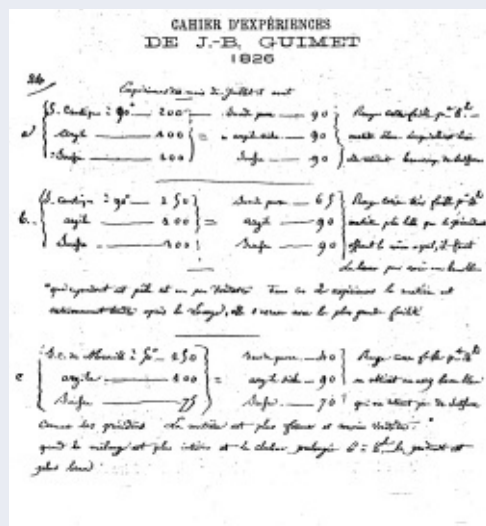


Le secret du procédé Guimet

Le cahier d'expériences de Jean-Baptiste Guimet de 1826, dans lequel il avait consigné son procédé de fabrication du bleu outremer, fut révélé en 1878, sept ans après sa mort, par son fils Émile. Le procédé met en œuvre 37 parts de kaolin (silicate d'aluminium), 22 de carbonate de sodium, 15 de sulfate de sodium, 18 de soufre et 8 de charbon de bois (comme réducteur). La fabrication consiste en trois opérations successives : la préparation des mélanges, la cuisson et le traitement de la matière cuite obtenue.

La cuisson est effectuée soit dans des creusets placés dans un four, soit dans des fours à moufles (qui isolent le matériau grâce à une double enveloppe), dont on règle à volonté la température et l'entrée d'air. Au cours de la première étape, le soufre en excès réagit avec le carbonate de sodium pour donner du polysulfure de sodium dont l'action sur le kaolin conduit à un composé vert, nommé outremer vert. La seconde étape consiste à convertir ce dernier en outremer bleu par action de l'air vers 800 °C, jusqu'à réaction complète. Après un long refroidissement à l'abri de l'air, le pigment brut est broyé, lavé et séché dans une étuve. Enfin, le conditionnement se fait en poudre, en boules, en cubes, ou sous forme de pastilles.

La page 24 du cahier d'expériences où, en 1826, Jean-Baptiste Guimet consignait la couleur et la stabilité du matériau obtenu selon un même protocole, en faisant varier les proportions des constituants présumés du bleu outremer.



« La fabrication du bleu outremer. Usine Guimet à Fleurbaey-sur-Saône », Les Grandes Usines de France, tome 16, 1982, coll. 4K173, 16 p. X6, CHUM, chum.cnam.fr/cgi/page.cgi/4K173_16/05100391715391



6. COFFRET DE TUBES D'OUTREMER de différentes tonalités produits par l'usine Guimet au début du XX^e siècle.

À ÉCOUTER

Jeudi 30 août, Bernard Valeur reviendra sur le fabuleux destin du bleu outremer dans la partie Actualités de l'émission **La marche des sciences**, sur France Culture de 14h à 15h. www.franceculture.com

à l'azurage du linge, il n'est plus effectué à l'aide du bleu outremer, remplacé dans les années 1940 par les azurants optiques fluorescents. Concernant les cosmétiques (mascara, fard à paupière, vernis à ongle, etc.), soulignons que le bleu outremer est le seul pigment bleu autorisé du fait de son absence de toxicité. Si le bleu outremer ne cesse de faire rayonner sa beauté de par le monde, c'est parce qu'il le vaut bien !

L'utilisation en peinture artistique était la motivation première de la fabrication d'un bleu outremer artificiel. Claude Monet, Pierre-Auguste Renoir, Vassily Kandinsky, etc., les artistes ne se sont pas privés de l'utiliser à partir de la seconde moitié du XIX^e siècle. Vincent Van Gogh, en particulier, l'a souvent employé, notamment pour peindre le *Portrait du docteur Paul Gachet* (1890), dont le fond est à base de bleu outremer, mélangé à du blanc de plomb pour les parties les moins foncées. Le fameux bleu Klein – mis au point par le peintre français Yves Klein à la fin des années 1950 et nommé IKB (*International Klein Blue*) – est aussi à base de bleu outremer. L'originalité de l'IKB réside dans la formulation du liant, qui n'est ni de l'huile ni de l'eau, mais une pâte fluide originale dans laquelle le pigment est dispersé. Sa mise au point a fait l'objet d'une collaboration avec un jeune chimiste, Édouard Adam.

Une enveloppe Soleau décrivant la composition de ce bleu a été déposée en 1960 à l'Institut national de la propriété industrielle (une telle enveloppe, inventée par Eugène Soleau en 1910, constitue une preuve de création).

Le bleu du trisulfure

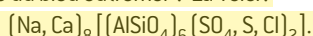
Mais quelle est donc la nature exacte de l'entité chimique à l'origine de la couleur bleue ? Il a fallu attendre les années 1969-1970 pour que le mystère soit élucidé, grâce à l'étude d'échantillons par résonance paramagnétique électronique. Inventée en 1944, cette technique permet de détecter des espèces paramagnétiques, c'est-à-dire caractérisées par la présence d'un ou plusieurs électrons non appariés, et susceptibles ainsi d'acquies une aimantation en présence d'un champ magnétique extérieur.

Cette technique avait permis de montrer que la couleur bleue de solutions de polysulfures alcalins (en solvant basique) était due au radical anion trisulfure $S_3^{\bullet-}$ (comportant un électron non apparié). Ce radical absorbe en effet la lumière dans un large domaine de longueurs d'onde centré vers 610 nanomètres, c'est-à-dire dans les composantes orangée et rouge, donnant une teinte bleue aux substances qui en contiennent.

L'idée est donc venue de rechercher la présence d'un tel radical anion trisulfure dans le bleu outremer.

Le résultat, positif, a enfin donné la clé de l'énigme. Dans le bleu outremer, les radicaux résident dans les cages d'une matrice d'aluminosilicate (il s'agit plus précisément de sodalite). Leur insertion dans ces cages a lieu soit pendant la formation de la matrice, soit après, par diffusion.

Alors, finalement, quelle est la formule brute du bleu outremer ? La voici :



Et son nom chimique est la lazurite (à ne pas confondre avec l'azurite, évoquée plus haut). Cette formule compliquée ne révèle pas le secret de la couleur bleue, puisqu'elle n'explique pas le radical anion trisulfure... On comprend pourquoi deux siècles ont séparé la première analyse chimique de Marggraf et la résolution de l'énigme.

Quant à l'outremer vert observé au cours de la fabrication (voir l'encadré page ci-contre), il doit sa couleur à la présence du radical anion disulfure $\text{S}_2^{\bullet-}$, qui absorbe, lui, vers 400 nanomètres. Ainsi l'outremer peut-il apparaître bleu-vert, bleu turquoise ou vert selon les proportions de trisulfure et de disulfure. Si l'on poursuit la cuisson du bleu outremer en présence d'air en excès, on obtient encore d'autres teintes, comme l'a rapporté Émile Guimet en 1878 : « La matière prend une nuance violette, puis rouge ou plutôt rose, et enfin l'outremer devient blanc. » Enfin, en remplaçant le soufre par du sélénium ou du tellure (dont la configuration électronique de la couche externe est la même que celle du soufre), on obtient des « outremer » rouge ou jaune, ce que Émile Guimet et Jules Plicque avaient déjà observé dans les années 1870. Décidément, l'outremer en aura fait voir de toutes les couleurs aux chimistes !

BIBLIOGRAPHIE

B. Valeur, *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.

B. Valeur, *La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre*, dans *La chimie et l'art*, EDP-Sciences, pp.129-167, 2010.

F. Delamarre, *Bleu en poudre. De l'art à l'industrie, 5 000 ans d'innovation*, Presses des Mines ParisTech, 2007.

D. Bonnard, *Le bleu outremer : invention(s) d'un pigment*, *La revue du Musée des arts et métiers*, pp. 26-35, n° 46-47, octobre 2006.

J. Mertens, *The history of artificial ultramarine (1787-1844) : science, industry and secrecy*, *Ambix*, vol. LI, n° 3, pp. 219-244, 2004.

