

J'ai descendu dans mon jardin...

FRANÇOIS PEREGO

... pour fabriquer de la peinture.

Les peintres antérieurs au XVIII^e siècle avaient bien du mérite : il ne connaissaient qu'une quarantaine de pigments, n'en utilisaient qu'une vingtaine, mais que de couleurs animent leurs tableaux, fresques ou enluminures ! À l'époque, les procédés de fabrication relevaient moins de la chimie raisonnée que de la cuisine, et la plupart des produits utilisés par Rubens et les peintres de son temps sont encore d'origine naturelle. Puis, à partir du XIX^e siècle, la situation s'est inversée ; on se dirige vers le «tout synthétique». Si nous descendions au jardin, pourrions-nous encore confectionner une gamme de couleurs ?

La pulpe des framboises ou les pétales des fleurs nous font rêver à des couleurs rutilantes, mais nous serions déçus si nous extrayions les colorants de ces matières végétales : leurs couleurs sont essentiellement dues à trois classes de molécules, les caroténoïdes, les flavonoïdes et les anthocyanes, qui résistent mal à la lumière. Les plantes ont donné aux peintres de superbes jaunes et rouges, et un bleu : ce sont les laques de gaude, de nerprun, de quercitron ou de garance, et l'indigo. Cependant, seuls ces deux derniers résistent raisonnablement à la lumière.

Abandonnons le végétal pour le minéral : ce charbon de bois qui reste, au fond du jardin, permet d'obtenir du noir, et ce vieux morceau de plomb trouvé dans la remise peut nous procurer du blanc. À cette fin, il nous faut du vinaigre, que le raisin de notre jardin nous donne : son jus, abandonné à l'air, tournera au vinaigre. Placé au fond d'un récipient enfoui dans du fumier, avec une plaque de plomb qui s'oxyde lentement à l'air humide, il libérera des vapeurs qui transformeront l'oxyde de plomb en acétate basique de plomb, lequel acétate sera ensuite transformé en carbonate basique, par réaction avec le dioxyde de carbone produit par le fumier ; ce carbonate forme le blanc de plomb, largement utilisé en peinture jusqu'au début de notre siècle.

Le même vinaigre ou du marc de raisin nous servira à transformer du cuivre pour préparer du vert-de-gris (un acétate

basique de cuivre, et non le carbonate hydraté de cuivre qui se dépose sur le métal en milieu humide) en présence d'air. Et ce vert-de-gris, chauffé avec de la résine qui exsude du pin, donnera un résinate de cuivre, d'un très beau vert émeraude transparent. Restera à préparer l'azurite, la malachite, le cinabre ou le précieux lapis-lazuli, qui ont permis aux peintres de jadis d'obtenir des couleurs assez vives et assez solides. Mais c'est là une autre histoire.

LES COULEURS QUE L'ON CACHE

Après ce petit tour du propriétaire, quelles ressources nous reste-t-il ? Nous avons vu que la garance contient des colorants assez résistants. Pouvons-nous les préparer simplement ? Ces colorants sont des dérivés de l'antraquinone, molécule composée de trois cycles à six atomes de carbone chacun, accolés par un côté, avec deux atomes d'oxygène liés aux atomes de carbone sur l'axe médian de la molécule (voir la figure 1). Dans les racines, ces dérivés sont sous la forme de glucosides, c'est-à-dire liés à une molécule de sucre. Deux colorants antraquinoniques dérivés de la garance intéressent les peintres : le plus intéressant est le 1,2-dihydroxyantraquinone, ou alizarine, qui fut synthétisée en 1868 par les chimistes Carl Graebe, Carl Liebermann et Heinrich Caro, de la Société *Badische Anilin*, au grand désespoir des cultivateurs du Midi et d'Alsace. La purpurine, ou 1,2,4-trihydroxyantraquinone, moins abondante que l'alizarine, procure aux laques de garance naturelle cette fluorescence rouge feu tout à fait caractéristique.

Pour préparer une laque de garance, nous devons soit avoir la plante dans le jardin (elle pousse facilement), soit l'acquérir dans une pharmacie herboristerie sous le nom de *Rubia tinctorum*, ou *Rubia peregrina*, racine. Après avoir fait sécher et vieillir la racine (le résultat est meilleur, parce que la coupure des glucosides commence pendant le vieillissement), nous la couperons en petits morceaux et suivrons une recette du XIX^e siècle, que nous indi-

quons ici en termes de chimie moderne. Dans un premier temps, nous coupons le dérivé antraquinonique du sucre, en chauffant la racine dans de l'eau légèrement acidifiée par un pour cent d'acide chlorhydrique (que l'on trouve en droguerie) à une température de 40 à 50 °C, durant un ou deux jours (si nous voulions être des puristes de la «peinture du jardin», nous pourrions éviter l'achat d'acide chlorhydrique et provoquer une hydrolyse enzymatique à l'aide de levure de boulanger ; notons que la réaction produit un alcool de garance, qui était jadis consommé). Dans un deuxième temps, nous éliminons un colorant jaune fauve, abondant et préjudiciable à la beauté et à la solidité de la teinte finale, en lavant copieusement la matière végétale à l'eau tiède légèrement alcalinisée (par une solution filtrée de cendres de bois ou par des cristaux de soude), puis à l'eau claire.

La racine est alors prête pour l'extraction des principes colorants. On la jette dans une solution chaude d'alun de potasse (du sulfate double d'aluminium et de potassium, qui constitue ces bâtons coagulants qui guérissent les blessures du rasage matinal ; on le trouve en droguerie ou en pharmacie) à 12 pour cent et l'on voit rapidement la liqueur prendre la teinte d'un sirop de grenadine. Chauffons modérément pendant une à deux heures afin d'extraire le colorant des racines ; le colorant n'est pas utilisable tel quel, et il n'est pas du rouge qu'on en attend. Aussi les peintres exploitent-ils la propriété qu'a l'alumine d'adsorber des molécules variées : si nous mélangeons la teinture à du carbonate de sodium, une magnifique «laque» (une poudre colorée) se dépose, parce que de l'alumine insoluble se forme par réaction de l'alun présent avec le carbonate ; simultanément, le colorant est extrait de la solution par adsorption sur les grains précipités. Il reste à laver plusieurs fois le précipité à l'eau claire, à filtrer et à sécher : la laque est prête.

LES POUSSIÈRES DE LA COULEUR

Ce principe d'adsorption des colorants par de l'alumine fraîchement préparée (ou d'autres précipités) s'applique à d'autres colorants, tel celui qu'on extrait, généralement sans le savoir, en faisant cuire des artichauts dans de l'eau. L'ajout d'alun, puis de carbonate de potassium provoque la précipitation d'une laque jaune analogue à celle de la gaude, plante jadis largement cultivée pour sa teinture jaune «grand teint», c'est-à-dire qui résiste à la lumière.

Comment peindre avec ce pigment ? Les peintres préparent des peintures en dispersant les pigments avec des liants,

tel de l'œuf, de huile de lin ou de la gomme arabique, éventuellement allongés d'un diluant ou d'un solvant. Toutefois, il ne suffit pas de triturer un peu de pigment avec un liant, car le résultat est alors imprévisible : parfois, la peinture est directement utilisable, mais, parfois, elle est excessivement liquide, ou relargue du liant au repos, ou bien encore prend en masse... En outre, comme certains pigments coûtent cher ou sont trop colorants, on y adjoint des charges, c'est-à-dire des pigments incolores et transparents qui ne participent pas directement à la couleur et à l'opacité du film de peinture. Par exemple, le bleu de phtalocyanine est si intense qu'il donne du noir, et non du bleu, quand on l'utilise sans charge. Ainsi, pour éviter de broyer du noir et pour comprendre pourquoi les peintures toutes prêtes sont souvent supérieures aux préparations des «jardiniers», il faut descendre non plus dans le jardin, mais dans la microstructure des pigments.

Observons que les pigments sont des poudres, colorées ou incolores, insolubles dans le milieu de dispersion (solvant ou liant), ce qui les distingue des colorants qui, eux, sont toujours solubles (encre des stylos, éosine, mercurochrome, etc.). Ici nous ne nous intéresserons donc qu'aux pigments, et non aux colorants.

De surcroît, nous ne préparerons que de la peinture à l'huile.

Pour obtenir une peinture, il faut disperser les particules de pigment dans le liant (l'huile) qui est hydrophobe. Or, si certains pigments le sont aussi, d'autres sont plutôt hydrophiles ; autrement dit, l'énergie de surface entre une particule de pigment et de l'huile est souvent élevée. Pourquoi parvient-on toutefois à disperser les pigments dans les huiles ? Parce qu'on apporte de l'énergie mécanique, en «broyant les couleurs».

Comment se comportent les particules, lors du broyage ? Le microscope le montre : initialement les particules primaires de pigment sont souvent réunies avec une de leurs faces en commun, ce qui conduit à des agrégats, à la manière d'un tas de briques compact (la surface d'un agrégat est inférieure à la surface totale des particules qui le composent). Les particules primaires peuvent également se réunir avec pour seul point de contact des angles ou des arêtes, comme un tas de brique désordonné, ce qui donne les agglomérats, dont la surface est alors proche de la surface totale des briques primaires. Les agrégats peuvent également s'associer en agglomérats. La taille des particules primaires peut être très variable, de 13 nanomètres à 10 micro-

mètres, et jusqu'à 60 micromètres pour les charges et les pigments naturels, notamment les pigments anciens.

Le broyage a plusieurs fonctions : il disperse les particules, il modifie éventuellement leur taille et, ainsi, il accroît le pouvoir colorant. Imaginons qu'on divise un cube d'un centimètre de côté en cubes égaux d'un micromètre de côté ; on obtient ainsi 1 000 milliards de cubes, la surface totale passant de six centimètres carrés à six mètres carrés.

LE MOUILLAGE

Lorsque nous avons formé la pâte en malaxant le pigment et l'huile avec la spatule, de l'air est resté occlus. Comment le chasser ? Il suffit de broyer cette pâte épaisse à la molette (voir la figure 2c). Par la même occasion, on disperse les grains de pigment, et l'on dissocie les agglomérats, voire les agrégats. Cette opération effectuée, on devra encore se préoccuper d'obtenir une viscosité appropriée. Pour le peintre, l'idéal est d'obtenir une pâte ; c'est ensuite, sur la palette seulement, qu'il ajuste la viscosité en ajoutant un diluant.

Or le mélange de poudres, tels les pigments, réserve des surprises également connues des maçons : si l'on



1. La racine (en bas à droite) de la garance (au centre) contient des colorants, telle l'alizarine. À partir de cette racine, on prépare une laque rouge (poudre dans le verre de montre), que l'on peut utiliser pour confectionner une peinture à l'huile (en bas, au centre).

mélange 700 litres de gravier, 450 litres de sable, 350 litres de ciment et 20 litres d'eau, on n'obtient pas 1 520 litres, mais seulement 1 000 litres de béton : le sable s'est logé dans les interstices du gravier, le ciment dans les espaces libres, et l'eau a remplacé l'air restant. Peut-on utiliser ce phénomène pour réduire

la quantité d'huile qui disperse un pigment (on ne peut notamment diluer une peinture que si la pâte est initialement épaisse)? Avec un pigment grossier tel que le noir d'ivoire ou le violet de mars, peut-on insérer un peu d'un pigment très fin sans que la pâte ne perde sa cohésion?



F. Perego

2. Le violet de mars est un oxyde de fer utilisé comme pigment. Pour obtenir une peinture, on disperse la poudre (en haut) avec de l'huile (bouteille en haut à gauche). On malaxe à la spatule et l'on obtient une pâte fine (au milieu). Puis on broie la pâte à la molette (celle-ci est debout sur l'image du haut et sur l'image du centre, couchée sur l'image du bas) : la pâte devient plus fluide (en bas).

Faisons l'expérience : préparons d'abord une pâte de violet de mars (le diamètre moyen de ces particules d'oxyde de fer Fe_2O_3 est égal à 0,7 micromètre) en triturant ce pigment avec de l'huile, à la spatule, puis broyons cette pâte épaisse à la molette sur un marbre ou sur une plaque de verre dépoli. Essayons alors d'introduire à la spatule un volume d'environ deux tiers de silice très fine (l'Aerosil 200 de Degussa, par exemple, est de la silice sous la forme de particules dont le diamètre moyen est égal à 12 nanomètres) : d'abord la pâte se réduit en poudre collante, la silice «volant» l'huile libre à la peinture. Cependant un broyage énergique à la molette finit par pousser les grains fins dans les interstices, entre les grains du pigment grossier, et l'on retrouve une pâte, plus ferme que la pâte initiale. Attention : pour cette expérience, partez du pigment en poudre et non d'une peinture toute prête, car le fabricant peut avoir ajusté son produit avec des charges ou avec des adjuvants qui fausseraient l'expérience.

FLUIDIFICATIONS

En pratique, le peintre ne peut perdre son temps à ajuster, à chaque utilisation, la quantité d'huile par rapport à la quantité de pigment : il préfère déterminer une fois pour toutes la quantité minimale de liant nécessaire pour obtenir une pâte avec ce pigment. Cette épreuve initiale est nommée détermination de la prise d'huile : il ajoute progressivement de l'huile de lin à 100 grammes de pigment, et malaxe avec une spatule jusqu'à obtenir une pâte plastique qui ne colle pas à la plaque de verre. La prise d'huile est normalement exprimée en volume d'huile pour 100 grammes de pigment.

Pourquoi, au delà de ce seuil, quelques gouttes de plus fluidifient-elles considérablement la pâte? L'effet est analogue à celui que l'on observe quand on applique deux plaques de verre mouillées et bien égouttées l'une contre l'autre, en les séparant juste par une infime pellicule de liquide : il est très difficile de les séparer, parce que les forces de capillarité, qui tirent l'eau au contact du verre, tirent le verre contre l'eau par réaction. Il en va de même entre deux grains de pigment. En revanche, quand on injecte un peu d'eau entre les plaques de verre soudées par le film d'eau, le glissement redevient possible, parce que les forces de capillarité agissent proportionnellement moins. On retrouve le même effet avec les peintures où la quantité de liant est excessive.

C'est également la raison pour laquelle plus une poudre est fine, plus il

est facile d'obtenir une pâte très ferme. On peut tester cet effet avec du sel fin de cuisine : si l'on essaie de le disperser dans de l'huile (de l'huile alimentaire, par exemple), on obtient difficilement une pâte qui se tient, parce que les grains trop gros ne se tassent pas suffisamment. En revanche, si l'on broie finement cette pâte à l'aide d'une molette, la pâte épaissit à mesure que les grains s'ameublissent, car la quantité de liquide entre les grains diminue suffisamment pour que les distances soient faibles, et les forces de tension superficielle élevées.

Toutes les huiles donneront-elles le même effet ? Les anciens traités de peinture préconisent souvent l'utilisation d'huile vieille pour broyer les couleurs. Pourquoi ce choix ? Parce que l'oxygène oxyde l'huile : les molécules d'huiles sont des triglycérides, avec du glycérol lié à trois chaînes composées seulement d'atomes d'hydrogène liés à un squelette d'atomes de carbone. Les acides gras présents dans les huiles siccatives (c'est-à-dire qui sèchent assez rapidement) sont pour la plupart insaturés (le squelette comporte plusieurs doubles liaisons entre atomes de carbone). L'oxydation provoque la coupure de doubles liaisons, ce qui conduit à la libération d'acides gras. Le groupe acide carboxylique $-COOH$ qu'ils ont à une extrémité modifie les énergies de surface : hydrophile, il se lie aux pigments, tandis que le squelette hydrocarboné, hydrophobe, vient au contact des molécules d'huile. Ainsi les acides gras, sont des agents mouillants et dispersants efficaces.

SAVONS ET ÉMULSIONS

Pour tester cette description théorique, préparons tout d'abord un acide gras en arrosant du savon avec du vinaigre, dans un bain-marie : le liquide qui surnage est constitué des acides gras du savon. Ajoutons une goutte de ce liquide à la pâte ferme de violet de mars et de silice que nous avons préalablement préparée. Quelques tours de molette fluidifient la pâte de façon surprenante : elle semblait être saturée en pigment, mais l'ajout d'acide gras montre qu'elle peut en recevoir davantage. Cet effet provient-il d'un comportement particulier du violet de mars, considéré par les fabricants comme un pigment à problème ?

Refaisons l'expérience avec un pigment qui se disperse bien, tel le blanc de plomb évoqué précédemment. Dispersé d'abord dans de l'huile de lin fraîche et neutre, il donne un résultat décevant : une pâte « givrée », grumeleuse. Toutefois, une pointe d'acide gras lui donnera de la fluidité, puis un onctueux particulier, d'une part en raison de l'ef-



3. Quand on mêle une quantité minime d'acides gras à du violet de mars (à gauche en haut), on obtient une pâte fluidifiée (en haut à droite) où l'on peut introduire davantage de pigment. En bas, on a représenté le même phénomène de fluidification pour un pigment important en peinture et qui se disperse bien dans l'huile : le blanc de plomb.

fet mouillant précédemment évoqué, mais aussi parce que les acides gras réagissent avec le blanc de plomb pour former des savons, excellents dispersants. Ainsi, comme une vieille recette l'indique, on peut commencer par former une pâte de blanc de plomb et d'eau, ce qui permet d'éviter de respirer les poussières toxiques du blanc de plomb ; ensuite on ajoute progressivement l'huile tout en battant le blanc. L'huile remplace l'eau, seule une partie reste emprisonnée sous forme d'émulsion, c'est-à-dire de gouttelettes d'eau enrobées des molécules dites tensioactives et dispersées dans l'huile. On obtient ainsi des peintures de consistance crémeuse et de faible teneur en huile, ce qui facilite le séchage : le graphisme précis et incisif de certaines peintures de la période classique est peut-être dû à l'utilisation de tels blancs.

Le peintre joue ainsi des propriétés hydrophiles ou hydrophobes des pigments.

Terminons ce panorama des comportements étranges en examinant le cas du blanc de Meudon, c'est-à-dire de la craie, qui est naturellement hydrophile mais que l'on peut rendre hydrophobe : il suffit pour cela de dissoudre un gramme d'acide stéarique (ou un autre acide gras saturé à 12, 14 ou 16 atomes de carbones) dans 50 millilitres d'alcool à 96 degrés tiédi. Mouillons 100 grammes de blanc de Meudon avec ce liquide, afin d'en former une pâte, en ajoutant au besoin

de l'alcool. Malaxons, laissons évaporer l'alcool, plaçons cette poudre dans un bocal ouvert sur le panier d'une cocotte minute, suspendu au-dessus de quelques centimètres d'eau. Chauffons de sorte que la préparation « cuise » pendant une heure : l'acide gras réagit avec le sel de calcium pour former, à la surface des grains, un savon qui est hydrophobe.

Comparons le blanc ainsi obtenu au blanc initial, en préparant une pâte avec de l'huile, et une pâte avec de l'eau, pour le blanc non traité et pour le blanc traité. Le blanc de Meudon, qui se disperse bien dans l'eau, se disperse moins bien dans l'huile que le même produit après le traitement.

Toutes ces expériences du peintre dans le jardin devraient aider les peintres dans l'atelier, troublés par la qualité de leurs produits : doivent-ils broyer leurs peintures eux-mêmes, comme jadis, ou doivent-ils employer les peintures en tube ? Sans vouloir faire l'apologie des peintures déjà préparées, remarquons qu'il n'est conseillé de broyer soi-même que si l'on broie bien ; et que le métier de peintre peut effectivement se doubler de celui de fabricant, mais au détriment du temps pour peindre.

François PEREGO est restaurateur de tableaux à Bécherel (Ille-et-Vilaine).

Voyageurs et baguenaudiers

JEAN-PAUL DELAHAYE

Le code de Gros-Gray est utile aux choses sérieuses et futiles.

Les physiciens s'interrogent : l'espace n'aurait-il pas plus de trois dimensions ? La relativité, en prenant en compte le temps, soutient qu'il n'y en a pas moins de quatre, et des théoriciens plus téméraires, armés d'arguments qui échappent au vulgaire, envisagent que nous vivions dans un espace à huit dimensions, voire onze.

Il devient donc urgent de résoudre le problème du voyageur de commerce en dimension n : des points étant donnés dans un espace de dimension n , comment organiser le plus court trajet

qui passe par tous les points ? En suivant l'illustre exemple du mathématicien à qui l'on demandait de calculer le volume d'une vache et qui commençait son raisonnement par « supposons que la vache soit sphérique... », nous nous limiterons au cas des sommets d'un parallélépipède rectangle : quel est le plus court chemin qui passe par tous les sommets d'un tel parallélépipède à n dimensions ?

Un rectangle a quatre sommets. Un parallélépipède, 8, et, plus généralement, un parallélépipède à n dimensions en possède 2^n . Nous noterons ces sommets

00...00, 00...01, 00...10, ..., 11...1 (toutes les suites finies de n symboles "0" ou "1").

Les longueurs des côtés du parallélépipède sont classées de la plus grande à la plus petite. Le problème est maintenant parfaitement bien posé. En imposant de partir du sommet 00...0 (ce qui n'enlève aucune généralité au problème), celui-ci n'admet qu'une seule solution.

La solution est donnée par une suite de sommets qui constituent ce qu'on appelle le code de Gros-Gray, dont le nom provient de Louis Gros et de Frank Gray. Gros était clerc de notaire à Lyon ; il publia en 1872 un opuscule où ce code était présenté pour la première fois en lien avec un casse-tête sur lequel nous reviendrons. Gray travaillait aux laboratoires Bell, il réinventa ce code, et en livra une étude détaillée dans les années 1930 ; il se voit parfois injustement attribuée la paternité exclusive de l'invention.

On sait prouver que le code de Gros-Gray donne le plus court trajet du voyageur de commerce sur le parallélépipède rectangle : ce trajet est représenté sur la figure 2. Le principe de déplacement du voyageur n'est complexe qu'au premier abord : examiné attentivement, il exhibe des régularités fascinantes sur lesquelles nous allons nous attarder.

DES ZÉROS ET DES HUNS

À chaque entier n , nous associons sa notation en binaire $b(n)$ et son code de Gros-Gray que nous noterons $g(n)$. Voici quelques exemples :

$b(0) = 0$ $g(0) = 0$
 $b(1) = 1$ $g(1) = 1$
 $b(2) = 10$ $g(2) = 11$
 $b(3) = 11$ $g(3) = 10$
 $b(4) = 100$ $g(4) = 110$
 $b(5) = 101$ $g(5) = 111$
 $b(6) = 110$ $g(6) = 101$
 $b(7) = 111$ $g(7) = 100$

Un tableau plus complet se trouve sur la figure 1. La suite des codes de Gros-Gray peut être définie de bien des façons dont on prouve, avec un peu de patience qu'elles sont équivalentes ; chacune de ces caractérisations sera utile.

La première définition indique comment passer d'un code de Gros-Gray au suivant : on change un seul chiffre (1 en 0 ou 0 en 1), qui est :

– le dernier si le nombre de «1» est pair,
 – celui à gauche du «1» le plus à droite, sinon.

En appliquant cette règle, 110 est suivi de 111, qui a pour suivants 101, 100, puis 1100. Cette règle permet au voyageur d'organiser sa tournée : il n'a d'ailleurs même pas besoin de se souvenir de ce qu'il a fait auparavant, sa position seule lui donnant toutes les informations sur le prochain point où il doit se rendre.

1. LE CODAGE DE GROS-GRAY DES ENTIERS

	CODE BINAIRE	CODE GROS-GRAY	PLACE DES BITS MODIFIÉS	EMPLACEMENTS DES 1
0	00000	00000	654321	654321
1	00001	00001		
2	00010	00011		
3	00011	00010		
4	00100	00110		
5	00101	00111		
6	00110	00101		
7	00111	00100		
8	01000	01100		
9	01001	01101		
10	01010	01111		
11	01011	01110		
12	01100	01010		
13	01101	01011		
14	01110	01001		
15	01111	01000		
16	10000	11000		
17	10001	11001		
18	10010	11011		
19	10011	11010		
20	10100	11110		
21	10101	11111		
22	10110	11101		
23	10111	11100		
24	11000	10100		
25	11001	10101		
26	11010	10111		
27	11011	10110		
28	11100	10010		
29	11101	10011		
30	11110	10001		