement n'altère pas la structure du matériau. G' est quasiment un ordre de grandeur plus élevé que G'' , d'où l'aspect pâteux de cette peinture visible en Figure 62. Lorsque l'amplitude des oscillations augmente, la structure du matériau est endommagée, ce qui se traduit par

une diminution de G' et G'' et une augmentation de leur rapport $\tan\delta$ (car G' décroît plus rapidement que G'') : la peinture commence à s'écouler.

Les données des balayages en contrainte permettent de comparer les propriétés viscoélastiques des peintures o/w-LO en fonction de la fraction de phase dispersée. La Figure 68 présente ainsi l'évolution de G' , G'' et $\tan\delta$, mesurés dans la région LVE, avec ϕ . Les modules élastique et visqueux augmentent tous deux exponentiellement avec ϕ , une évolution cohérente avec les résultats obtenus précédemment sur les mesures en écoulement. Sur l'ensemble de la gamme de fractions volumiques de phase dispersée explorée, $G' > G''$, et $\tan\delta$ décroît avec ϕ . Ainsi, l'ajout d'huile au liant fait croître la composante élastique du module complexe plus rapidement que la composante visqueuse.

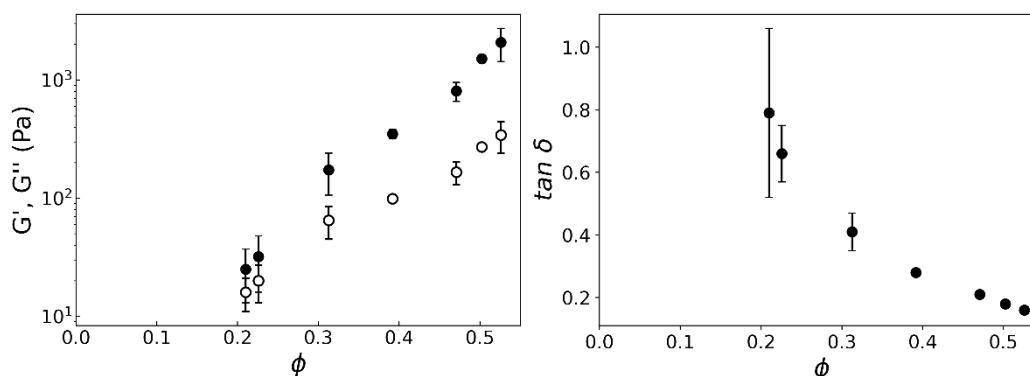


Figure 68 : Influence de la fraction volumique de phase dispersée sur les propriétés viscoélastiques de peintures o/w-LO, mesurées dans la région LVE lors de balayages en contrainte. Barres d'erreur : écart-type sur trois peintures préparées indépendamment.

3.2.2 Influence de la formulation sur les propriétés viscoélastiques

Après avoir décrit les propriétés des émulsions o/w-LO, on s'intéresse aux peintures préparées avec les différentes émulsions décrites en Section 2 en se focalisant sur leurs propriétés viscoélastiques mesurées lors de balayages en contrainte. Des peintures préparées avec des émulsions o/w à base d'huile cuite au plomb sont tout d'abord comparées aux peintures à base d'émulsions o/w à l'huile crue. Puis l'influence de la nature de l'émulsion est étudiée en comparant des peintures à base d'émulsions o/w et w/o à l'huile crue.

3.2.2.1 Impact du prétraitement de l'huile

L'impact du prétraitement de l'huile est illustré en Figure 69, avec les données obtenues pour des peintures o/w-LO et o/w-LOPb. Les deux types de peintures ont des valeurs de modules de stockage et de perte très proches. Les évolutions de G' , G'' et $\tan\delta$ décrites en Figure 68 sont donc également valables ici. La superposition des données obtenues avec les peintures o/w-LO et o/w-LOPb montre que le prétraitement de l'huile n'a pas d'influence sur leurs propriétés viscoélastiques.

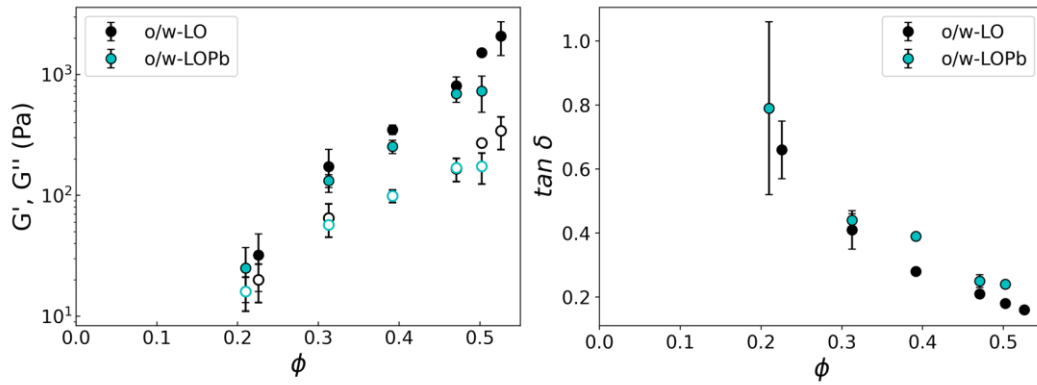


Figure 69 : Influence du prétraitement de l'huile sur les propriétés viscoélastiques de peintures préparées à partir d'émulsions directes, mesurées dans la région LVE lors de balayages en contrainte. Barres d'erreur : écart-type sur trois peintures préparées indépendamment.

3.2.2.2 Impact du type d'émulsion

L'impact du type d'émulsion (o/w ou w/o) est illustré en Figure 70 : des émulsions sont préparées à partir de jaune d'œuf et d'huile crue et directement broyées avec le pigment. Ainsi, comme indiqué au début de ce chapitre, bien que les émulsions w/o soient instables, les propriétés rhéologiques des peintures obtenues ont pu être mesurées.

À nouveau, $G' > G''$ pour les peintures o/w-LO et w/o-LO sur l'ensemble de la gamme de ϕ considérée. En revanche, l'augmentation exponentielle des modules observée pour les peintures préparées avec des émulsions directes ne s'applique pas aux peintures préparées avec des émulsions inverses, qui présentent plutôt un plateau de G' et G'' aux faibles valeurs de ϕ . Ces peintures ont des valeurs de modules un à deux ordres de grandeur plus élevés que les peintures o/w-LO, selon la valeur de ϕ (les différences les plus importantes étant observées pour des valeurs de ϕ les plus faibles en raison de ce plateau).

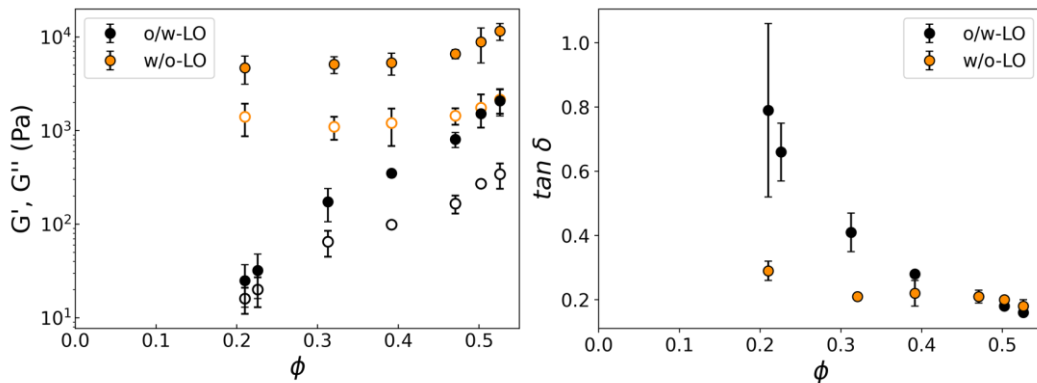


Figure 70 : Influence du type d'émulsion (o/w ou w/o) sur les propriétés viscoélastiques de peintures préparées avec du jaune d'œuf et de l'huile de lin crue, mesurées dans la région LVE lors de balayages en contrainte. Barres d'erreur : écart-type sur trois peintures préparées indépendamment.

Pour comprendre l'origine de cette différence de comportements, on peut comparer les cas limites de la peinture à l'huile et *a tempera*, correspondant aux systèmes à $\phi = 21\%$ vol, où la différence est la plus importante. Comme démontré précédemment, les peintures à l'huile et *a tempera* ont des propriétés d'écoulement comparables, avec les viscosités les plus faibles (cf. Figure 63). Cependant, les données

de la Figure 70 mettent en évidence des comportements en oscillation très différents pour ces deux types de peinture.

Il est alors intéressant de comparer la viscosité à l'état stationnaire $\eta(\dot{\gamma})$, mesurée en écoulement, et le module de la viscosité complexe $|\eta^*|(\omega)$ mesurée en oscillation dans le domaine LVE (Figure 71).

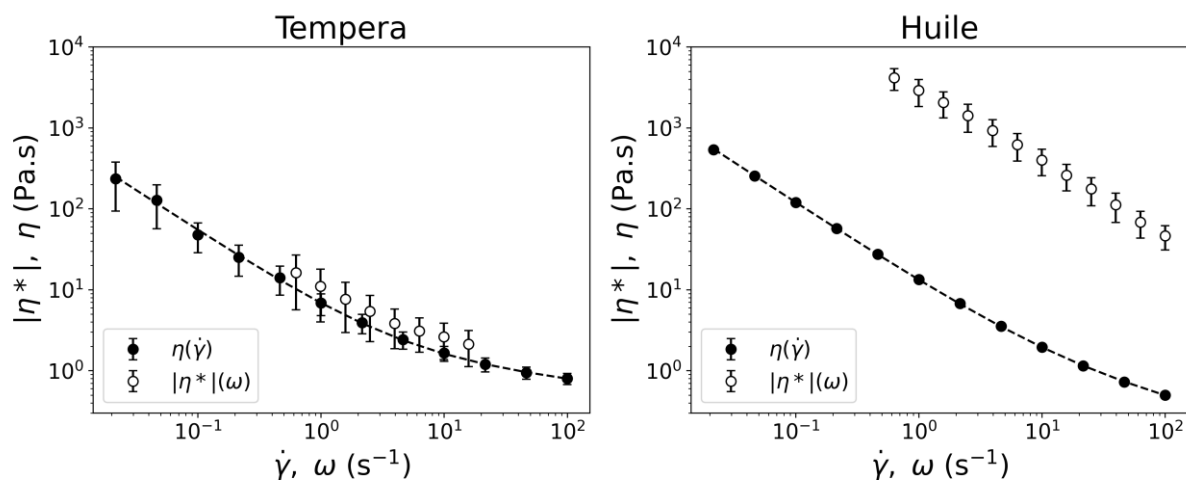


Figure 71 : Comparaison des viscosités mesurées en écoulement stationnaire et en oscillations pour une peinture a tempera (gauche) et à l'huile (droite). Les deux peintures ont été préparées avec 21 % vol de pigment. ● $\eta(\dot{\gamma})$: viscosité à l'état stationnaire (mesures en écoulement). ○ $|\eta^*|(\omega)$: module de viscosité complexe (mesures en oscillation). Barres d'erreur : écart-type sur trois peintures préparées indépendamment.

Pour la peinture a tempera, les données en écoulement et en oscillation se superposent aux barres d'erreur près, tandis qu'un écart supérieur à deux ordres de grandeur est mesuré avec la peinture à l'huile. Cet écart témoigne de l'existence dans la peinture à l'huile au repos d'une certaine organisation ou structure au sein du matériau, qui n'est en revanche pas observée dans la tempera. Cette organisation est sondée par des oscillations aux petites déformations, et donne ses propriétés élastiques à la peinture à l'huile au repos. Sous écoulement stationnaire en revanche, l'organisation est détruite, et les propriétés d'écoulement dépendent alors essentiellement de la fraction volumique de pigment, d'où la proximité des courbes d'écoulement $\eta = f(\dot{\gamma})$ de la tempera et de la peinture à l'huile à $\phi = 0.21$.

La différence observée en Figure 70 entre les peintures o/w-LO et w/o-LO montre que l'on retrouve cette organisation lorsqu'une phase liquide est dispersée dans le liant. La nature de la phase continue a donc une influence sur les propriétés viscoélastiques de la peinture à l'émulsion.

Ainsi, l'étude rhéologique des peintures à l'émulsion a mis en évidence les propriétés particulières de ce type de peintures comparées à la peinture à l'huile ou a tempera. La contribution de la phase dispersée du liant s'ajoute à celle du pigment pour donner des peintures avec un seuil d'écoulement et un caractère rhéofluidifiant remarquables. L'influence majeure de la fraction volumique de phase dispersée dans l'émulsion sur les propriétés rhéologiques finales de la peinture donnent à l'artiste un moyen simple d'ajuster la texture de ses matériaux, et donc potentiellement les effets visuels obtenus. Ces résultats rejoignent d'une part les constats faits par les artistes et spécialistes des techniques picturales sur la texture de ces peintures, rapportés au Chapitre 1 (Section 3.4.2), et d'autre part les mesures effectuées

par Ranquet *et al.* sur d'autres formulations de tempera grasse, obtenues par dispersion d'huile dans une peinture *a tempera* [3].

Les propriétés rhéologiques des matériaux sont fortement liées à leur structure. On s'intéresse donc dans une dernière partie de ce chapitre à la morphologie des peintures à l'émulsion.

3.3 Morphologie des peintures à l'émulsion

Pour mieux comprendre la différence entre les peintures à l'émulsion et les formes plus traditionnelles que sont la peinture à l'huile et la *tempera*, leur structure en bulk a été observée par microscopie confocale.

La Figure 72 donne un aperçu des images obtenues sur une peinture o/w-LO avec le jaune de plomb et d'étain type I. Les particules ont des tailles caractéristiques de quelques centaines de nanomètres, donc de l'ordre de, voire inférieure à la longueur d'onde d'observation (la fluorescence émise par les deux fluorophores est collectée entre 490 et 693 nm), ce qui empêche l'obtention d'images suffisamment résolues pour comprendre la localisation du pigment. Ainsi, en Figure 72a, prise à la surface d'un échantillon de peinture o/w-LO, les particules de pigment sont difficilement discernables. En outre, la forte absorption du jaune de plomb et d'étain et son indice optique très élevé ($n = 2.30$ [40]) par rapport à celui du liant ($n = 1.33$ pour l'eau, $n = 1.48$ pour l'huile de lin [40]) ne permettent l'acquisition d'images qu'à l'extrême surface de la peinture. L'image en Figure 72b, prise seulement $2\ \mu\text{m}$ sous la surface de la peinture, est totalement brouillée en raison de la présence du pigment. Ces images permettent toutefois de confirmer que la structure du liant, avec des gouttelettes d'huile dispersées dans une phase aqueuse continue, est conservée lors de la préparation de la peinture. Les gouttelettes présentent une polydispersité accrue par rapport à l'émulsion initiale (Figure 51), avec des diamètres allant jusqu'à $6\ \mu\text{m}$. La dilution de l'émulsion ou le broyage avec le pigment peuvent être à l'origine de cette différence.

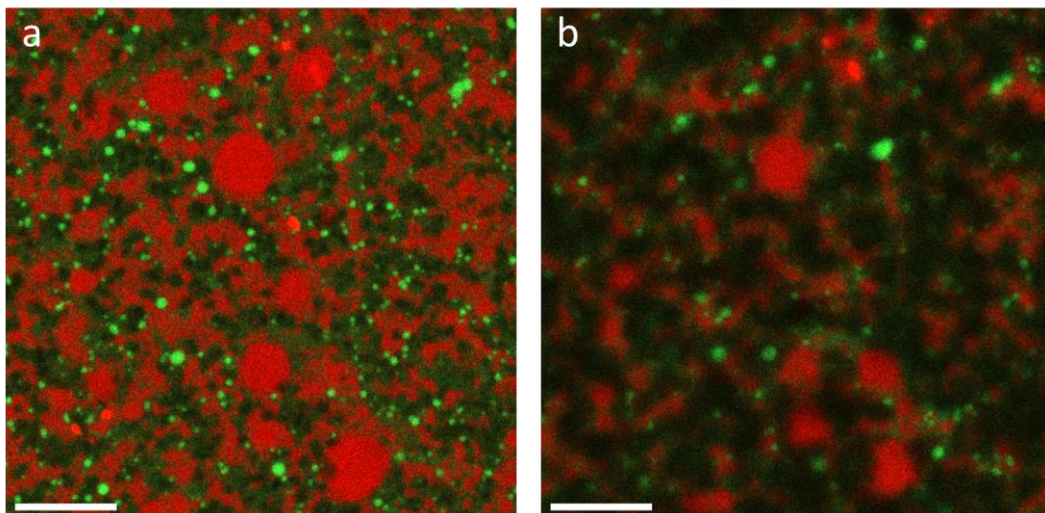


Figure 72 : Images en microscopie confocale d'une peinture o/w-LO au jaune de plomb et d'étain type I avec $\phi = 0.47$, a. au niveau de la surface, b. $2\ \mu\text{m}$ sous la surface. Barre d'échelle : $10\ \mu\text{m}$. Le contraste a été ajusté pour faciliter la comparaison entre images.

Pour pallier ces difficultés, des sphères de verre sodocalcique (diamètre moyen : 4 μm , indice optique $n = 1.51$ [41]), ont été utilisées comme particules modèles pour l'acquisition d'images de microscopie, visibles en Figure 73. L'observation en profondeur reste délicate, mais les particules sont aisément discernables. On reconnaît à nouveau la structure du liant sur les images des peintures préparées avec les émulsions o/w-LO ou o/w-LOPb (Figure 73 a et b) : les gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse continue sont bien visibles. Les particules de verre sont toutes situées dans la phase aqueuse, dans de larges domaines desquels sont exclus les gouttelettes d'huile.

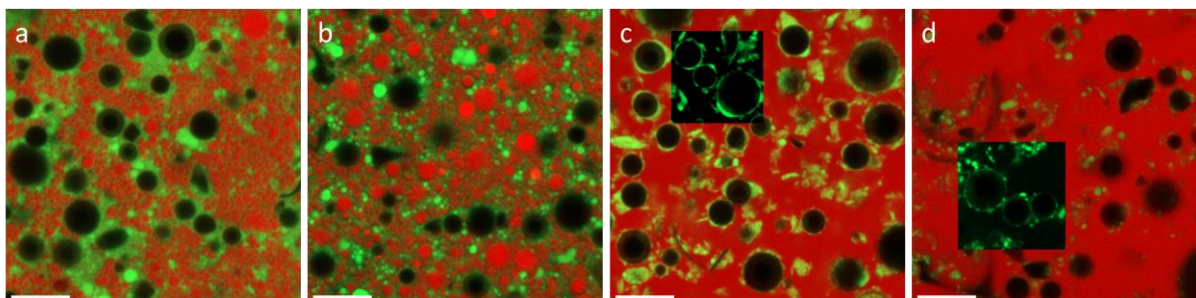


Figure 73 : Images en microscopie confocale de peintures préparées avec 25 % vol de sphères de verre, dispersées dans une émulsion : a. o/w-LO, b. o/w-LOPb, c. w/o-LO, d. w/o-LOPb. $\phi = 0.50$ pour toutes les peintures. Les sphères de verre sont visibles en noir. Inserts en c et d : seule la fluorescéine est représentée. Le contraste a été ajusté pour faciliter la comparaison entre images. Barre d'échelle : 10 μm .

Dans le cas des peintures préparées avec des émulsions w/o (Figure 73 c et d), le type d'émulsion est à nouveau préservé : l'huile constitue la phase continue de la peinture. Malgré la différence majeure de stabilité entre les émulsions sans pigment w/o-LO et w/o-LOPb, on n'observe pas de différence majeure de structure entre les peintures associées. Cependant, la morphologie de la phase aqueuse dispersée diffère de celle observée pour l'émulsion sans pigment w/o-LOPb (Figure 57). L'eau est présente à la fois sous forme de zones dispersées non sphériques et comme couches couvrant la surface des sphères de verre. Ces couches sont particulièrement visibles en inserts des images Figure 73 c et d, où seule la fluorescéine est représentée. Ce comportement peut être relié au caractère hydrophile du verre sodocalcique [42,43], qui tend à minimiser le contact entre les particules et l'huile.

Le procédé de préparation du liant a donc une influence majeure sur la structure de la peinture, et par conséquent sur la façon dont un artiste pourra l'employer. Le procédé de Doerner donne des peintures dont la phase continue est l'huile, qui peuvent par exemple être diluées à la térébenthine. À l'inverse, les peintures préparées selon les recommandations de Mayer ont une phase continue aqueuse, et doivent donc être diluées à l'eau. Pour les quatre peintures observées en Figure 73, l'hydrophilie des particules semble entraîner leur localisation dans la phase aqueuse. Dans le cas des peintures o/w, les particules sont simplement dispersées dans la phase continue, sans que les gouttelettes d'huile ne soient affectées. Dans le cas des peintures w/o en revanche, les gouttes d'eau sont divisées pour entourer les particules. Ces observations sont compatibles avec le temps de broyage plus long nécessaire pour obtenir des peintures homogènes dans ce cas, par comparaison aux peintures o/w.

De façon surprenante, Ranquet *et al.* avaient observé la localisation préférentielle dans la phase aqueuse d'un pigment hydrophobe, après avoir ajouté de l'huile dans une peinture *a tempera* [3]. Ce comportement avait été attribué à l'adsorption de protéines à la surface des particules. La nature hydrophile ou hydrophobe du pigment ne suffit donc pas à expliquer sa localisation dans l'une ou l'autre

des phases du liant : le procédé de préparation (dispersion du pigment dans une émulsion o/w ou dispersion d'huile dans une peinture *a tempera*) a également une influence sur la structure de la peinture fraîche.

Des observations ont également été menées sur un autre pigment historique, l'azurite, dont les particules mesurent de quelques centaines de nanomètres à 80 μm . Les images obtenues sur des peintures o/w-LO et w/o-LO sont données en Figure 74. À nouveau, le type d'émulsion (o/w ou w/o) est conservé, et, comme dans le cas des sphères de verre, on observe une localisation préférentielle des particules dans la phase aqueuse pour les deux peintures : dans des zones de phase aqueuse continue sans gouttelettes d'huile dans le cas des peintures o/w-LO, et en s'entourant d'une couche aqueuse dans le cas des peintures w/o-LO (*cf.* notamment l'insert en Figure 74b). Ces observations sont compatibles avec le caractère hydrophile de l'azurite [44,45]. La portée de cette interprétation doit cependant être considérée avec prudence dans la mesure où l'azurite employée dans cette étude contient plus de 50% d'autres minéraux (muscovite, kaolinite et quartz notamment, *cf.* Chapitre 2 p.66).

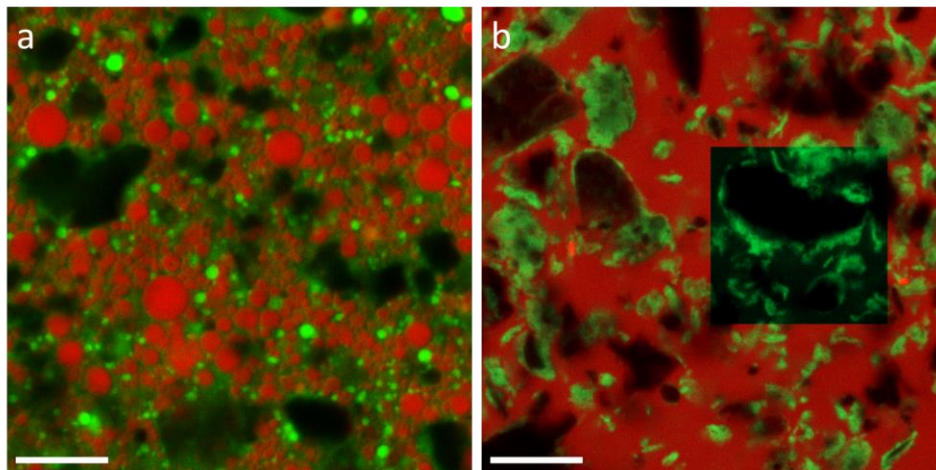


Figure 74 : Images en microscopie confocale de peintures préparées avec 25 % vol d'azurite, dispersée dans une émulsion : a. o/w-LO, b. w/o-LO, $\phi = 0.50$ pour les deux peintures. Les particules de pigment sont visibles en noir. Inserts en c et d : seule la fluorescéine est représentée. Le contraste a été ajusté pour faciliter la comparaison entre images. Barre d'échelle : 10 μm .

Ces observations en microscopie confocale avec différents pigments et liants témoignent toutes du fait que la nature de la phase continue de l'émulsion est conservée lors du broyage du pigment pour la préparation de la peinture. Dans le cas des émulsions o/w, la structure de l'émulsion est majoritairement inchangée (on observe simplement une augmentation de la polydispersité des gouttelettes d'huile), et les particules solides hydrophiles sont localisées la phase aqueuse continue. Dans le cas des émulsions w/o en revanche, on observe une modification de la morphologie des gouttes de jaune d'œuf au cours du broyage, et les particules hydrophiles s'entourent d'une couche de phase aqueuse. L'influence de l'hydrophilie du pigment sur ces observations pourrait être confirmée par une étude systématique à l'aide d'une gamme de particules pour lesquelles ce paramètre est variable.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés des émulsions au jaune d'œuf et à l'huile de lin (crue ou partiellement saponifiée par du PbO), et des peintures fraîches (en bulk) utilisant ces émulsions comme liants, ont été étudiées. En faisant varier la fraction d'huile dispersée, il est possible de préparer des émulsions o/w particulièrement stables, et d'en ajuster les propriétés rhéologiques. Les émulsions w/o à l'huile crue, très instables, voient leur stabilité considérablement accrue par la présence de savons de plomb organisés dans l'huile cuite. Les émulsions o/w et w/o peuvent être utilisées pour préparer des peintures en y dispersant un pigment. Les peintures obtenues ont alors des propriétés rhéologiques singulières (viscosité et seuil d'écoulement élevés, caractère rhéofluidifiant prononcé), contrôlées notamment par la fraction volumique de phase dispersée dans l'émulsion ainsi que la nature de sa phase continue. L'influence du procédé de préparation de l'émulsion sur la microstructure de la peinture, en particulier la nature de sa phase continue, a enfin été mise en évidence par microscopie confocale.

Les propriétés de la peinture fraîche constituent un élément essentiel pour l'artiste : la façon dont elle s'écoule va ainsi déterminer comment elle est appliquée, et influencer fortement son aspect de surface après séchage. Le séchage de la peinture est d'ailleurs un autre point primordial : le temps requis pour obtenir un film sec au toucher, lié au mécanisme de séchage de la peinture, aura par exemple un impact majeur sur la manière dont sont appliquées des couches successives. Cette question du séchage fait l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] L. de Viguierie, G. Ducouret, F. Lequeux, T. Moutard-Martin, P. Walter, Historical evolution of oil painting media: A rheological study, *Comptes Rendus Physique* 10 (2009) 612–621. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2009.08.006>.
- [2] J. Salvant Plisson, L. de Viguierie, L. Tahroucht, M. Menu, G. Ducouret, Rheology of white paints: How Van Gogh achieved his famous impasto, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 458 (2014) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.055>.
- [3] O. Ranquet, C. Duce, G. Caroti, P. Dietemann, I. Bonaduce, N. Willenbacher, Tempera and Tempera Grassa—From Wet Paints to Solid Films, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 4664–4677. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00179>.
- [4] M. Doerner, *The Materials of the Artist and their Use in Painting - With Notes on the Techniques of the Old Masters* ; trad. E. Neuhaus, Hart Davis, MacGibbon, London, 1976.
- [5] R. Mayer, *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, London, 1951.
- [6] K. Maruyama, T. Sakashita, Y. Hagura, K. Suzuki, Relationship between Rheology, Particle Size and Texture of Mayonnaise, *Food Science and Technology Research* 13 (2007) 1–6. <https://doi.org/10.3136/fstr.13.1>.
- [7] V.D. Kiosseoglou, P. Sherman, Influence of Egg Yolk Lipoproteins on the Rheology and Stability of O/W Emulsions and Mayonnaise 1. Viscoelasticity of Groundnut Oil-in-Water Emulsions and Mayonnaise, *Journal of Texture Studies* 14 (1983) 397–417. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1983.tb00358.x>.
- [8] D.J. McClements, S.M. Jafari, Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 251 (2018) 55–79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.001>.
- [9] E. Tornberg, A.-M. Hermansson, Functional Characterization of Protein Stabilized Emulsions: Effect of Processing, *Journal of Food Science* 42 (1977) 468–472. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1977.tb01524.x>.
- [10] M. Anton, Composition and Structure of Hen Egg Yolk, in: R. Huopalahti, R. López-Fandiño, M. Anton, R. Schade (Eds.), *Bioactive Egg Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 1–6. https://doi.org/10.1007/978-3-540-37885-3_1.
- [11] P. Dietemann, W. Neugebauer, L. Lutz, C. Beil, I. Fiedler, U. Baumer, A colloidal description of tempera and oil paints, based on a case study of Arnold Böcklin's painting Villa am Meer II (1865), *E-Preservation Science* 11 (2014) 29–46.
- [12] Y.-T. Hu, Y. Ting, J.-Y. Hu, S.-C. Hsieh, Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems, *Journal of Food and Drug Analysis* 25 (2017) 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.10.021>.
- [13] J. Brujić, C. Song, P. Wang, C. Briscoe, G. Marty, H.A. Makse, Measuring the Coordination Number and Entropy of a 3D Jammed Emulsion Packing by Confocal Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 248001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.248001>.
- [14] L. Besnard, M. Protat, F. Malloggi, J. Daillant, F. Cousin, N. Pantoustier, P. Guenoun, P. Perrin, Breaking of the Bancroft rule for multiple emulsions stabilized by a single stimuable polymer, *Soft Matter* 10 (2014) 7073–7087. <https://doi.org/10.1039/C4SM00596A>.
- [15] H.D. Williams, K.P. Nott, D.A. Barrett, R. Ward, I.J. Hardy, C.D. Melia, Drug release from HPMC matrices in milk and fat-rich emulsions, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 100 (2011) 4823–4835. <https://doi.org/10.1002/jps.22689>.
- [16] S.R. Derkach, Rheology of emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science* 151 (2009) 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.001>.
- [17] C.H. Chang, W.D. Powrie, O. Fennema, Studies on the Gelation of Egg Yolk and Plasma Upon Freezing and Thawing, *Journal of Food Science* 42 (1977) 1658–1665. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1977.tb08450.x>.
- [18] V. Kiosseoglou, Egg yolk protein gels and emulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8 (2003) 365–370. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00094-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00094-3).

- [19] L. Laporte, Propriétés des huiles utilisées en peinture : Rôle des siccatifs au plomb, Thèse, Sorbonne-Université, 2022.
- [20] J. Eastoe, J.S. Dalton, Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface, *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000) 103–144. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00017-2).
- [21] Y. Cong, W. Zhang, C. Liu, F. Huang, Composition and Oil-Water Interfacial Tension Studies in Different Vegetable Oils, *Food Biophysics* 15 (2020) 229–239. <https://doi.org/10.1007/s11483-019-09617-8>.
- [22] E.A. Melo-Espinosa, Y. Sánchez-Borroto, M. Errasti, R. Piloto-Rodríguez, R. Sierens, J. Roger-Riba, A. Christopher-Hansen, Surface Tension Prediction of Vegetable Oils Using Artificial Neural Networks and Multiple Linear Regression, *Energy Procedia* 57 (2014) 886–895. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.298>.
- [23] J.D.J. van den Berg, Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints, Thèse, Universiteit van Amsterdam, 2002.
- [24] A.G. Gaonkar, Interfacial tensions of vegetable oil/water systems: Effect of oil purification, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66 (1989) 1090–1092. <https://doi.org/10.1007/BF02670090>.
- [25] C. Himawan, V.M. Starov, A.G.F. Stapley, Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization, *Advances in Colloid and Interface Science* 122 (2006) 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.016>.
- [26] S. Ghosh, T. Tran, D. Rousseau, Comparison of Pickering and Network Stabilization in Water-in-Oil Emulsions, *Langmuir* 27 (2011) 6589–6597. <https://doi.org/10.1021/la200065y>.
- [27] S. Ghosh, D. Rousseau, Fat crystals and water-in-oil emulsion stability, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16 (2011) 421–431. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.06.006>.
- [28] D. Johansson, B. Bergenståhl, E. Lundgren, Water-in-triglyceride oil emulsions. Effect of fat crystals on stability, *J Am Oil Chem Soc* 72 (1995) 939–950. <https://doi.org/10.1007/BF02542072>.
- [29] A.-L. Fameau, A. Saint-Jalmes, Recent Advances in Understanding and Use of Oleofoams, *Front. Sustain. Food Syst.* 4 (2020) 110. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00110>.
- [30] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 439 (2013) 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>.
- [31] S.V. MacWilliams, A.J. Clulow, G. Gillies, D.A. Beattie, M. Krasowska, Recent advances in studying crystallisation of mono- and di-glycerides at oil-water interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* 326 (2024) 103138. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103138>.
- [32] L. Laporte, Multiscale organisation of lead carboxylates in artistic oil binders, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2024).
- [33] S.M. Hodge, D. Rousseau, Continuous-phase fat crystals strongly influence water-in-oil emulsion stability, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82 (2005) 159–164. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-5166-4>.
- [34] V.W.H. Herschel, R. Bulkley, Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, *Kolloid-Zeitschrift* 39 (1926) 291–300. <https://doi.org/10.1007/BF01432034>.
- [35] L. Heymann, S. Peukert, N. Aksel, On the solid-liquid transition of concentrated suspensions in transient shear flow, *Rheol. Acta* 41 (2002) 307–315. <https://doi.org/10.1007/s00397-002-0227-1>.
- [36] S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader, The rheology of suspensions of solid particles, *Proc. R. Soc. A.* 466 (2010) 1201–1228. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0445>.
- [37] P. D'Haene, J. Mewis, Rheological characterization of bimodal colloidal dispersions, *Rheol. Acta* 33 (1994) 165–174. <https://doi.org/10.1007/BF00437301>.
- [38] C. Chang, R.L. Powell, Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions, *Journal of Rheology* 38 (1994) 85–98. <https://doi.org/10.1122/1.550497>.
- [39] J. Mewis, N.J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*, 1st ed., Cambridge University Press, 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511977978>.

- [40] A. Roy, *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics - Volume 2*, National gallery of art, Washington, 1993.
- [41] R.A. Synowicki, B.D. Johs, A.C. Martin, Optical properties of soda-lime float glass from spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films* 519 (2011) 2907–2913. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.110>.
- [42] M. Wei, R.S. Bowman, J.L. Wilson, N.R. Morrow, Wetting Properties and Stability of Silane-Treated Glass Exposed to Water, Air, and Oil, *Journal of Colloid and Interface Science* 157 (1993) 154–159. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1170>.
- [43] R.L. DeRosa, P.A. Schader, J.E. Shelby, Hydrophilic nature of silicate glass surfaces as a function of exposure condition, *Journal of Non-Crystalline Solids* 331 (2003) 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.078>.
- [44] J. Cai, P. Shen, D. Liu, X. Zhang, J. Fang, C. Su, X. Yu, J. Li, H. Wang, Growth of covellite crystal onto azurite surface during sulfurization and its response to flotation behavior, *International Journal of Mining Science and Technology* 31 (2021) 1003–1012. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.07.005>.
- [45] Q. Sheng, W. Yin, B. Yang, S. Cao, H. Sun, Y. Ma, K. Chen, Improving surface sulfidization of azurite with ammonium bisulfate and its contribution to sulfidization flotation, *Minerals Engineering* 171 (2021) 107072. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107072>.
- [46] N.D. Anthuparambil, A. Girelli, S. Timmermann, M. Kowalski, M.S. Akhundzadeh, S. Retzbach, M.D. Senft, M. Dargasz, D. Gutmüller, A. Hiremath, M. Moron, Ö. Öztürk, H.-F. Poggemann, A. Ragulskaya, N. Begam, A. Tosson, M. Paulus, F. Westermeier, F. Zhang, M. Sprung, F. Schreiber, C. Gutt, Exploring non-equilibrium processes and spatio-temporal scaling laws in heated egg yolk using coherent X-rays, *Nat. Commun.* 14 (2023) 5580. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41202-z>.

Annexes

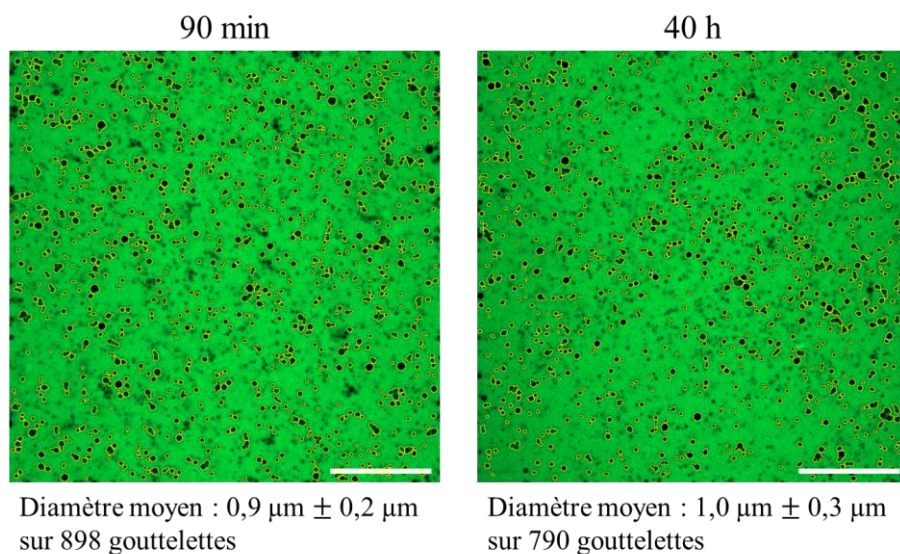


Figure 75 : Mesure de la taille des gouttelettes d'une émulsion o/w-LO ($\phi_{LO} = 0.11$) après 90 min et 40 h de repos après émulsification. Les gouttelettes entourées en jaune sont détectées automatiquement avec ImageJ sur les images de fluorescence de la fluorescéine (objectif 63x) à l'aide du traitement suivant : 1. L'image est convoluée par un filtre de Gauss de rayon 2 pixels pour diminuer le bruit. 2. L'image est binarisée avec le seuil MaxEntropy, 3. Les particules adjacentes sont séparées avec le traitement Watershed. 4. Les particules avec un diamètre minimal de 0.5 μm sont détectées. Barre d'échelle : 20 μm .

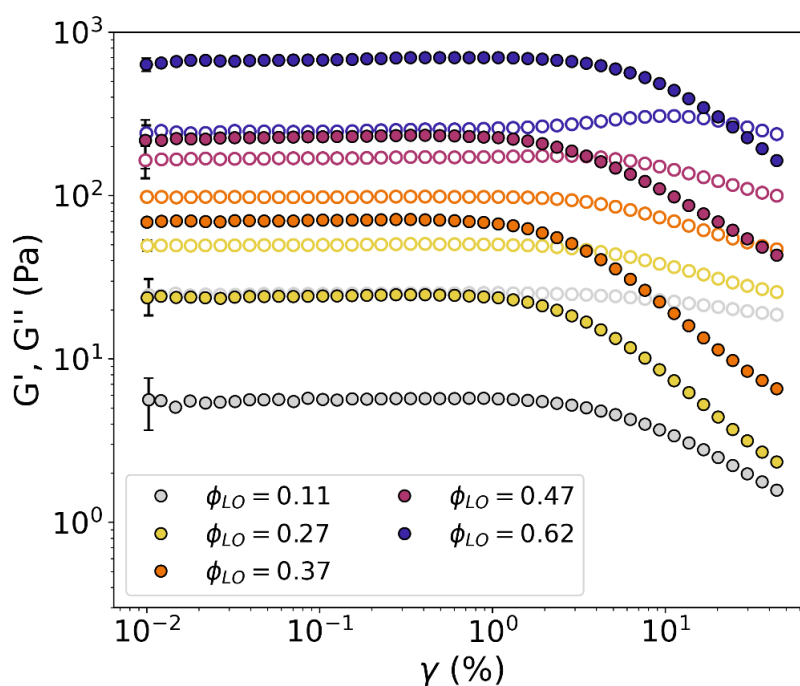


Figure 76 : Balayages en amplitude sur les émulsions o/w-LO : G' (●) et G'' (○) en fonction de l'amplitude γ des oscillations. Barres d'erreur : écart-type sur trois émulsions préparées indépendamment (par souci de clarté, seule la barre d'erreur du premier point est représentée).

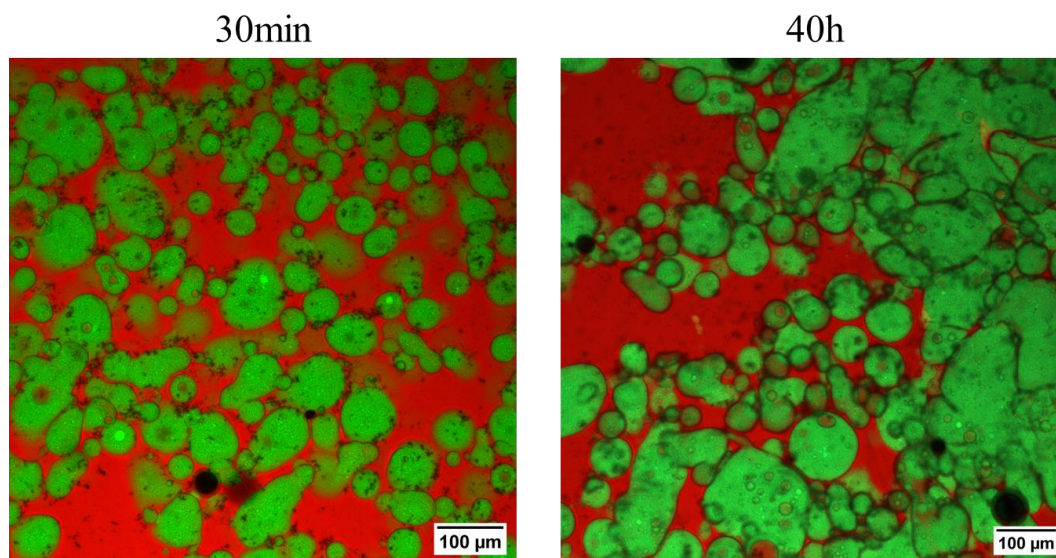


Figure 77 : Images par microscopie confocale (objectif 10x) d'une émulsion w/o au jaune d'œuf et à l'huile cuite au plomb, avec $\phi_{LOPb} = 52\%$ vol, après 30 min et 40h de repos après émulsification.

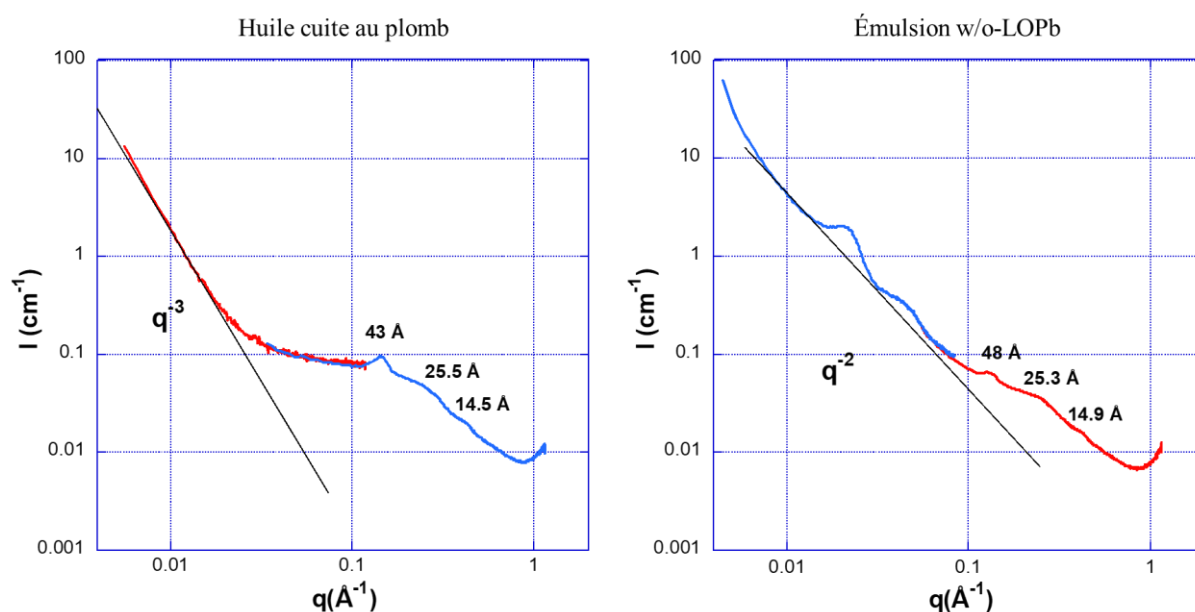


Figure 78 : Profils d'intensité diffusée en fonction de q mesurés par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), sur une huile cuite au plomb et une émulsion w/o-LOPb.

Interprétation des données de SAXS :

Le profil d'intensité diffusée de l'huile cuite au plomb présente une série de signaux périodiques entre 0.1 et 1 \AA^{-1} . Le rapport des positions de ces pics, 1:2:3, est caractéristique d'une organisation lamellaire locale dans cet échantillon. La position du premier signal, à $q^* = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$, donne une distance caractéristique de l'organisation lamellaire (distance moyenne entre deux ions Pb^{2+} dans deux lamelles successives) de $\bar{d} = 2\pi/q^* = 43 \text{ \AA}$, proche de la valeur obtenue par Laporte (47 \AA) sur le même type d'échantillon. La valeur de la pente en aux petits angles ($q = 0.006 - 0.017 \text{ \AA}^{-1}$) en q^{-3} est interprétée par Laporte comme étant le signe de la rugosité de surface des domaines lamellaires.

Les signaux périodiques caractéristiques de l'organisation lamellaire dans l'huile cuite au plomb sont toujours observés dans l'émulsion w/o-LOPb. Deux différences importantes sont toutefois à noter : d'une part, un pic large est visible à 0.022 \AA^{-1} , avec une harmonique d'ordre 2 à 0.045 \AA^{-1} . Ce signal, qui correspond à une distance caractéristique de 280 \AA , est également observé par Anthuparambil *et al.* dans le jaune d'œuf pur et le plasma du jaune d'œuf, et attribué aux LDLs, dont le diamètre moyen est en effet de cet ordre de grandeur [46]. D'autre part, la pente aux petits angles est en q^{-2} , contre q^{-3} pour l'huile cuite. Cette différence pourrait être le signe d'une phase lamellaire plus étendue dans l'émulsion que dans l'huile cuite au plomb.

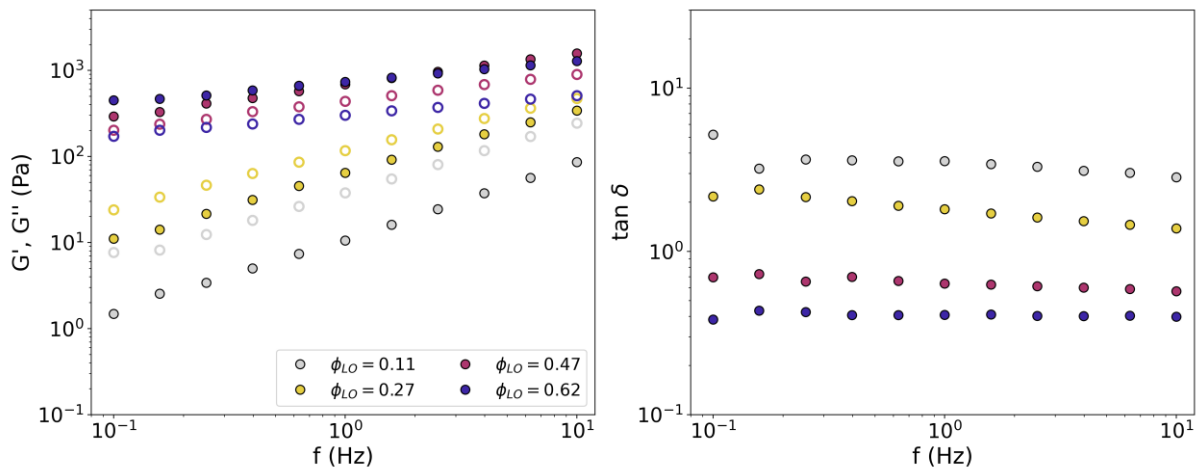


Figure 79 : Balayage en fréquence sur les émulsions o/w-LOPb. Gauche : G' (●) et G'' (○) en fonction de la fréquence f des oscillations. Droite : $\tan \delta$ (défini selon l'équation [28]) en fonction de f .

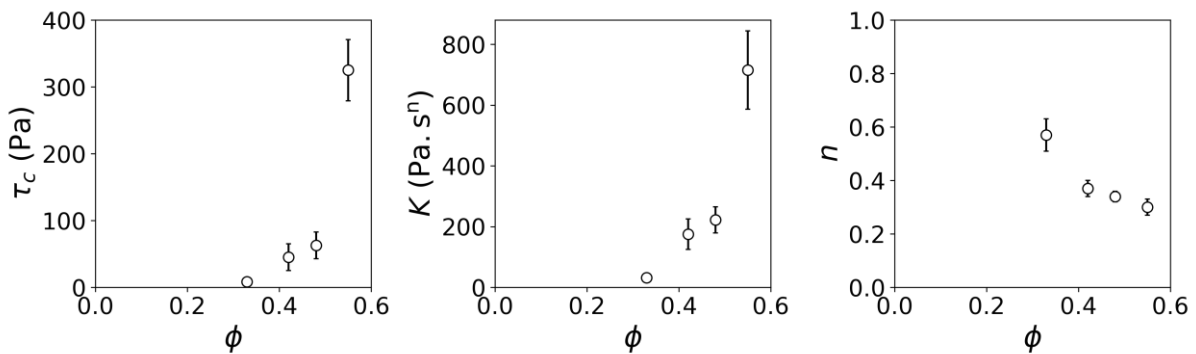


Figure 80 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley (Équation [29]) pour des peintures o/w-LO à l'azurite. Une fraction d'azurite constante $\phi_{pig} = 0.33$ est utilisée. Le point à $\phi = 0.33$ correspond à une peinture a tempera.

Chapitre 4 :

Séchage des peintures à l'émulsion

1	Introduction	136
2	Peintures à l'huile crue	137
2.1	Spectroscopie FTIR – ATR	137
2.1.1	Description des spectres pour les systèmes liquides	137
2.1.2	Suivi du séchage	140
2.2	Relaxométrie par RMN unilatérale bas-champ	144
2.2.1	Suivi des temps de relaxation transversale : mise en évidence de la réticulation.....	144
2.2.2	Suivi de l'amplitude du signal : mise en évidence de l'évaporation	148
3	Peintures à l'huile cuite.....	151
3.1	Spectroscopie FTIR – ATR.....	152
3.2	Relaxométrie RMN	154
4	Homogénéité du séchage dans la profondeur.....	155
5	Conclusion.....	158
	Références	160
	Annexes	162

1 Introduction

Le séchage constitue une étape cruciale dans le processus de peinture pour un artiste. De nombreux paramètres influencent le séchage d'une peinture : épaisseur du film, présence d'espèces siccatives (pigment ou savons métalliques par exemple) ou à l'inverse antioxydantes, et, évidemment, nature du liant. En effet, avec la peinture à l'huile, dont le temps de séchage est long, il est possible de fusionner deux couches successives et d'obtenir ainsi des effets différents de ceux obtenus avec une peinture qui sèche très rapidement, comme la *tempera*, qui ne permet l'application d'une couche de peinture qu'après séchage de la précédente. C'est au cours du séchage que la peinture prend son aspect final, y compris parfois avec l'apparition de phénomènes non désirés : craquelures, plis, etc.

Dans ce chapitre, on s'intéresse donc au séchage des différentes peintures au jaune de plomb et d'étain étudiées au Chapitre 3, et appliquées sous forme de films de 250 μm d'épaisseur. L'étude bibliographique menée au Chapitre 1 a souligné l'existence de deux grands mécanismes de séchage : un processus "chimique" par autoxydation – réticulation des triglycérides pour la peinture à l'huile, et un processus "physique" pour la *tempera*, qui implique l'évaporation de l'eau et la formation d'un film grâce aux protéines (l'oxydation des lipides intervenant dans un second temps).

Dans le cas des peintures à l'émulsion, si l'on s'intéresse au temps de séchage stricto sensu comme le temps nécessaire pour que la peinture devienne sèche au toucher, deux types de comportement peuvent être distingués en fonction de la formulation du liant. D'une part, les peintures ayant le jaune d'œuf comme phase continue (*tempera* et émulsions o/w) sèchent en quelques minutes. Ce séchage se caractérise par la propagation d'un front d'évaporation des bords du film vers son centre. D'autre part, les peintures ayant l'huile comme phase continue (peinture à l'huile et émulsions w/o) sont, quant à elles, sèches au toucher après plusieurs jours voire semaines.

Toutefois, étant donnée la composition mixte des peintures à l'émulsion, on ne se bornera pas à cette définition stricte du séchage, mais on cherchera à caractériser pour chaque formulation l'évolution des deux phases, eau et huile, afin de comprendre comment la présence simultanée de jaune d'œuf et d'huile et la structure en émulsion influencent le mécanisme et la cinétique des évolutions observées.

En raison de la durée conséquente des processus étudiés, on se limitera à une composition par type de liant : toutes les peintures à l'émulsion étudiées ont donc la même fraction volumique de phase dispersée avant séchage : $\phi = 47\% \text{ vol}$ (21 % vol de pigment + 26 % vol de phase dispersée du liant). La peinture à l'huile (crue ou cuite au plomb) avec 21 % vol de pigment est également étudiée comme référence. Ces compositions sont détaillées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Composition des peintures préparées pour l'étude du séchage.

Échantillon	Pigment	Liant	
		Phase continue	Phase dispersée
LO	21 % vol	LO 79 % vol	-
LOPb	21 % vol	LOPb 79 % vol	-
o/w-LO	21 % vol	EY 26 % vol + H ₂ O 26 % vol	LO 26 % vol
o/w-LOPb	21 % vol	EY 26 % vol + H ₂ O 26 % vol	LOPb 26 % vol
w/o-LO	21 % vol	LO 52 % vol	EY 26 % vol
w/o-LOPb	21 % vol	LOPb 52 % vol	EY 26 % vol

Deux techniques analytiques principales ont été mises en œuvre afin d'effectuer le suivi *in situ* du séchage de ces systèmes : la spectroscopie FTIR – ATR d'une part, qui permet de suivre les transformations chimiques, et la relaxométrie RMN d'autre part, qui mesure les temps de relaxation des isotopes ¹H présents dans l'émulsion et permet de conclure quant à la mobilité des hydrogènes présents. La RMN MOUSE utilisée permet également de faire des mesures avec une résolution spatiale de 20 μm (*cf.* Chapitre 2, Section 3.2.1), pour suivre l'homogénéité du séchage au sein du film.

2 Peintures à l'huile crue

Dans cette partie sont étudiés les phénomènes de séchage dans les peintures dont le liant est préparé avec de l'huile crue : peinture à l'huile (LO) et peintures à l'émulsion o/w-LO et w/o-LO. Les résultats obtenus sur les modifications chimiques suivies par spectroscopie FTIR – ATR, puis sur la mobilité des protons ¹H suivie par relaxométrie RMN, sont présentés.

2.1 Spectroscopie FTIR – ATR

2.1.1 Description des spectres pour les systèmes liquides

Les spectres FTIR – ATR des peintures fraîches (liquides) au jaune de plomb et d'étain avec différents liants (*tempera*, huile de lin crue, émulsions o/w-LO et w/o-LO) sont donnés en Figure 81. Le pigment est identifiable par la bande à 563 cm⁻¹ (liaisons Sn^{IV} – O essentiellement [1]), et n'a pas d'autre bande caractéristique dans la région mesurée [2,3]. Toutes les autres bandes sont donc attribuables au liant.

De nombreuses bandes sont communes aux deux liants dans l'intervalle 600 – 3700 cm⁻¹. En effet, comme expliqué au Chapitre 1 (Section 1.2), l'huile est constituée de triglycérides d'acides gras plus ou moins insaturés, que l'on retrouve également en grande quantité dans le jaune d'œuf, bien que la proportion des acides gras y soit différente. En particulier, les bandes suivantes se retrouvent dans les deux spectres [4,5] :

- les bandes d'élongation C – H alcane dans la région 2840 – 2970 cm^{-1} , et de déformation de ces mêmes liaisons entre 1360 et 1470 cm^{-1} ;
- les bandes caractéristiques des fonctions ester : élongation C=O à 1740 cm^{-1} et élongation C – O à 1097, 1159 et 1237 cm^{-1} ;
- les bandes caractéristiques des insaturations : élongation C – H dans *cis*-HC=C à 3010 cm^{-1} , élongation *cis*-C=C à 1653 cm^{-1} , déformation C – H dans *cis*-HC=C à 721 cm^{-1} .

Ces bandes sont plus marquées dans l'huile que dans le jaune d'œuf en raison du plus grand nombre d'insaturations des acides gras de l'huile. Les bandes à 1653 et 721 cm^{-1} ne sont notamment pas visibles dans le jaune d'œuf car superposées à d'autres bandes, et la bande à 3010 cm^{-1} y est seulement observée sous la forme d'un épaulement. L'absence de la bande de déformation de la liaison C–H dans *trans*-HC=CH à 968 cm^{-1} dans la peinture à l'huile confirme que l'ensemble des insaturations de l'huile de lin fraîche sont en configuration *cis*.

Si l'huile de lin ne présente aucune bande proprement caractéristique (toutes les bandes observées dans l'huile sont également présentes dans le jaune d'œuf), ce dernier peut en revanche être identifié par certaines bandes, soulignées sur la Figure 81, et liées notamment à la présence de protéines :

- la bande d'élongation O – H entre 3200 et 3600 cm^{-1} (également fortement due à l'eau du jaune d'œuf), superposée à la bande d'élongation N – H ;
- les bandes amide I (essentiellement élongation C=O) et amide II (essentiellement déformation N – H dans le plan), vers 1640 et 1535 cm^{-1} respectivement [6] ;
- la bande d'élongation de la liaison $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ à 972 cm^{-1} [7,8]. Cette dernière se situe dans la même région de nombre d'onde que la bande de déformation de la liaison C–H dans *trans*-HC=CH attendue à 968 cm^{-1} , mais le jaune d'œuf frais ne possède pas d'insaturations *trans* [9–11], ce qui confirme l'attribution à la liaison $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

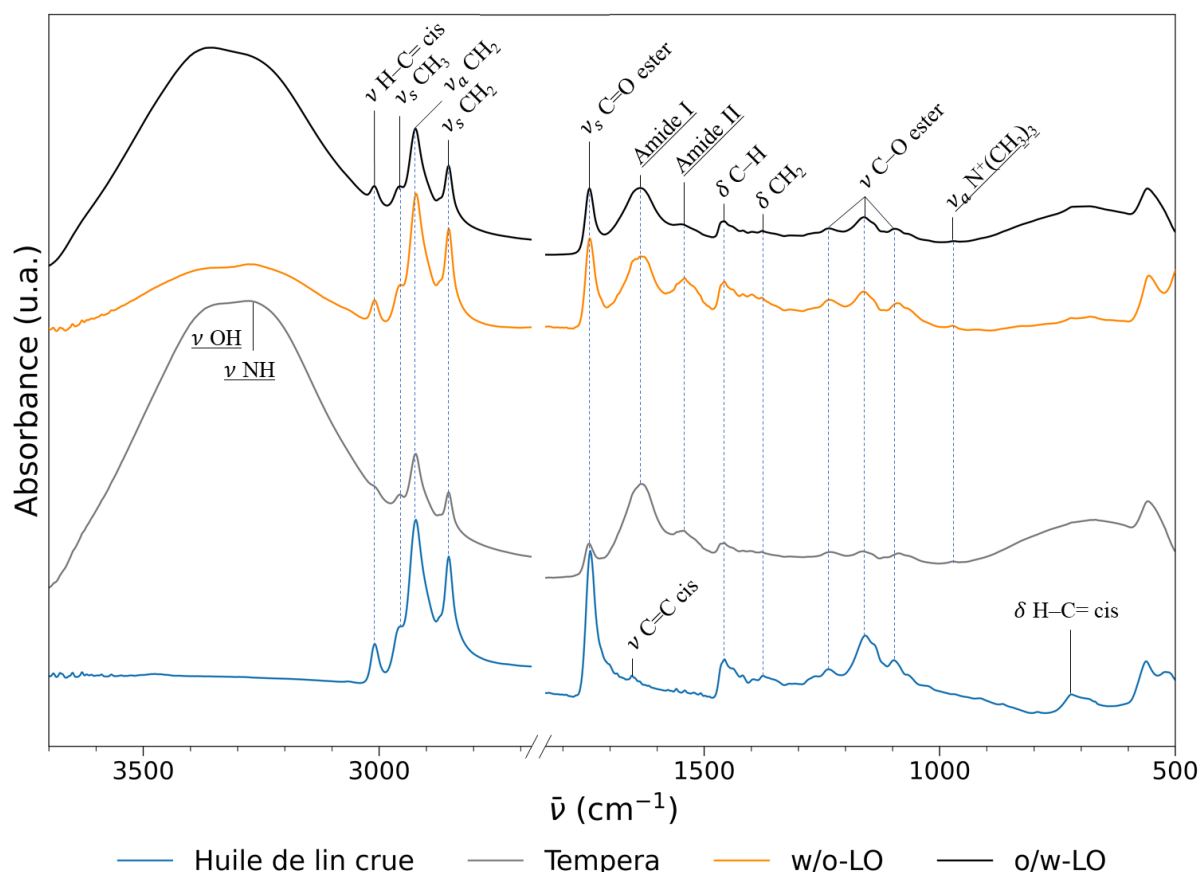


Figure 81 : Spectres FTIR – ATR des peintures fraîches au jaune de plomb et d'étain type I à l'huile de lin crue (bleu), a tempera (gris) à l'émulsion w/o-LO (orange) et à l'émulsion o/w-LO (noir), et attribution des principales bandes observées, d'après [4–8]. Les bandes caractéristiques du jaune d'œuf sont soulignées. ν_s : élongation symétrique, ν_a : élongation antisymétrique, δ : déformation. La bande à 563 cm^{-1} est attribuée au pigment. La région $2700 - 1800\text{ cm}^{-1}$ ne présente aucune bande d'intérêt (seule la bande caractéristique du CO_2 atmosphérique y est visible à 2350 cm^{-1}) et a donc été coupée.

On retrouve l'ensemble de ces bandes dans les spectres des peintures aux émulsions formulées avec l'huile de lin crue et le jaune d'œuf. En particulier, les bandes O – H, N – H et amide I et II sont visibles et attestent la présence de jaune d'œuf. Les intensités relatives des bandes d'élongation C=O (1740 cm^{-1}) ou *cis*-H – C= (3010 cm^{-1}) par rapport aux bandes amide I ou II sont supérieures à celles observées sur le spectre de la *tempera* seule. Cette différence témoigne d'une concentration supérieure en acides gras dans les peintures à l'émulsion, liée la présence d'huile de lin, mais ne suffit pas à conclure de façon certaine à la présence d'une émulsion, ni à sa nature (o/w ou w/o), en raison notamment de l'absence de bande caractéristique de l'huile par rapport au jaune d'œuf. Ainsi, il est difficile d'identifier avec certitude une peinture à l'émulsion à l'aide de la spectroscopie FTIR – ATR, en particulier si un unique spectre est disponible. Des traitements quantitatifs pourraient être proposés pour tirer profit des aires relatives des bandes, mais cela nécessiterait un développement spécifique qui dépasse le cadre de cette thèse.

Les attributions des différentes bandes permettent néanmoins de suivre les transformations au sein des films de peinture au cours du séchage, en prenant les spectres de la Figure 81 comme références à $t = 0$.

2.1.2 Suivi du séchage

Évaporation initiale de l'eau dans la peinture o/w-LO

Comme indiqué en introduction de ce chapitre, la peinture o/w-LO, dont la phase continue est l'eau, est sèche au toucher en quelques minutes, avec la propagation visible d'un front d'évaporation. Cette première phase peut être suivie en spectroscopie FTIR – ATR. La Figure 82 présente l'évolution du spectre infrarouge de cette peinture au cours des 30 premières minutes de séchage. L'évaporation de l'eau est nettement visible par la diminution rapide de la bande des vibrations d'élongations symétrique et antisymétrique O – H centrée sur 3350 cm^{-1} et de la bande à 700 cm^{-1} [12,13]. La bande de déformation en cisaillement attendue vers 1650 cm^{-1} se superpose à la bande amide I, ce qui complique l'interprétation de son évolution. La diminution de l'aire de la bande à 3350 cm^{-1} , mesurée selon les paramètres décrits au Chapitre 2, est représentée en insert de la Figure 82. Elle atteint un plateau après 15 min. La bande ne disparaît cependant pas totalement, en raison de la présence de groupes hydroxyle dans les composés de l'œuf (cholestérol et certains acides aminés notamment), mais également car de l'eau subsiste au sein du film et hydrate les protéines [14].

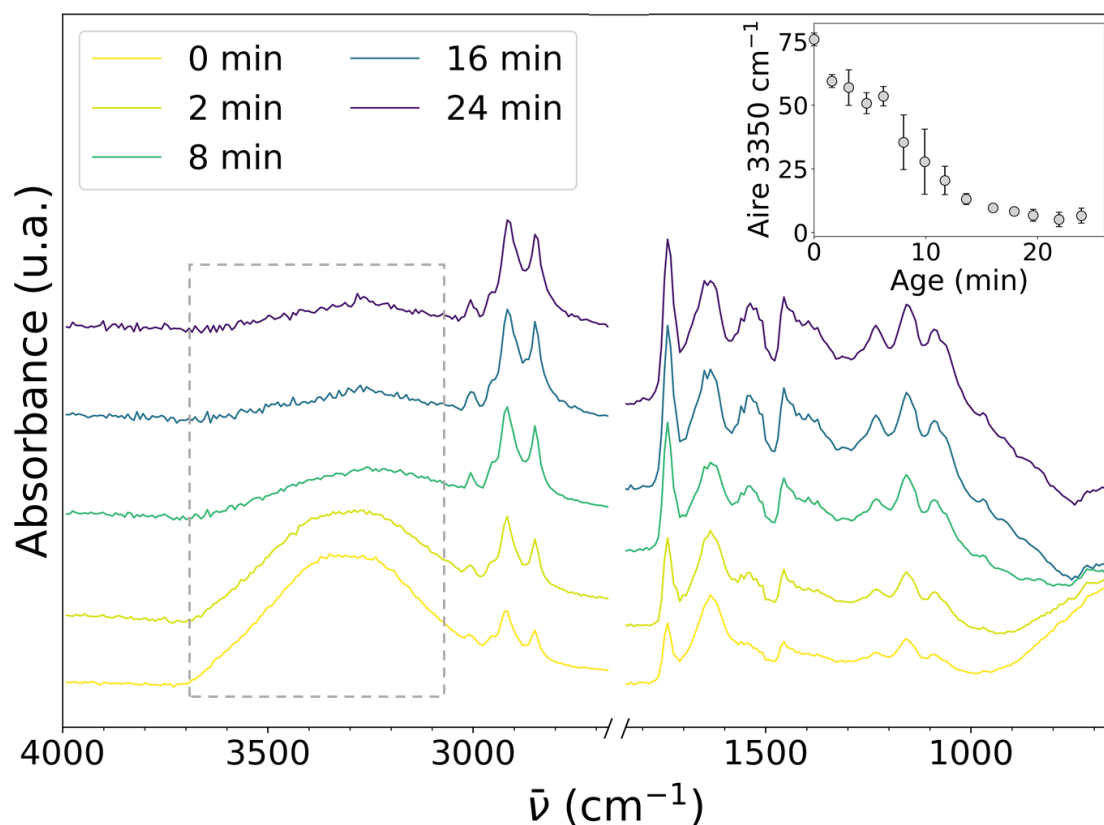


Figure 82 : Évolution du spectre FTIR – ATR au cours des 30 premières minutes de séchage d'un film de peinture à l'émulsion o/w-LO. La région $2700 - 1800\text{ cm}^{-1}$ ne présente aucune bande d'intérêt (seule la bande caractéristique du CO_2 atmosphérique y est visible à 2350 cm^{-1}) et a été coupée. En raison d'un mauvais rapport signal sur bruit, les spectres sont binnés d'un facteur quatre. Les spectres sont décalés selon l'axe y pour faciliter la lecture. En insert : évolution de l'aire de la bande d'élongation O – H centrée sur 3350 cm^{-1} (encadrée sur les spectres).

Les peintures ayant le jaune d'œuf comme phase continue sèchent donc dans un premier temps par un processus physique d'évaporation de l'eau. Cette première étape se fait sur une durée bien inférieure à celle nécessaire à la réticulation de l'huile. Les peintures o/w-LO et o/w-LOPb contiennent donc nécessairement toujours à ce stade les gouttelettes d'huile à l'état liquide, bien que le film soit sec au toucher.

Isomérisation cis-trans : comparaison des différentes formulations

Le suivi du spectre FTIR – ATR d'une peinture à l'huile permet de mettre en évidence les modifications chimiques caractéristiques de l'autoxydation – réticulation des triglycérides. Les spectres d'un film de peinture à l'huile crue au cours des 530 premières heures de séchage sont ainsi présentés en Figure 83. On retrouve les modifications soulignées dans la littérature et décrites au Chapitre 1. Les marqueurs caractéristiques de l'apparition de produits d'oxydation des triglycérides insaturés sont visibles [4,5,15] : des groupes hydroxyle apparaissent entre 3000 et 3600 cm^{-1} , en particulier des hydroperoxydes entre 3400 et 3600 cm^{-1} . L'élargissement de la bande d'élongation C=O (1680 – 1800 cm^{-1}) est le signe de la formation de composés carbonyles et carboxyles. Enfin, le phénomène d'isomérisation *cis-trans* est visible à travers la disparition complète de la bande d'élongation de la liaison C–H dans *cis*-HC=C, centrée sur 3010 cm^{-1} , concomitante avec l'accroissement de la bande de déformation de la liaison C–H dans *trans*-HC=CH, centrée sur 968 cm^{-1} .

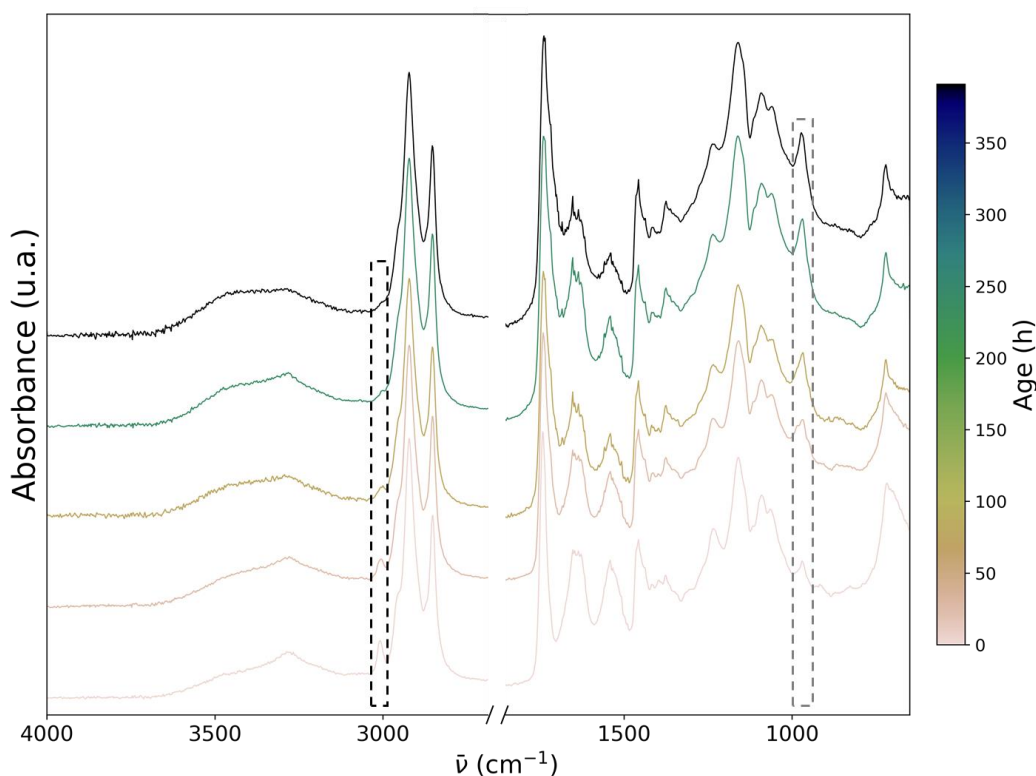


Figure 83 : Évolution du spectre FTIR – ATR au cours du séchage d'un film de peinture à l'huile de lin crue. La bande d'élongation de la liaison C – H dans *cis*-HC=C, centrée sur 3010 cm^{-1} , et la bande de déformation de la liaison C – H dans *trans*-HC=CH, centrée sur 968 cm^{-1} sont encadrées. Les spectres sont décalés selon l'axe y pour faciliter la lecture. La région 2700 – 1800 cm^{-1} ne présente aucune bande d'intérêt (seule la bande caractéristique du CO_2 atmosphérique y est visible à 2350 cm^{-1}) et a été coupée. Les vibrations visibles dans les régions 1500 – 1700 cm^{-1} et 3600 – 3950 cm^{-1} sont dues à la vapeur d'eau atmosphérique.

À titre de comparaison, les spectres d'un film de jaune d'œuf et d'un film d'huile de lin crue sans pigment, vieillissés naturellement pendant un an, sont donnés en Figure 102 en Annexe. L'huile de lin présente les marqueurs de l'oxydation décrits ci-dessus. En revanche, ils ne sont pas visibles dans le spectre du jaune d'œuf à ce stade.

Le phénomène d'isomérisation *cis-trans* est un marqueur de l'autoxydation des triglycérides insaturés, et sera utilisé dans la suite de ce chapitre pour comparer ce phénomène entre les différentes peintures préparées.

La Figure 84 présente un agrandissement des deux bandes caractéristiques de cette isomérisation pour des peintures au jaune de plomb et d'étain dont le liant contient de l'huile crue : peinture à l'huile, et peintures à l'émulsion o/w-LO et w/o-LO. On retrouve pour chaque formulation l'évolution caractéristique de l'isomérisation *cis-trans*. Ces évolutions se font avec des temps caractéristiques de plusieurs centaines d'heures. La bande à 3010 cm⁻¹ reste toutefois légèrement visible sur le spectre de la peinture o/w-LO, ce qui montre qu'une partie des insaturations *cis* des lipides est encore présente à ce stade. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer la nature précise des lipides en question, en particulier s'ils proviennent du jaune d'œuf ou de l'huile de lin.

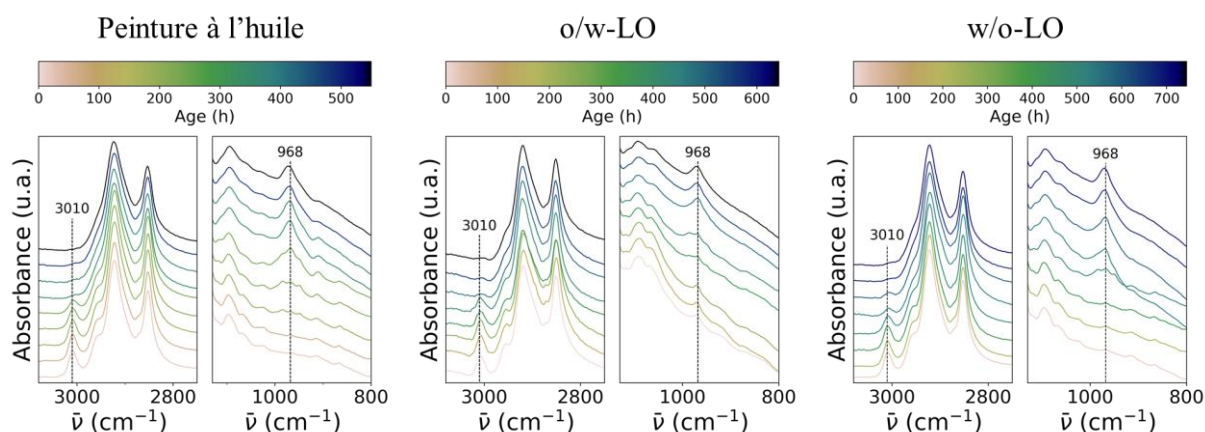


Figure 84 : Évolution du spectre FTIR – ATR de films de peinture à l'huile crue et à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO : agrandissement des régions autour des bandes à 3010 cm⁻¹ et 968 cm⁻¹. Les spectres sont décalés selon l'axe y pour faciliter la lecture.

L'intégration des bandes à 3010 cm⁻¹ et 968 cm⁻¹ selon la méthode décrite au Chapitre 2 (p.87) permet de suivre plus précisément le phénomène d'isomérisation. Dans les peintures contenant du jaune d'œuf, la bande à 968 cm⁻¹ se superpose à celle des lécithines déjà présentes à l'état initial à 972 cm⁻¹. Pour pallier cet effet et se concentrer spécifiquement sur la cinétique d'isomérisation, les aires sont normalisées en traçant $(A - A_{ini}) / |A_{fin} - A_{ini}|$, où A est l'aire de la bande, A_{ini} sa valeur initiale à $t = 0$ et A_{fin} sa valeur finale.

L'évolution des aires ainsi normalisées est tracée en Figure 85. Ces courbes présentent une période d'induction, caractérisée par un plateau long de 100 à 400 h selon la formulation, pendant lequel aucune évolution notable ne se produit. À la fin de ce plateau, la bande à 3010 cm⁻¹ disparaît progressivement, tandis que la bande à 968 cm⁻¹ croît. Passée l'isomérisation, l'aire de la bande à 3010 cm⁻¹ atteint un plateau, tandis que celle à 968 cm⁻¹ passe par un maximum avant de tendre vers un plateau. La période

d'induction est la plus courte pour la peinture à l'huile, suivie de la peinture o/w-LO, et enfin de la peinture w/o-LO.

Pour la peinture à l'huile et la peinture à l'émulsion w/o-LO, dans lesquelles l'huile est la phase continue, l'isomérisation *cis-trans* coïncide avec le moment où la peinture devient sèche au toucher. Ainsi, quelle que soit la structure o/w ou w/o de l'émulsion, le caractère sec au toucher de la peinture est entièrement dicté par le séchage de sa phase continue, par évaporation de l'eau pour les peintures o/w, et réticulation des triglycérides pour les peintures w/o.

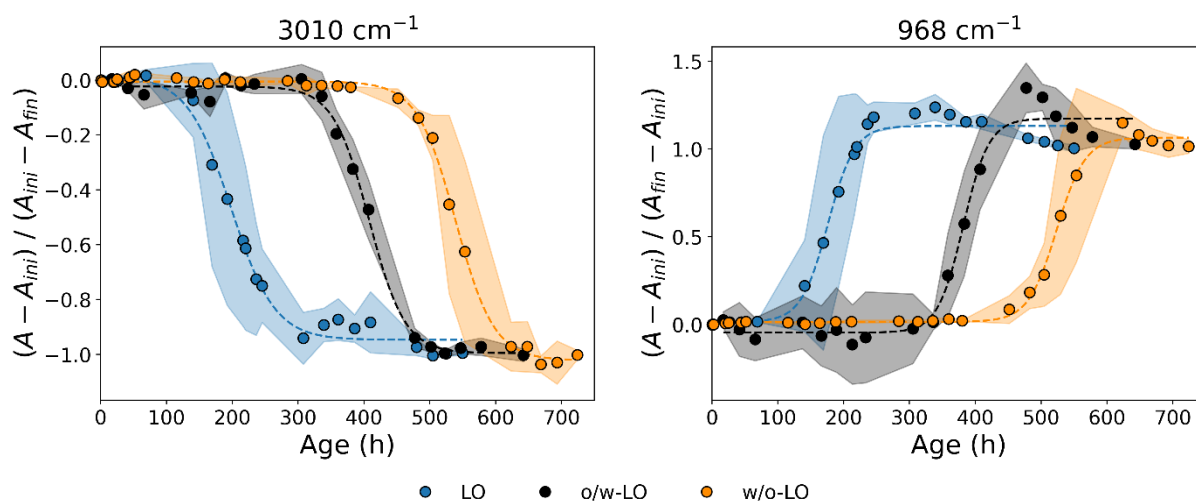


Figure 85 : Suivi par FTIR – ATR de films de peinture à l'huile crue et à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO : évolution des aires des bandes centrées sur 3010 cm⁻¹ (gauche) et 968 cm⁻¹ (droite). Les données sont fittées par l'Équation [31] (courbes en pointillés). La zone colorée correspond à l'enveloppe des barres d'erreur en y. Les points de mesure sur les échantillons liquides (peinture à l'huile et o/w-LO jusqu'à la fin du premier plateau) sont pris sans utiliser la presse de l'ATR.

Les données des aires des bandes à 968 cm⁻¹ et 3010 cm⁻¹ peuvent être fittées par une sigmoïde de la forme :

$$A = \frac{a}{1 + e^{-\frac{t-t_0}{b}}} + c \quad [31]$$

où t_0 est le temps caractéristique de l'isomérisation (correspondant au point d'inflexion de la courbe), et a , b et c sont des paramètres de fit.

Ce fit permet de mesurer les temps caractéristiques d'isomérisation suivants :

Tableau 19 : Temps caractéristiques d'isomérisation mesurés par spectroscopie FTIR sur les peintures préparées avec de l'huile de lin crue ou des émulsions à l'huile de lin crue. Les valeurs de t_0 sont données sous la forme moyenne \pm écart-type, calculés pour chaque formulation sur les résultats du fit par l'équation [31] des valeurs d'aires à 3010 cm⁻¹ et 968 cm⁻¹ sur trois films de peintures préparées indépendamment.

Peinture	t_0 (h)
LO	191 \pm 34
o/w-LO	394 \pm 20
w/o-LO	538 \pm 30

La présence de jaune d'œuf ralentit considérablement l'autoxydation des triglycérides dans les peintures au jaune de plomb et d'étain, comme cela a été observé par Ranquet *et al.* [16,17]. Cet effet est observé aussi bien avec les peintures à l'émulsion o/w que w/o, mais également avec les émulsions o/w-LO sans pigment, pour lesquelles la réticulation ne se produit qu'au bout de plusieurs mois. Cela confirme l'action de composés du jaune d'œuf : le retard mesuré n'est lié ni à la structure de l'émulsion, ni à une interaction pigment – liant. La présence de nombreuses espèces antioxydantes dans le jaune d'œuf a été avancée par Ranquet *et al.* comme hypothèse pour expliquer cet effet [16,17]. La vitamine E, les caroténoïdes et les phospholipides présents dans le jaune d'œuf peuvent en effet agir en piégeant les radicaux libres, stoppant ainsi la propagation des réactions radicalaires [18].

L'épaisseur des films de peinture, doit aussi être pris en compte pour l'interprétation des cinétiques de séchage (voir Section 2.2.2).

L'isomérisation *cis-trans* ainsi mesurée par spectroscopie FTIR – ATR met en évidence les transformations chimiques au sein du film de peinture. On s'intéresse désormais à la façon dont ces transformations s'accompagnent d'une perte de mobilité des espèces en raison de leur réticulation. Cette grandeur peut être caractérisée par des mesures de relaxométrie par RMN unilatérale bas-champ.

2.2 Relaxométrie par RMN unilatérale bas-champ

2.2.1 Suivi des temps de relaxation transversale : mise en évidence de la réticulation

La RMN unilatérale bas-champ, en mesurant les temps de relaxation des hydrogènes ^1H , permet de suivre le phénomène de réticulation *in situ*. La mesure du temps de relaxation longitudinal T_1 est longue et ne permet donc pas de bien suivre le début du séchage (en particulier pour les peintures à l'huile cuite au plomb). On se concentre donc sur l'étude de la relaxation transversale, avec un temps caractéristique T_2 .

Mesures sur les liants frais : attribution des T_2

La diversité d'espèces présentes dans le jaune d'œuf et l'huile de lin suggère en réalité l'existence de nombreux T_2 distincts. Dans ce cadre, le traitement des signaux de relaxation par transformée de Laplace inverse, qui permet d'accéder au spectre des T_2 (*cf.* Chapitre 2 Section 3.2.1), peut être particulièrement utile. Dans le but d'identifier et attribuer les temps de relaxation transversale des espèces présentes dans le jaune d'œuf et l'huile de lin, ce traitement a été mis en œuvre sur les signaux de liants frais (avant application en film), sans pigment : jaune d'œuf, huile de lin et émulsions o/w-LO pour différentes fractions volumiques d'huile. Les résultats sont présentés en Figure 86.

Un temps de relaxation de 100 ms peut être attribué à une population d'hydrogènes présents dans l'huile de lin. On retrouve ce signal dans les émulsions, ainsi que dans le jaune d'œuf sous la forme d'un signal dédoublé à 50 et 150 ms. Ce dédoublement pourrait être un artefact lié au calcul de la transformée de Laplace inverse, et ne correspond donc pas nécessairement à une réalité physique. Un fort signal vers 10 ms est également observé dans le jaune d'œuf ainsi que dans les émulsions, où son intensité diminue à mesure que ϕ_{LO} augmente. Enfin, des signaux avec des temps de relaxation plus courts (< 2 ms) sont observés dans le jaune d'œuf et les émulsions. Au *et al.* attribuent les signaux à 1 ms, 10 ms et 100 ms

du jaune d'œuf aux protons des protéines, des lipides et de l'eau respectivement [19]. Toutefois, les mesures présentées en Figure 86 pousseraient plutôt à attribuer le signal à 100 ms aux lipides (seul signal observé dans l'huile), et celui à 10 ms à l'eau (signal absent de l'huile). Des tests préliminaires en RMN haut-champ (500 MHz) ont été menés sur le jaune d'œuf et l'huile de lin pour mesurer leurs temps de relaxation transversale et confirmer ces attributions, mais ne se sont pas révélés concluants en raison de la complexité du spectre RMN ^1H du jaune d'œuf. Les attributions des T_2 restent donc incertaines.

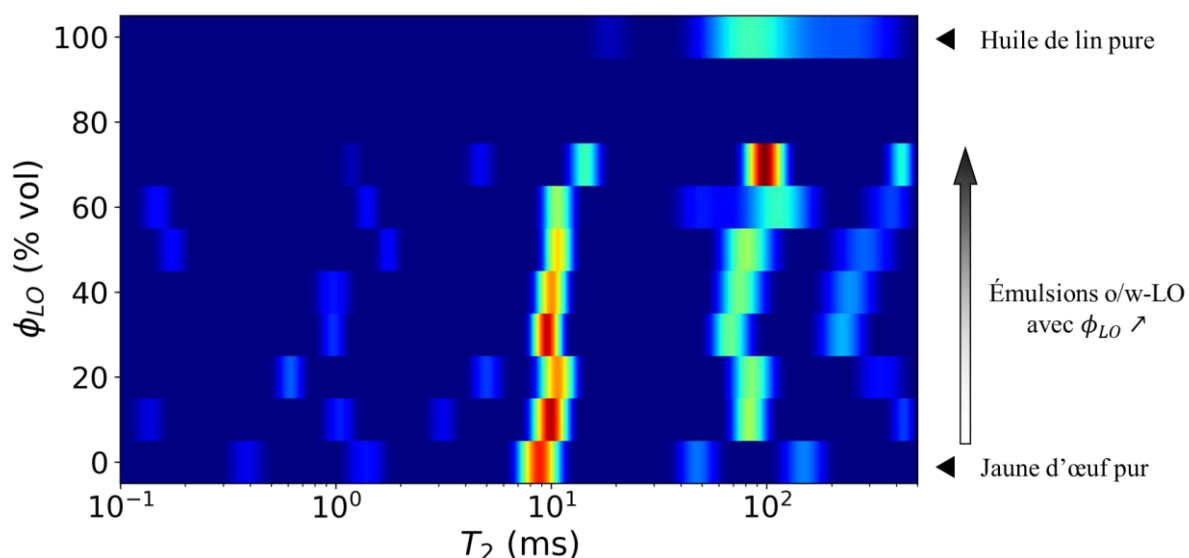


Figure 86 : Spectres des temps de relaxation transversale d'émulsion o/w-LO fraîches (i.e. en bulk), sans pigment, de fractions en huile ϕ_{LO} variées. Le spectre du bas correspond au jaune d'œuf pur, celui du haut à l'huile de lin pure. Ces spectres sont obtenus par transformée de Laplace inverse du signal de relaxation transversale de chaque échantillon.

De plus, l'algorithme de transformée de Laplace inverse utilisé, adapté des travaux de Cai [20], est très sensible au bruit. De nombreux artefacts (dédoublage de pics par exemple) sont présents, et le traitement n'est plus quantitatif sur les signaux bruités : la hauteur ou l'aire des pics observés sur le spectre n'est pas proportionnelle à l'amplitude relative de la composante de relaxation qu'ils représentent. De très nombreuses acquisitions sont donc requises pour améliorer le rapport signal-sur-bruit, ce qui rallonge considérablement le temps de mesure, pour un gain minimal sur la qualité des spectres obtenus. Un tel nombre d'acquisitions est incompatible avec un bon suivi de la réticulation sur l'ensemble de la profondeur du film.

Un autre traitement a donc été privilégié, en choisissant de fitter les signaux par une fonction exponentielle. Une mono-exponentielle (décroissance à un seul temps caractéristique T_2) ne permettant pas de représenter les données correctement, les signaux de relaxation sont fittés dans la suite de ce manuscrit par une fonction biexponentielle (Équation [22] p.83) qui donne accès à deux temps de relaxation transversale, notés T_{2court} et T_{2long} . Ces temps ne représentent pas chacun spécifiquement un type de proton ^1H présent dans le matériau, mais sont à considérer ensemble comme un paramètre physique lié à la mobilité globale des atomes d'hydrogène dans le film de peinture.

Application au suivi du séchage des peintures

L'évolution des courbes de relaxation transversale mesurées sur des films de peintures à l'huile ou à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO est présentée en Figure 87. Pour les deux premières formulations, les premières courbes se superposent pendant quelques centaines d'heures avant le début d'une évolution vers des relaxations plus rapides, que l'on peut attribuer à la perte de mobilité des protons en raison de la réticulation des triglycérides [21]. Une telle évolution a notamment déjà été observée lors du suivi du séchage de peintures à l'huile [22]. Pour la peinture à l'émulsion w/o-LO, une diminution de l'amplitude des premières courbes est d'abord observée pendant une centaine d'heures. Les courbes se superposent ensuite jusqu'à environ 700 h de séchage, avant l'évolution vers des relaxations plus rapides.

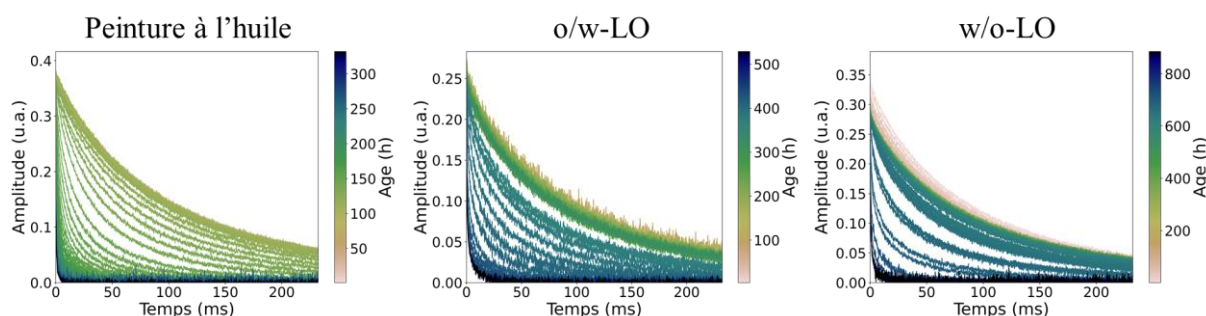


Figure 87 : Évolution des courbes de relaxation transversale au cours du séchage de films de peinture à l'huile crue et à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO. Par souci de clarté, les courbes sont lissées par une moyenne glissante sur 5 points de mesure.

La Figure 88 illustre la mise en place du fit biexponentiel avec les données obtenues sur la peinture à l'huile crue, et les compare avec la diminution de l'aire de la bande à 3010 cm^{-1} mesurée en FTIR – ATR sur le même film. Les deux temps de relaxation $T_{2\text{long}}$ et $T_{2\text{court}}$ suivent des évolutions similaires, caractérisées par un plateau avant 120 h de séchage, une rapide diminution et une stabilisation à un nouveau plateau à des valeurs de T_2 inférieures.

Pour comprendre cette évolution, on peut revenir aux différentes contributions qui entrent en jeu dans les valeurs de T_2 , détaillées au Chapitre 2 (cf. Équation [20] p.82) : d'une part un effet de diffusion qui entraîne une atténuation avec un temps caractéristique $T_{2\text{dif}}$, de l'ordre de 10^{-2} s pour l'eau, 0.1 s pour l'huile, et 1 s pour les lipides de l'œuf ; d'autre part un terme caractéristique de la mobilité des espèces, avec un temps $T_{2\text{dip}}$. On a ainsi :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2\text{dif}}} + \frac{1}{T_{2\text{dip}}} \quad [32]$$

Dans les peintures fraîches, on mesure $T_2 \sim 100\text{ ms}$, soit $1/T_2 \sim 10\text{ s}^{-1}$: la contribution du terme diffusif n'est donc pas négligeable. Après séchage en revanche, $1/T_2 \sim 10^3\text{ s}^{-1}$, le terme diffusif est alors négligeable, de sorte que $T_2 \sim T_{2\text{dip}}$. Au cours du séchage, les deux contributions de l'Équation [32] varient dans des sens opposés : la diffusion est ralentie, donc $1/T_{2\text{dif}}$ diminue ($T_{2\text{dif}}$ augmente), et la mobilité moléculaire est réduite, donc $1/T_{2\text{dip}}$ augmente ($T_{2\text{dip}}$ diminue). La diminution globale de T_2 montre que cette dernière contribution l'emporte. Dans la suite de ce chapitre, on discutera donc

essentiellement cette contribution : les évolutions de T_2 mesurées au cours du séchage peuvent être interprétées comme des diminutions de la mobilité interne liée à la réticulation.

L'allure des courbes de T_2 en Figure 8 est similaire à celle des données obtenues lors du suivi de l'isomérisation *cis-trans* par spectroscopie FTIR – ATR. La décroissance de l'aire de la bande à 3010 cm^{-1} et la diminution de T_{2court} et T_{2long} se font de façon simultanée. Ce résultat démontre la corrélation entre les transformations chimiques mesurées par spectroscopie FTIR – ATR et les changements de mobilité de protons suivis par relaxométrie.

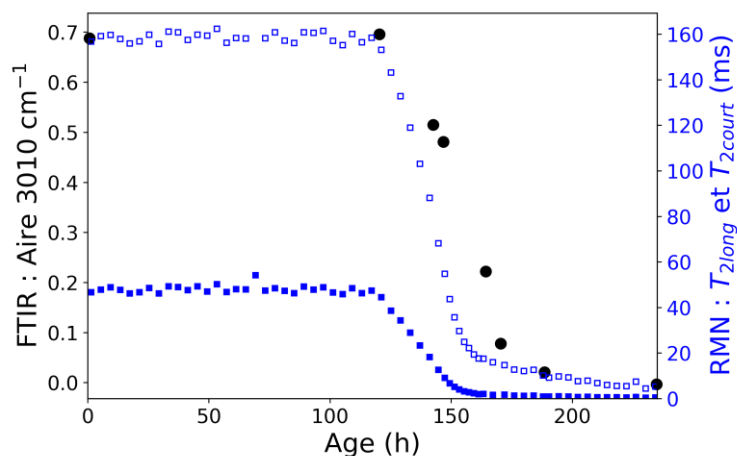


Figure 88 : Corrélation entre les données de spectroscopie FTIR et de relaxométrie RMN lors du suivi du séchage d'un même film de peinture à l'huile crue. En noir, axe de gauche : aire de la bande centrée sur 3010 cm^{-1} . En bleu, axe de droite : temps de relaxation transversale T_{2long} (□) et T_{2court} (■).

Afin de comparer les cinétiques de réticulation des peintures préparées avec différents liants à base d'huile crue, on donne en Figure 89 les temps T_{2court} et T_{2long} extraits des courbes de relaxation présentées en Figure 87. Ces temps suivent à nouveau une évolution comparable à celle des aires de bandes mesurées par spectroscopie FTIR (Figure 85) : on observe une période d'induction pendant laquelle ces temps n'évoluent pas, suivie d'une diminution rapide, avant d'atteindre à nouveau un plateau à des valeurs inférieures à 10 ms pour T_{2court} et T_{2long} . Comme observé lors du suivi de l'isomérisation *cis-trans*, la réticulation a d'abord lieu dans la peinture à l'huile, puis dans les peintures à l'émulsion. Les données de relaxométrie confirment donc l'effet retardant du jaune d'œuf sur le séchage des triglycérides insaturés, quelle que soit la structure de l'émulsion utilisée.

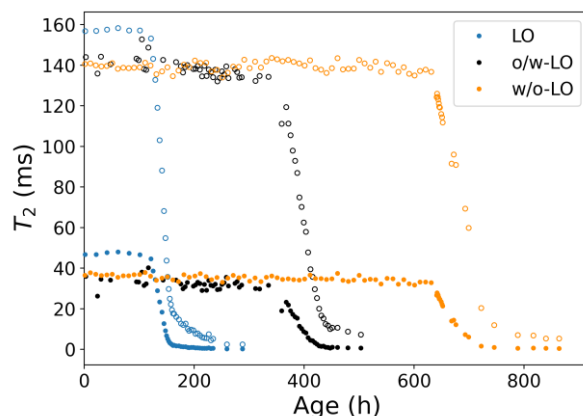


Figure 89 : Évolution des temps de relaxation transversale T_2 au cours du séchage de films de peinture à l'huile crue et à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO. ● : $T_{2\text{court}}$, ○ : $T_{2\text{long}}$. Les valeurs des T_2 sont obtenues par un fit biexponentiel (Équation [22]) des courbes tracées en Figure 87.

Il est intéressant de noter qu'une seule étape de réticulation est mesurée (et de la même façon une seule étape d'isomérisation *cis-trans* en spectroscopie FTIR – ATR). Ces observations tendent à montrer la formation d'un réseau réticulé unique, commun à l'huile et aux lipides du jaune d'œuf. Elles ne permettent en revanche pas de déterminer si les protéines sont également intégrées au sein du réseau réticulé, comme l'avaient montré Lluveras-Tenorio *et al.* [23] (*cf.* Chapitre 1 Section 3.6).

2.2.2 Suivi de l'amplitude du signal : mise en évidence de l'évaporation

Jusqu'à présent, les mesures de relaxation transversale ont été interprétés uniquement via l'évolution des T_2 . Toutefois l'étude de l'amplitude des signaux de relaxation, proportionnelle à la concentration de protons ^1H , permet également de tirer des informations sur le séchage des peintures.

Comparaison de l'épaisseur des films

L'utilisation de la RMN MOUSE permet de mesurer l'épaisseur d'un film de peinture à un instant donné, en réalisant un scan vertical du film, puis en traçant l'amplitude du signal de relaxation en fonction de y (axe vertical, *cf.* Figure 36 p.80). Ces données, prises pour chaque peinture à la fin de la période d'induction, sont visibles en Figure 90. On mesure les largeurs à mi-hauteur suivantes (avec une résolution de 20 μm) : LO : 113 μm , o/w-LO : 64 μm , w/o-LO : 105 μm .

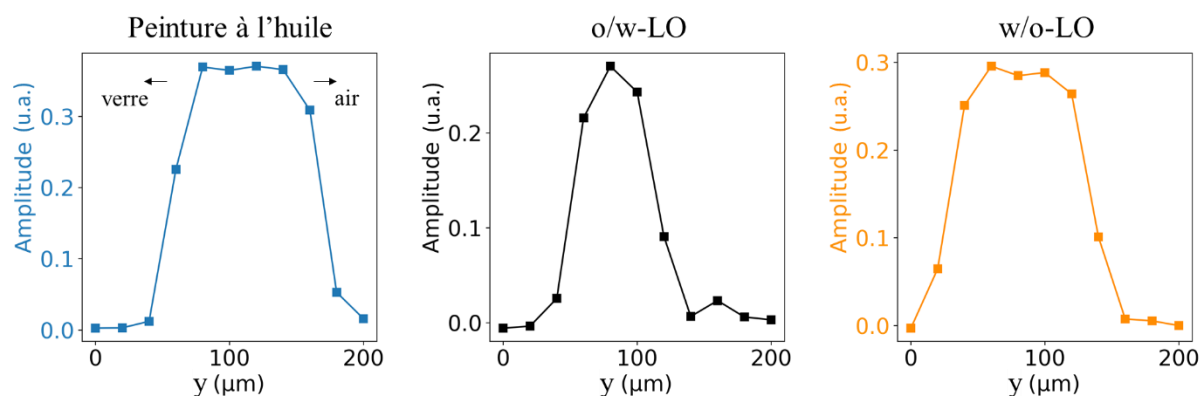


Figure 90 : Profils d'amplitude du signal de relaxation transversale à la fin du plateau correspondant à la période d'induction du séchage de films de peinture à l'huile crue et à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO. La lamelle de verre (support du film) se trouve à gauche, la surface du film en contact avec l'air à droite.

Bien que l'on ait étalé tous les films avec un applicateur dont l'ouverture fait 250 μm , l'épaisseur réelle des films dépend de leur composition, en particulier les proportions d'eau et d'espèces non volatiles (protéines et huile).

Il est important de prendre ces différences d'épaisseur en considération pour l'analyse des cinétiques de réticulation. Comme attendu, le film de peinture à l'huile a l'épaisseur la plus importante. Il est pourtant le premier à réticuler, ce qui confirme l'action antioxydante du jaune d'œuf. Le film o/w-LO est à l'inverse le plus fin, ce qui s'explique par l'évaporation de l'eau dans les minutes qui suivent son application. Le temps plus long observé pour la réticulation des triglycérides dans la peinture w/o-LO par rapport à la peinture o/w-LO pourrait donc simplement s'expliquer par l'épaisseur supérieure du premier.

Cet effet d'épaisseur se superpose probablement à un effet de composition. Les peintures o/w-LO et w/o-LO n'ont en effet pas la même concentration en triglycérides insaturés et espèces antioxydantes. La structure de l'émulsion en elle-même (w/o ou o/w) peut également avoir une influence sur la cinétique de séchage. Il est cependant difficile de conclure sur l'influence relative de ces différents points en l'absence de mesures supplémentaires pour d'autres épaisseurs de films ou compositions de liants.

Évolution temporelle de l'amplitude du signal de relaxation transversale

On peut également suivre l'évolution de l'amplitude du signal au sein du film sur toute la durée du séchage. Les observations faites en Section 2.1.2 ont montré l'évaporation rapide de l'eau lorsque celle-ci constitue la phase continue de la peinture. Cette évolution est trop rapide pour être mesurée par la MOUSE dans les conditions utilisées. Dans les peintures w/o-LO en revanche, dans lesquelles l'eau est dispersée, on peut s'attendre à une évaporation plus lente.

Le suivi de l'amplitude du signal de relaxation au sein du film, présenté en Figure 91, permet effectivement de mettre en évidence une différence dans les mécanismes de séchage des peintures préparées avec les différents liants à base d'huile crue. On remarque avec la peinture w/o-LO une légère diminution de l'amplitude du signal pendant les 100 premières heures, malgré l'absence de changement des T_2 dans cet intervalle de temps. Cet effet n'est pas observé pour la peinture à l'huile et la peinture o/w-LO, pour lesquelles l'amplitude du signal reste constante.

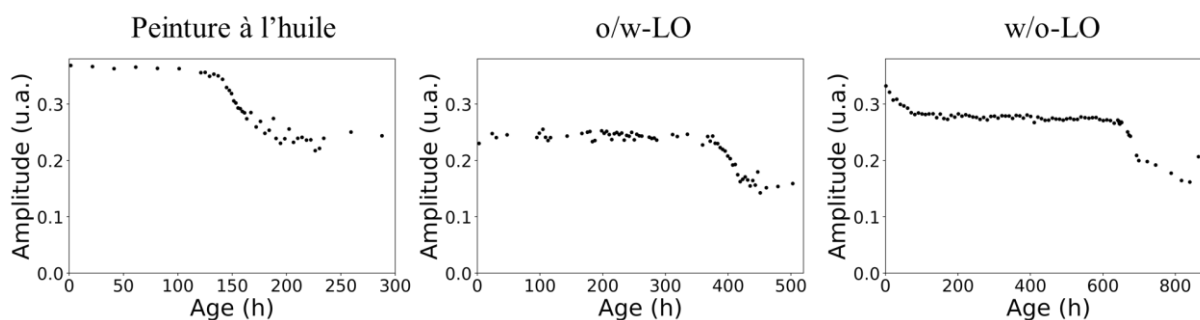


Figure 91 : Évolution de l'amplitude du signal de relaxation transversale au cours du séchage de films de peinture à l'huile crue et à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO. L'amplitude est calculée comme la somme des amplitudes des deux T_2 .

L'évolution des profils de l'amplitude des signaux de relaxation transversale au sein du film de peinture w/o-LO en cours de séchage permet de comprendre cette particularité (Figure 92). Au cours des 100 premières heures de séchage, pendant lesquelles aucun changement des valeurs de T_2 n'est mesuré, l'épaisseur du film est réduite d'environ 30 μm , et l'amplitude du signal diminue légèrement. Cette évolution est typique d'un phénomène d'évaporation, sans que la réticulation n'ait encore lieu [24].

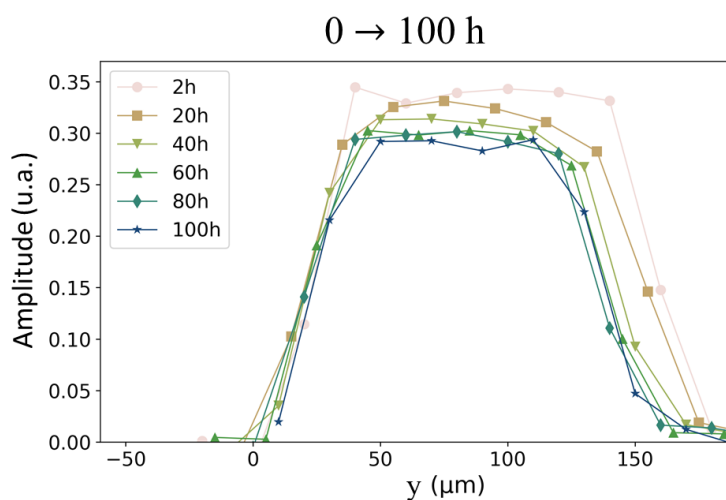


Figure 92 : Évolution des profils d'amplitude du signal de relaxation transversale au cours des 100 premières heures de séchage d'un film de peinture à l'émulsion w/o-LO.

L'analyse thermogravimétrique de la peinture au cours du séchage permet de confirmer cette hypothèse. Les courbes d'ATG entre 25 et 200 $^{\circ}\text{C}$ d'une peinture w/o-LO au jaune de plomb et d'étain ($\phi = 0.47$) au cours de son séchage sont présentées en Figure 93. Aucune perte de masse n'est mesurée pour le pigment seul dans cette gamme de températures (cf. Figure 104 en annexe). Toutes les pertes mesurées sont donc attribuables au liant. La peinture fraîche présente une perte de masse d'environ 4% avant 100 $^{\circ}\text{C}$, due à l'évaporation de l'eau du jaune d'œuf (les données obtenues sur du jaune d'œuf seul sont présentées en Figure 104 en annexe). Cette valeur est proche de la valeur théorique de 5 %_m d'eau présents dans la peinture fraîche. Cette perte n'est plus observée au bout de 282 h de séchage, donc après la diminution d'amplitude mesurée par la RMN MOUSE (Figure 91) : l'eau présente dans la phase dispersée de cette peinture s'est évaporée. Aucune autre perte de masse significative n'est observée pour cet échantillon. Enfin, la peinture à 79 jours de séchage (après la diminution des T_2) présente une perte

de masse au-delà de 100 °C, attribuée par Ranquet *et al.* à la décomposition des peroxydes et à l'évaporation des produits d'oxydation des triglycérides insaturés [16]. Ces données confirment donc le mécanisme proposé au regard des données obtenues en RMN MOUSE.

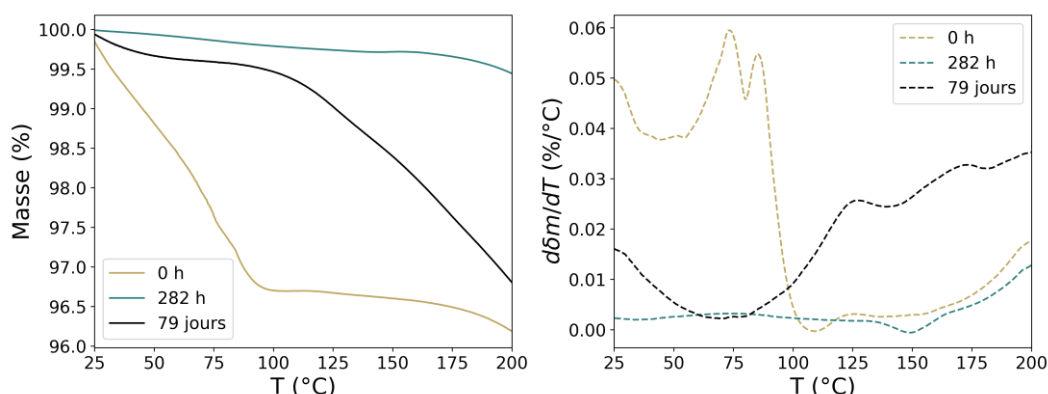


Figure 93 : Analyse thermogravimétrique d'une peinture à l'émulsion w/o-LO au jaune de plomb et d'étain type I, fraîche, après 282 h (12 jours) de séchage et après 79 jours de séchage. Gauche : masse relative en %. Droite : dérivée de la perte de masse par rapport à la température.

Après 100 h de séchage, les trois peintures étudiées évoluent de façon similaire : l'amplitude reste constante jusqu'à la fin de la période d'induction décrite en Figure 89, puis diminue de façon concomitante avec la diminution des T_2 , avant d'atteindre un plateau. L'amplitude du signal est alors inférieure à sa valeur initiale. Or, la concentration en protons dans le film n'est a priori pas modifiée lors de la réticulation. Cette diminution d'amplitude n'est donc pas attribuable à une perte de protons.

Elle peut en revanche s'expliquer par une fréquence d'acquisition du signal de relaxation insuffisante. En effet, la diminution d'amplitude coïncide avec la diminution drastique des temps de relaxation. Par exemple pour la peinture à l'huile, on mesure $T_{2court} = 0.2$ ms et $T_{2long} = 2.5$ ms au plateau final. Lors d'une séquence CPMG, le signal de relaxation transversale décroît donc de façon non négligeable entre le premier pulse à 90° et le deuxième écho qui correspond au début effectif de la mesure (comme expliqué au Chapitre 2, Section 3.2.1.2, le premier écho mesuré est écarté des données). Typiquement, la composante courte $\rho_a e^{-t/T_{2court}}$ décroît de $1 - e^{-2t_e/T_{2court}} = 43$ % et la composante longue $\rho_b e^{-t/T_{2long}}$ de $1 - e^{-2t_e/T_{2long}} = 4$ % sur cet intervalle de temps de durée $2t_E$ ($t_E = 56.7$ μ s : durée entre deux échos successifs). Cet effet est en revanche négligeable au début du séchage, où les temps de relaxation sont largement supérieurs à t_E . La rapidité de la relaxation après réticulation par rapport à l'échantillonnage du signal peut donc expliquer la diminution de l'amplitude apparente.

3 Peintures à l'huile cuite

Le même protocole de caractérisation a été appliqué aux peintures au jaune de plomb et d'étain préparées avec de l'huile cuite au plomb ou des émulsions à base d'huile cuite au plomb.

3.1 Spectroscopie FTIR – ATR

Le spectre FTIR – ATR des peintures fraîches à l'émulsion préparées avec de l'huile cuite au plomb sont donnés en Figure 103 en Annexe. Les observations et l'attribution des bandes faites lors de l'étude des spectres des peintures contenant de l'huile crue (Figure 81) sont similaires : les spectres présentent à la fois les bandes caractéristiques de la peinture à l'huile cuite au plomb et de la *tempera*. La bande amide II se superpose en outre dans ces échantillons à la bande de vibration d'élongation CO des savons de plomb vers 1525 cm^{-1} .

L'évolution initiale décrite dans la peinture o/w-LO, correspondant à l'évaporation de l'eau, est observée de façon similaire pour la peinture o/w-LOPb. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici.

La Figure 94 présente l'évolution des spectres FTIR de ces peintures dans les régions d'intérêt autour des bandes à 3010 cm^{-1} et 968 cm^{-1} . On retrouve pour chaque formulation l'évolution caractéristique de l'isomérisation *cis-trans*, signe de l'autoxydation des triglycérides insaturés. Grâce à l'utilisation d'une huile siccative, ces évolutions se font avec des temps caractéristiques de quelques dizaines d'heures, beaucoup plus rapidement que pour les peintures préparées avec de l'huile crue. Un signal à 3010 cm^{-1} est visible dans les trois formulations, qui indique que l'ensemble des insaturations *cis* n'a pas été isomérisé.

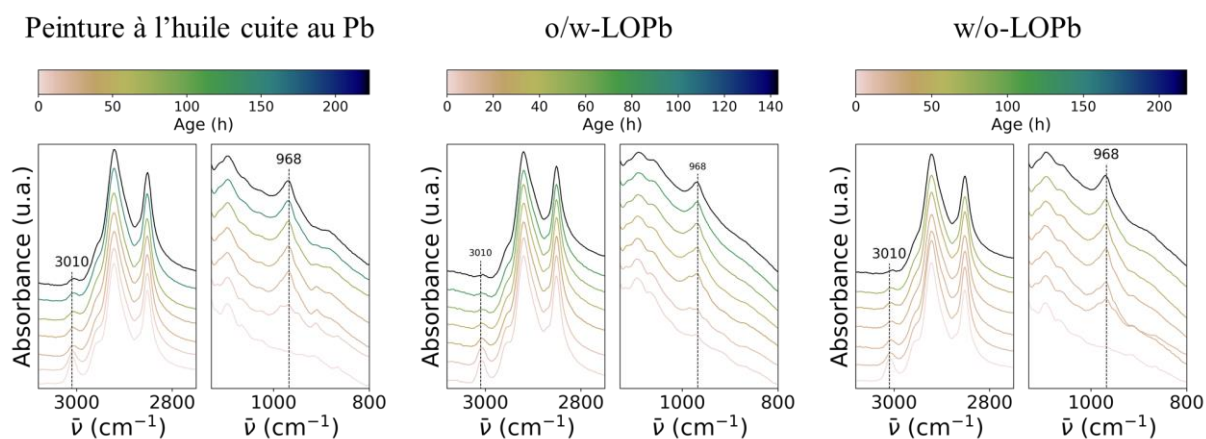


Figure 94 : Évolution du spectre FTIR – ATR de films de peinture à l'huile cuite au plomb et à l'émulsion o/w-LOPb ou w/o-LOPb : agrandissement des régions autour des bandes à 3010 cm^{-1} et 968 cm^{-1} . Les spectres sont décalés selon l'axe y pour faciliter la lecture.

Les valeurs des aires de ces deux bandes sont tracées en Figure 95. La période d'induction décrite pour les peintures préparées avec de l'huile crue n'est pas observée sur ces courbes : l'isomérisation *cis-trans* débute dès l'application de la peinture sous forme de film. L'évolution initiale est très rapide, et un palier est atteint après environ 40 h. Les aires des bandes évoluent avec des cinétiques similaires pour les trois formulations. Cette observation ne semble pas venir d'un sous-échantillonnage des données au début du séchage.

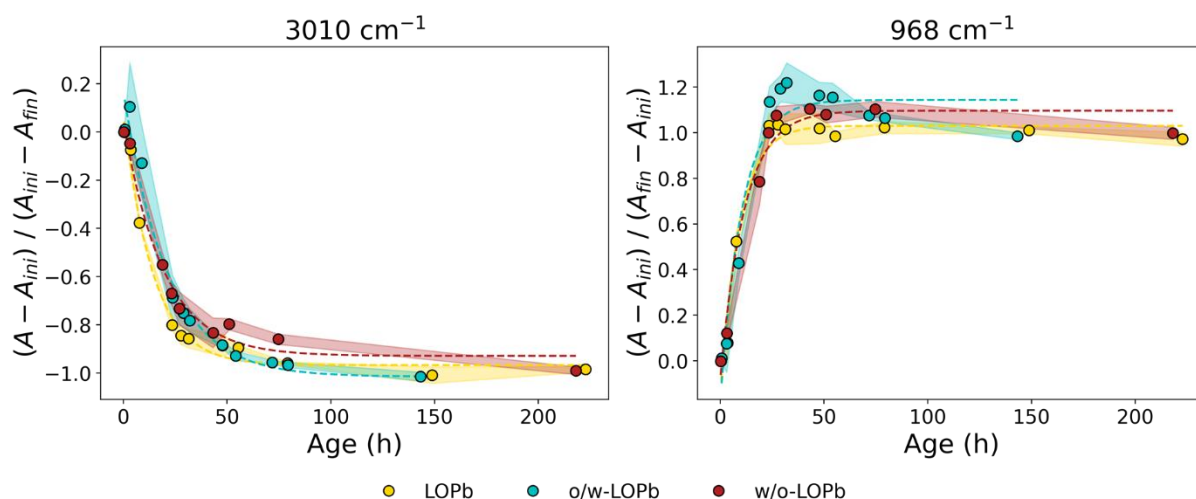


Figure 95 : Suivi par FTIR – ATR aux temps longs de films de peinture à l'huile cuite au plomb et à l'émulsion o/w-LOPb ou w/o-LOPb : évolution des aires des bandes centrées sur 3010 cm^{-1} (gauche) et 968 cm^{-1} (droite). Les données sont fittées par l'Équation [33] (courbes en pointillés). La zone colorée correspond à l'enveloppe des barres d'erreur.

Les données peuvent être fittées par une loi exponentielle de la forme :

$$A = a + be^{-t/t_0} \quad [33]$$

où A est l'aire de la bande à 968 cm^{-1} ou 3010 cm^{-1} , t_0 le temps caractéristique de l'isomérisation, et a et b sont des paramètres de fit.

Ce fit permet de mesurer les temps caractéristiques d'isomérisation suivants :

Tableau 20 : Temps caractéristiques d'isomérisation mesurés par spectroscopie FTIR sur les peintures au jaune de plomb et d'étain préparées avec de l'huile cuite au plomb ou des émulsions à l'huile cuite au plomb. Les valeurs de t_0 sont données sous la forme moyenne \pm écart-type, calculés pour chaque formulation sur les résultats du fit des valeurs d'aires à 3010 cm^{-1} et 968 cm^{-1} , sur trois films de peintures préparées indépendamment.

Peinture	t_0 (h)
LOPb	12 ± 3
o/w-LOPb	15 ± 6
w/o-LOPb	15 ± 4

Ainsi, contrairement aux peintures préparées avec de l'huile crue (Section 2), l'ajout de jaune d'œuf n'entraîne pas de retard à l'autoxydation significatif dans les peintures préparées avec de l'huile cuite au plomb.

Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'en l'absence de pigment, le jaune d'œuf exerce bien une action antioxydante. La Figure 96 présente ainsi l'évolution des bandes à 3010 cm^{-1} et 968 cm^{-1} pour deux films de liant sans pigment : un film d'huile cuite au plomb et un film d'émulsion o/w-LOPb ($\Phi_{\text{LOPb}} = 42\% \text{ vol}$). L'isomérisation est plus rapide pour l'huile seule que pour l'émulsion. Le fit des données des aires à 3010 cm^{-1} par l'équation [33] permet de quantifier cet effet : la valeur obtenue pour

t_0 est de 7 h pour le film d'huile cuite au plomb, contre 27 h pour le film d'émulsion. L'origine de cette différence entre liants seuls et peintures au jaune de plomb et d'étain sera discutée dans la section suivante.

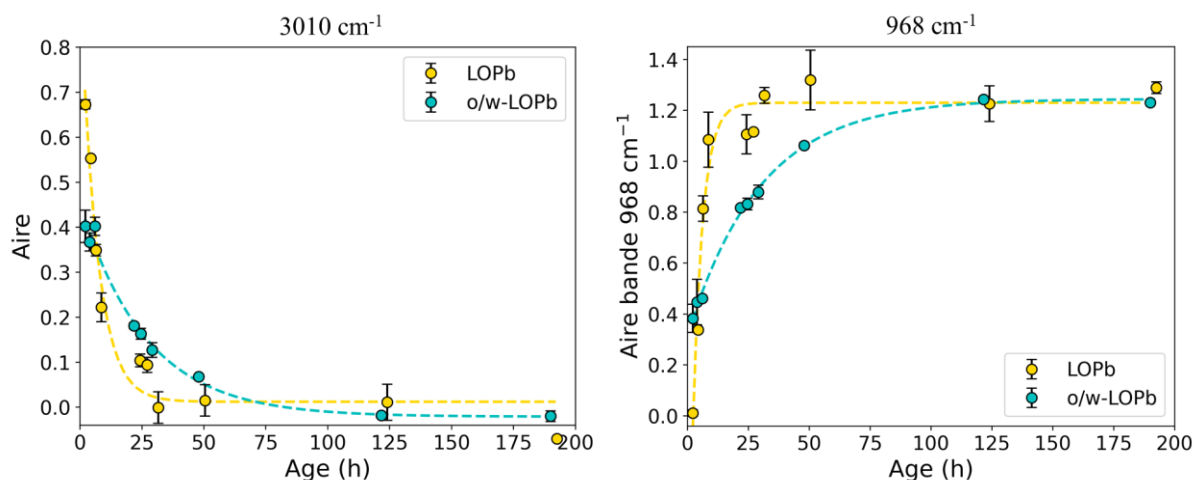


Figure 96 : Suivi par FTIR – ATR d'un film d'huile cuite au plomb et d'un film d'émulsion o/w-LOPb ($\phi_{LOPb} = 42$ % vol), sans pigment : évolution des aires des bandes centrées sur 3010 cm⁻¹ (gauche) et 968 cm⁻¹ (droite). Les données sont fittées par l'Équation [33] (courbes en pointillés).

3.2 Relaxométrie RMN

Pour confirmer les cinétiques obtenues par spectroscopie FTIR – ATR, la relaxométrie RMN a également été utilisée sur ces films de peinture pour suivre la formation du réseau réticulé. L'évolution des courbes de relaxation transversale mesurées sur des films de peintures à l'huile cuite au plomb ou à l'émulsion o/w-LOPb ou w/o-LOPb sont présentées en Figure 97. On observe pour toutes ces formulations une évolution dès le début du séchage vers des relaxations plus rapides. Les courbes se superposent ensuite après une soixantaine d'heures.

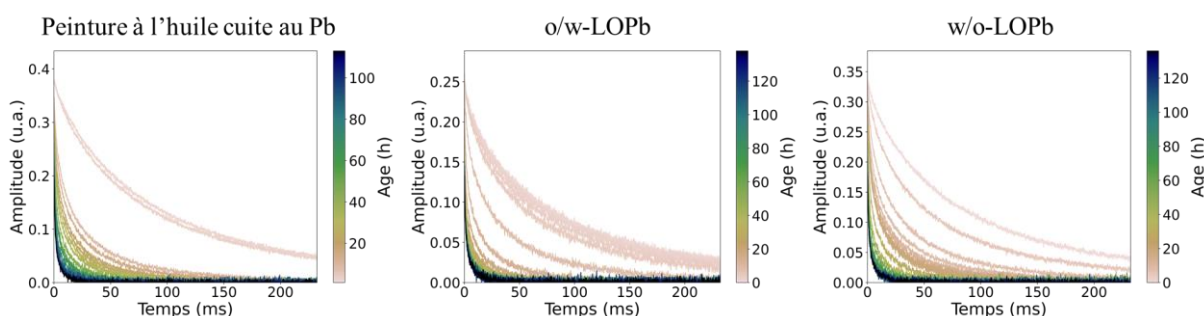


Figure 97 : Évolution des courbes de relaxation transversale au cours du séchage de films de peinture à l'huile cuite au plomb et à l'émulsion o/w-LOPb ou w/o-LOPb. Par souci de clarté, les courbes sont lissées par une moyenne glissante sur 5 points de mesure.

Les temps de relaxation transversale T_{2court} et T_{2long} (Figure 98) extraits par des fits biexponentiels de ces courbes, confirment les résultats obtenus par spectroscopie FTIR – ATR (Figure 95) : on note pour les trois formulations une diminution rapide des temps de relaxation transversale, suivie d'un plateau

après environ 60 h. Comme pour l'isomérisation *cis-trans*, on n'observe donc pas dans ces peintures d'effet retardant du jaune d'œuf sur la réticulation des triglycérides.

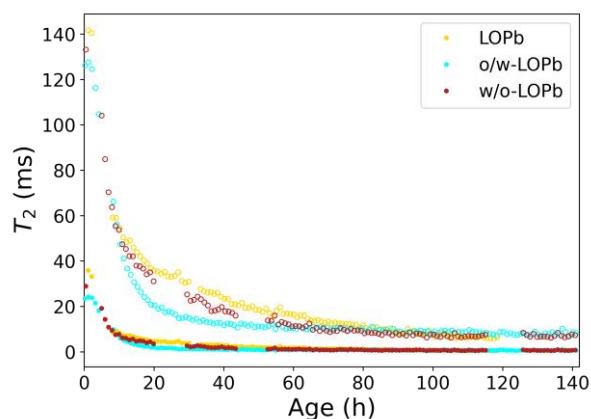


Figure 98 : Évolution des temps de relaxation transversale T_2 au cours du séchage de films de peinture à l'huile cuite au plomb et à l'émulsion o/w-LOPb ou w/o-LOPb. ● : T_{2court} , ○ : T_{2long} . Les valeurs des T_2 sont obtenues par un fit biexponentiel (Équation [22]) des courbes tracées en Figure 97.

Les peintures au jaune de plomb et d'étain dont le liant contient de l'huile cuite au plomb sont en fait particulièrement riches en plomb : le pigment et le plomb contenu dans le liant ont tous les deux une action siccative démontrée par les résultats exposés dans ce chapitre. L'action combinée du pigment et des savons de plomb, qui catalysent l'initiation des réactions radicalaires, semble entraîner une consommation particulièrement rapide des antioxydants du jaune d'œuf, au point de supprimer leur impact global sur la cinétique de séchage. Des effets plus complexes d'interaction pigment – liant entrent peut-être également en jeu dans ce cas. Un suivi de la quantité de radicaux présents dans la peinture au cours du temps pourrait permettre de mieux comprendre ce phénomène.

4 Homogénéité du séchage dans la profondeur

La résolution spatiale de la MOUSE permet d'étudier l'homogénéité dans la profondeur (direction y , cf. Figure 36 p.80) du phénomène de séchage, en découpant virtuellement le film de peinture en tranches de 20 μm d'épaisseur. Le T_2 étant lié à la mobilité moléculaire, sa cartographie en fonction de y peut permettre d'avoir des "images" de la progression de la réticulation au sein du film au cours du séchage. Mallécol *et al.* avaient justement utilisé cette approche pour étudier la réticulation de films de résines alkydes avec différents catalyseurs [25]. Ils avaient mis en évidence un gradient de T_2 , indiquant une progression de la réticulation depuis la surface.

Cette technique ne semble en revanche pas avoir été employée pour la peinture à l'huile ou à l'émulsion huile – œuf. L'autoxydation de l'huile faisant intervenir le dioxygène de l'air, on s'attend à observer une réticulation "par le haut", qui se propage de la surface du film vers le bas. La Figure 99 présente les valeurs de T_{2court} et T_{2long} à quatre instants du séchage de peintures préparées avec de l'huile crue ou une émulsion o/w-LO ou w/o-LO. Pour chacune de ces formulations, les valeurs des T_2 sont initialement uniformes au sein du film de peinture, et ce au moins jusqu'à la fin du plateau initial des T_2 observé en Figure 89. Cela indique une composition homogène selon y des films de peintures à l'échelle de la

résolution de la MOUSE (20 μm). Après ce plateau apparaît une différence entre les peintures à l'huile et w/o-LO d'une part et la peinture o/w-LO d'autre part : dans les deux premières, les temps de relaxation transversale augmentent en effet de la surface vers la profondeur du matériau. À un instant donné, la mobilité des protons augmente donc comme attendu à mesure que l'on s'éloigne de la surface. À l'inverse, les valeurs des T_2 restent indépendantes de y dans la peinture o/w-LO, signe d'une mobilité homogène dans tout le film.

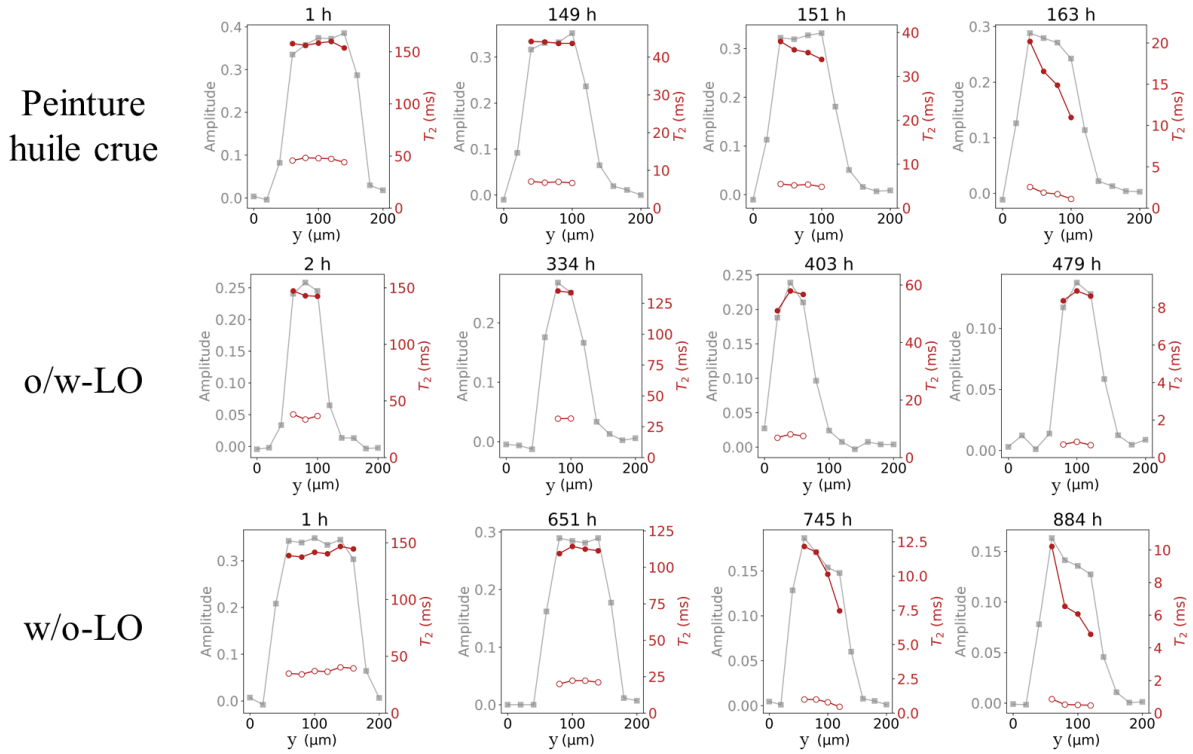


Figure 99 : Homogénéité des temps de relaxation transversale dans la profondeur des films au cours du séchage de peintures à l'huile crue ou à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO. Axe de gauche, courbe et points en gris : amplitude du signal en fonction de la profondeur, qui permet de visualiser l'emplacement du film de peinture (sur chaque graphe, la lamelle de verre, support du film, est sur la gauche, la surface du film au contact de l'air sur la droite). Axe de droite, courbes et points en rouge : valeurs des temps de relaxation transversale T_{2court} (\circ) et T_{2long} (\bullet).

Pour valider ces observations sur l'ensemble des points de mesures, on s'intéresse à l'évolution au cours du séchage de la pente des valeurs de T_2 en fonction de la profondeur y . À un instant donné, les valeurs de T_{2court} et T_{2long} sont fittées par des droites d'équations respectives :

$$T_{2court} = \alpha_{court}y + \beta_{court} \quad [34]$$

$$T_{2long} = \alpha_{long}y + \beta_{long} \quad [35]$$

Afin de pouvoir comparer les valeurs des pentes α (en $\text{ms}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) dans des films ayant des temps de relaxation très différents, on définit les pentes relatives α'_{court} et α'_{long} (en μm^{-1}) en divisant les valeurs des pentes α_{court} et α_{long} par les temps de relaxation moyens dans toute l'épaisseur du film, respectivement $\overline{T_{2court}}$ et $\overline{T_{2long}}$:

$$\alpha' = \alpha / \overline{T_2} \quad [36]$$

Les évolutions temporelles et les valeurs de α'_{court} et α'_{long} étant similaires, on limite pour la suite la représentation des données à leur valeur moyenne $\overline{\alpha'}$ (en μm^{-1}) :

$$\overline{\alpha'} = \frac{1}{2}(\alpha'_{court} + \alpha'_{long}) \quad [37]$$

Ainsi, si $\overline{\alpha'} = 0$, les temps de relaxation sont homogènes dans l'ensemble de la profondeur du film. Si $\overline{\alpha'} < 0$, les T_2 sont plus courts en surface qu'en profondeur.

Les valeurs de $\overline{\alpha'}$ ainsi mesurées sont représentées en Figure 100. Ces données confirment les observations faites en Figure 99 : pour les trois échantillons, les valeurs de $\overline{\alpha'}$ sont initialement nulles, signe de l'homogénéité des échantillons avant l'oxydation des triglycérides. Pour les échantillons de peinture à l'huile crue et w/o-LO, $\overline{\alpha'}$ diminue et devient négatif après le plateau initial : les protons du liant proche de la surface sont moins mobiles qu'en profondeur. La réticulation commence donc « par le haut » dans ces échantillons dans lesquels l'huile est la phase continue, directement au contact de l'air. Comme évoqué au début de cette partie, ce mécanisme est attendu au regard du rôle du dioxygène dans l'autoxydation des triglycérides insaturés. La diffusion de l'oxygène et des radicaux formés de la surface vers la profondeur du film explique donc vraisemblablement la réticulation plus tardive du liant à mesure que l'on s'éloigne de la surface. Pour la peinture o/w-LO en revanche, $\overline{\alpha'}$ reste égal à zéro tout au long du séchage : la réticulation se produit de façon homogène et simultanée dans tout le film. Dans cette peinture, les triglycérides de l'huile dispersée sous forme de gouttelettes isolées du contact direct de l'air réticulent simultanément quelle que soit leur position dans le film.

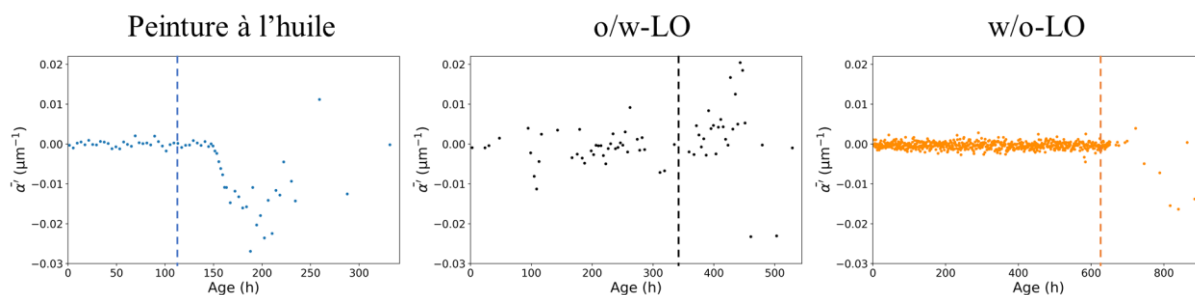


Figure 100 : Homogénéité des temps de relaxation transversale dans la profondeur des films au cours du séchage de peintures à l'huile crue ou à l'émulsion o/w-LO ou w/o-LO : évolution temporelle des valeurs de $\overline{\alpha'}$ défini dans l'Équation [37]. Le trait en pointillés indique pour chaque formulation la fin du plateau initial des valeurs de T_2 représentées en Figure 89.

Les mêmes observations peuvent être faites sur les peintures préparées en remplaçant l'huile crue par de l'huile cuite au plomb (Figure 101) : seule la peinture o/w-LOPb a des valeurs de $\overline{\alpha'}$ nulles tout au long du séchage. Dans les deux autres échantillons, les temps de relaxation ne sont homogènes au sein du film que pour les tous premiers points de mesure. On observe alors le gradient de réticulation de la surface vers la profondeur après seulement quelques heures de séchage, en accord avec les cinétiques décrites précédemment pour ces échantillons (cf. Figure 98). Ces résultats confirment que la structure

de l'émulsion, et notamment la présence de l'huile sous forme de gouttelettes est à l'origine d'une cinétique et donc probablement d'un mécanisme de réticulation différent.

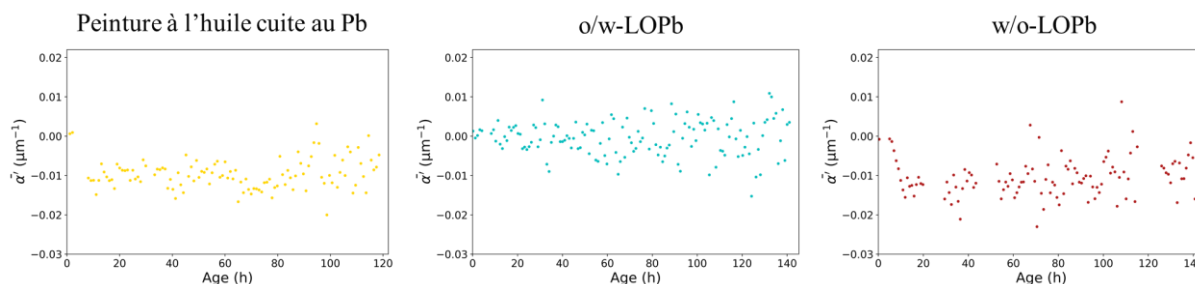


Figure 101 : Homogénéité des temps de relaxation transversale dans la profondeur des films au cours du séchage de peintures à l'huile cuite au plomb ou à l'émulsion o/w-LOPb ou w/o-LOPb : évolution temporelle des valeurs de $\bar{\alpha}'$ défini dans l'Équation [37].

Pour expliquer cette différence, il serait intéressant d'explorer le rôle de l'oxygène dissous dans le jaune d'œuf, et la présence de traces de cations métalliques. En effet, le jaune d'œuf, constitué à 50 % d'eau, contient nécessairement de l'oxygène dissous, au moins initialement. L'huile n'en contient en revanche pas (par exemple un film d'huile sous atmosphère inerte ne sèche pas). Les peintures dont la phase continue est l'huile sèchent donc nécessairement par le haut, où l'apport en O_2 a lieu. À l'inverse, dans le cas d'un liant dans lequel de l'oxygène est dissous, les réactions radicalaires pourraient éventuellement se faire dans tout le volume sans nécessiter de diffusion depuis la surface.

5 Conclusion

La combinaison des données de spectroscopie FTIR et de relaxométrie RMN permet donc de préciser la cinétique et le mécanisme de séchage de films de peintures.

Dans les peintures ayant l'œuf comme phase continue, l'eau de la phase continue s'évapore au cours des premières minutes, conduisant à la formation d'un film sec au toucher, malgré la présence d'huile toujours liquide dans la phase dispersée. Dans les peintures ayant l'huile comme phase continue, le film de peinture ne devient sec au toucher que lors de l'autoxydation et réticulation des triglycérides.

Ainsi, les deux mécanismes de séchage des liants conventionnels ont lieu dans le séchage des peintures à l'émulsion : le séchage physique de la *tempera*, par évaporation de l'eau, et le séchage chimique de l'huile, par réticulation.

La cinétique d'autoxydation et de réticulation des triglycérides insaturés dépend alors du prétraitement éventuel de l'huile. Dans les peintures dont le liant contient de l'huile crue, la présence de jaune d'œuf (dans la phase continue ou dispersée) ralentit fortement le séchage des lipides par rapport à la cinétique mesurée dans la peinture à l'huile. Dans les peintures dont le liant contient de l'huile cuite en revanche, aucun effet du jaune d'œuf sur la cinétique d'autoxydation n'a été mesuré. La réticulation intervient dans ces peintures en quelques dizaines d'heures en raison de l'action siccatrice du plomb.

Dans le contexte historique du passage de la *tempera* à la peinture à l'huile, associé à une profonde modification des temps de séchage et donc des pratiques artistiques en vigueur au début du XV^e siècle,

L'utilisation de peintures à l'émulsion w/o avec de l'huile non siccative paraît irréaliste en raison des temps de séchage considérable qu'elle imposerait. Les peintures o/w auraient pu en revanche être utilisées comme des peintures *a tempera* en raison de leur séchage très rapide.

Il est important de noter que ces résultats ont été obtenus avec un seul type de pigment. D'autres phénomènes pourraient donc être observés avec un pigment de nature différente. Une étude sur le séchage des peintures à l'azurite est d'ailleurs en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit.

À l'issue du séchage, la mobilité des composés présents dans le liant est très fortement réduite. La structure de la peinture se stabilise donc, son évolution se faisant désormais sur des échelles de temps beaucoup plus longues, correspondant au vieillissement du matériau. Dans le chapitre suivant, nous verrons comment cette structure, en particulier la façon dont s'agencent les particules de pigment et les espèces présentes dans le liant, peut être imagée par différentes techniques expérimentales.

Références

- [1] J.P. Vigouroux, E. Husson, G. Calvarin, N.Q. Dao, Etude par spectroscopie vibrationnelle des oxydes Pb₃O₄, SnPb₂O₄ et SnPb(Pb₂O₄)₂, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 38 (1982) 393–398. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(82\)80013-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(82)80013-5).
- [2] A. Roy, *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics - Volume 2*, National gallery of art, Washington, 1993.
- [3] E.L. Kendix, S. Prati, R. Mazzeo, E. Joseph, G. Sciutto, C. Fagnano, *Far Infrared Spectroscopy in the Field of Cultural Heritage, E-Preservation Science* 7 (2010) 8–13.
- [4] R.J. Meilunas, J.G. Bentsen, A. Steinberg, Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy, *Studies in Conservation* 35 (1990) 19. <https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.1.33>.
- [5] L. de Viguerie, P.A. Payard, E. Portero, Ph. Walter, M. Cotte, The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds, *Progress in Organic Coatings* 93 (2016) 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.010>.
- [6] S. Krimm, J. Bandekar, *Vibrational Spectroscopy and Conformation of Peptides, Polypeptides, and Proteins*, in: *Advances in Protein Chemistry*, Elsevier, 1986: pp. 181–364. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60528-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60528-8).
- [7] A. Cernescu, M. Szuwarzyński, U. Kwolek, P. Wydro, M. Kepczynski, S. Zapotoczny, M. Nowakowska, L. Quaroni, Label-Free Infrared Spectroscopy and Imaging of Single Phospholipid Bilayers with Nanoscale Resolution, *Anal. Chem.* 90 (2018) 10179–10186. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00485>.
- [8] R. Tantipolphan, T. Rades, A.J. McQuillan, N.J. Medlicott, Adsorption of bovine serum albumin (BSA) onto lecithin studied by attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, *International Journal of Pharmaceutics* (2007).
- [9] M. Du, D.U. Ahn, J.L. Sell, Effect of dietary conjugated linoleic acid on the composition of egg yolk lipids, *Poultry Science* 78 (1999) 1639–1645. <https://doi.org/10.1093/ps/78.11.1639>.
- [10] G. Kralik, Z. Gajčević, F. Škrtić, The effect of different oil supplementations on laying performance and fatty acid composition of egg, *Italian Journal of Animal Science* 7 (2008) 173–183. <https://doi.org/10.4081/ijas.2008.173>.
- [11] S. Shinn, R. Liyanage, J. Lay, A. Proctor, Improved Fatty Acid Analysis of Conjugated Linoleic Acid Rich Egg Yolk Triacylglycerols and Phospholipid Species, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 6608–6615. <https://doi.org/10.1021/jf501100y>.
- [12] S. Elderderi, C. Leman-Loubière, L. Wils, S. Henry, D. Bertrand, H.J. Byrne, I. Chourpa, C. Enguehard-Gueiffier, E. Munnier, A.A. Elbashir, L. Boudesocque-Delaye, F. Bonnier, ATR-IR spectroscopy for rapid quantification of water content in deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids* 311 (2020) 113361. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113361>.
- [13] M. Palencia, Functional transformation of Fourier-transform mid-infrared spectrum for improving spectral specificity by simple algorithm based on wavelet-like functions, *Journal of Advanced Research* 14 (2018) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.009>.
- [14] A. Karpowicz, Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media, *Studies in Conservation* 26 (1981) 153–160. <https://doi.org/10.2307/1505885>.
- [15] J. van der Weerd, A. van Loon, J.J. Boon, FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil, *Studies in Conservation* 50 (2005) 3–22. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.1.3>.
- [16] O. Ranquet, C. Duce, G. Caroti, P. Dietemann, I. Bonaduce, N. Willenbacher, *Tempera and Tempera Grassa—From Wet Paints to Solid Films*, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 4664–4677. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00179>.
- [17] O. Ranquet, C. Duce, E. Bramanti, P. Dietemann, I. Bonaduce, N. Willenbacher, A holistic view on the role of egg yolk in Old Masters' oil paints, *Nat. Commun.* 14 (2023) 1534. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36859-5>.
- [18] C. Nimalaratne, J. Wu, Hen Egg as an Antioxidant Food Commodity: A Review, *Nutrients* 7 (2015) 8274–8293. <https://doi.org/10.3390/nu7105394>.

- [19] C. Au, T. Wang, N.C. Acevedo, Development of a low resolution ^1H NMR spectroscopic technique for the study of matrix mobility in fresh and freeze-thawed hen egg yolk, *Food Chemistry* 204 (2016) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.085>.
- [20] Z. Cai, Inverse Laplace Transform of Real-valued Relaxation Data by a Regularized Non-negative Least Squares Method, 2019. <https://github.com/caizkun/pyilt>.
- [21] B. Blümich, S. Haber-Pohlmeier, W. Zia, Compact NMR, De Gruyter, 2014. <https://doi.org/10.1515/9783110266719>.
- [22] F. Busse, C. Rehorn, M. Küppers, N. Ruiz, H. Stege, B. Blümich, NMR relaxometry of oil paint binders, *Magnetic Resonance in Chemistry* 58 (2020) 830–839. <https://doi.org/10.1002/mrc.5020>.
- [23] A. Lluveras-Tenorio, S. Orsini, S. Pizzimenti, S. Del Seppia, M.P. Colombini, C. Duce, I. Bonaduce, Development of a GC–MS strategy for the determination of cross-linked proteins in 20th century paint tubes, *Microchemical Journal* 170 (2021) 106633. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106633>.
- [24] R. Nicasy, H. Huinink, B. Erich, A. Olaf, NMR Profiling of Reaction and Transport in Thin Layers: A Review, *Polymers* 14 (2022) 798. <https://doi.org/10.3390/polym14040798>.
- [25] J. Mallégo, A.M. Barry, E. Ciampi, P.M. Glover, P.J. McDonald, J.L. Keddie, M. Wallin, A. Motiejauskaite, P.K. Weissenborn, A.-B. Ab, Influence of Drier Combination on Through-Drying in Waterborne Alkyd Emulsion Coatings Observed with Magnetic Resonance Profiling, *Journal of Coatings Technology* 74 (2002) 113–124. <https://doi.org/10.1007/BF02697951>.

Annexes

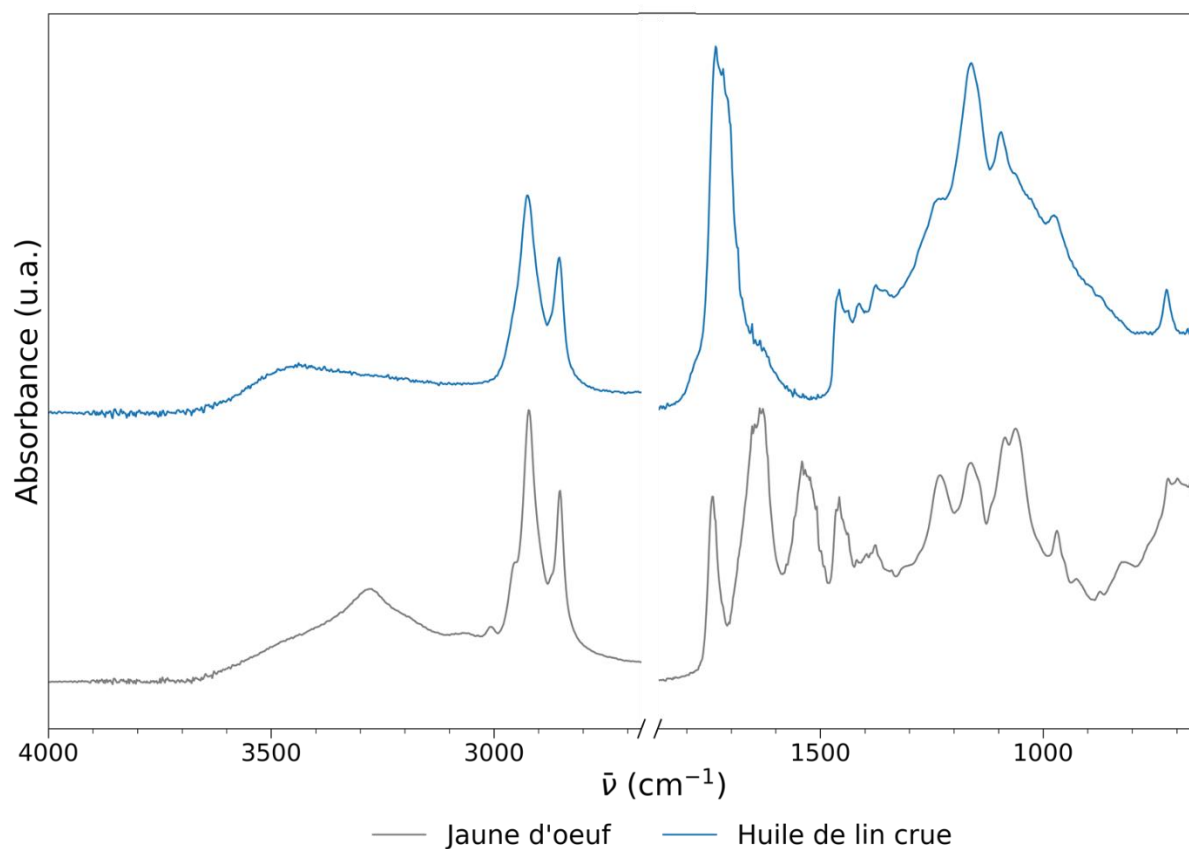


Figure 102 : Spectres FTIR-ATR d'un film de jaune d'œuf et d'un film d'huile de lin crue après un an de vieillissement naturel. Les spectres sont décalés selon l'axe y pour faciliter la lecture. La région $2700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ne présente aucune bande d'intérêt (seule la bande caractéristique du CO_2 atmosphérique y est visible à 2350 cm^{-1}) et a été coupée. Les vibrations visibles dans les régions $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ et $3600 - 3950 \text{ cm}^{-1}$ sont dues à la vapeur d'eau atmosphérique.

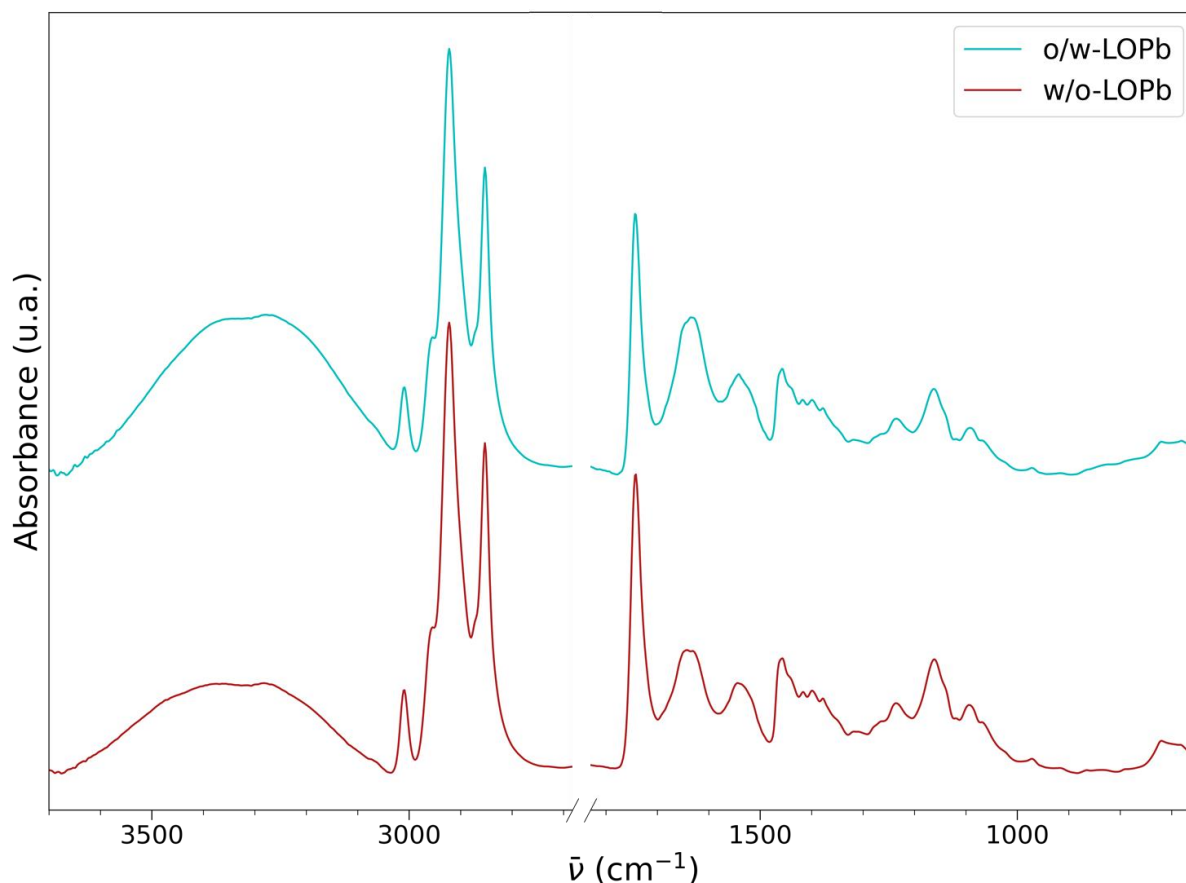


Figure 103 : Spectres FTIR – ATR d'une peinture fraîche à l'émulsion o/w-LOPb (cyan), et d'une peinture fraîche à l'émulsion w/o-LOPb (rouge). La bande de vibration d'élongation CO des savons de plomb vers 1525 cm^{-1} se superpose à la bande amide II.

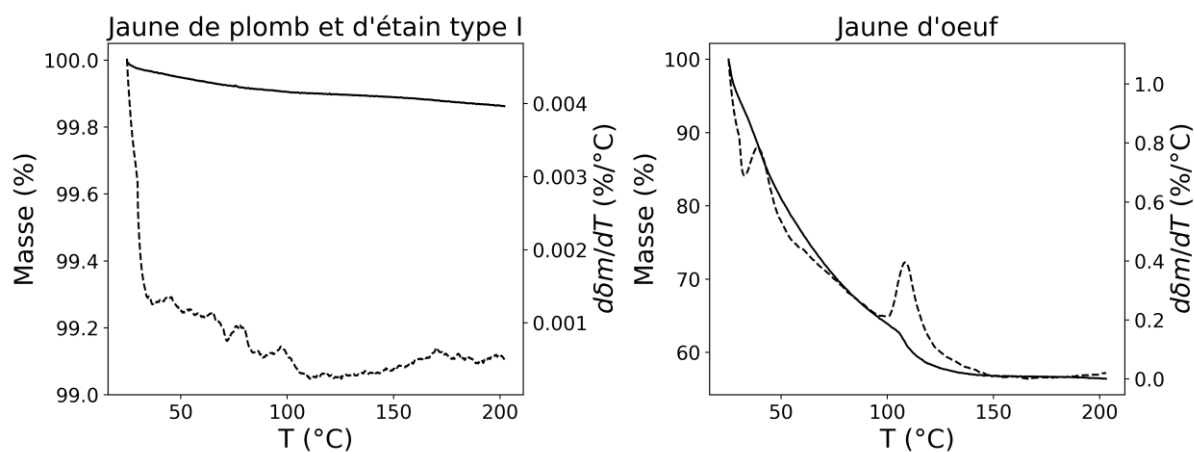


Figure 104 : Analyse thermogravimétrique du jaune de plomb et d'étain type I (gauche) et du jaune d'œuf (droite). Courbe en trait plein, axe de gauche : masse relative ; courbe en pointillés, axe de droite : dérivée de la perte de masse par rapport à la température.

Chapitre 5 :

Exploration de techniques d'imagerie pour l'étude des échantillons secs

1	Introduction	166
2	Nano-holotomographie des rayons X.....	168
2.1	Imagerie de liants	169
2.2	Imagerie de peintures	174
3	Imagerie TOF-SIMS	176
3.1	Localisation des différentes espèces.....	176
3.2	Discussion des rapports P/S et O/S	178
3.3	Bilan des observations en TOF-SIMS	179
4	Microfluorescence des rayons X.....	181
4.1	Analyse des spectres de fluorescence.....	181
4.2	Application à la cartographie d'émulsions	183
5	Bilan et perspectives.....	185
	Références	188
	Annexes	189
5.1	Microscopie confocale.....	189
5.2	Imagerie MEB – EDS.....	189
5.3	Nano-holotomographie.....	192
5.4	Microfluorescence X	194

1 Introduction

Le Chapitre 1 a présenté les principales difficultés liées à la détection de la tempera grasse dans les peintures anciennes. La complexité inhérente à l'analyse de la composition de toute peinture (système mixte organique – inorganique) est encore accrue avec les liants mixtes huile – œuf. En particulier, la nécessité de démontrer la colocalisation de l'huile et de l'œuf au sein d'une même couche picturale rend particulièrement utiles les techniques d'imagerie permettant de cartographier le pigment et les composés de l'huile et du jaune d'œuf au sein d'un échantillon. Les données sur des échantillons préparés de façon contrôlée en laboratoire sont essentielles pour comprendre les interactions entre le pigment et chaque phase du liant, mettre en évidence des différences de structures en fonction du protocole de préparation du liant et de la peinture, et éventuellement, dans un second temps, relier ces structures à des observations faites sur des prélèvements d'œuvres anciennes. Les résultats présentés au Chapitre 3 ont permis d'imager la structure des liants et peintures avant séchage, et les différences de cinétique mises en avant au Chapitre 4 ont démontré que la nature de la phase continue est conservée avec le séchage. Plusieurs questions subsistent : peut-on toujours identifier une phase "jaune d'œuf" et une phase "huile" ou y a-t-il après séchage colocalisation et copolymérisation des lipides de l'huile et du jaune d'œuf, et séparation des protéines ? Les structures de l'œuf subsistent-elles ? Et, en termes de morphologie, observe-t-on toujours la présence de gouttes ?

L'imagerie menée sur des prélèvements de peinture combine généralement des observations au microscope optique, des analyses par MEB – EDS, éventuellement de la microscopie FTIR, et plus ponctuellement des techniques synchrotrons. Dans cette étude, étant donné les enjeux de détection de la matière organique et la résolution nécessaire, il nous a semblé intéressant d'explorer d'autres techniques, qui mesurent des grandeurs physiques variées et sont donc susceptibles d'apporter des informations complémentaires sur la structure des échantillons : microscopie confocale, MEB – EDS, nano-holotomographie des rayons X, imagerie TOF-SIMS et microfluorescence des rayons X.

Les observations menées sur les liants et peintures frais ont révélé des gouttes d'huile de taille micrométrique dans les émulsions. Les pigments ont également des tailles allant de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns en fonction de leur nature. Enfin, les observations menées par Bouvier au TOF-SIMS ont démontré la présence de globules protéiques de quelques micromètres de diamètre dans une matrice lipidique au sein d'une couche picturale de la *Transfiguration* de G. Bellini [1]. La taille des structures attendues dans les échantillons impose donc une résolution au plus de l'ordre du micron.

La simple observation à l'œil nu ou au microscope optique du séchage d'un film d'émulsion o/w montre un changement de morphologie. On observe rapidement la progression d'un front d'évaporation des bords du film vers son centre. Les images de microscopie en Figure 105 montrent que le passage de ce front s'accompagne de l'apparition soudaine de gouttes de plusieurs dizaines de microns de diamètre. On observe ensuite la coalescence progressive de ces gouttes, qui fait augmenter le diamètre moyen mesuré. En 10 min, les gouttelettes atteignent 80 μm de diamètre.

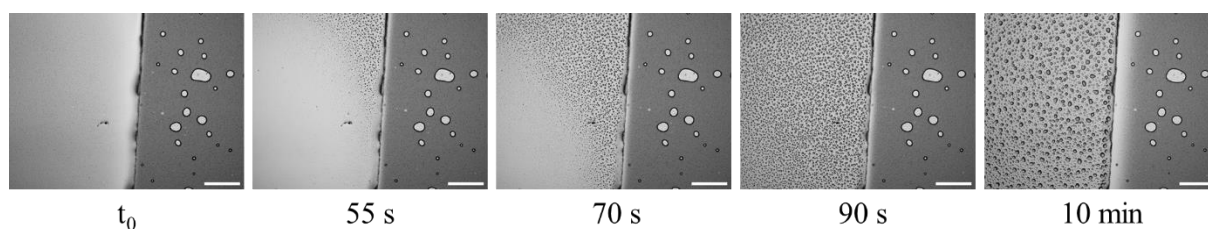


Figure 105 : Observation au microscope en lumière blanche du séchage initial d'un film d'émulsion o/w-LO ($\phi_{LO} = 27\%$ vol) sans pigment, de $60\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'émulsion est à l'air libre sur la moitié gauche de l'image, et couverte par une lamelle, donc protégée de l'évaporation, sur la moitié droite (des bulles d'air sont également visibles dans cette partie de l'image). Barre d'échelle : $500\ \mu\text{m}$.

Ces phénomènes de coalescence sont compréhensibles au regard des résultats sur la stabilité des émulsions décrits au Chapitre 3. L'évaporation de l'eau entraîne en effet une augmentation brutale de la fraction volumique d'huile, qui provoque la déstabilisation de l'émulsion. Cette évaporation est aussi vraisemblablement à l'origine de la dénaturation des protéines, dont le rôle dans la stabilité des émulsion huile – jaune d'œuf a été détaillé au Chapitre 1 (Section 4.4). Les gouttelettes d'huile micrométriques de l'émulsion initiale coalescent donc en gouttes de plus grosse taille, d'abord de façon très rapide, puis plus lentement à mesure que la diffusion des gouttelettes est entravée par la solidification du film.

Ce phénomène de coalescence est d'autant plus marqué que la fraction d'huile initiale est élevée. Jusqu'à $\phi_{LO} = 0.47$, la taille des gouttes augmente avec la fraction volumique d'huile. Ainsi, après 7 jours de séchage d'une émulsion o/w-LO avec $\phi_{LO} = 0.47$, des gouttes allant jusqu'à $650\ \mu\text{m}$ de diamètre sont observées à la surface du film, contre $140\ \mu\text{m}$ pour $\phi_{LO} = 0.11$ (cf. Figure 106). Pour $\phi_{LO} = 0.62$, des craquelures sont également observées en surface.

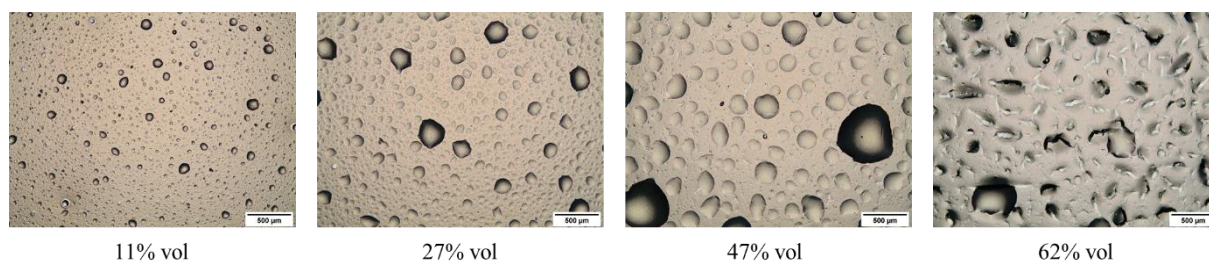


Figure 106 : Aspect de films de $120\ \mu\text{m}$ d'épaisseur d'émulsions o/w-LO sans pigment, après 7 jours de séchage. La fraction volumique d'huile ϕ_{LO} est indiquée sous chaque image. Barre d'échelle : $500\ \mu\text{m}$.

Ces observations au microscope optique mettent en évidence de profondes modifications de la structure initiale du liant au cours du séchage. L'étude de cette structure après séchage est donc essentielle.

Le protocole de microscopie confocale mis en place pour l'étude de la structure des échantillons frais, se heurte à une difficulté importante suite au séchage des films de peinture : l'interprétation de la localisation de la fluorescéine, initialement solubilisée dans la phase aqueuse, est incertaine après évaporation de l'eau. L'image de microscopie confocale d'un film d'émulsion o/w-LO après évaporation de l'eau (Figure 121 a en Annexe) montre ainsi une structure difficilement interprétable par rapport à celles des liants frais (Chapitre 3). L'observation du rouge de Nil à la surface d'un film d'émulsion o/w-LO permet tout de même de confirmer la nature lipidique des gouttes formées par coalescence lors de l'évaporation de l'eau (Figure 121 b en Annexe).

Des essais d'imagerie au MEB couplée à l'analyse EDS ont alors été menés sur des coupes de liant et de peintures. Cette approche est fréquemment employée pour l'étude des phases inorganiques d'échantillons de peintures anciennes (par exemple pour l'identification de pigments), mais n'est pas une technique courante de l'analyse de la phase organique. Le jaune d'œuf peut pourtant théoriquement être identifié par la présence de certains éléments chimiques : azote, soufre, phosphore et calcium par exemple. Ces tests ne se sont pas révélés concluants, en raison de problème de dérive des échantillons sous faisceau et de la difficulté à détecter les éléments les plus légers. Nous exploiterons cependant cette possibilité d'imagerie élémentaire du jaune d'œuf avec la microscopie de fluorescence.

Les résultats obtenus grâce aux autres techniques explorées (nano-holotomographie des rayons X, imagerie TOF-SIMS, microfluorescence des rayons X) sont détaillées dans la suite de ce chapitre. L'holotomographie et la microfluorescence de rayons X sont des techniques de pointe nécessitant un accès à une ligne synchrotron. Peu d'essais ont donc pu être effectués pour optimiser la préparation des échantillons et les conditions d'analyse. De la même façon, l'imagerie TOF-SIMS sur des échantillons du patrimoine fait encore l'objet de recherches actuelles, et n'est pas une technique de routine sur ce type de matériaux. Ces difficultés ont limité la portée des résultats présentés dans ce chapitre. Le caractère exploratoire de cette étude, menée en deuxième partie de thèse, et le fait que son enjeu principal soit le développement méthodologique, est à l'origine de la non-homogénéité des échantillons étudiés, optimisés en fonction de chaque technique. Cela ne permet pas de réelle comparaison entre les différents systèmes contrairement à ce qui a pu être fait dans les précédents chapitres. Les essais effectués permettent cependant de dresser en fin de chapitre un comparatif du potentiel de ces techniques ainsi que d'effectuer des recommandations pour optimiser l'obtention d'informations grâce à ces analyses.

2 Nano-holotomographie des rayons X

La nano-holotomographie des rayons X permet d'obtenir une représentation tridimensionnelle de l'échantillon analysé avec une résolution de 50 nm. Cette approche permet généralement d'avoir des images avec un excellent contraste, lié à la densité électronique des matériaux, même dans le cas d'échantillons organiques peu absorbants.

L'utilisation de techniques employant le contraste de phase fait l'objet d'un nombre restreint de publications dans le domaine de l'analyse des peintures. Reischig *et al.* ont par exemple utilisé la laminographie de rayons X, une technique proche de la tomographie, qui combine un effet d'absorption et de contraste de phase [2]. Ils ont obtenu des visualisations 3D de la stratigraphie d'un échantillon modèle de peinture avec une résolution de quelques micromètres, montrant les particules de pigment, les vides dans la couche de préparation, et les cellules du support en bois. La nanotomographie X par contraste de phase a été utilisée sur des prélèvements d'œuvres anciennes par Genty-Vincent *et al.* [3]. Les auteurs ont mis en évidence le rôle de pores de tailles comprises entre 20 nm et 4 μm dans l'altération des vernis et couches picturales, et évalué l'efficacité de différents traitements pour combler et résorber ces pores. En revanche, aucun article visant à imager par cette technique l'organisation de liants mixtes n'est paru à ce jour.

La démarche employée ainsi que les protocoles de mesure et traitements d'images utilisés sont détaillés au Chapitre 2. De façon résumée, deux séries de mesures ont été effectuées, avec des conditions expérimentales légèrement différentes. La première est une mesure d'essai sur un échantillon d'émulsion o/w-LO sans pigment, la seconde une série complète d'analyses sur une gamme d'échantillons (liants et peintures) plus étendue. Les compositions des échantillons qui seront présentés dans cette partie sont rappelées dans le Tableau 13.

Tableau 21 : Composition avant séchage des échantillons étudiés lors de la seconde série de mesures.

Échantillon	Pigment	Liant	
		Phase continue	Phase dispersée
EY	-	EY 100 % vol	
LO	-	LO 100 % vol	
LOPb	-	LOPb 100 % vol	
o/w-LO	-	EY 33 % vol + H ₂ O 33 % vol	LO 33 % vol
o/w-LOPb	-	EY 33 % vol + H ₂ O 33 % vol	LOPb 33 % vol
w/o-LOPb	-	LOPb 50 % vol	EY 50 % vol
o/w-LO – Billes de verre	7 % vol	EY 31 % vol + H ₂ O 31 % vol	LO 31 % vol
w/o-LOPb – Billes de verre	7 % vol	LOPb 46 % vol	EY 46 % vol

Un microprélèvement du *St Jérôme* de Niccolò Antonio Colantonio, peint vers 1445, a également été analysé à cette occasion. Les résultats, peu pertinents dans le cadre de cette étude, ne seront pas détaillés dans ce chapitre. Il est néanmoins intéressant de noter que cette technique est directement transférable sur des échantillons historiques, sans préparation particulière, et permet par exemple de visualiser en 3D les différentes couches présentes dans l'échantillon.

2.1 Imagerie de liants

On s'intéresse dans un premier temps aux analyses menées sur des liants sans pigment. Les trois composés utilisés pour la préparation des émulsions (huile de lin crue, jaune d'œuf et huile cuite au plomb) ont été imagés par holotomographie. Les images reconstruites de ces acquisitions sont données en Figure 107.

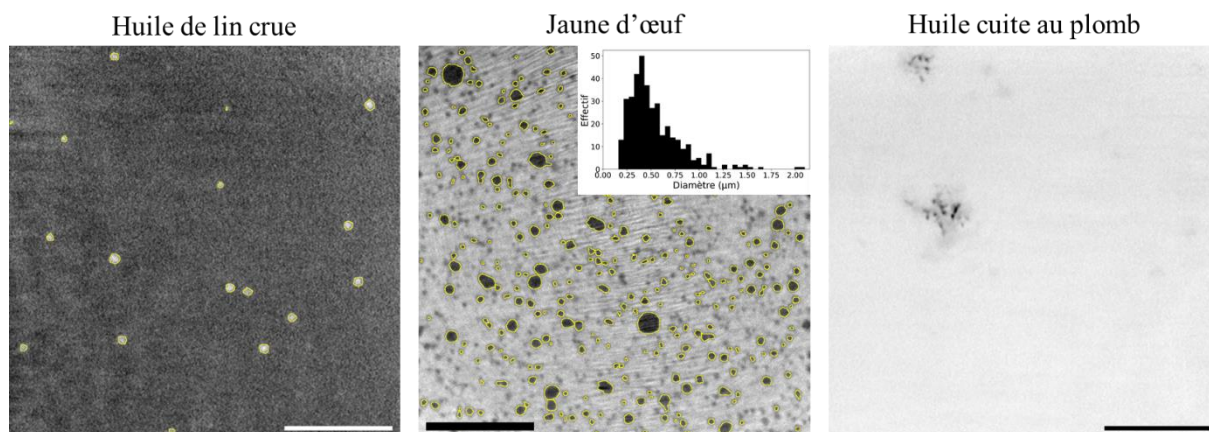


Figure 107 : Images d'holotomographie reconstruites des composés utilisés pour la préparation des liants, issues de la seconde série d'acquisitions. Le contraste a été ajusté sur chaque image indépendamment pour optimiser la visualisation des structures observées dans chaque liant. Il n'y a donc pas de correspondance entre les niveaux de gris d'une image à l'autre. Les stries observées sur l'image du jaune d'œuf sont un artefact de mesure. Sur les images du jaune d'œuf et de l'huile de lin crue sont représentés en jaune les contours des particules détectées après traitement des images selon le procédé décrit au Chapitre 2 (p.91). La distribution de tailles mesurée sur l'image du jaune d'œuf est présentée en insert. Barre d'échelle : 10 μm .

L'huile de lin crue présente des structures sphériques, légèrement moins denses que le bulk. Le traitement d'images décrit au Chapitre 2 (p.91) permet de segmenter ces structures et d'en mesurer les caractéristiques. Les contours des particules segmentées sont ainsi reportés sur l'image brute en Figure 107. Ces structures ont un diamètre médian de 0.8 μm , avec un maximum mesuré à 1.0 μm . L'écart entre le niveau de gris de ces structures et celui de la phase continue est de seulement 3 %. La nature de ces structures est inconnue, aucun composé minoritaire n'étant a priori présent en telle quantité dans l'huile [4]. Il pourrait s'agir de structures apparues au cours du séchage, par l'organisation de certains composés présents initialement ou produits lors de l'autoxydation. Une pollution de l'huile utilisée n'est pas exclue : ces structures ayant été découvertes après la session d'expériences au synchrotron, il n'a pas été possible de passer un autre échantillon pour écarter l'hypothèse d'une contamination.

L'image du jaune d'œuf met en évidence la présence de nombreuses structures relativement sphériques, dispersées de façon homogène dans une phase continue. On mesure sur 372 particules un diamètre médian de 0.5 μm (écart-type 0.3 μm). Le diamètre maximal est de 2.1 μm . Ces données sont en accord avec les tailles rapportées dans la littérature pour les granules du jaune d'œuf (les auteurs s'accordent généralement sur des tailles comprises entre 0.3 et 2 μm). En outre, l'écart de niveau de gris entre ces deux phases est de 16 %, les particules étant plus denses que la phase continue. On peut relier cet écart à celui des densités entre le plasma du jaune d'œuf (0.98 [5]), et des granules (1.1-1.2 en fonction de leur taille [6,7]). Ces résultats indiquent que les structures observées sont vraisemblablement les granules du jaune d'œuf, dispersés dans le plasma. On peut toutefois noter une différence entre la distribution de taille donnée en insert de l'image en Figure 107, qui atteint un maximum à 0.4 μm , et les données obtenues par diffraction laser par Strixner et Kulozic après dilution et centrifugation du jaune d'œuf, qui observent trois populations de granules, avec des diamètres moyens respectifs à 0.84 μm , 1.81 μm et 4.87 μm [6]. La mesure après segmentation sur des images 2D effectuée ici mène nécessairement à une sous-estimation de la taille des particules, qui n'apparaissent pas pour la majorité sous leur diamètre maximal sur une coupe transversale du volume analysé. Contrairement au protocole

employé par Strixner et Kulozic, la préparation des échantillons pour la tomographie, détaillée au Chapitre 2, présente néanmoins l'avantage de ne demander aucun traitement susceptible de perturber la structure du jaune d'œuf.

Enfin, **l'huile cuite au plomb** contient des particules plus denses que le bulk, d'un diamètre typique de 0.3 μm , souvent organisées en agrégats pouvant atteindre 8 μm de diamètre. Ces dimensions sont à rapprocher de celles des agrégats de domaines lamellaires de savons de plomb, observés par Laporte en microscopie par contraste interférentiel différentiel comme mesurant entre 1 et 10 μm [4]. La mesure des niveaux de gris donne une densité de ces particules deux fois supérieure à celle de la phase continue.

La Figure 108 présente une coupe du volume reconstruit après acquisition d'un échantillon d'**émulsion o/w-LO** en holotomographie, issu de la première série d'acquisitions. Trois phases sont identifiables, correspondant à trois populations distinctes dans l'histogramme des niveaux de gris de l'image : une phase dispersée peu dense (la plus claire), sous forme de gouttelettes de tailles variables entre 1 et 200 μm , une phase continue de densité intermédiaire, et une phase dispersée plus dense, sous forme de petites sphères de quelques centaines de nanomètre à 2 μm . Les densités relatives connues des composés (*cf.* Tableau 22) ainsi que la morphologie de ces trois phases permet de les attribuer respectivement à l'huile de lin, au plasma du jaune d'œuf et aux granules du jaune d'œuf. La présence de gouttes de taille particulièrement importante au centre de l'échantillon, et de gouttes plus petites sur les bords peut s'expliquer par le support en Kapton utilisé, qui présente une structure en étoile, visible en Figure 40 (Chapitre 2 p.89). Les projections montrées sur la Figure 124 en Annexe montrent la localisation des grosses gouttes autour de ces branches en Kapton, tandis que les plus petites gouttes sont localisées proches de la surface. La présence de ces branches pourrait favoriser la coalescence lors du séchage de l'émulsion. Les échantillons issus de la seconde série de mesures, préparés sur des supports sans branches en étoile (*cf.* Figure 40 p.89), ne montrent pas cette séparation entre grosses et petites gouttes.

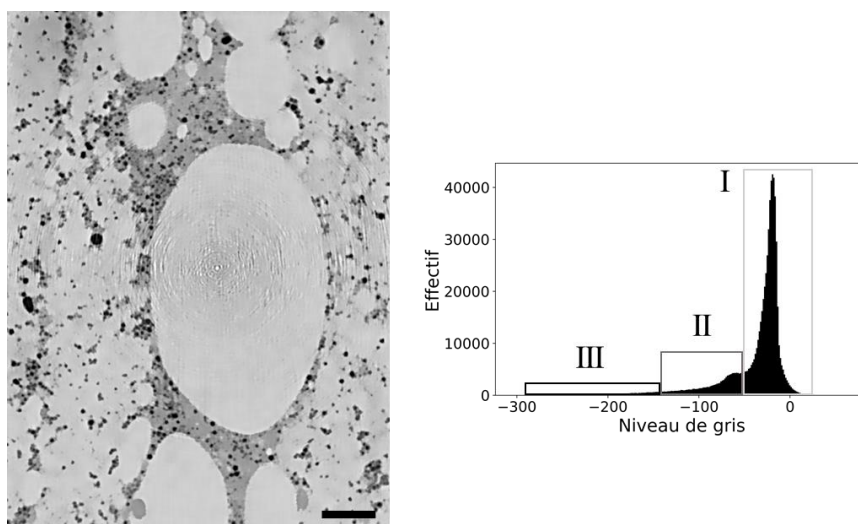


Figure 108 : Image d'holotomographie reconstruite d'une émulsion o/w-LO issue de la première série de mesure. Barre d'échelle 10 μm . L'image a été traitée suivant le procédé décrit au Chapitre 2 (p.91). L'histogramme des niveaux de gris montre 3 populations correspondant aux gouttes peu denses (I), à la phase continue de densité moyenne (II) et aux petits grains denses (III).

Tableau 22 : Densités des composés présents dans les liants mixtes

Composé	Densité
Jaune d'œuf : granules	1.1 – 1.2 [6,7]
Jaune d'œuf : plasma	0.98 [5]
Huile de lin	0.93 [Kremer]

La séparation en populations distinctes de ces pixels dans l'histogramme de l'image après traitement permet d'effectuer une segmentation des trois phases en fonction des niveaux de gris (Figure 109). Cette possibilité est prometteuse pour l'analyse de la microstructure des échantillons plus complexes avec des particules de pigment.

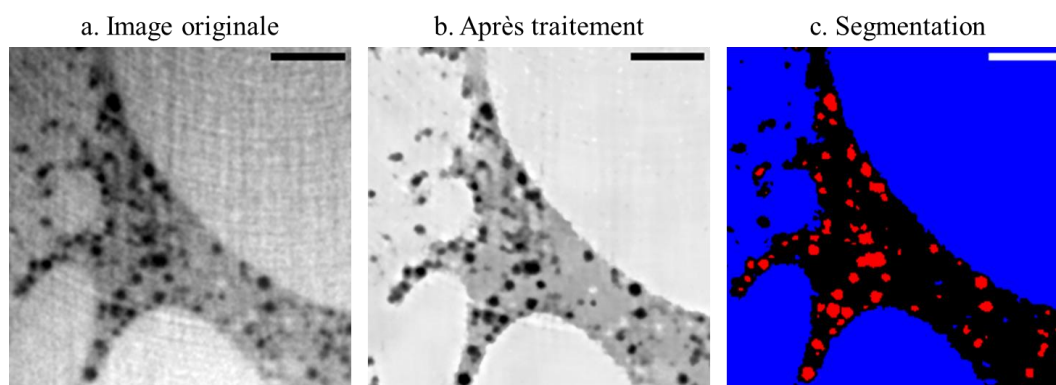


Figure 109 : Segmentation d'une image d'holotomographie reconstruite de l'émulsion o/w-LO issue de la première série de mesures. a. Image initiale b. Image après traitement tel qu'indiqué au Chapitre 2 (p.91). c. Segmentation par les niveaux de gris de l'image traitée, en granules du jaune d'œuf (rouge), huile (bleu), et plasma du jaune d'œuf (noir). Barre d'échelle : 5 µm.

Malheureusement, le contraste observé sur cette image ne se retrouve pas sur les données présentées par la suite, acquises lors de la seconde série de mesures, avec un dispositif expérimental différent. En dépit d'essais d'ajustement de la reconstruction et du traitement d'images, le contraste entre la phase continue, attribuée au plasma du jaune d'œuf, et la phase dispersée attribuée à l'huile, est difficilement perceptible (cf. Figure 125 en Annexe) : l'histogramme des niveaux de gris présente essentiellement une seule population de pixels.

On peut néanmoins comparer les images obtenues pour trois types de liants : les émulsion o/w-LO, o/w-LOPb et w/o-LOPb (Figure 110). Les deux émulsions o/w sont comparables : on distingue des gouttes peu denses dispersées dans une phase continue légèrement plus dense contenant également les granules du jaune d'œuf. La distribution de tailles des gouttes n'est pas mesurable en raison du faible contraste, mais des gouttes de grande taille témoignent de la coalescence des lipides lors du séchage du liant. Des gouttes allant jusqu'à 50 µm de diamètre sont ainsi visibles dans les deux systèmes. L'émulsion o/w-LO présente également un domaine continu couvrant partiellement une des surfaces de l'échantillon (cf. Figure 126 en Annexe).

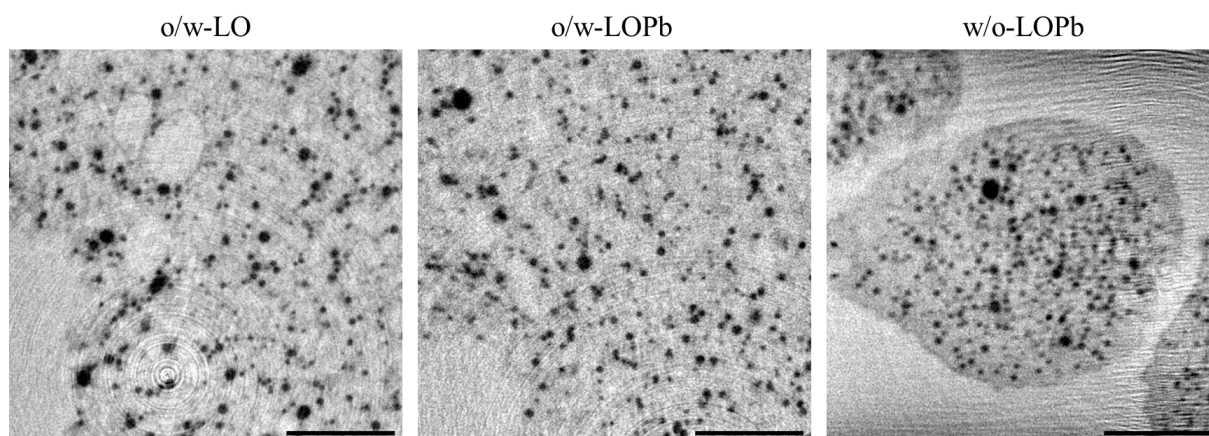


Figure 110 : Images d'holotomographie reconstruites des liants utilisés, issues de la seconde série de mesures. Les images sont présentées sans traitement après reconstruction. Barre d'échelle : 10 μm .

De façon très différente, l'échantillon w/o-LOPb semble présenter une structure bicontinue. Les grandes gouttes observées sur la coupe présentée en Figure 110 sont en fait connectées autre part dans le volume de l'échantillon (cf. Figure 127 en Annexe). Dans cet échantillon, à l'interface entre les phases issues du jaune d'œuf et de l'huile, ou entre deux régions adjacentes de jaune d'œuf probablement issues d'anciennes gouttes séparées dans l'émulsion fraîche, on distingue parfois un bord sombre, donc plus dense. De tels bords denses sont visibles en Figure 110, et mis en évidence en Figure 111. Il pourrait s'agir d'espèces contenant du plomb, ce qui confirmerait leur rôle aux interfaces dans ces émulsions. Ce bord a cependant une épaisseur au plus égale à quelques centaines de nanomètres, inférieure donc à la taille des agrégats de domaines lamellaires de savons organisés observés en Figure 107. Il ne présente pas non plus la morphologie de ces agrégats. La présence d'une interface pourrait entraîner une organisation des espèces au plomb différente de celle en jeu dans la formation des agrégats de domaines lamellaires.

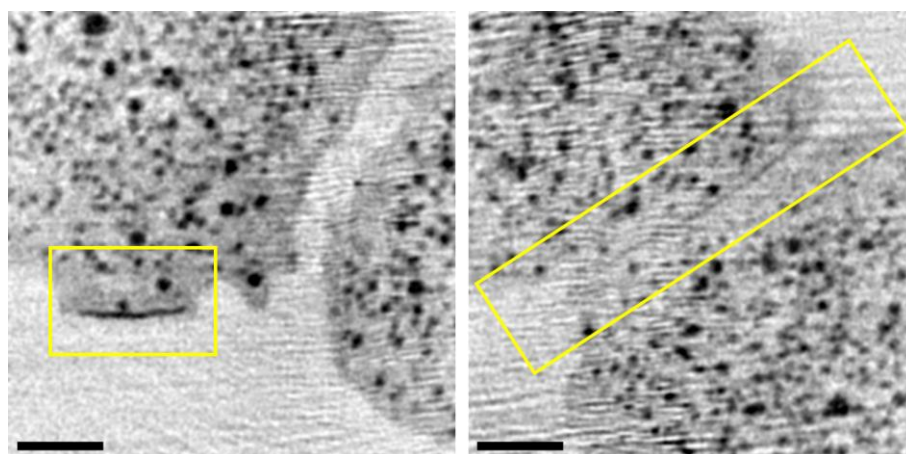


Figure 111 : Images d'holotomographie reconstruites de l'émulsion w/o-LOPb, montrant la présence d'un bord dense (encadré en jaune) à l'interface entre le jaune d'œuf et l'huile (gauche) ou entre deux gouttes de jaune d'œuf de l'émulsion initiale. Barre d'échelle : 5 μm .

Ainsi, malgré le faible contraste sur les images reconstruites, la structure des liants frais, observée par microscopie confocale au Chapitre 3, est toujours identifiable sur les liants secs. En particulier, il est possible de distinguer aisément des émulsions o/w et w/o, ici préparées selon deux procédés différents.

2.2 Imagerie de peintures

Des peintures, préparées dans un premier temps avec des sphères de verre micrométriques, ont également été imagées par nano-holotomographie des rayons X. Bien que les résultats obtenus avec ces particules ne soient pas directement extrapolables à de vrais pigments en raison de leur taille, morphologie et chimie de surface différentes, leur diamètre important ($4\ \mu\text{m}$ en moyenne) et leur faible densité (densité du verre 2.5) par rapport par exemple au jaune de plomb et d'étain (diamètre $< 1\ \mu\text{m}$, densité 8.0) facilitent dans un premier temps la compréhension des images et permettent ainsi de tester la validité de la méthode.

Une image reconstruite d'une peinture o/w-LO préparée avec ces particules est présentée en Figure 112. On distingue clairement les sphères de verre (coque en verre dense donc sombre, air intérieur clair) dispersées dans le liant de densité intermédiaire. L'histogramme de l'image (Figure 112 b) montre trois populations principales, correspondant à l'air (niveaux de gris > 40000), au verre (niveau de gris < 25000) et au liant (niveau de gris intermédiaires). L'image peut donc être segmentée, pour travailler uniquement sur les particules (histogramme Figure 112 c) ou sur le liant (histogramme Figure 112 d). Ce liant ne présente cependant pas clairement plusieurs populations distinctes, qui pourraient être attribuées au différentes espèces le constituant.

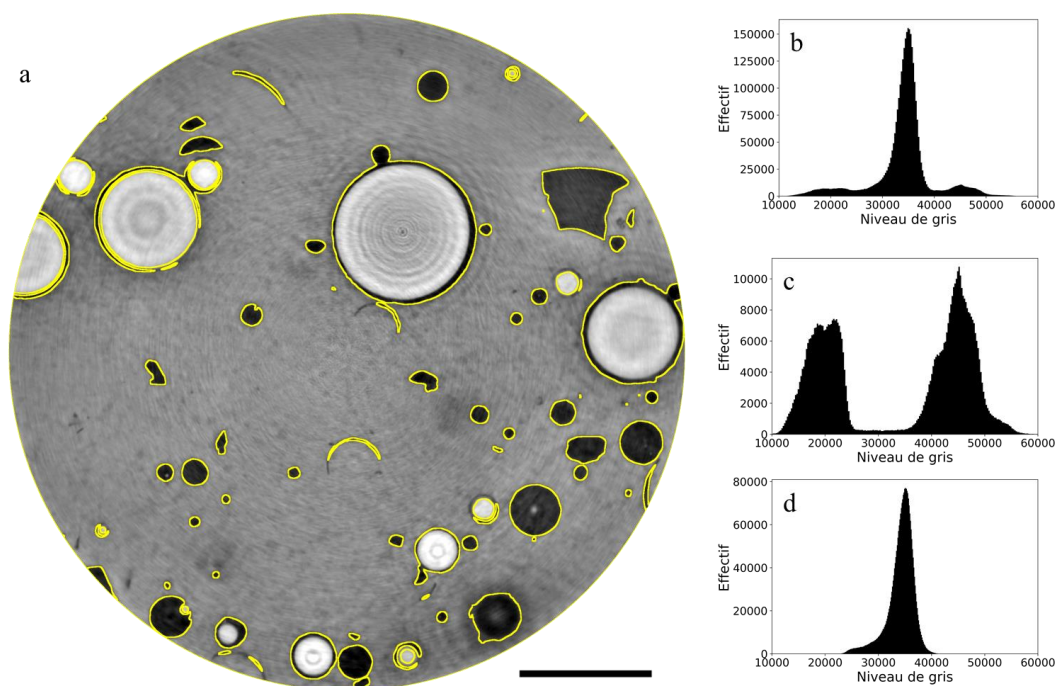


Figure 112 : a. : Image d'holotomographie reconstruite d'une peinture o/w-LO avec des sphères de verre, issue de la seconde série de mesures. Les contours jaunes montrent la segmentation du verre et de l'air contenu dans les sphères. Barre d'échelle : $20\ \mu\text{m}$. b. Histogramme des niveaux de gris de l'image complète, c. de l'air et du verre segmentés, d. du liant segmenté.

Cette segmentation permet d'optimiser le contraste sur le liant uniquement, en saturant le verre et l'air des particules dispersées. L'image résultante est présentée en Figure 113a pour la peinture o/w-LO, et Figure 113b pour la peinture w/o-LOPb. Dans ces deux échantillons, on distingue au sein du liant des grains denses, attribuables aux granules de l'œuf en raison de leurs dimensions. Toutefois, le contraste au sein du liant ne permet pas de distinguer plus précisément sa structure en identifiant l'huile et le jaune d'œuf. En particulier, la différence attendue entre les peintures o/w-LO et w/o-LOPb au regard des résultats précédents n'est pas observée.

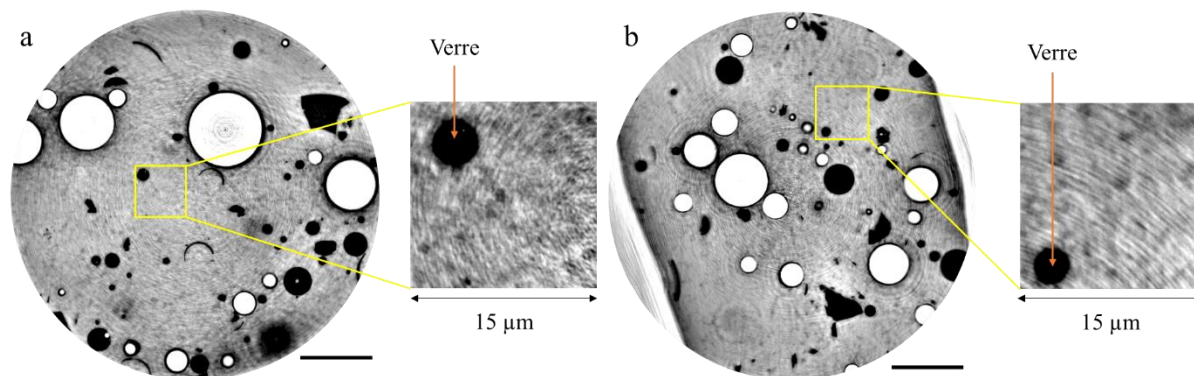


Figure 113 : Images d'holotomographie reconstruites de peintures à l'émulsion avec des sphères de verre, issues de la seconde série de mesures. a. Peinture o/w-LO. b. Peinture w/o-LOPb. Le contraste est optimisé sur le liant uniquement, grâce à la segmentation présentée en Figure 112. Barres d'échelle 20 µm.

Les différents essais menés sur ces données, lors de la reconstruction ou du traitement des images (correction des artefacts en anneaux, filtres moyenneurs) n'ont pas permis d'obtenir un contraste suffisant pour comprendre la microstructure de ces échantillons, ou, de la même façon, de peintures à l'azurite ou au jaune de plomb et d'étain.

L'analyse de ces échantillons s'est donc révélée ardue, et il faudrait pousser l'exploration des paramètres d'acquisition pour obtenir une bonne définition des structures recherchées. En effet, la théorie prévoit un contraste moindre à plus haute énergie (29.6 keV contre 17 keV pour la première mesure), mais cet effet n'est pas systématiquement observé. D'autres critères, parmi lesquels la taille des échantillons et leur montage, peuvent également avoir des impacts majeurs sur le contraste final. Par rapport aux liants seuls, la présence de pigment dans les échantillons de peintures complique encore l'obtention d'un contraste satisfaisant. De nouveaux facteurs rentrent en effet en jeu : d'une part, les pigments absorbent plus les rayons X. Ils peuvent donc localement dégrader et faire bouger la matrice organique, bien que de tels mouvements ne semblent pas avoir été observés dans les conditions d'analyse employées. D'autre part, la dynamique du contraste de phase entre pigment et matrice organique risque de fortement écraser le saut de phase entre les différentes phases du liant. Bien que cette technique semble prometteuse, y compris pour les échantillons historiques par l'absence de préparation, l'ajustement nécessaire de ces paramètres (choix des échantillons, de leur taille et énergie de mesure) reste donc un point délicat.

3 Imagerie TOF-SIMS

Une des limites de l'holotomographie est l'absence de caractérisation chimique des différentes phases, le contraste étant seulement sensible à leur densité électronique. L'imagerie TOF-SIMS permet à l'inverse d'étudier la composition chimique des composés organiques et inorganiques à la surface d'un échantillon, et est à ce titre particulièrement utile pour l'analyse d'échantillons de peinture. Dans le cadre de cette thèse, un essai a été mené sur la surface d'un film sec d'émulsion o/w-LOPb.

3.1 Localisation des différentes espèces

La surface de ce film est visible en Figure 114a. On y observe des gouttes d'un diamètre d'environ 100 μm et des craquelures, formées suite à l'évaporation de l'eau, selon le mécanisme décrit p.167. Un effet de la mise sous vide lors de la mesure sur la formation de craquelures supplémentaires et/ou la propagation de celles existantes est également envisageable. Deux ROIs sont définies en tenant compte de cet état de surface : la ROI 1 correspond aux gouttes, la ROI 2 à la surface hors gouttes et craquelures. Ces ROIs seront utilisées par la suite pour une comparaison quantitative de la composition des gouttes et du reste de la surface.

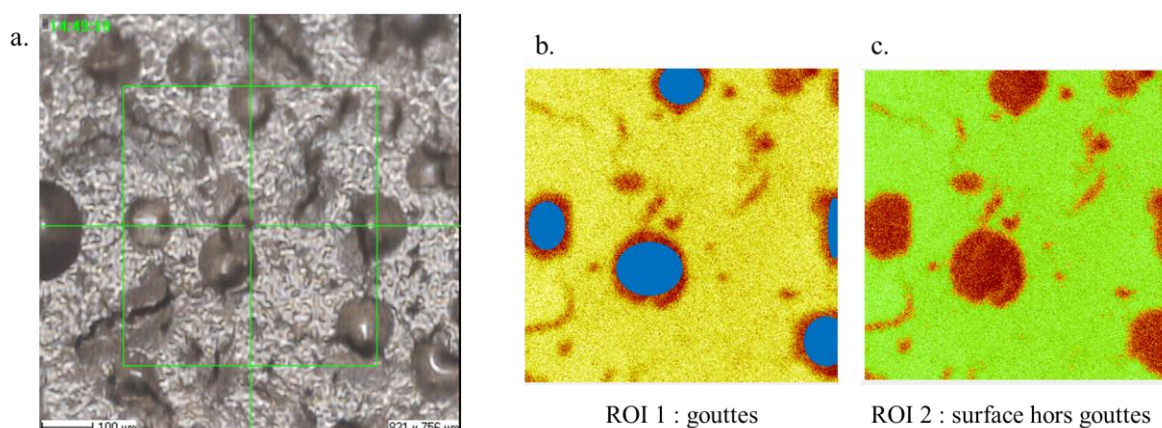


Figure 114 : a. Image en microscopie optique de la surface du film d'émulsion o/w-LOPb ($\phi_{LOPb} = 0.47$) analysé par TOF-SIMS. La région analysée est encadrée en vert. b. En bleu, ROI 1, correspondant aux gouttes observées sur la surface. c. En vert, ROI 2, correspondant à la surface hors gouttes et craquelures. Ces deux ROIs sont définies sur l'image ionique de l'ion CNO^- , caractéristique des acides aminés, en polarité négative.

Les images ioniques de fragments de protéines (fragment général d'acide aminé CNO^- en polarité négative et fragment d'alanine $C_2H_6N^+$ en polarité positive) sont données en Figure 115. Ces deux fragments ne sont pas détectés dans les gouttes et les craquelures, et seulement observés sur le reste de la surface, à l'exception de quelques petites zones d'une dizaine de micromètres de diamètre.

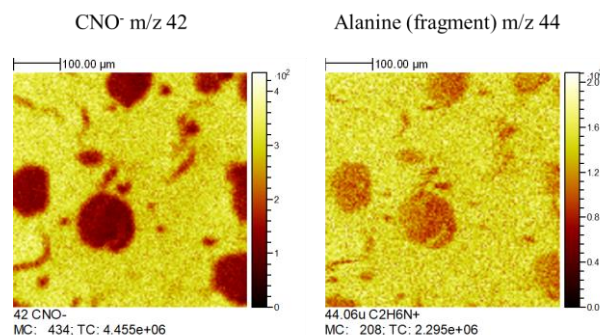


Figure 115 : Images ioniques de fragments caractéristiques de protéines à la surface d'un film sec d'émulsion o/w-LOPb ($\phi_{LOPb} = 0.47$). L'ion CNO⁻ est détecté en polarité négative, le fragment d'alanine en polarité positive.

Les lipides sont détectés par différents fragments, notamment les acides gras en polarité négative (par exemple l'ion C₁₈H₃₅O₂⁻ à m/z 283 pour l'acide stéarique C18:0), et les diglycérides en polarité positive. Les cartes ioniques associées sont présentées en Figure 117 p.180. Au contraire des fragments de protéines, des lipides sont détectés dans la totalité de l'échantillon.

Les acides gras saturés et diglycérides totalement saturés sont concentrés dans des petites zones d'une dizaine de micromètres, différentes des gouttes. À l'exception de l'acide palmitoléique C16:1, tous les autres acides gras et diglycérides comportant au moins une insaturation sont exclus de ces zones. La géométrie linéaire des acides gras saturés favorise leur organisation, contrairement aux chaînes coudées par une ou plusieurs insaturations *cis* [8]. Les zones à forte concentration d'acides gras saturés peuvent donc être des domaines organisés voire cristallisés de ces acides gras. Les acides gras et diglycérides comportant au moins une insaturation sont présents sur l'ensemble du reste de l'échantillon, hormis dans les craquelures.

Les phospholipides du jaune d'œuf peuvent être détectés par les fragments phosphate PO₂⁻ et PO₃⁻ en polarité négative, et phosphocholine C₅H₁₅NO₄⁺ en polarité positive. Ce dernier provient de la phosphatidylcholine, qui représente environ 75% des phospholipides du jaune d'œuf [9]. Ces trois fragments sont détectés en concentration plus faible dans les gouttes que sur le reste de la surface. La phosphocholine n'est pas non plus détectée dans les craquelures et les zones particulièrement concentrées en acides gras saturés décrites précédemment. Les ions PO₂⁻ et PO₃⁻ sont en revanche détectés dans les craquelures (notamment pour l'ion PO₂⁻). Les acides gras détectés au sein des gouttes sont donc plutôt originaires de triglycérides que de phospholipides.

Enfin, l'image ionique de l'ion Pb⁺ (Figure 116) montre une détection plus intense de plomb dans les gouttes que sur le reste de la surface, et une absence de détection du plomb dans les zones de forte concentration en acides gras saturés. Le plomb étant ajouté dans l'huile lors de sa préparation, cette répartition suggère que les gouttes sont plutôt constituées d'acides gras issus de l'huile.

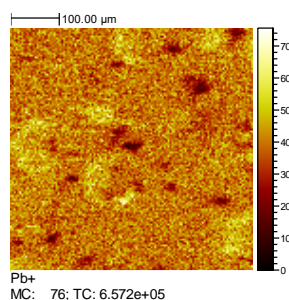


Figure 116 : Image ionique de l'ion Pb^+ (m/z 208) en polarité positive.

3.2 Discussion des rapports P/S et O/S

Après intégration des pics de masse, le calcul des rapports P/S (palmitique / stéarique) et O/S (oléique / stéarique) dans les deux ROIs définies en Figure 114 donne les valeurs suivantes :

Tableau 23 : Rapports P/S et O/S mesurés à la surface du film d'émulsion o/w-LOPb analysé par TOF-SIMS. Les bornes d'intégration des pics de masse sont les mêmes pour toutes les ROIs. Les aires des pics ont été normalisées par la surface en pixels de la ROI. Une calibration en masse indépendante a été faite sur chaque ROI afin de tenir compte des effets de topographie de la surface.

Rapport	Valeur globale	ROI 1 (Gouttes)	ROI 2 (Surface hors gouttes)
P/S	2.7	2.7	2.7
O/S	1.6	1.5	1.6

Ces rapports sont couramment utilisés dans la littérature pour identifier la source des lipides détectés, en particulier par GC – MS. Les valeurs typiques des rapport P/S rapportées par Colombini *et al.* sont 2.5 – 3.5 (jaune d'œuf) et 1.4 – 2.4 (huile de lin) [10]. Il existe cependant une disparité de ces critères dans la littérature (Andreotti *et al.* donnent 2.1 – 2.7 pour le jaune d'œuf et 1.0 – 1.4 pour l'huile de lin [11], Mills utilise les intervalles 2.5 – 3.5 pour le jaune d'œuf et 1 – 2.4 pour l'huile de lin [12]), et Colombini *et al.* et Andreotti *et al.* alertent également de la difficulté d'interprétation de ces rapports en cas de mélange de plusieurs sources de lipides. Les valeurs exactes de P/S et O/S obtenues, *a priori* plutôt caractéristiques du jaune d'œuf, sont donc à considérer avec prudence. De façon intéressante, l'égalité des rapports P/S et O/S entre les gouttes (ROI 1), le reste de la surface (ROI 2), et la zone d'analyse prise dans sa globalité, indiquerait plutôt une composition en acides gras homogène sur l'ensemble de la zone analysée, et donc un mélange des lipides issus du jaune d'œuf et de l'huile à l'échelle de la résolution des analyses (2 µm). Ces observations sont surprenantes dans la mesure où elles semblent en contradiction avec l'hypothèse émise précédemment d'une prédominance des lipides issus de l'huile dans les gouttes. La quantité d'huile dispersée dans l'émulsion a d'ailleurs une influence claire sur le nombre et la taille des gouttes observées en surface, comme démontré au début de ce chapitre (Figure 106). Ces gouttes contiennent donc très certainement des triglycérides de l'huile de lin, malgré la valeur du rapport P/S qui y est mesurée. La présence de zones fortement concentrées en acides gras saturés (donc en acides palmitique et stéarique) pourrait également suggérer l'existence de phénomènes

complexes de réorganisation ou de migration des lipides dans le film, qui peuvent fausser les mesures locales des valeurs de P/S et O/S. Les mesures locales en imagerie par spectrométrie de masse ne sont donc pas directement corrélées aux analyses de bulk faites en GC – MS dans la littérature.

3.3 Bilan des observations en TOF-SIMS

L'imagerie TOF-SIMS d'un film sec d'émulsion o/w-LOPb montre une certaine ségrégation des lipides et des protéines à la surface de l'échantillon. Les gouttes formées par coalescence lors de l'évaporation de l'eau au début du séchage sont en effet uniquement composées de lipides. La détection plus importante de plomb et la faible détection de phospholipides dans les gouttes, ainsi que la dépendance de leur taille avec la fraction d'huile dispersée dans l'émulsion, tendent à prouver qu'elles sont constituées de triglycérides, et plutôt originaires de l'huile de lin. Les acides gras saturés se concentrent dans des zones d'environ 10 μm , peut-être avec un degré d'organisation important. Le reste de la surface contient à la fois des protéines et des lipides insaturés, parmi lesquels des phospholipides, une composition typique du jaune d'œuf. Ces résultats laissent penser qu'un certain degré de séparation entre l'huile et le jaune d'œuf subsiste après séchage.

Les analyses menées ici confirment le potentiel de l'imagerie TOF-SIMS pour la compréhension de ce type de matériaux. Faute de temps toutefois, il n'a pas été possible de réaliser des analyses sur d'autres types de liants ou des coupes de peintures modèles. La mise en place complète du protocole d'analyse, l'interprétation des résultats et l'optimisation des données spécifiques à ce type de système constituent une étude en tant que telle, qui s'inscrit dans le projet SCIMITAR (bourse Marie Curie) de C. Bouvier. Ce n'est que dans ce cadre qu'il sera possible d'élargir et de confirmer ces premiers résultats, ainsi que ceux obtenus sur la coupe de peinture prélevée sur une œuvre de G. Bellini présentés au Chapitre 1 p.42.

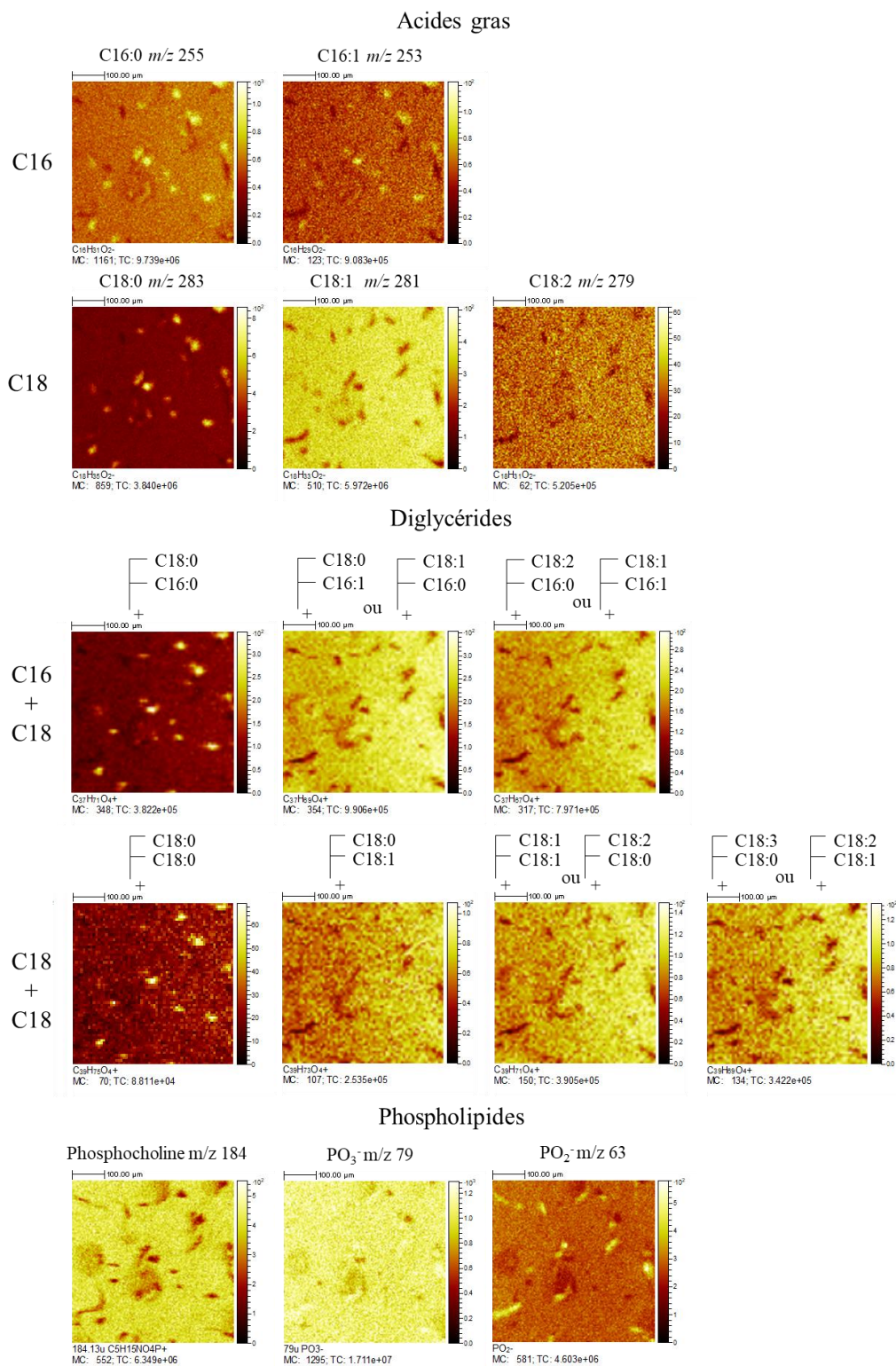


Figure 117 : Images ioniques des fragments caractéristiques des lipides à la surface d'un film sec d'émulsion o/w-LOPb ($\phi_{LOPb} = 0.47$). Les acides gras sont détectés en polarité négative, les diglycérides en polarité positive. Les positions relatives des deux acides gras sur les représentations schématiques des diglycérides sont données à titre indicatif, des permutations sont possibles. Les phospholipides sont détectés par la phosphocholine en polarité positive et par les ions PO_3^- et PO_2^- en polarité négative.

4 Microfluorescence des rayons X

La microfluorescence des rayons X permet également d'obtenir une caractérisation chimique des matériaux analysés, via la cartographie de leur composition élémentaire. Des mesures ont été menées à titre d'essais sur trois échantillons de liants (huile cuite au plomb, émulsions o/w-LOPb et w/o-LOPb) de compositions similaires à celles données dans le Tableau 13 p.90.

4.1 Analyse des spectres de fluorescence

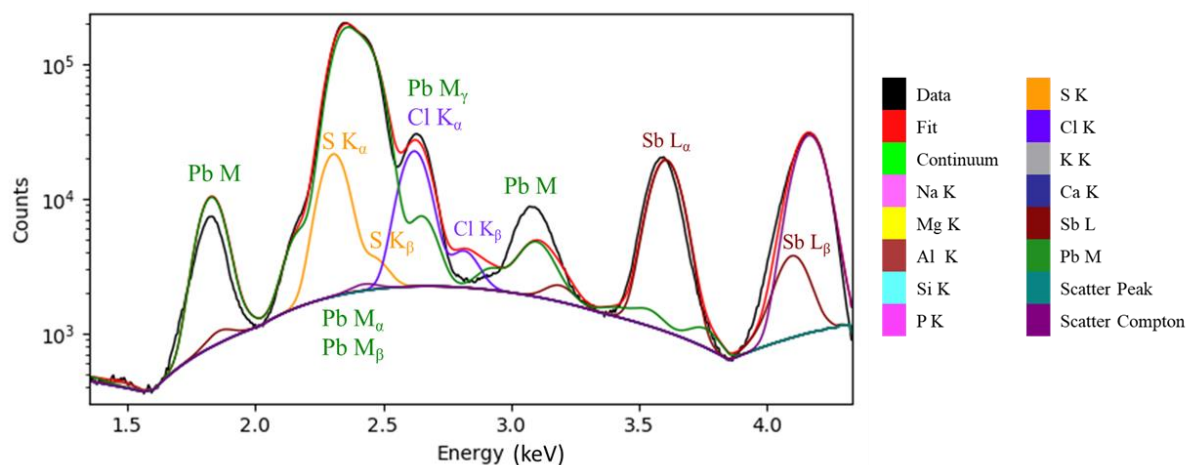
Dans un premier temps, on s'intéresse aux spectres de fluorescence de rayons X sur l'ensemble de la surface des échantillons d'huile cuite au plomb et d'émulsion o/w-LOPb, afin d'identifier les éléments chimiques caractéristiques de l'huile et du jaune d'œuf.

La Figure 118 présente les spectres d'émission de fluorescence X à 4.2 keV de ces deux échantillons enrobés en résine. Les données sont fittées pour connaître les éléments présents dans la zone d'analyse, qui comprend à la fois l'échantillon en lui-même et la résine d'enrobage. Le plomb ajouté à l'huile est particulièrement visible, via les raies M à 1.82, 1.84, 2.35, 2.44, et 2.65 keV notamment. De façon surprenante, de l'antimoine est également détecté (raies L à 3.19, 3.60 et 4.10 keV en particulier). La Figure 128 en Annexe présente les spectres mesurés sur deux ROI, prises respectivement dans la résine d'enrobage et dans l'échantillon. L'intensité de fluorescence de l'antimoine relativement à celle du plomb est beaucoup plus élevée dans la résine que dans l'huile cuite. Des mesures complémentaires de fluorescence X avec un appareil de laboratoire n'ont pourtant pas permis de détecter cet élément dans les blocs de résine utilisés, peut-être en raison de la sensibilité moindre de ce dispositif. Cette détection d'antimoine au synchrotron reste donc inexplicée.

Le fit des données sur l'ensemble de la zone mesurée sur l'échantillon d'huile cuite au plomb révèle également la présence de soufre (raies K_{α} à 2.31 et K_{β} à 2.46 keV) et de chlore (raies K_{α} à 2.62 et K_{β} à 2.82 keV). Toutefois, les deux raies du soufre se superposent aux raies intenses M_{α} et M_{β} du plomb, et la K_{α} du chlore se superpose à la M_{γ} du plomb à 2.65 keV. La détection de ces deux éléments est donc à prendre avec précaution et peut être liée à la compensation par le fit de légères différences entre les intensités relatives théoriques et mesurées des différentes raies du plomb. En particulier, l'absence de la raie K_{β} du chlore du spectre de l'huile cuite au plomb (par comparaison par exemple à celui de l'émulsion) montre que cet élément n'est en fait pas détecté dans cet échantillon. Le seul élément détecté de façon fiable dans l'huile cuite est donc le plomb.

Le spectre de l'émulsion présente des raies de fluorescence absentes de celui de l'huile cuite seule et détectées sans ambiguïté : raie K_{α} du phosphore à 2.01 keV, raie K_{β} du chlore à 2.82 keV (la K_{α} est superposée à la M_{γ} du plomb), raie K_{α} du potassium à 3.31 keV (la K_{β} à 3.59 keV est superposée à la L_{α} de l'antimoine), raies K_{α} et K_{β} du calcium à 3.69 et 4.01 keV respectivement. Ces éléments (P, Cl, K et Ca) sont donc caractéristiques du jaune d'œuf et pourront en être utilisés par la suite comme marqueurs. La présence de soufre, pourtant attendu car présent dans certains acides aminés du jaune d'œuf (cystéine et méthionine [9]) est difficile à confirmer, à nouveau en raison de la coïncidence avec les raies du plomb.

Huile cuite au plomb



Émulsion o/w-LOPb

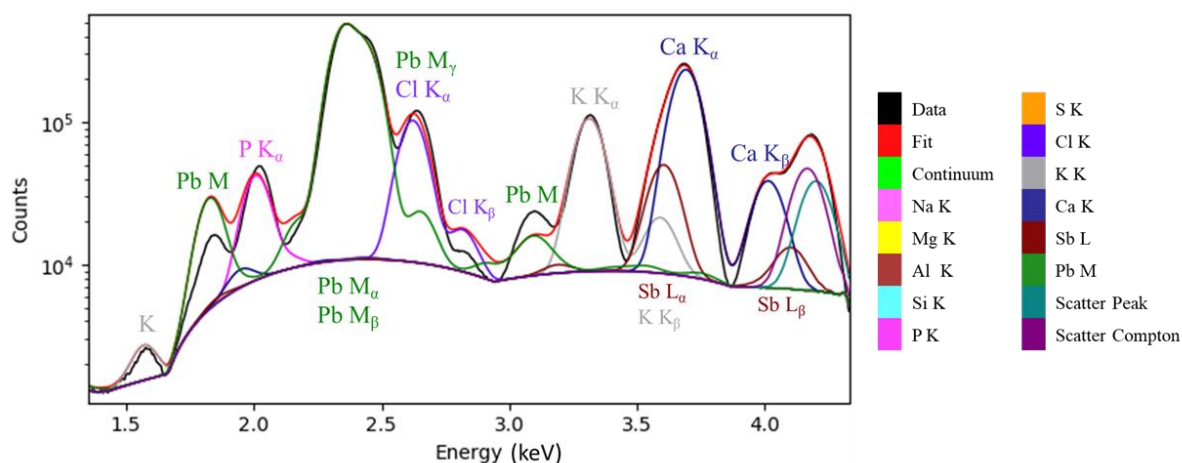


Figure 118 : Spectres de fluorescence X moyens à 4.2 keV d'un échantillon en résine d'huile cuite au plomb (haut) et d'émulsion o/w-LOPb (bas). Les contributions des différents éléments chimiques obtenues par le fit du spectre sont représentées par différentes couleurs. Les principales raies observées sont annotées.

Comme expliqué au Chapitre 2, on peut lever l'ambiguïté entre le soufre et le plomb en travaillant à 2.4736 keV. La mesure de l'échantillon d'huile cuite à cette énergie a démontré l'absence de détection du soufre dans cette huile, confirmant le potentiel de cet élément comme marqueur spécifique du jaune d'œuf.

Le Tableau 24 résume les éléments caractéristiques de l'huile cuite et du jaune d'œuf, qui seront utilisés dans la partie suivante pour identifier ces deux composés.

Tableau 24 : Éléments chimiques caractéristiques de l'huile cuite au plomb et du jaune d'œuf.

Composé	Éléments caractéristiques
Huile cuite au plomb	Pb
Jaune d'œuf	P, S, Cl, K, Ca

4.2 Application à la cartographie d'émulsions

On s'intéresse maintenant aux cartographies élémentaires issues des données sur deux échantillons de liant : une émulsion o/w-LOPb et une émulsion w/o-LOPb.

Les cartographies de l'émulsion o/w-LOPb sont données en Figure 119. Tous les éléments mesurés sont détectés dans l'ensemble de l'échantillon analysé. La résolution latérale ne permet pas de distinguer une quelconque structure.

Plusieurs effets compliquent l'interprétation des cartographies. L'échantillon est un fragment de film d'émulsion, enrobé en résine, et dont on analyse la surface polie au microtome. Le faisceau de rayons X incident excite alors le matériau sur une certaine profondeur sous la surface. Si la profondeur sondée est supérieure à la taille des structures à détecter dans cette direction, la résolution de ces structures peut être perdue. De plus, en fonction de son énergie, la fluorescence émise va être absorbée par une épaisseur différente de matériau. La profondeur maximale dont provient le signal de fluorescence émis est donc propre à chaque élément (de façon plus précise à chaque raie). Par exemple, le phosphore est détecté plus en surface que le calcium. L'épaisseur de l'échantillon est également responsable de l'effet d'ombre ou de gradient d'intensité observé sur toutes les images : sur les cartes, le détecteur est à gauche, et mesure sous un angle de 28° (*cf.* Figure 46 p.96). On ne voit donc pas uniquement la partie de l'échantillon qui affleure à la surface, mais également le signal de fluorescence émis par le matériau en profondeur, à l'intérieur de la résine (mais avec une intensité moindre en raison de l'absorption par la résine). Ces effets sont à prendre en compte lors de l'analyse des images obtenues sur des échantillons épais, et rendent préférables les analyses sur des coupes minces, de quelques microns d'épaisseur.

Au vu des structures observées en tomographie sur un échantillon de composition similaire, l'absence de contraste élémentaire en Figure 119 s'explique vraisemblablement par ces effets de profondeur, ou par la résolution latérale de la cartographie (1 μm), limitée notamment par la taille de faisceau (H x V : 0.9 x 0.3 μm^2).

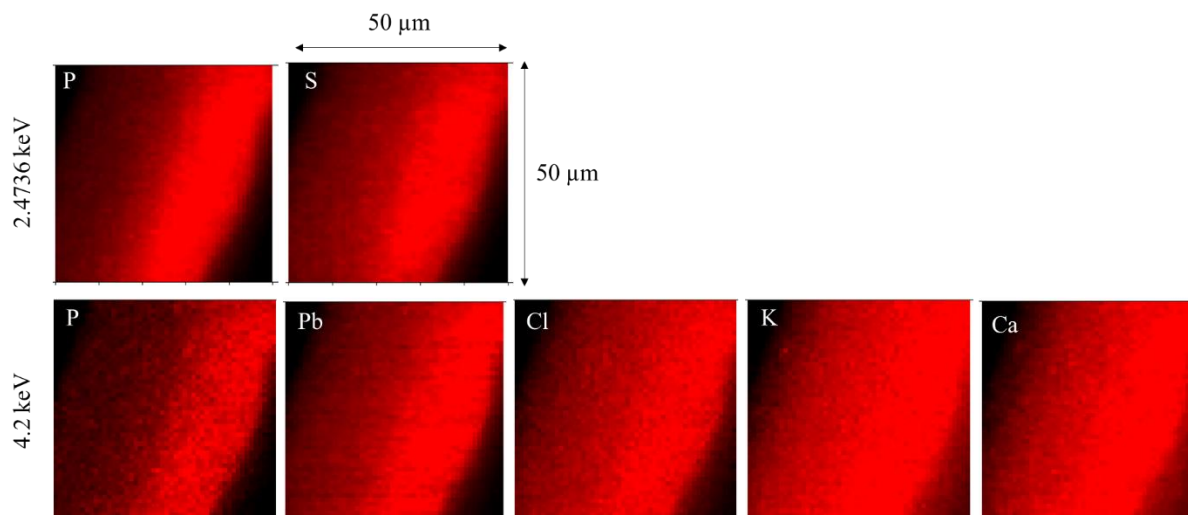


Figure 119 : Cartographies en microfluorescence X d'une émulsion o/w-LOPb enrobée en résine. L'élément cartographié est indiqué sur chaque image. Haut : cartographies à 2.4736 keV. Bas : cartographies à 4.2 keV. Les contours de l'échantillon sont indiqués en pointillés jaunes. Taille de pixel : 1 µm.

La Figure 120 présente les cartographies élémentaires obtenues sur une émulsion w/o-LOPb. Contrairement à l'émulsion o/w, la structure est ici clairement visible. À 2.4736 keV, le phosphore est presque exclusivement localisé dans des globules d'environ 50 µm de diamètre, similaires à ceux observés en tomographie par exemple. Le soufre est exclusivement localisé dans ces globules. À 4.2 keV, tous les éléments cartographiés (P, Pb, Cl, K, et Ca) sont détectés de façon plus intense dans les globules qu'à l'extérieur. Le contraste est particulièrement bon pour le phosphore et le calcium, qui apparaissent donc, avec le soufre à 2.4736 keV, comme les meilleurs candidats pour la cartographie du jaune d'œuf. À des résolutions supérieures, ces trois éléments pourraient même permettre de résoudre plus précisément la microstructure du jaune d'œuf. En effet, le soufre présent dans la cystéine et la méthionine pourrait servir de marqueur des fractions protéiques. Le calcium est notamment engagé dans les ponts phosphocalciques responsables de la structure et de la cohésion des granules. Enfin, le phosphore se trouve dans les phospholipides et dans la phosvitine, une protéine phosphorylée présente dans les granules [13]. La présence de plomb, attendu comme marqueur de l'huile cuite, dans ces globules de jaune d'œuf, est surprenante. Elle peut être liée à l'ambiguïté entre les raies K du soufre, effectivement présent dans les globules, et les M_α et M_β du plomb. Ces images sont à rapprocher de la structure observée en holotomographie sur la même émulsion w/o-LOPb, qui présentait également des globules de jaune d'œuf apparemment dispersés dans l'huile (Figure 110). Toutefois, le caractère tridimensionnel des données d'holotomographie avait permis de montrer que ces globules sont en fait connectés.

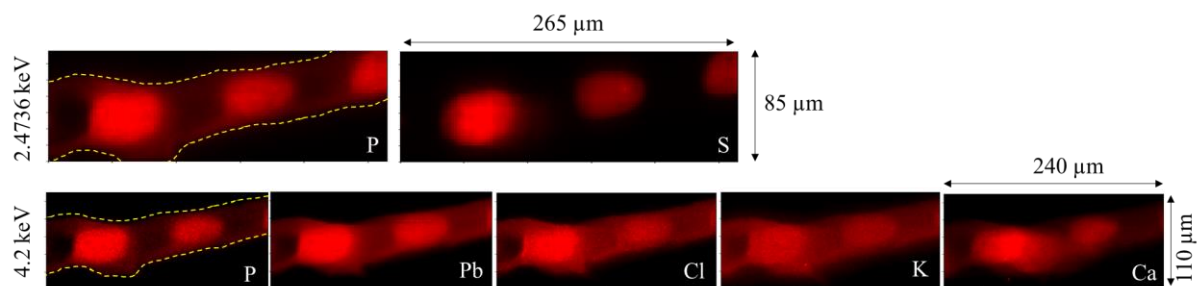


Figure 120 : Cartographies en microfluorescence X d'une émulsion w/o-LOPb enrobée en résine. L'élément cartographié est indiqué sur chaque image. Les cartographies à 2.4736 keV (haut) et 4.2 keV (bas) ont été effectuées dans deux régions différentes de l'échantillon. Les contours de l'échantillon sont indiqués en pointillés jaunes. Taille de pixel : 2.5 µm (2.4736 keV) et 2.5 µm (4.2 keV).

Des cartographies ont également été effectuées sur des échantillons de peintures à l'azurite, à l'huile crue ou *a tempera*. Toutefois, les analyses MEB – EDS présentées au Chapitre 2 (p.66) ont montré la présence de nombreux éléments chimiques dans ce pigment en plus du cuivre attendu (K, Al, Si, Mg, Fe), et l'affinement Rietveld a en fait permis d'identifier un mélange d'azurite, de kaolinite, de muscovite et de quartz. Les particules présentent en outre une grande disparité de taille (de quelques centaines de nanomètres à des dizaines de micromètres) et de morphologies. Cette hétérogénéité complique très fortement l'identification claire du pigment sur les cartographies obtenues. De nouvelles mesures sont donc requises, avec un pigment pur et plus monodisperse en taille.

Pour confirmer les premiers résultats obtenus et améliorer notre compréhension de ces systèmes, des coupes fines ont été réalisées au microtome (afin de s'affranchir des effets de profondeur), et de nouvelles mesures sont prévues avec une meilleure résolution spatiale, qui pourrait par exemple permettre de résoudre la structure de l'émulsion o/w-LOPb.

5 Bilan et perspectives

Les résultats exposés dans ce chapitre mettent en évidence un certain degré de conservation de la morphologie initiale du liant au cours du séchage, en particulier la nature de sa phase continue. Cela signifie qu'il est possible de remonter au procédé de préparation du liant connaissant sa structure après séchage. Une phase dispersée constituée de gouttes de lipides, probablement originaires de l'huile, sont toujours observées dans les émulsions o/w, avec toutefois une augmentation de leur taille et de leur polydispersité. Dans ces émulsions, le jaune d'œuf constitue vraisemblablement toujours la phase continue. Le degré exact de mélange des lipides issus de l'œuf et de l'huile est inconnu mais semble limité au regard des données de TOF-SIMS. Les essais d'imagerie sur les échantillons de peinture se sont en revanche révélés moins fructueux.

Ces résultats sur l'organisation des liants secs peuvent être comparés à ceux figurant dans la littérature et décrits au Chapitre 1. En particulier, les observations de Bouvier sur la *Transfiguration* de G. Bellini font état de la présence de globules protéiques micrométriques dans une matrice d'huile, et ont conduit l'auteure à faire l'hypothèse de l'utilisation d'une émulsion w/o, de jaune d'œuf dans l'huile. Toutefois, la résolution spatiale du TOF-SIMS utilisé, environ 400 nm, ne permet typiquement pas de bien

discerner les granules du jaune d'œuf. Or, l'émulsion o/w-LO telle que visible en Figure 108 présente des régions particulièrement concentrées en granules, donc riches en protéines, entre les gouttes d'huile dispersées. Dès lors, il est envisageable que les globules protéiques observés au TOF-SIMS soient en fait des agrégats de granules insuffisamment résolus, ou dont des effets de vieillissement sur plusieurs siècles auraient modifié la morphologie. L'observation de globules protéiques dispersés dans une phase lipidique ne permet donc pas de remonter directement au sens de l'émulsion utilisée (si une émulsion a été utilisée), ni même de confirmer l'utilisation d'huile et de jaune d'œuf : elle pourrait être liée à la seule structure du jaune d'œuf, lui-même constitué d'une phase riche en protéines, les granules, dans une phase plus riche en lipides, le plasma. Des analyses supplémentaires sur d'autres échantillons modèles seraient nécessaires pour conclure.

Sur un plan méthodologique, ces analyses permettent également de tirer des conclusions sur les techniques expérimentales employées. Le Tableau 25 résume certaines caractéristiques des trois principales techniques telles qu'elles ont été mises en œuvre dans ce chapitre.

Tableau 25 : Comparaison des trois principales techniques d'imagerie explorées.

Technique	Nano-holotomographie X	Imagerie TOF-SIMS	Microfluorescence X
Grandeur mesurée	Densité électronique	Composition moléculaire	Composition élémentaire
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Mesures à pression atmosphérique - Préparation des échantillons simple - Résolution (50 nm) - Visualisation 3D 	<ul style="list-style-type: none"> - Richesse des informations chimiques - Composés organiques et inorganiques - Possibilité d'analyses 3D 	<ul style="list-style-type: none"> - Identification aisée du jaune d'œuf
Difficultés rencontrées / Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Absence d'information chimique (densité électronique uniquement) - Contraste insuffisant dans le liant 	<ul style="list-style-type: none"> - Interprétation des spectres complexe - Rapports P/S et O/S incohérents - Mesures sous vide 	<ul style="list-style-type: none"> - Coupes minces requises - Superposition de raies. - Mesures sous vide

L'imagerie par TOF-SIMS fournit les informations les plus riches, à la fois sur les composés organiques et inorganiques du matériau. En microfluorescence X, les expériences présentées en Section 4 ont montré l'existence d'éléments pouvant être utilisés comme marqueurs spécifiques du jaune d'œuf. La tomographie donne en apparence une information plus limitée, liée à la différence de densité des matériaux en présence, mais a permis d'imager avec succès la structure des liants et de différencier les émulsions préparées selon deux protocoles différents. Les images tridimensionnelles obtenues sont également précieuses. Elles ont par exemple permis de mettre en évidence le caractère continu de la phase de jaune d'œuf dans l'émulsion sèche w/o-LOPb. Il est à noter que le TOF – SIMS permet également d'effectuer des cartographies en profondeur, couche par couche, mais au prix de mesures beaucoup plus longues.

La mise sous vide de l'échantillon pour les analyses au TOF-SIMS ou par fluorescence X impose de travailler avec des échantillons parfaitement secs et réticulés afin de minimiser les migrations de

composés (en particulier lipidiques) sous vide. De telles migrations ont en effet été décrites lors d'analyses au TOF-SIMS [14]. La tomographie présente l'avantage de s'effectuer à pression ambiante, et n'est donc pas affectée par ces questions.

La préparation des échantillons pour la tomographie est en outre particulièrement simple : le support de Kapton est simplement trempé dans la peinture sèche et mis à sécher. Il est préférable pour l'imagerie TOF-SIMS de travailler sur la section transversale d'échantillons enrobés en résine et coupés au microtome. Enfin, pour la microfluorescence X, les effets de profondeur décrits précédemment imposent de préparer des coupes fines, de quelques microns, sur les échantillons enrobés en résine.

Si la résolution accessible en nanotomographie ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) est largement meilleure que celle avec laquelle les mesures présentées ici ont été effectuées en TOF – SIMS et en microfluorescence X, les développements instrumentaux récents de ces deux autres techniques promettent de rattraper cet écart. Le dernier appareil M6 du constructeur IONTOF, équipé de la source Nanoprobe 50 permet ainsi de descendre à une taille de pixel de $50 \times 50 \text{ nm}^2$. De même, un nanoscope de fluorescence X est en déploiement sur la ligne ID21 à l'ESRF, avec une taille de faisceau attendue de $0.1 \times 0.1 \text{ }\mu\text{m}^2$, associée à un gain substantiel de résolution spatiale.

En dépit des difficultés rencontrées lors des expériences présentées dans ce chapitre, ces trois techniques semblent donc toutes prometteuses pour imager la structure des peintures à tempera grasse. Dans tous les cas, la complexité des systèmes étudiés rend essentielle la caractérisation précise des matériaux de référence, notamment le jaune d'œuf et l'huile. Le choix du pigment doit aussi faire l'objet d'une réflexion particulière en fonction de la technique de caractérisation employée. La volonté de travailler avec des échantillons les plus proches des peintures réelles a conduit à l'emploi d'azurite naturelle dans le cadre de cette thèse. Toutefois, l'analyse des données d'imagerie obtenues avec ce pigment est largement complexifiée par son hétérogénéité en taille et en composition. Il semble donc indispensable de travailler avec des pigments les plus purs et monodisperses possibles, en s'orientant par exemple vers des pigments de synthèse.

Références

- [1] C. Bouvier, Etude du Vieillissement de Peintures Anciennes par Imagerie par Spectrométrie de Masse 3D, Thèse, Sorbonne Université, 2022.
- [2] P. Reischig, L. Helfen, A. Wallert, T. Baumbach, J. Dik, High-resolution non-invasive 3D imaging of paint microstructure by synchrotron-based X-ray laminography, *Appl. Phys. A* 111 (2013) 983–995. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7687-2>.
- [3] A. Genty-Vincent, P. Baglioni, M. Eveno, G. Bastian, J. Uziel, N.L. Germain, M. Menu, Les chancis des peintures de chevalet : étude des traitements de restauration actuels et proposition d'une alternative innovante, *Technè* 46 (2018) 90–95. <https://doi.org/10.4000/technè.453>.
- [4] L. Laporte, Propriétés des huiles utilisées en peinture : Rôle des siccatifs au plomb, Thèse, Sorbonne-Université, 2022.
- [5] R. de C.S. Sousa, J.S.R. Coimbra, E.E. Garcia Rojas, L.A. Minim, F.C. Oliveira, V.P.R. Minim, Effect of pH and salt concentration on the solubility and density of egg yolk and plasma egg yolk, *LWT - Food Science and Technology* 40 (2007) 1253–1258. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2006.08.001>.
- [6] T. Strixner, U. Kulozik, Continuous centrifugal fractionation of egg yolk granules and plasma constituents influenced by process conditions and product characteristics, *Journal of Food Engineering* 117 (2013) 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.02.009>.
- [7] T. Strixner, J. Sterr, U. Kulozik, R. Gebhardt, Structural Study on Hen-egg Yolk High Density Lipoprotein (HDL) Granules, *Food Biophysics* 9 (2014) 314–321. <https://doi.org/10.1007/s11483-014-9359-y>.
- [8] C. Himawan, V.M. Starov, A.G.F. Stapley, Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization, *Advances in Colloid and Interface Science* 122 (2006) 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.016>.
- [9] A. Phenix, The composition and chemistry of eggs and egg tempera, in: *Early Italian Paintings : Techniques and Analysis*, Maastricht, 1996.
- [10] M.P. Colombini, A. Andreotti, I. Bonaduce, F. Modugno, E. Ribechini, Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 715–727. <https://doi.org/10.1021/ar900185f>.
- [11] A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, G. Gautier, F. Modugno, E. Ribechini, Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4490–4500. <https://doi.org/10.1021/ac0519615>.
- [12] J. Mills, The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part 1. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films, *Studies in Conservation* 11 (1966) 92–107. <https://doi.org/10.2307/1505447>.
- [13] M. Anton, Egg yolk: structures, functionalities and processes, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93 (2013) 2871–2880. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6247>.
- [14] C. Bouvier, S. Van Nuffel, P. Walter, A. Brunelle, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging in cultural heritage: A focus on old paintings, *Journal of Mass Spectrometry* 57 (2022) e4803. <https://doi.org/10.1002/jms.4803>.
- [15] A. Burnstock, C. Jones, Scanning electron microscopy techniques for imaging materials from paintings., in: D.C. Creagh, D.A. Bradley (Eds.), *Radiation in Art and Archeometry*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000: pp. 202–231. <https://doi.org/10.1016/B978-044450487-6/50056-0>.

Annexes

5.1 Microscopie confocale

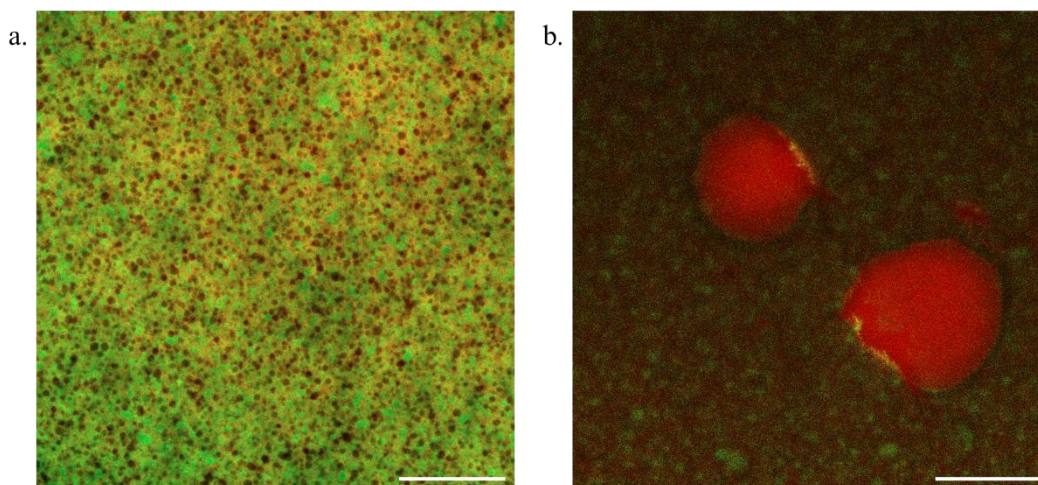


Figure 121 : Images de microscopie confocale de films d'émulsions o/w-LO après évaporation de l'eau. a. $\phi_{LO} = 0.11$, image prise à l'intérieur du film. b. $\phi_{LO} = 0.42$, image prise à la surface du film.

5.2 Imagerie MEB – EDS

L'imagerie MEB couplée à l'analyse élémentaire par EDS est couramment utilisée pour étudier la composition et la répartition des pigments présents dans une coupe de peinture [15]. Ce type d'analyse n'est en revanche généralement pas mené pour l'identification du liant pictural, pour laquelle les techniques chromatographiques sont le plus souvent employées. La présence d'éléments spécifiques au jaune d'œuf, absents de l'huile de lin (notamment P dans les phospholipides et N dans les acides aminés) pourrait permettre de distinguer les deux types de liants et de mettre en évidence la structure des peintures à l'émulsion.

Un échantillon de peinture o/w-LO au jaune de plomb et d'étain type I ($\phi = 0.53$) étalé sous forme de film 3 mois avant l'analyse a ainsi été observé au MEB (Figure 122). On reconnaît sur l'image en électrons secondaires les particules de pigment, de quelques centaines de nanomètres de diamètre. De façon surprenante, le liant n'est pas visible entre les particules de pigment. L'hypothèse de l'évaporation du liant lors de la mise sous vide de l'échantillon dans le MEB est envisageable. Cependant, l'âge du film de peinture analysé est très supérieur au délai de réticulation de l'huile mis en évidence au Chapitre 4. Le liant n'est donc théoriquement plus à ce stade suffisamment volatil pour s'évaporer sous vide. Les analyses EDS ont donc tout de même été menées.

Le spectre EDS mesuré en un point centré sur une zone sans pigment est donné en Figure 122. Malgré l'éloignement des particules de pigment les plus proches du point de mesure (environ $0.8 \mu\text{m}$), le spectre EDS est dominé par le plomb (notamment raie *M* à 2.35 keV), et l'étain (raies *L* à 3.44, 3.66, 3.90 et 4.13 keV entre autres) présents dans le pigment. La forte intensité des raies liées au pigment sur le spectre EDS d'un point pourtant pris au milieu du liant peut être reliée à la taille du volume (ou poire) d'interaction, particulièrement importante pour les rayons X émis par le matériau, et qui limite la

résolution des analyses à environ 1 μm . La raie K_{α} de l'oxygène à 0.52 keV est a priori liée à la fois au pigment et au liant. La raie intense K_{α} du carbone à 0.28 keV n'est pas exploitable pour identifier le liant en raison de la métallisation carbone sur l'ensemble de l'échantillon. La raie K_{α} du phosphore à 2.01 keV est légèrement visible. On peut également s'intéresser à la raie K_{α} de l'azote à 0.39 keV.

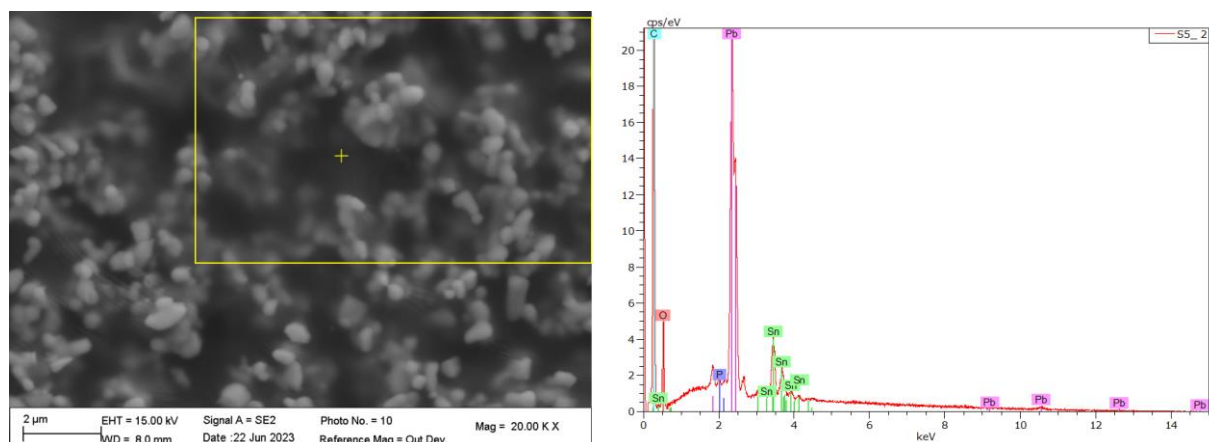


Figure 122 : Gauche : image MEB (électrons secondaires) d'une peinture o/w-LO au jaune de plomb et d'étain type I ($\phi = 0.53$). Le rectangle jaune indique la zone cartographiée par EDS en Figure 123. Droite : spectre EDS mesuré au niveau de la croix jaune sur l'image de gauche.

Les cartographies élémentaires obtenues par spectroscopie EDS sont données en Figure 123. La répartition du plomb et de l'étain correspond comme attendu à la position des particules de pigment visibles sur l'image en électrons secondaires. La superposition des cartographies du plomb, de l'étain et de l'oxygène, présents dans le jaune de plomb et d'étain Pb_2SnO_4 montre la colocalisation de ces trois éléments. En particulier, l'oxygène, pourtant également présent dans l'huile et le jaune d'œuf, n'est pas détecté en dehors des particules de pigment, à l'exception d'une zone d'environ 1 μm de diamètre en haut à gauche des images.

La cartographie de l'azote semble indiquer de façon surprenante une localisation préférentielle au niveau des particules de pigment. La proximité de la raie M de l'étain (0.40 keV) peut expliquer ce résultat : l'étain serait en fait détecté à la place de l'azote. Enfin, la cartographie du phosphore montre une présence de cet élément dans l'ensemble de l'échantillon, y compris donc dans des zones dépourvues de carbone, ce qui remet à nouveau en cause la fiabilité de cette détection.

Des essais d'analyse EDS sur des films d'émulsion sans pigment se sont également révélés infructueux pour cartographier l'huile et l'œuf.

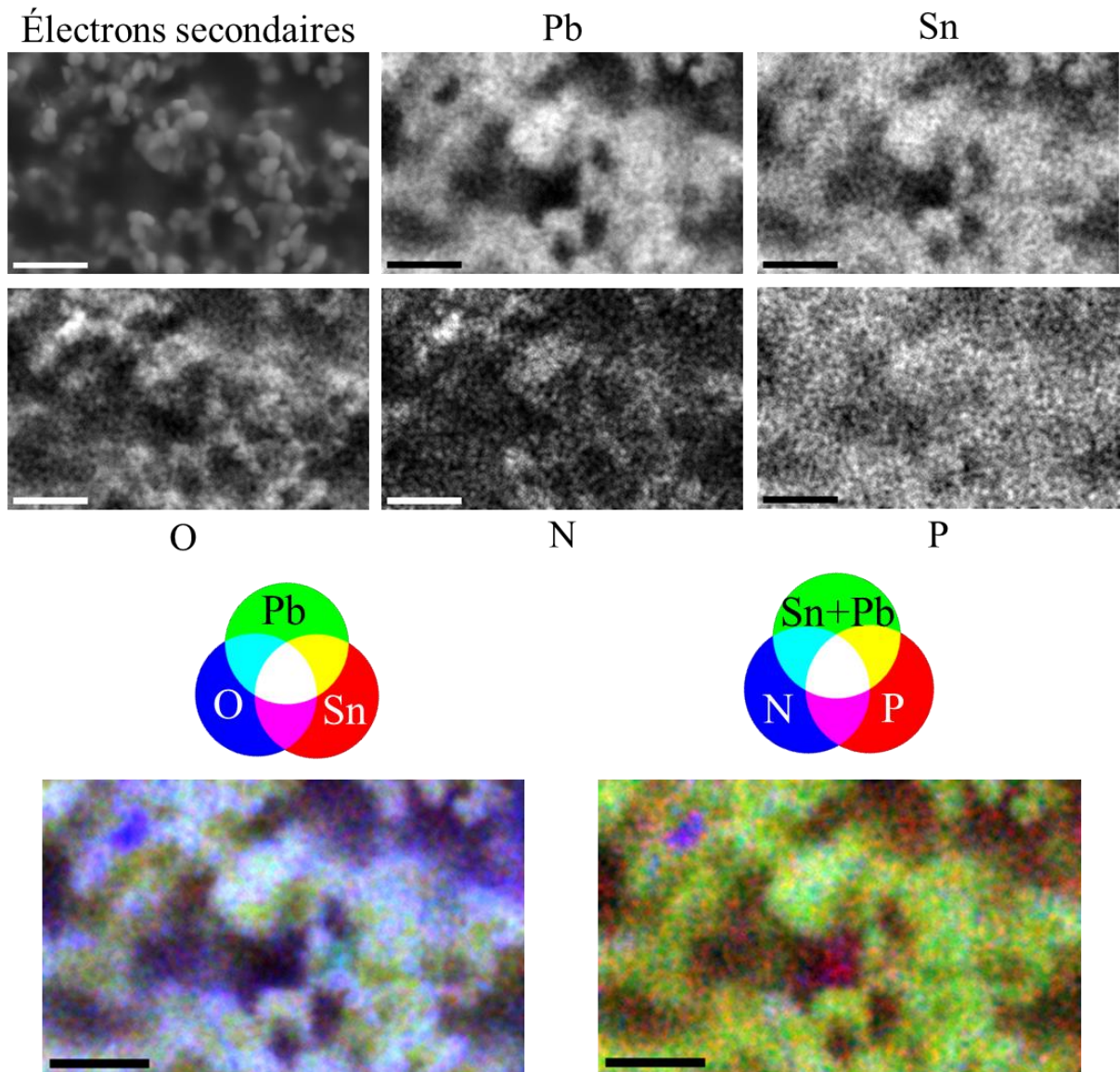


Figure 123 : Imagerie MEB et cartographie EDS sur une peinture o/w-LO au jaune de plomb et d'étain type I ($\phi = 0.53$). Haut : image en électrons secondaires, et cartographies d'éléments chimiques individuels. Bas : images composites des cartographies de plusieurs éléments. Barre d'échelle : 2 μm .

5.3 Nano-holotomographie

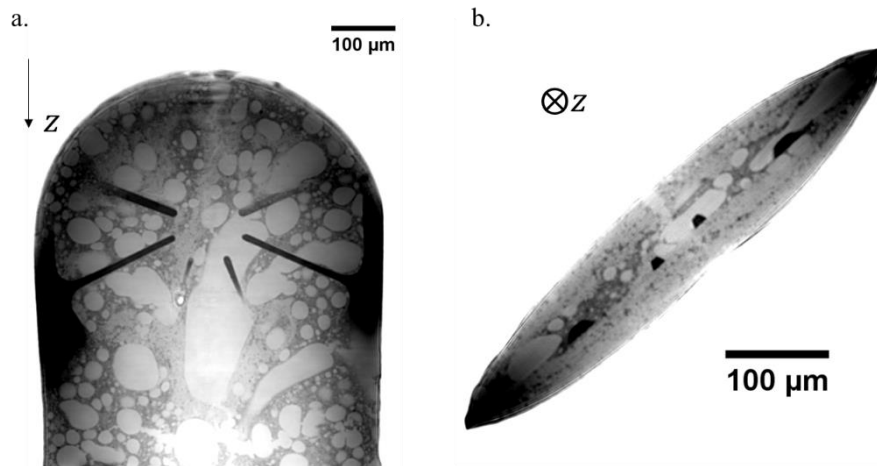


Figure 124 : Images reconstruites de l'échantillon o/w-LO issues de la première série d'acquisition, selon deux projections différentes. Le support en Kapton (densité 1.42) est visible en noir.

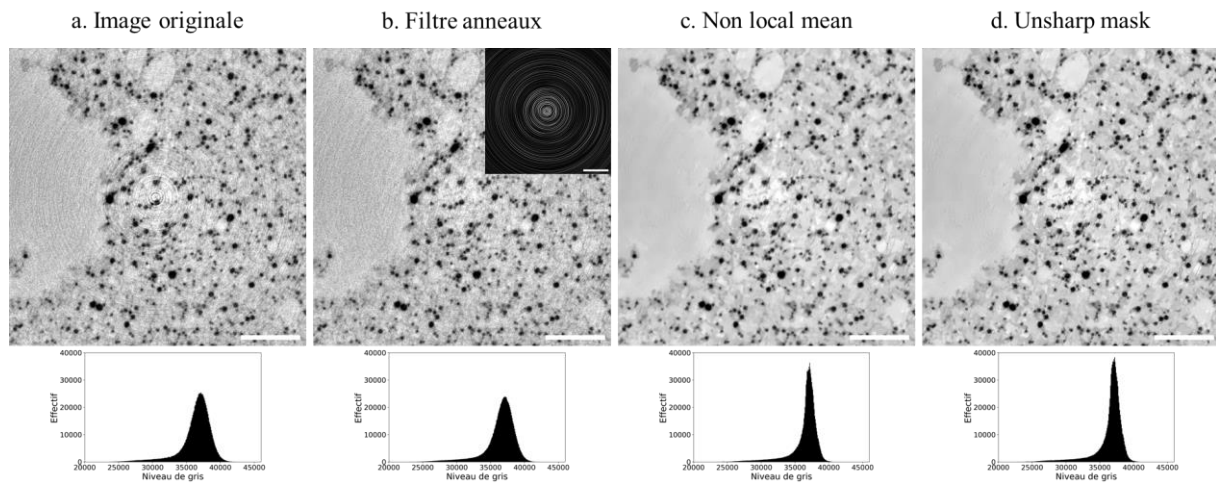


Figure 125 : Traitement d'une image d'holotomographie reconstruite d'émulsion o/w-LO issue de la seconde série de mesures. a. Image reconstruite brute. b. Image après filtrage des artefacts en anneaux. En insert : différence calculée entre les images a et b. c. Application d'un filtre non-local mean. d. et d'un filtre unsharp mask. Sous chaque image est présenté l'histogramme des niveaux de gris des pixels. Barre d'échelle : 10 µm.

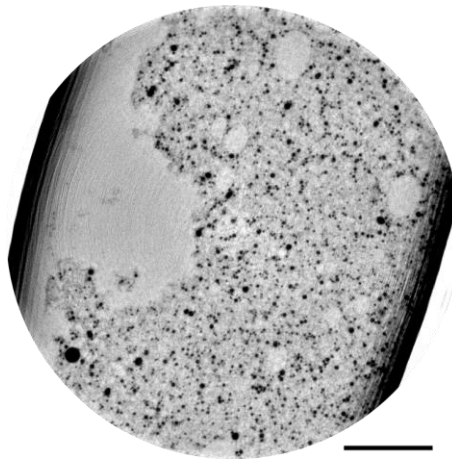


Figure 126 : Image d'holotomographie reconstruite de l'émulsion o/w-LO, issue de la seconde série de mesures, montrant sur la gauche la présence d'un domaine continu d'huile à la surface de l'échantillon. Les artefacts en anneau ont été filtrés. Barre d'échelle : 20 μm

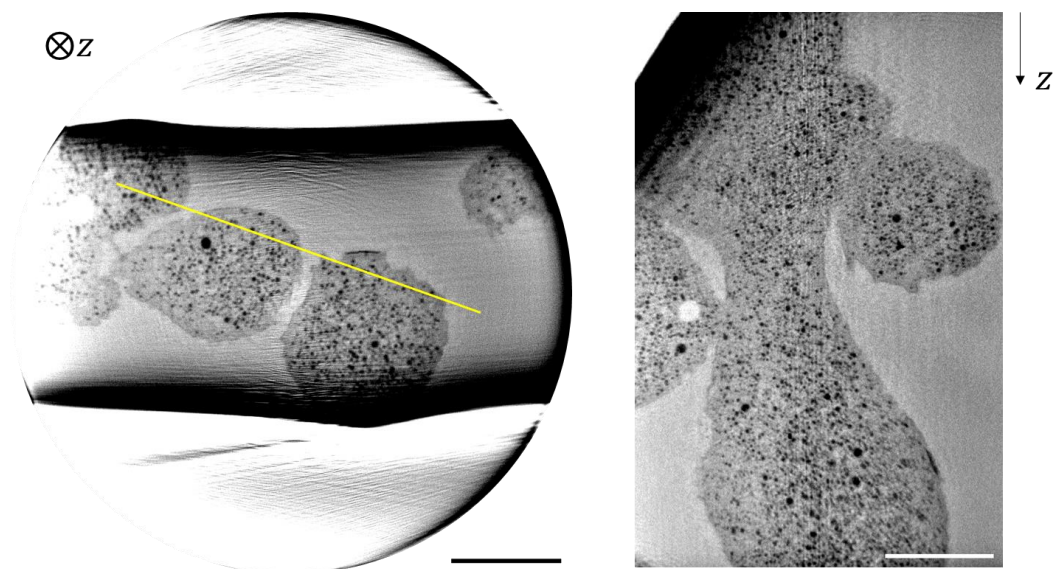


Figure 127 : Images d'holotomographie reconstruites de l'émulsion w/o-LOPb, issue de la seconde série de mesures. L'image de droite correspond à la projection selon l'axe z du segment jaune représenté sur l'image de gauche. Elle permet de se rendre compte de la continuité entre les trois domaines de jaune d'œuf traversés par ce segment, qui apparaissent discontinus sur l'image de gauche. Barre d'échelle : 20 μm .

5.4 Microfluorescence X

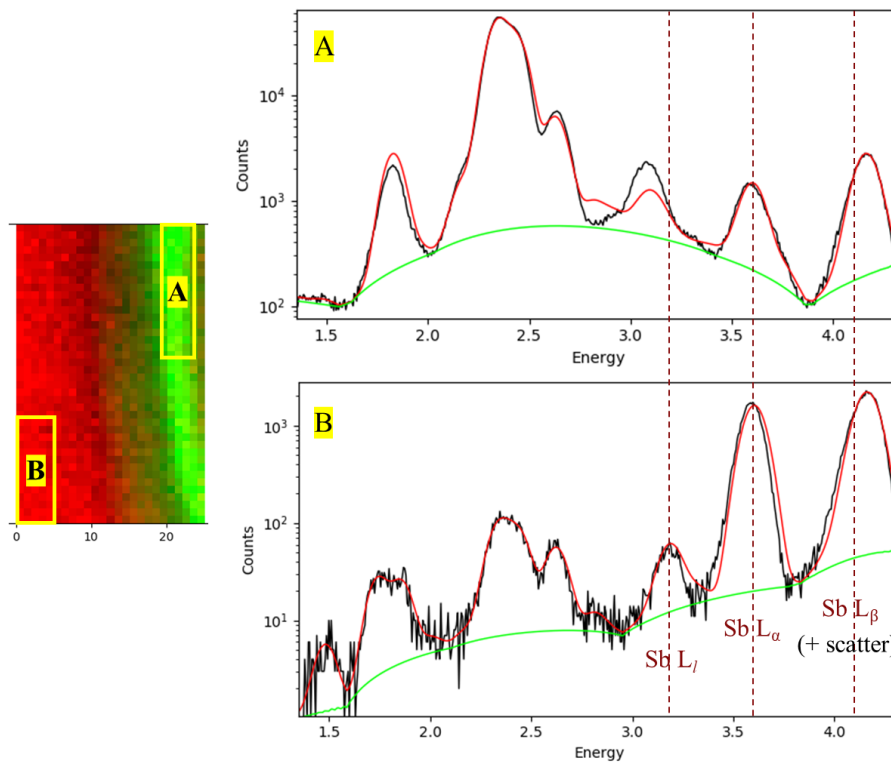


Figure 128 : Spectres de fluorescence X à 4.2 keV moyennés sur deux ROIs lors de l'analyse d'un échantillon d'huile cuite au plomb. ROI A : échantillon, ROI B : résine d'enrobage. Les principales raies L d'émission de fluorescence de l'antimoine sont indiquées.

Perspectives

Les études menées au cours de cette thèse ont soulevé un certain nombre d'interrogations, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives de recherche concernant par exemple la stabilité des émulsions à l'huile cuite au plomb, le mécanisme de séchage des peintures et l'organisation du liant après séchage. Outre ces questions, d'autres points ont été abordés vers la fin du projet de thèse, et ont pu donner des premiers résultats intéressants, qui méritent d'être approfondis. Ces résultats concernent essentiellement la caractérisation de la peinture après séchage, à l'échelle macroscopique (propriétés optiques et mécaniques) et en termes de microstructure, toujours dans le but de mieux comprendre le choix des artistes.

Dans cette partie sont donc présentées des pistes de réflexion et d'analyses permettant d'orienter les recherches futures sur le sujet des peintures à l'émulsion, ou plus largement des propriétés physico-chimiques de la tempera grasse.

1 Propriétés physico-chimiques des peintures à l'émulsion fraîches

L'étude des émulsions w/o-LOPb a démontré un rôle des savons de plomb organisés dans la stabilité de ces échantillons. Toutefois, les expériences menées n'ont pas permis de conclure quant au mécanisme précis à l'origine de cette stabilité. La poursuite des mesures de SAXS initiées pourrait permettre de préciser l'organisation des savons de plomb en présence d'interfaces huile – eau, et donc de mieux comprendre la possibilité de stabiliser les émulsions w/o à l'aide d'acides gras majoritairement insaturés. Il pourrait être utile d'aborder cette étude par l'emploi de systèmes modèles. La composition du jaune d'œuf est en effet particulièrement complexe, et l'huile de lin, qui est un produit naturel, comporte un mélange d'acides gras, ainsi que de nombreux composés minoritaires qui ont des propriétés interfaciales. On peut par exemple envisager dans un premier temps de travailler avec de l'huile de lin purifiée, voire un mélange de triglycérides purs. Après saponification de cette huile par du PbO, l'étude d'émulsions modèles huile – eau pourrait permettre de mieux comprendre le mécanisme de stabilisation de ces systèmes.

Une autre question en suspens concerne la localisation du pigment dans les peintures à l'émulsion : les observations de microscopie confocale montrent une localisation préférentielle des billes de verre et des particules d'azurite dans la phase aqueuse de l'émulsion, qu'elle soit continue ou dispersée. L'hydrophilie de ces particules a été invoquée pour expliquer ce phénomène. Ce point pourrait être

vérifié et étudié plus en détail en utilisant différentes particules pour lesquelles l'hydrophilie (caractérisée par l'angle de contact) est connue.

2 Transformations chimiques lors du séchage

Le suivi du séchage par RMN unilatérale et spectroscopie FTIR – ATR a mis en évidence des transformations chimiques menant à la réticulation des lipides dans le film de peinture. Une étude chimique plus poussée pourrait être engagée, de façon à caractériser plus finement la composition du réseau moléculaire formé et répondre ainsi à deux questions principales : dans quelle mesure les lipides de l'œuf et de l'huile participent ensemble à ce réseau, et y a-t-il co-réticulation des protéines au sein d'un réseau mixte lipides – protéines ? L'étude bibliographique menée au Chapitre 1 a en effet souligné la possibilité d'une telle co-réticulation [1], et des études à plus long terme ont également montré la réactivité du jaune de plomb et d'étain avec les acides gras provenant à la fois de l'huile et de l'œuf dans les peintures à l'émulsion [2]. Des analyses chromatographiques pourraient permettre de répondre à ces questions en identifiant les espèces présentes dans le réseau réticulé.

Par ailleurs, la capacité du jaune d'œuf à retarder l'oxydation des triglycérides insaturés disparaît dans la peinture comprenant à la fois du jaune de plomb et d'étain et des savons de plomb : cet effet semble dépendre à la fois de la nature du pigment et de la présence de savons de plomb dans l'huile. Pour mieux comprendre ces différences et préciser le rôle des antioxydants de l'œuf, un suivi des radicaux au cours du séchage par résonance paramagnétique électronique (RPE) pourrait être mis en œuvre. De plus, en travaillant avec d'autres pigments de compositions chimiques différentes, l'importance des interactions pigment – liant pourrait être explorée, donnant ainsi un recul supplémentaire sur les phénomènes en jeu lors du séchage de la tempera grasse. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, des expériences de séchage avec de l'azurite sont d'ailleurs en cours, et tendent à montrer un impact important du pigment sur la réticulation des lipides dans les peintures à l'émulsion.

L'hypothèse d'un rôle de l'oxygène dissous sur l'homogénéité du séchage des peintures à l'émulsion a été avancée pour expliquer les différences constatées en fonction de la phase continue du liant. L'oxygène initialement dissous dans l'eau du jaune d'œuf pourrait en effet contribuer au mécanisme d'autoxydation des triglycérides insaturés. Des mesures de l'eau résiduelle dans le film par DSC et une quantification de l'oxygène dissous permettraient de confirmer cette hypothèse.

3 Propriétés des films secs

3.1 Propriétés optiques

L'aspect de la peinture après séchage est certainement le principal point d'intérêt pour le peintre. L'étude bibliographique menée au Chapitre 1 a mis en évidence un certain nombre d'hypothèses formulées par les historiens de l'art et scientifiques sur les particularités visuelles des peintures à tempera grasse : l'ajout d'huile dans une peinture *a tempera* accroîtrait sa brillance [4,5] et sa transparence [6,7]. Par rapport à une peinture *a tempera*, la combinaison d'huile et d'œuf entraînerait également un changement

d'indice optique du liant, rapprochant l'aspect du film de tempera grasse de celui d'une peinture à l'huile [8]. Enfin, Dunkerton [8] et Martin [9] mentionnent des effets optiques plus marqués avec certaines teintes de pigment. Une vérification exhaustive de ces hypothèses nécessiterait donc l'emploi de nombreux pigments différents, et la mesure de nombreuses propriétés des films de peinture. L'ébauche d'une telle étude a été menée en quantifiant deux paramètres, la couleur et la brillance, sur des peintures sèches au jaune de plomb et d'étain de compositions similaires aux échantillons du Chapitre 3 : peintures o/w-LO, w/o-LO, o/w-LOPb et w/o-LOPb de fractions volumiques de phase dispersée dans le liant variables, et peintures à l'huile et *a tempera* pour référence.

3.1.1 Brillance

La brillance des films de peinture a été évaluée à l'aide d'un brillancemètre ZLR1050M (Zehntner). L'appareil mesure l'intensité de la composante de réflexion spéculaire I d'une lumière incidente à 75° (par rapport à la normale à la surface), et la compare à la valeur obtenue sur une surface brillante de référence I_{ref} . La valeur de brillance est alors donnée par :

$$G = \frac{I}{I_{ref}} \quad [38]$$

Les résultats sont présentés en Figure 129. Deux groupes se distinguent clairement. D'une part, la peinture *a tempera* et les peintures o/w-LO et o/w-LOPb ont des valeurs de brillance très faibles, entre 2 et 4%, qui correspond à leur aspect mat. Il n'y a pas d'évolution de la valeur de brillance dans ces peintures avec ϕ . D'autre part, les peintures à l'huile (LO ou LOPb) et les peintures w/o-LO et w/o-LOPb ont des valeurs de brillance plus élevées, entre 48 et 68%, à nouveau en accord avec leur apparence. On n'observe pas de tendance monotone dans l'évolution de leur brillance avec la quantité de jaune d'œuf dispersé, ces peintures passant plutôt par un maximum pour $\phi \simeq 35\%$ vol. La différence de brillance entre ce maximum et la peinture à l'huile reste cependant inférieure à 10%.

Ainsi, pour une peinture à l'émulsion huile – jaune d'œuf, c'est la phase continue qui donne son caractère brillant ou mat au film sec : si la phase continue est le jaune d'œuf, la peinture est mate comme une peinture *a tempera*, tandis que si la phase continue est l'huile, la peinture sera brillante comme une peinture à l'huile. La dispersion de quantités de plus en plus importantes d'huile dans les peintures à l'émulsion au jaune de plomb et d'étain n'accroît pas leur brillance, contrairement aux hypothèses évoquées dans la littérature [4]. La présence de la phase dispersée (huile ou jaune d'œuf) du liant, et sa fraction volumique, n'ont donc pas d'incidence mesurable sur la brillance d'un film de peinture au jaune de plomb et d'étain.

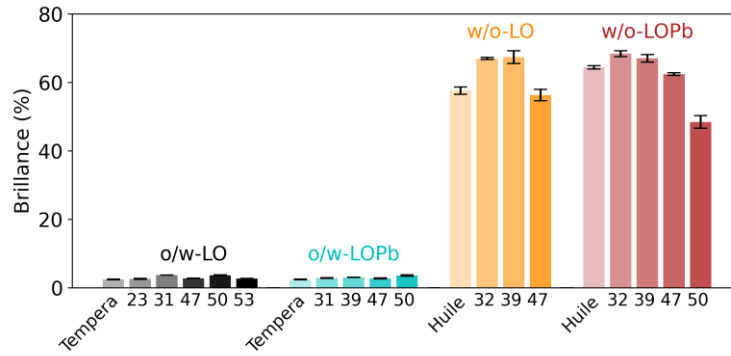
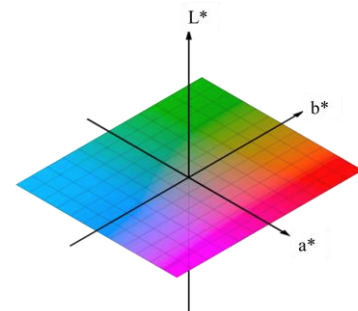


Figure 129 : Mesures de brillance des films de peinture secs. Sous chaque barre est indiquée la valeur de ϕ , incluant le pigment (21 % vol dans toutes les peintures) et la phase dispersée du liant. $\phi = 21$ % vol dans les peintures a tempera et à l’huile. Barres d’erreur : écart-type de trois mesures en différents points d’un même film de peinture.

3.1.2 Couleur

La couleur des films de peinture après séchage a également été mesurée à partir de l’acquisition de leur spectre de réflectance. Les mesures sont faites sur 512 x 512 pixels à l’aide d’une caméra hyperspectrale Specim IQ, avec une résolution spectrale de 2.8 nm. Le logiciel ENVI est utilisé pour extraire les spectres de réflectance des hypercubes de données. Les spectres de réflectance sont moyennés sur l’ensemble de la surface du film de peinture. Les données de réflectance sont traitées via Python pour obtenir la couleur correspondante, exprimée dans le système de coordonnées CIEL*a*b* 1976, qui représente une couleur par trois composantes : une composante de luminosité L^* , et deux composantes de couleurs, a^* (axe vert → rouge) et b^* (axe bleu → jaune) (cf. Figure 130). Cette représentation permet notamment de quantifier l’écart entre deux couleurs, par le calcul de la distance euclidienne les séparant ΔE_{ab}^* :



© User: Nilsjohan / Wikimedia Commons / CC-BY-SA-4.0

Figure 130 : Représentation de l’espace CIEL*a*b* 1976.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [39]$$

Les valeurs de ΔE_{ab}^* mesurées sur les films de peintures au jaune de plomb et d’étain sont représentées en Figure 131, en prenant les peintures aux liants conventionnels (*tempera* et huile crue) comme références. Pour interpréter les distances obtenues, on peut s’intéresser à la valeur minimale de ΔE_{ab}^* en deçà de laquelle deux couleurs ne peuvent plus être distinguées par l’œil humain. Cette distance est appelée *Just Noticeable Difference* (JND, “différence tout juste perceptible”). S’il est impossible en pratique de définir une unique valeur de JND, les valeurs rapportées dans la littérature, comprises entre 1 et 4.9 [10–12], donnent un ordre de grandeur utile à la compréhension des valeurs mesurées.

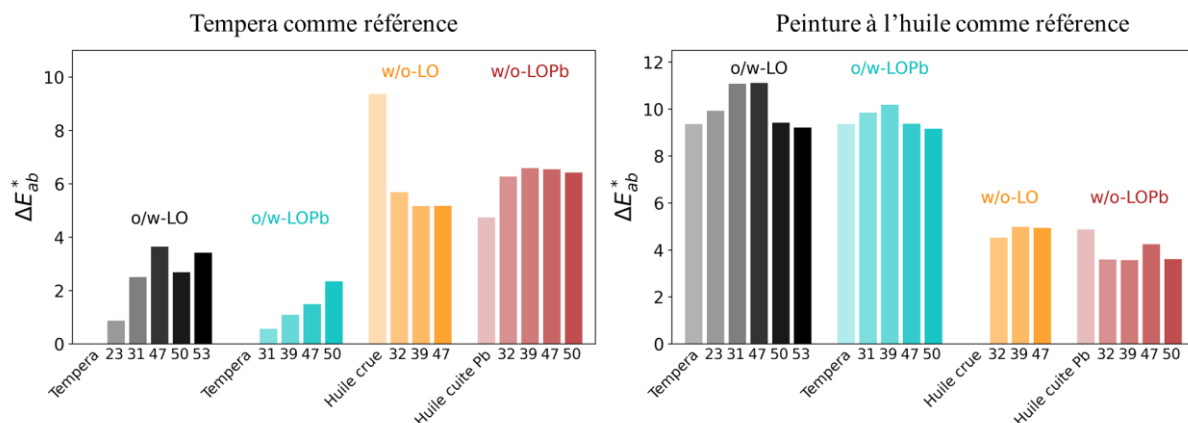


Figure 131 : Distances dans le système CIEL*a*b* entre la couleur mesurée sur les films de peinture secs et la peinture a tempera (gauche) ou la peinture à l'huile crue (droite). Sous chaque barre est indiquée la valeur de ϕ , incluant le pigment (21% vol dans toutes les peintures) et la phase dispersée du liant. $\phi = 21\%$ vol dans les peintures a tempera et à l'huile.

Lorsque la *tempera* est prise comme référence, la distance ΔE_{ab}^* des couleurs des peintures o/w-LO ou o/w-LOPb n'exécède pas 3.7, une valeur de l'ordre des JND rapportées dans la littérature. La présence de gouttelettes d'huile dispersées dans une peinture *a tempera* au jaune de plomb et d'étain n'affecte donc pas sa couleur de façon significative. Les distances mesurées sur les peintures w/o-LO et w/o-LOPb sont légèrement plus élevées, généralement entre 5 et 7, et jusqu'à 9.4 pour la peinture à l'huile crue. La nature de la phase continue du liant a donc une faible influence sur la couleur de la peinture, qui dépend essentiellement du pigment. Malgré sa teinte particulièrement foncée, l'huile cuite au plomb utilisée dans la phase dispersée ou dans la phase continue, n'entraîne pas de changement de couleur observable par rapport à l'huile crue. Enfin, il n'y a pas de tendance claire dans l'évolution de ΔE_{ab}^* avec la fraction de phase dispersée, en dehors du cas des peintures o/w-LOPb, pour lesquelles la distance à la *tempera* augmente légèrement avec ϕ .

Lorsque la peinture à l'huile crue est prise comme référence, les peintures o/w-LO et o/w-LOPb ont des distances de l'ordre de 10, perceptibles par l'œil humain. La peinture à l'huile cuite au plomb et les peintures w/o-LO et w/o-LOPb sont en revanche toutes situées à des distances inférieures à 5, de l'ordre des JND rapportées dans la littérature. À nouveau, aucune tendance liée à la fraction volumique de phase dispersée ne se dégage, et l'utilisation d'huile cuite noire plutôt que d'huile crue plus claire n'a pas d'influence perceptible sur la couleur du film de peinture.

Ainsi, les résultats de brillance et de couleur mettent en évidence l'influence du procédé de préparation de la peinture à l'émulsion, en particulier la nature de sa phase continue, sur son aspect. Des mesures supplémentaires, par exemple de l'indice optique du liant, ou de la transparence de la couche picturale, avec d'autres natures et couleurs de pigments, pourraient permettre d'avoir un aperçu plus complet de ces phénomènes.

3.2 Propriétés mécaniques : nanoindentation

Certains auteurs prêtent à la *tempera* grasse des qualités de conservation exceptionnelles [13–15]. Or, la stabilité d’une peinture au fil des années, sa résistance aux variations de conditions environnementales et l’éventualité de la formation de craquelures dépendent fortement des propriétés mécaniques du film de peinture sèche. Il nous a donc paru intéressant d’entamer une étude des propriétés mécaniques des peintures à l’émulsion.

Des mesures de nanoindentation ont été réalisées par Alexandra Bridarolli au *Getty Conservation Institute*. Cette technique consiste à faire pénétrer un indenteur dans la surface de l’échantillon, en mesurant la force appliquée au contact et la profondeur de pénétration. En pratique, les mesures ont été mises en œuvre de façon dynamique en imposant des oscillations de faible amplitude, superposées à l’accroissement de la charge appliquée (Figure 132 a). On peut ainsi mesurer, de la même façon qu’en rhéologie, un module de stockage et un module de perte E' et E'' , ainsi qu’un facteur de perte $\tan\delta = E''/E'$ [16]. Les échantillons testés sont des films de peintures o/w-LO au jaune de plomb et d’étain type I, étalés 3 mois avant les mesures, et de compositions similaires à celles préparées pour le Chapitre 3 : la fraction de pigment dans la peinture fraîche est fixée à 21 % vol, et la fraction d’huile dispersée dans le liant est variable.

Les résultats, donnés en Figure 132 c, indiquent une diminution du module élastique E' avec la quantité d’huile dispersée dans le liant. À l’inverse, la valeur de $\tan\delta$ est minimale pour la peinture *a tempera* ($\phi = 0.21$), et maximale pour la peinture la plus concentrée en huile ($\phi = 0.50$). La dispersion d’huile au sein du liant entraînerait donc une diminution du caractère élastique du film, et à l’inverse une augmentation de son caractère visqueux.

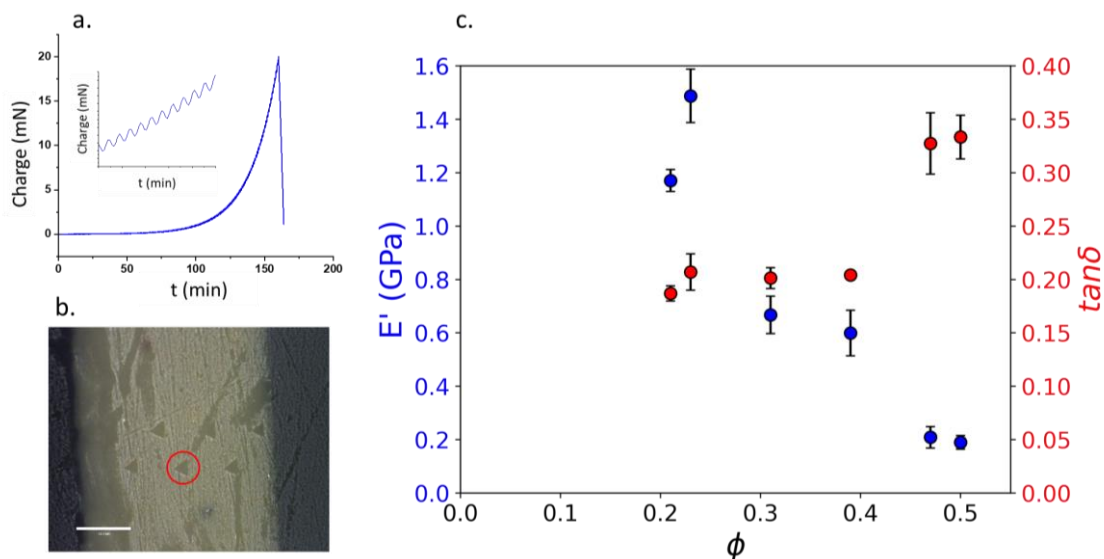


Figure 132 : a. Charge appliquée lors d’une mesure dynamique de nanoindentation. En insert, zoom sur la courbe : des oscillations sinusoidales se superposent à l’accroissement de la charge. b. Aspect d’un film de peinture après les mesures : une des marques laissées par l’indenteur est entourée en rouge. Barre d’échelle : 50 μm . c. Résultats des mesures de nanoindentation sur des films de peinture o/w-LO au jaune de plomb et d’étain. Le point à $\phi = 0.21$ correspond à une peinture *a tempera*. La valeur faible de E' pour ce point pourrait être liée à l’humidité ambiante élevée lors de la mesure. Barres d’erreur : écart-type sur un minimum de 5 mesures par film.

Un point essentiel est toutefois à prendre en compte pour l'interprétation des résultats : les peintures analysées ici ont été préparées avec une fraction volumique de pigment constante $\phi_{pig} = 0.21$, calculée pour la peinture fraîche, et des fractions d'œuf et d'huile variables. Tous les échantillons ne contiennent donc pas la même quantité initiale d'eau. La fraction de pigment n'est donc plus égale dans toutes les peintures après évaporation de l'eau lors du séchage. Plus précisément, les peintures qui contenaient la fraction d'eau la plus importante initialement (valeurs de ϕ les plus faibles, correspondant aux émulsions les moins riches en huile) sont également les plus concentrées en pigment après séchage. Or, la raideur d'une peinture augmente avec le rapport pigment / liant [17]. La tendance observée dans l'évolution de E' pourrait être liée au moins partiellement à cet effet. Des mesures supplémentaires sont donc requises, avec différentes concentrations en pigment (par exemple en adaptant la quantité initiale de pigment dans l'échantillon frais, de façon à ce que toutes les peintures sèches aient le même rapport pigment / liant). Conclure quant à la capacité de conservation des peintures à l'émulsion nécessiterait également de se pencher sur l'évolution de ces propriétés à plus long terme. Des expériences de vieillissement artificiel, accéléré par une exposition contrôlée à la lumière et à des conditions environnementales spécifiques (température, humidité), permettraient de simuler des années d'évolution de la peinture, et ainsi de comparer sa conservation par rapport aux peintures *a tempera* ou à l'huile.

4 Imagerie de la structure des peintures après séchage

L'étude menée au Chapitre 5 a impliqué principalement trois techniques permettant d'imager l'organisation microscopique des peintures à l'émulsion : nano-holotomographie des rayons X, imagerie TOF-SIMS et microfluorescence des rayons X. D'autres approches pourraient être explorées pour travailler sur ce type d'échantillons.

En premier lieu l'imagerie optique par fluorescence, exploitée au Chapitre 3 pour l'observation des liants et peintures frais par microscopie confocale, s'était heurtée à une limite après l'évaporation de l'eau, en raison de la difficulté à interpréter la localisation des fluorophores employés. Cette technique pourrait cependant être encore explorée à l'aide de marqueurs adaptés aux échantillons secs. En particulier, comme évoqué au Chapitre 1, des fluorophores inspirés de recherches en biologie ont montré leur potentiel pour le marquage de phases protéiques dans des échantillons de peinture, et l'identification de l'origine de ces protéines après déconvolution du spectre d'émission [18]. Par ailleurs, Romek *et al.* ont montré que le spectre d'émission de fluorescence du rouge du Nil dépend de la nature des lipides dans lesquels il est présent [19]. La déconvolution de ce spectre permet ainsi de distinguer les triglycérides, les phospholipides et le cholestérol, et pourrait s'avérer utile pour cartographier les lipides issus de l'œuf et de l'huile. Si la présence de pigment complique l'utilisation de la microscopie confocale en profondeur sur des échantillons de peinture, ces techniques pourraient toutefois apporter des informations précieuses si elles sont mises en œuvre sur des coupes transversales, imagées par microscopie de fluorescence. Ces observations présentent également l'avantage de s'effectuer sur des équipements facilement accessibles.

Enfin, les techniques de microscopie infrarouge connaissent des développements récents particulièrement prometteurs pour la cartographie des liants mixtes, en atteignant des résolutions spatiales inférieures à la taille des hétérogénéités de composition de ces liants, tout en offrant une

caractérisation chimique du matériau analysé. La partie protéique du jaune d'œuf peut être identifiée sur les spectres par les bandes amide I et II, et les lipides de l'huile et de l'œuf pourraient être distingués par l'analyse quantitative des intensités de certaines bandes (vibration d'élongation C=O par exemple). Parmi les systèmes développés récemment, on peut citer le mIRage (Photothermal corp.), basé sur la détection de l'effet photothermique induit par l'absorption d'un laser infrarouge (spectroscopie O-PTIR, *Optical Photo Thermal Infra Red spectroscopy*), qui permet d'obtenir des images avec une résolution de 500 nm, ou encore les nouveaux systèmes AFM nano-IR (nanoIR3, Bruker) permettant d'atteindre la résolution du nanomètre et ainsi de sonder les interfaces. L'obtention et l'analyse d'images chimiques à l'aide de tels systèmes est cependant délicate, et constitue une étude complète en soi. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, des essais sont en cours pour évaluer le potentiel du système mIRage dans l'étude de peintures à l'émulsion.

Références

- [1] A. Lluveras-Tenorio, S. Orsini, S. Pizzimenti, S. Del Seppia, M.P. Colombini, C. Duce, I. Bonaduce, Development of a GC–MS strategy for the determination of cross-linked proteins in 20th century paint tubes, *Microchemical Journal* 170 (2021) 106633. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106633>.
- [2] S. Švarcová, E. Kočí, J. Plocek, A. Zhankina, J. Hradilová, P. Bezdička, Saponification in egg yolk-based tempera paintings with lead-tin yellow type I, *Journal of Cultural Heritage* 38 (2019) 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.12.004>.
- [3] A. Roy, *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics - Volume 2*, National gallery of art, Washington, 1993.
- [4] A. Roy, D. Gordon, Uccello's Battle of San Romano, *The National Gallery Technical Bulletin* 22 (2001) 4–17.
- [5] J. Younger, Painting with egg-oil emulsion medium, *American Artist* 56 (1992) 22.
- [6] R. White, J. Pilc, Analyses of Paint Media, *The National Gallery Technical Bulletin* 16 (1995) 85–95.
- [7] J. Dunkerton, C. Christensen, L. Syson, The Master of The Story of Griselda and Paintings for Sieneese Palaces, *The National Gallery Technical Bulletin* 27 (2006) 4–71.
- [8] J. Dunkerton, Modifications to traditional egg tempera techniques in fifteenth-century Italy, in: *Early Italian Paintings: Techniques and Analysis*, Maastricht, 1996.
- [9] E. Martin, Some improvements in techniques of analysis of paint media, *Studies in Conservation* 22 (1977) 63–67. <https://doi.org/10.1179/sic.1977.009>.
- [10] C. Chavanne, *Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux*, Thèse, Sorbonne-Université, 2022.
- [11] J.-B. Thomas, P. Colantoni, A. Trémeau, On the Uniform Sampling of CIELAB Color Space and the Number of Discernible Colors, in: *Computational Color Imaging*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013: pp. 53–67. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36700-7_5.
- [12] R.T. Marcus, The Measurement of Color, in: *Color for Science, Art and Technology*, 1998: pp. 31–96.
- [13] J. Maroger, G. Mourier-Malouf, *Chimie appliquée - Nouvelles remarques sur la reconstitution de la technique picturale de Jean van Eyck*. Note de MM. Jacques Maroger et George Mourier-Malouf, présentée par M. d'Ocagne., in: *Académie des Sciences*, Paris, 1933: p. 766.
- [14] U. Baldini, *Primavera : the restoration of Botticelli's masterpiece*, H.N. Abrams Inc., New York, 1986.
- [15] L. Mayer, G. Myers, Old Master Recipes in the 1920s, 1930s, and 1940s: Curry, Marsh, Doerner, and Maroger, *Journal of the American Institute for Conservation* 41 (2002) 21–42. <https://doi.org/10.2307/3179895>.
- [16] M. Łukomski, A. Bridarolli, N. Fujisawa, Nanoindentation of Historic and Artists' Paints, *Applied Sciences* 12 (2022) 1018. <https://doi.org/10.3390/app12031018>.
- [17] G. dePolo, M. Walton, K. Keune, K.R. Shull, After the paint has dried: a review of testing techniques for studying the mechanical properties of artists' paint, *Herit Sci* 9 (2021) 68. <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00529-w>.
- [18] I.C.A. Sandu, A.C.A. Roque, P. Matteini, G. Agati, C.R. Correia, Fluorescence recognition of proteinaceous binders in works of art by a novel integrated system of investigation, *Microscopy Research and Technique* 75 (2012) 316–324. <https://doi.org/10.1002/jemt.21060>.
- [19] M. Romek, B. Gajda, E. Krzysztofowicz, M. Kepczynski, Z. Smorag, New technique to quantify the lipid composition of lipid droplets in porcine oocytes and pre-implantation embryos using Nile Red fluorescent probe, *Theriogenology* 75 (2011) 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.theriogenology.2010.06.040>.

Conclusion générale

La technique picturale de *tempera* grasse, apparue au XV^e siècle dans le cadre du passage de la *tempera* à la peinture à l'huile, connaît un nouvel engouement depuis le début du XX^e siècle : engouement des artistes d'abord, qui proposent des recettes de peintures mélangeant l'huile et l'œuf dans l'optique d'imiter la technique picturale des maîtres de la Renaissance, engouement des historiens de l'art et spécialistes des matériaux du patrimoine également, qui, par le biais d'analyses sur les œuvres de cette période, questionnent les enjeux et intérêts d'une telle pratique depuis une cinquantaine d'années. Pourtant, seul un faible nombre de publications, parues très récemment, décrivent les propriétés physico-chimiques de tels matériaux. En particulier, aucune étude sur les peintures telles que les préparent des artistes du XX^e siècle, parmi lesquels Max Doerner et Ralph Mayer, n'a été menée à ce jour. Ces auteurs préconisent de disperser le pigment dans une émulsion d'huile et d'œuf préparée en amont.

Il nous a donc paru important d'étudier ces peintures à l'émulsion, afin d'apporter un éclairage nouveau sur leur utilisation potentielle. Les recettes de Doerner et Mayer ont été adaptées en protocoles expérimentaux pour préparer des émulsions à base de jaune d'œuf et d'huile de lin, crue ou cuite en présence d'oxyde de plomb selon un procédé historique destiné à accroître sa siccativité. Outre le protocole d'émulsification et les composés utilisés, la fraction volumique de phase dispersée a été une variable d'ajustement majeure de la composition des liants. Des peintures ont alors été obtenues en dispersant dans ces liants un pigment, principalement le jaune de plomb et d'étain type I, et dans une moindre mesure l'azurite et des billes de verre micrométriques. Nous avons alors étudié à la fois leurs propriétés macroscopiques (stabilité des émulsions, rhéologie), les transformations moléculaires qui se produisent lors du séchage, et leur structure microscopique tout au long de la vie de la peinture.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les liants et peintures frais, en bulk. Les émulsions directes, huile dans eau (o/w) de jaune d'œuf et d'huile de lin crue sont particulièrement stables, contrairement aux émulsions inverses, eau dans huile (w/o). La présence de savons de plomb organisés dans l'huile cuite au plomb permet d'accroître considérablement la stabilité des émulsions w/o. Le mécanisme précis expliquant ce phénomène reste néanmoins à élucider. La nature o/w ou w/o de ces émulsions est confirmée par des mesures conductimétriques et par l'observation de leur morphologie au microscope confocal. Des peintures peuvent être préparées avec toutes ces émulsions, y compris les plus instables, en y dispersant un pigment. Une étude rhéologique poussée des peintures à l'émulsion o/w à l'huile de lin crue a été menée. La présence d'une phase dispersée dans le liant est à l'origine de propriétés rhéologiques particulières pour ces peintures, par rapport aux peintures conventionnelles à l'huile ou *a tempera* : viscosité et seuil d'écoulement accrus, caractère rhéofluidifiant plus prononcé.

Conclusion générale

Ces peintures pourraient donc par exemple être utilisées pour réaliser des effets d'empatement. La comparaison des propriétés viscoélastiques de peintures préparées avec les différentes émulsions étudiées a également mis en évidence un impact de la nature de la phase continue sur ces propriétés. Enfin, l'imagerie par microscopie confocale, bien que compliquée par la présence de particules solides, a démontré la préservation de la nature de la phase continue lors de la dispersion du pigment. L'influence précise de l'hydrophilie des particules sur leur localisation dans la phase aqueuse ou huile est à confirmer.

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'étude du séchage de films de peinture à l'émulsion au jaune de plomb et d'étain. La nature de la phase continue est le principal point qui détermine la durée nécessaire pour obtenir un film sec au toucher. Les peintures ayant une phase continue aqueuse sèchent en quelques minutes par évaporation de l'eau, à l'instar de la peinture *a tempera*. La réticulation des triglycérides insaturés de l'huile crue, suivi *in situ* par relaxométrie par RMN unilatérale bas-champ et en parallèle par spectroscopie FTIR – ATR sur prélèvements, intervient dans un second temps, après plusieurs centaines d'heures. Cette réticulation se fait de façon homogène dans tout le film. À l'inverse, les peintures ayant l'huile de lin crue comme phase continue sèchent en plusieurs centaines d'heures par l'autoxydation – réticulation des lipides, comme la peinture à l'huile. Quelle que soit la nature de l'émulsion (o/w ou w/o) en revanche, la présence de jaune d'œuf retarde le phénomène d'autoxydation, probablement en raison de l'action des antioxydants qu'il contient. Cet effet de retard n'est pas observé avec les peintures à l'huile cuite au plomb, pour lesquelles la réticulation se produit en seulement quelques dizaines d'heures, en raison de l'effet siccatif conjugué du plomb provenant du pigment et des savons. La composition précise du réseau moléculaire formé lors du séchage, et l'influence de la nature chimique du pigment sur la cinétique de séchage n'ont en revanche pas pu être mises en évidence, et mériteraient d'être étudiées plus en profondeur.

L'étude bibliographique menée au Chapitre 1 a démontré l'importance des techniques d'imagerie pour l'analyse des peintures à tempera grasse. Au Chapitre 5, trois techniques ont été mises en œuvre dans ce but : la nano-holotomographie des rayons X, l'imagerie TOF-SIMS, et la microfluorescence des rayons X. Elles permettent d'identifier le jaune d'œuf, soit par sa morphologie (granules – plasma), soit par sa composition moléculaire ou élémentaire. Ces mesures ont permis de démontrer que les émulsions o/w conservent après séchage une structure dans laquelle les gouttelettes d'huile constituent toujours la phase dispersée. De même, des gouttes de jaune d'œuf sont encore dispersées dans l'huile dans les émulsions w/o sèches (une structure bicontinue est également envisageable). Ces résultats restent néanmoins des analyses isolées et nécessiteraient des études poussées afin d'adapter au mieux les méthodes aux matériaux étudiés. Bien que l'analyse des échantillons contenant des pigments soit plus complexe, et malgré les difficultés propres aux échantillons historiques (prise en compte des phénomènes de vieillissement, présence de plusieurs couches stratigraphiques), le développement instrumental de ces techniques et l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons modèles pourraient permettre à l'avenir de cartographier les différents composés présents dans le liant, et documenter ainsi les pratiques artistiques en usage lors du passage de la *tempera* à la peinture à l'huile.

Ainsi, à partir de deux éléments historiquement utilisés comme liants picturaux, le jaune d'œuf et l'huile de lin, le simple choix du protocole d'émulsification permet d'obtenir des structures de peintures radicalement différentes, associées à des propriétés et donc des usages artistiques distincts. Si l'on ajoute

Conclusion générale

à ces peintures à l'émulsion les systèmes préparés par Ranquet *et al.*¹ (suspensions capillaires, pigments couverts d'une couche de protéines, ajout d'huile dans une peinture *a tempera*), un large éventail de peintures à tempera grasse a été étudié ces dernières années avec une approche physico-chimique. Tous ces résultats mettent en évidence l'importance de la connaissance du procédé de préparation de la peinture pour déduire l'intention de l'artiste en termes de propriétés texturales, visuelles, ou de séchage : il n'y a pas une unique tempera grasse, ou un seul mélange huile – œuf, mais un ensemble de pratiques possibles, avec leurs utilisations propres. La connaissance précise du procédé de préparation reste un point particulièrement ardu, qui passera nécessairement par l'étude de la microstructure de la peinture à l'aide de techniques d'imagerie.

¹ Ranquet *et al.*, Nat. Commun. 14 (2023) 1534 ; Ranquet *et al.*, ACS Appl. Polym. Mater. 5 (2023) 4664-4677

Résumé

La peinture artistique connaît une évolution majeure au XV^e siècle en Europe, avec le remplacement de la *tempera* au jaune d'œuf par la peinture à l'huile. Ce bouleversement a probablement occasionné l'utilisation de techniques employant simultanément l'huile et le jaune d'œuf, une pratique qualifiée de *tempera grassa*. Au cours du XX^e siècle, la recherche des procédés de la Renaissance amène des artistes à proposer des recettes de peintures à l'émulsion. Malgré l'importance historique de ces formulations, leurs propriétés physico-chimiques, étroitement liées aux pratiques artistiques, restent encore peu étudiées à ce jour.

Ce travail vise à caractériser les propriétés physico-chimiques (stabilité, écoulement et séchage) de liants et de peintures à base d'émulsions d'huile de lin et de jaune d'œuf, formulés à partir de recettes d'auteurs du XX^e siècle, et de mettre en évidence les liens entre ces propriétés, le procédé de préparation, et la microstructure des liants et peintures.

Les émulsions huile dans eau (*o/w*, *oil in water*) de jaune d'œuf et d'huile de lin crue présentent une excellente stabilité, à l'inverse des émulsions eau dans huile (*w/o*). En remplaçant l'huile crue par une huile partiellement saponifiée par de l'oxyde de plomb, couramment utilisée par les artistes de la Renaissance, la stabilité des émulsions *w/o* peut être considérablement accrue. Des peintures ont été préparées en dispersant un pigment (en particulier le jaune de plomb et d'étain type I) dans ces différentes émulsions. Leurs propriétés rhéologiques ont ensuite été caractérisées : pour une fraction de pigment identique, les peintures à l'émulsion présentent une viscosité et un seuil d'écoulement supérieurs à ceux des peintures conventionnelles *a tempera* ou à l'huile. La fraction volumique de phase dispersée dans le liant est un paramètre d'ajustement de ces propriétés.

L'observation de la microstructure des peintures par microscopie confocale met en évidence le maintien du type d'émulsion initiale du liant (*o/w* ou *w/o*) après dispersion du pigment, permettant à l'artiste de facilement contrôler la phase continue de sa peinture, huile ou jaune d'œuf. Cette structure a un impact majeur sur le mécanisme et la cinétique de séchage des peintures, étudiés de façon parallèle par spectroscopie infrarouge et relaxométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN). Deux mécanismes peuvent être mis en évidence : un séchage « physique » dû à l'évaporation de l'eau, et un séchage « chimique » consistant en une réaction d'autoxydation des triglycérides qui entraîne leur réticulation. Les peintures dont la phase continue est aqueuse sèchent en quelques minutes par évaporation de l'eau. À l'inverse, les peintures dont la phase continue est l'huile deviennent sèches au toucher seulement après réticulation. Dans les deux cas, la présence de jaune d'œuf ralentit fortement l'oxydation des triglycérides de l'huile crue.

Enfin, différentes techniques d'imagerie ont été mises en œuvre pour étudier la microstructure des peintures sèches : imagerie par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS), nano-holotomographie des rayons X, microfluorescence des rayons X. Le potentiel de ces techniques pour élucider l'organisation du jaune d'œuf, de l'huile et des particules de pigment dans la peinture sèche a été exploré. La structure du liant après séchage permet de remonter à son procédé de préparation.

Mots clés : *tempera grassa*, émulsion, liant pictural, rhéologie, séchage

Abstract

Artistic painting in Europe underwent a major evolution in the 15th century, with the replacement of egg yolk *tempera* by oil paint. This change probably led to the use of mixed techniques, using egg yolk and oil simultaneously, a practice called *tempera grassa*. During the 20th century, artists in search of Renaissance painting practices proposed recipes for paints based on emulsions. Despite the historical importance of these paints, their physico-chemical properties, which are closely linked to artistic practice, remain little studied.

The aim of this work is to characterize the physico-chemical properties (stability, flow and drying) of binders and paints based on egg yolk and linseed oil emulsions, prepared according to 20th century recipes, and to highlight the relationships between these properties, the preparation process and the microstructure of these binders and paints.

Oil-in-water (*o/w*) emulsions of egg yolk and raw linseed oil are very stable, unlike *w/o* emulsions. If the raw oil is replaced by oil partially saponified with lead oxide, often used by Renaissance artists, the stability of *w/o* emulsions is greatly improved. Paints were prepared by dispersing a pigment (in particular lead-tin yellow type I) in these different emulsions. Rheological properties were measured: for a given fraction of pigment, emulsion-based paints have higher viscosity and yield stress than conventional *tempera* or oil paints. The volume fraction of the dispersed phase in the binder is a parameter for adjusting these properties.

Observation of the microstructure of these paints by confocal microscopy shows that the original type of emulsion in the binder (*w/o* or *o/w*) is maintained after the pigment has been dispersed, allowing the artist to easily control the continuous phase of his paint, oil or egg yolk. This structure has a major influence on the mechanism and kinetics of drying of paints, studied in parallel by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) relaxometry. Two mechanisms have been highlighted: “physical” drying by evaporation of water, and “chemical” drying involving autoxidation and cross-linking of unsaturated triglycerides. Paints with a continuous aqueous phase dry in a few minutes by evaporation of water. On the other hand, paints with a continuous oil phase only dry after cross-linking. In both cases, the presence of egg yolk significantly slows down the oxidation of the triglycerides of the raw oil.

Finally, various imaging techniques were used to study the microstructure of dry paints: time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) imaging, X-ray nano-holotomography, X-ray microfluorescence. The potential of these techniques to unravel the organization of egg yolk, oil and pigment particles has been explored. The structure of the binder after drying can be traced back to its preparation process.

Keywords: *tempera grassa*, emulsion, paint binder, rheology, drying