

La synthèse, l'utilisation et la dégradation du bleu de Prusse sur support papier

Melina Lauricella

Le bleu de Prusse est un pigment de synthèse, découvert par hasard au début du XVIII^e siècle par un marchand de couleur berlinois. Très vite, il connaît un grand succès auprès des artistes. Créé lors des premiers balbutiements de la chimie moderne, ce pigment est tributaire de l'évolution de celle-ci. Dans un premier temps, sa méthode de préparation est très artisanale et empirique ; ensuite, au milieu du XIX^e siècle, les méthodes de préparation connaissent un grand changement qui va permettre de le fabriquer de manière plus rapide, plus productive et plus standardisée.

Dans le cadre de cette étude, il est surtout intéressant de noter que ce pigment, quelle que fut sa popularité, connaît des problèmes de dégradation. Sa décoloration, en particulier à la lumière, est bien connue [1]. Une meilleure compréhension de ces phénomènes de dégradation permettrait de faciliter la restauration et d'améliorer la conservation des œuvres comportant du bleu de Prusse. Les études de Kirby [2] qui sont une référence sur le sujet, admettent que le pigment se décolore uniformément, ce qui n'est pas repérable ou gênant visuellement. Cependant, cela donne une perception de l'œuvre différente de celle voulue par l'artiste. C'est pourquoi, il est utile de pouvoir repérer ces variations de couleur pour mieux comprendre la volonté originelle de l'artiste.

Ce pigment populaire est également présent sous forme d'aquarelle et de gouache pour illustrer, par exemple, des armoriaux et des recueils de paysages. Ces dernières utilisations, surtout appliquées sur support papier, et plus précisément dans les livres, n'ont pas encore été proprement étudiées, tout comme leur dégradation.

C'est pourquoi, l'emploi et les possibles dégradations du bleu de Prusse sont notamment étudiés, dans ce mémoire [3], au travers des armoriaux de famille liégeoise du XVIII^e et XIX^e siècle, issus de la collection des manuscrits de l'Université de Liège.

Méthode utilisée

Cette étude archéométrique a avant tout pour but de marier des connaissances propres à l'Histoire de l'Art avec des analyses scientifiques : utilisation de méthodes d'analyses par faisceau d'ions comme la méthode PIXE (*émission de rayons X induite par des particules chargées*), et de techniques d'analyses vibrationnelles comme la méthode Raman et FTIR (*spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier*). Ces dernières permettent d'appréhender la nature et la dégradation du pigment plus en profondeur.

Pour ces raisons, elle comprend une grande partie expérimentale consacrée à l'étude des recettes et de leur processus de dégradation. Des bleus de Prusse ont été reconstitués en laboratoire selon des recettes des XVIII^e et XIX^e siècles [4] avant d'être vieilliss artificiellement et analysés. La réalisation de ces recettes nous a confronté à la faiblesse des

rendements obtenus et à un manque de reproductibilité. Ces obstacles rencontrés témoignent de la difficulté de reproduire aujourd'hui les gestes des artisans du passé.

Les poudres ainsi réalisées ont tout d'abord été caractérisées en PIXE pour dégager des premiers critères de classification. Elles ont ainsi été classifiées en deux catégories bien distinctes en fonction de leurs teneurs en magnésium, potassium mais aussi des éléments issus de matières animales.

Ensuite, la dégradation a été étudiée en réalisant à partir de ces poudres des échantillons peints de bleus de Prusse qui ont été vieillis artificiellement, à la fois à la chaleur et à l'humidité. L'ampleur cette dégradation a été mise en évidence par des analyses en spectroscopie UV-visible, en FTIR et en Raman. L'étude de la dégradation a surtout montré que l'exposition à l'humidité n'avait pas une action déterminante sur la couleur du bleu de Prusse. La chaleur a, quant à elle, provoqué un ternissement et un verdissement des échantillons.

Après ces expérimentations générales, un dernier chapitre est consacré au corpus de livres provenant de la collection de manuscrits de l'Université de Liège. Le même procédé a été utilisé pour l'analyser : caractériser d'abord les recettes, pour ensuite mettre en évidence la dégradation.

Les méthodes PIXE et FTIR se sont montrées complémentaires dans l'identification des pigments, des charges et des liants. La présence de bleus de Prusse anciens a pu être confirmée, comme attendu, dans les ouvrages du XVIII^e siècle. Ceux du XIX^e siècle, quant à eux, présentent également tous des éléments caractéristiques de ces recettes anciennes alors qu'à cette époque, selon la littérature, le bleu de Prusse moderne était courant et bon marché. Un manuel fait exception et laisse planer un doute concernant le type de bleu de Prusse utilisé.

Dans l'étude de la décoloration, seuls trois ouvrages semblent en être touchés et montrent des signes d'une oxydation et de la formation d'un jaune de Prusse, responsable du verdissement caractéristique et bien connu. Ce type de dégradation toucherait autant les recettes anciennes que modernes.

Conclusion

Ce mémoire permet ainsi une meilleure compréhension des recettes anciennes et la difficulté de reproduire les gestes du passé.

Ces analyses et expérimentations ont permis de confirmer et compléter les critères de classification de recettes proposées par un scientifique allemand, Asai [5] permettant de reconnaître plus facilement le bleu de Prusse en fonction de sa méthode de préparation, en milieu pictural. Elles apportent également des informations exclusives sur les dégradations du bleu de Prusse à l'humidité et à la chaleur.

Ce travail permet surtout d'ouvrir la voie à d'autres études du même type. A l'avenir, des analyses en diffraction X pourraient être envisagées pour mettre en évidence la présence d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, sûrement en partie responsables du verdissement du pigment. La diffraction permettrait également de mieux comprendre où se situe le changement

au sein de la molécule de bleu de Prusse et pourquoi le changement de couleur n'est pas identifiable en FTIR. D'autres vieillissements à chaleur contrôlée pourraient également être réalisés avec d'autres paramètres pour encore mieux comprendre l'évolution et le mécanisme des dégradations. Il serait finalement intéressant d'avoir accès à un plus grand corpus d'œuvres afin d'étudier un panel plus représentatif et d'être confronté à plus de cas réels.

Ce genre d'étude plus approfondie de la compréhension de ces mécanismes de dégradations permettrait ainsi de mieux préserver les œuvres, de se rapprocher de la volonté originelle de l'artiste et de tenter de « rendre » aux œuvres leurs couleurs d'antan.

Bibliographie sélective :

[1] Samain, L., "Degradation mechanisms of Prussian blue pigments in paint layers", *thèse de doctorat*, Université de Liège, Belgique, 2012

[2] Kirby, J., "Fading and color change of Prussian blue : methods of manufacture and the influence of extenders", *National gallery Technical Bulletin*, n° 25, 2004

[3] Lauricella, M., « La synthèse, l'utilisation et la dégradation du bleu de Prusse sur support papier », *mémoire de master*, Université de Liège, Belgique, 2011

[4] Dossie, R., *The Handmaid to the arts*, J. Nourse, London, 1758

[5] Asai, C., "Handmade Berlinerblau", *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* n°18 2, 2004, p. 261-292