

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).