UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
SCIENCES. TECHNOLOGIE. MEDECINE. GRENOBLE - ALPES

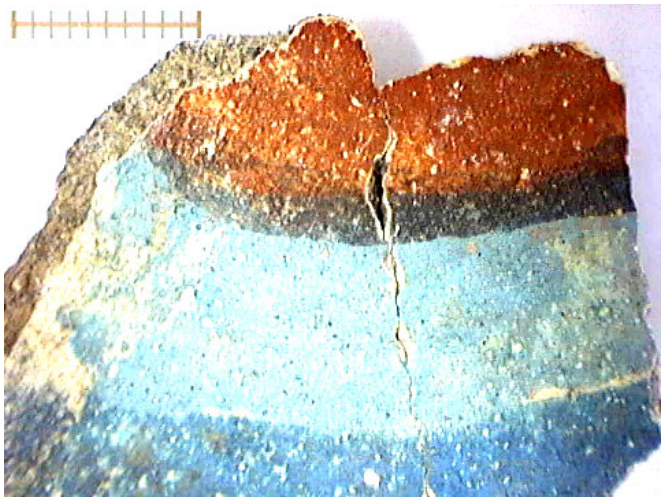
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Laboratoire de Cristallographie Grenoble

ESRF

Stage de DUT Mesures Physiques option TI

Synthèse et caractérisation d'un complexe organo-argileux : le pigment "Bleu Maya"



Fragment de peinture murale de Cacaxtla (Mexique)

PELTIER Nicolas 14 avril-20 juin 2003

Responsables de stage : *P. Martinetto, Laboratoire de Cristallographie et M. Sanchez del Rio, ESRF*

SOMMAIRE

Remerciements

I. Présentation du problème

1. **Introduction**
2. **Historique des travaux déjà réalisés**
3. **Echantillons archéologiques**

II. Différentes voies de synthèse du pigment « bleu maya »

1. **Argiles et indigos (ou dérivés) disponibles**
2. **Synthèses chimiques**
   A. *Par recuit de poudre d'argile et d'indigo*
   B. *Par « vat-dyeing » (teinture en cuve)*
   C. *Par solution d'acétate d'indoxyl*
3. **Voie traditionnelle**
   Par macération de feuilles d'indigotier
4. **Tests de résistance des pigments**

III. Caractérisation des argiles et du pigment « bleu maya »

1. **Techniques expérimentales utilisées**
   A. *La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*
   B. *La diffraction des rayons X sur poudre (DRX)*
   C. *L'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*
2. **Caractérisation des argiles**
   A. *Microscope Electronique à Balayage*
   B. *Diffraction des rayons X sur poudre*
   C. *Calorimétrie différentielle à balayage*
3. **Caractérisation des pigments**
   A. *Microscope Electronique à Balayage*
   B. *Diffraction des rayons X sur poudre*
   C. *Calorimétrie différentielle à balayage*

IV. Conclusion et perspectives

Bibliographie

REMERCIEMENTS

Ce stage a été réalisé au laboratoire de cristallographie du CNRS de Grenoble du 14 avril au 20 juin 2003. Je remercie donc Mr. Tourillon de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à remercier toute l'équipe de « diffraction X et microstructures », dont Eric Dooryhee, Jean-Louis Hodeau, et Michel Anne, avec qui j'ai eu l'occasion de travailler mais surtout Pauline Martinetto pour sa disponibilité, sa sympathie et pour m'avoir permis d'effectuer ce stage.

Je remercie également Manuel Sanchez del Rio, co-responsable de mon stage, membre de l'équipe « Sientific software » à l'ESRF, pour ses idées et ses conseils ainsi que pour m'avoir donné les orientations à prendre tout au long de mon stage.

Je souhaite également remercier Pierre Strobel pour ses conseils, ainsi que de m'avoir permis d'effectuer mes expériences dans de bonnes conditions, en mettant à ma disposition le laboratoire de chimie.

Je remercie aussi C. Reyes-Valerio, sans qui je n'aurais pas pu réaliser les manipulations, car il nous a généreusement cédé des échantillons archéologiques ainsi que des matières premières comme les feuilles d'indigofera suffruticosa et la palygorskite mexicaine. De plus, son travail m'a servi de point de départ pour synthétiser le pigment et il m'a beaucoup conseillé quant à la manière de procéder. Je remercie également le Dr A. Martinez Muriel et l'Institut National d'Anthropologie et d'Histoire du Mexique de nous avoir fourni des échantillons archéologiques.

Enfin, je tiens à remercier l'entreprise espagnole TOLSA qui nous a fait don de palygorskite espagnole ainsi que de sépiolite minérale et purfiée.

I. Présentation du problème

1. Introduction

Le bleu maya est un pigment bleu retrouvé dans plusieurs sites archéologiques de Méso-amérique (Mexique, Guatemala, …). Il fut largement utilisé par les Mayas et d'autres peuples méso-américains pendant les périodes classiques et post-classiques (de 300 à 1600 après JC environ). Ce pigment est remarquable grâce à sa superbe couleur bleue mais aussi et surtout grâce à son incroyable résistance. En effet, il a été retrouvé sur des murs, des poteries, des objets de culte ainsi que dans la peinture ecclésiastique coloniale de la première époque (jusqu'en 1589), en très bon état de conservation, et ce même, dans des sites archéologiques où les conditions climatiques sont extrêmes (forêt tropicale). Dès les années 60, le pigment a été identifié comme étant un complexe organo-argileux. Certains auteurs expliquent la formation du complexe par le départ de l'eau et à l'entrée de la molécule d'indigo dans les canaux de l'argile. D'autres affirment que la présence de fer en serait la cause.

Le but du stage est, dans un premier temps, de synthétiser le pigment en s'appuyant sur les travaux antérieurs et ainsi de définir, avec une plus grande précision, les paramètres de préparation du complexe. Dans un deuxième temps, l'objectif est la caractérisation du pigment et de ses différents ingrédients, pour dégager les pistes permettant de répondre aux questions encore en suspens.

Pour pouvoir analyser et comprendre comment se forme le complexe et quel est le mécanisme qui le rend aussi résistant, il nous faut reproduire un pigment similaire au bleu maya.

2. Historique des travaux réalisés

Le pigment bleu maya est découvert pour la première fois, en 1931, par H.E. Merwin sur les peintures murales de Chichén Itza, au Mexique [1].

C'est en 1942 que le nom de « bleu maya » est donné provisoirement au pigment par R.J. Gettens, car il pense alors qu'il est présent seulement dans les temples mayas [2].

Quatre ans plus tard, les peintures murales de Bonampak (Mexique) sont découvertes et permettent d'étudier de nouveaux échantillons. L'étude de ces derniers par diffraction des rayons X, permet d'identifier un des composés du

pigment : la palygorskite. La palygorskite est une argile à structure fibreuse, par opposition à la structure lamellaire de la majorité des argiles [3].

En 1956, Anna O. Shepard émet l'hypothèse qu'un composé de nature organique puisse intervenir dans le complexe, mais c'est seulement en 1962 que l'indigo est identifié, par spectroscopie infrarouge, comme étant le deuxième constituant du pigment [4,5].

Quelques années plus tard, en 1966, H. Van Olphen propose de comparer les échantillons archéologiques à un pigment « artificiel » qui pourrait être préparé de trois manières différentes [6] : tout d'abord grâce au trempage de l'argile dans une solution légèrement basique d'acétate d'indoxyl avant cuisson de l'argile teintée. Ensuite en chauffant simplement un mélange de poudre d'argile (palygorskite et sépiolite) et d'indigo synthétique. Enfin, par « vat-dyeing », en plongeant l'argile dans une solution d'indigo réduit par un hydrosulfite de sodium puis en procédant à la réoxydation de l'indigo à l'air et à la cuisson du complexe. Dans ces trois différentes méthodes, il existe un facteur commun : le recuit du mélange une fois l'indigo fixé sur l'argile. D'après H. Van Olphen, cette cuisson doit se faire pendant quelques jours à une température devant être comprise entre 75 et 150°C. Apparemment la cuisson serait la phase essentielle qui conduit à la résistance du pigment aux acides ainsi qu'à des températures pouvant aller jusqu'à 250 ou 300°C. Il choisit ensuite de synthétiser un pigment à partir, cette fois, d'argile lamellaire. La kaolinite, la nontronite, la bentonite et d'autres encore sont utilisées mais aucune ne conduit à la même résistance que celle obtenue avec la palygorskite.

L'année suivante, en 1967, R. Kleber, L. Masschelein-Kleiner et J. Thissen s'appuient sur les recherches de H. Van Olphen et préparent aussi une poudre de couleur bleue turquoise en mélangeant palygorskite et indigo synthétique [7]. Ils décident de réaliser ce mélange à différentes concentrations en indigo et en le cuisant à différentes températures. Ils montrent alors que pour obtenir un pigment suffisamment résistant, la concentration en indigo ne doit pas dépasser 15% et peut descendre jusqu'à 0,1%. En ce qui concerne la cuisson de la préparation, ils essaient à 120°C pendant 20 heures et pendant 5 heures, puis à 190°C pendant 5 heures. Cette dernière configuration leur paraît être la meilleure car amenant à la meilleure résistance aux acides. C'est ce test de résistance qui est utilisé pour valider si le pigment préparé correspond bien à du « bleu maya ». Avant d'être analyser, les pigments préparés sont lavés à l'acétone pour éliminer tout excès d'indigo et pour ne pas fausser les diagrammes de diffraction.

En 1993, C. Reyes-Valerio, archéologue mexicain, publie un ouvrage sur ses recherches sur le bleu maya [8]. C. Reyes-Valerio a recherché la technique traditionnelle utilisée par les Mayas pour fabriquer le pigment et n'a donc pas

utilisé les synthèses chimiques décrites précédemment. La technique qu'il a utilisée se compose de 5 étapes majeures :

- la macération des feuilles d'indigotier dans de l'eau avec de l'argile
- une première filtration pour enlever les feuilles
- l'oxygénation de la solution
- une nouvelle filtration pour récupérer le pigment
- la cuisson du pigment.

Grâce à cette méthode beaucoup plus artisanale, Reyes-Valerio a pu reproduire lui aussi un pigment qui présente les mêmes propriétés que le bleu maya (couleur proche de celle des pigments archéologiques, très bonne résistance aux attaques acides).

Plus récemment, de nouvelles études ont montré à leur tour qu'il était possible d'obtenir un pigment résistant [9] en réutilisant la méthode consistant à mélanger simplement de poudre d'argile et d'indigo avec les indications de concentration, de temps et de température de cuisson des expériences de Kleber et Masschelein-Kleiner. La conclusion est que pour obtenir la meilleure résistance aux acides ainsi que la couleur la plus proche de celle du bleu maya, il faut choisir une concentration en indigo de 10% et une cuisson à 190°C pendant 5 heures. Il a aussi été montré que la couleur du pigment obtenu dépendait de la nature de l'indigo utilisé. Les teintes obtenues seront plus ou moins claires et vont d'un bleu légèrement grisé à un bleu nuancé de vert. Suivant si l'on emploie de l'indigo synthétique ou naturel extrait soit de l'indigofera tinctoria (espèce des Indes), soit de l'indigofera suffruticosa (espèce mexicaine).

3. Echantillons archéologiques

Grâce à C. Reyes-Valerio et à l'Institut National d'Anthropologie et d'Histoire du Mexique nous disposons des échantillons archéologiques de six provenances différentes, toutes mexicaines. Ce sont des prélèvements de peintures murales en bon état de conservation. Nous avons observé ces échantillons avec une binoculaire (OLYMPUS, SZX12, et dont le grossissement peut aller jusqu'à 90X).

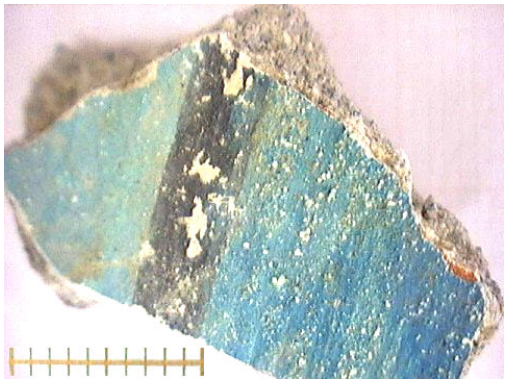


Figure 1 : Fragment de Tamuin

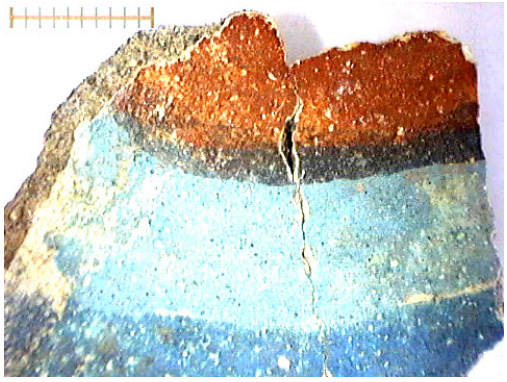


Figure 2 : Fragment provenant de Cacaxtla

Ces observations nous ont permis :

- d'évaluer la palette de couleur des pigments archéologiques
- de constater que plusieurs teintes de bleu peuvent coexister au sein d'un même fragment (Figures 1 et 2)
- de montrer qu'il était difficile de donner des conclusions sur les techniques de peinture murale employées par les Mayas (pas de systématique sur l'ordre d'application des différentes couches, …)

II. Différentes voies de synthèse du pigment « bleu maya »

Comme décrit précédemment, il existe différentes techniques de reproduction du pigment. La première consiste à mélanger l'argile avec l'indigo synthétique en poudre puis à chauffer le tout. La deuxième consiste à fixer l'indigo sur l'argile par vat-dyeing. La troisième utilise un bain d'acétate d'indoxyl. Et enfin, la dernière consiste à faire macérer des feuilles d'indigotier dans de l'eau avec de l'argile.

Pour pouvoir définir si les pigments que l'on préparera, sont ou non du bleu maya, on se basera sur plusieurs critères qui sont : la couleur mais aussi et surtout la résistance aux acides concentrés.

1. Argiles et indigos (ou dérivés) disponibles

On dispose de plusieurs argiles de structure et de provenances différentes, mais aussi de plusieurs types d'indigo. Les argiles dont on dispose sont au nombre de cinq :

- La palygorskite mexicaine[1] $[(OH_2)_4(Mg,Al,Fe)_5(OH).2Si_8O_{20}].4H_2O$.
- La palygorskite espagnole[2].
- La sépiolite espagnole minérale[3] ou purifiée[4] $[OH_2Mg_8(OH).4Si_{12}O_{30}].8H_2O$. La sépiolite est une argile du même type que la palygorskite, elles ont toutes les deux une structure fibreuse (la différence réside dans la taille des canaux). Le diamètre des canaux de la palygorskite mesure approximativement 3.7Å * 6.0Å contre 5.6Å * 11.0Å pour la sépiolite. La sépiolite purifiée est en fait la sépiolite minérale ayant subi un traitement

[1] provenance de Ticul, Yucatan (Mexique), cédé par C. Reyes-Valerio.
[2] entreprise Tolsa, Espagne, www.tolsa.com.
[3] entreprise Tolsa, Espagne, www.tolsa.com.
[4] entreprise Tolsa, Espagne, préparation pangel S9, www.tolsa.com.

mécanique. Ce traitement consiste à broyer très finement l'argile et séparer les grains en fonction de leur taille.

- La montmorillonite[1]. Cette argile ne fait pas partie des argiles fibreuses mais lamellaires.
- Une argile de type smectite[2]. Cette argile possède aussi une structure lamellaire.

On dispose également de 4 sortes d'indigo sous 3 formes différentes :

- L'indigo synthétique[3] ($C_{16}H_{10}N_2O_2$). Il se présente sous la forme d'une poudre bleue foncée.

- Des feuilles d'indigotier des Indes[4] (espèce indigofera tinctoria).
- Des feuilles d'indigotier du Mexique[5] (espèce indigofera suffruticosa).
- De l'acétate d'indoxyl ($C_9H_{10}NO_2$).

L'indigo est un composé organique insoluble dans l'eau. Il est cependant soluble dans l'acétone et faiblement dans l'éthanol. Ce colorant bleu est détruit par l'acide nitrique. Après destruction la couleur devient rouge-orange.

2. Tests de résistance des pigments

Les deux constituants du pigment bleu maya sont, pris séparément, facilement attaqués par les acides. L'argile se déstructure alors que l'indigo réagit violemment et passe de sa couleur bleue foncée à une teinte rouge orangée. Puisque séparément, ni l'argile, ni l'indigo ne sont résistants aux attaques acides et que le pigment bleu maya, constitué simplement de ces deux substances, est lui résistant aux acides concentrés, le moyen le plus simple et le plus rapide d'identifier ce pigment est de le tester à l'acide.

Le test consiste à placer une petite quantité de pigment préparé sur un verre de montre puis d'y ajouter quelques gouttes d'acide concentré jusqu'à ce qu'il soit recouvert. Il ne reste ensuite plus qu'à agiter légèrement puis attendre quelques instants et constater si le pigment est résistant ou non. Cependant, dans la littérature, plusieurs acides ont déjà été utilisés pour les tests mais le plus destructeur des acides paraît être HNO_3, l'acide nitrique. On testera donc nos pigments avec HNO_3 à 65%.

On peut cependant noter que juger de la résistance à un acide reste très subjectif, car il est très difficile de se prononcer sur le résultat d'un test. En

[1] cédé par M. Suarez Barrios.
[2] entreprise Seema, Indes.
[3] entreprise Sigma-Aldrich.
[4] entreprise « Exotic Naturals »
[5] Feuilles cultivées au Mexique, puis cédées par Reyes-Valerio

effet, certains pigments se décolorent légèrement et prennent une couleur verte, d'autre paraissent décomposés et pourtant on voit subsister la couleur bleue dans le verre de montre. Pour mieux apprécier cette résistance, il est préférable de procéder à un autre test en même temps sur un pigment très résistant et sur un pigment totalement détruit par l'acide. Le fait de voir les trois échantillons, ou seulement deux d'entre eux, l'un à côté de l'autre permet de les comparer, mais cela ne suffit pas toujours pour pouvoir affirmer qu'un pigment est résistant ou qu'il ne l'est pas.

Pour complèter ce test rapide et simple, on peut envisager des solutions plus lourdes : la diffraction des rayons X sur poudre par exemple peut aider à mettre en évidence la présence d'une phase amorphe caractéristique de la déstructuration de l'argile. Une autre solution serait d'étudier le pigment par colorimétrie, par infrarouge ou encore par chromatographie. Toutes ces méthodes d'analyse n'ayant pu être utilisées par manque de temps, on considérera que le test à l'acide est le moyen le plus simple et le plus rapide pour repérer les pigments les plus résistants.

Figure 6 : comparaison de deux pigments ayant subit le test à l'acide nitrique. Le pigment de palygorskite mexicaine +5% d'indigo, cuit 1heure 30 à 190°C, est résistant (à gauche) alors que celui préparé à base de montmorillonite ne l'est pas (à droite).

3. Synthèses chimiques

A. *Par recuit de poudre d'argile et d'indigo*

Figure 3 : Mortier en agate utilisé pour les mélanges de poudre

Pour cette technique de préparation on n'utilisera qu'un seul type d'indigo : l'indigo synthétique qui se présente sous la forme d'une poudre bleue très foncée.

a) Mode opératoire

Les descriptions de cette technique dans la littérature restent assez floue sur les conditions exactes de préparation. Nous avons, par pesée des deux constituants, fixé la concentration du mélange en indigo. Puis on broie le tout, manuellement avec un pilon dans un mortier. On récupère ensuite le mélange bleu une fois que la couleur de celui-ci est homogène, puis on réalise une pastille pour favoriser le contact, au moment du chauffage, entre l'argile et le colorant. Cette pastille est fabriquée au moyen d'un moule à pastiller soumis à une pression de 3 tonnes. Les différentes pastilles préparées, le sont toutes suivant ce même protocole.

b) Synthèses réalisées

On prépare d'abord des pigments à partir d'indigo synthétique et des 4 argiles à structures fibreuses (voir II-1). Les pigments comptent 10, 7, 5 et 1% d'indigo puis cuits à 190°C pendant 5 heures. Ces pigments sont ensuite lavés à l'acétone pour éliminer l'excédent d'indigo. On prépare aussi, comme l'a fait H. Van Olphen, des pigments à base d'argile lamellaires (voir II-1), à des concentrations en indigo de 1 et 7%. Ces mélanges sont réalisés pour vérifier si seules les structures fibreuses peuvent donner, dans ces conditions, des complexes stables.

Figure 4 : les différentes nuances de bleu suivant la concentration du pigment en indigo

c) Résultats

Les concentrations les plus élevées donnent des pigments trop foncés par rapport aux couleurs observées sur les échantillons archéologiques, on continuera donc les expériences seulement avec une concentration de 1% en indigo.

Pour les deux palygorskites et les deux sépiolites, on obtient bien des pigments résistants lorsqu'on les teste environ 15 minutes avec HNO_3. On cherche alors à déterminer si la température ainsi que le temps de cuisson peuvent être modifiés. On reproduit donc des pigments à 1% d'indigo que l'on

chauffe à des températures moins élevées et pendant des durées plus courtes. Pour les palygorskites, on cuit à 90° puis à 70°C pendant 1 heure 30. Les pigments préparés à 70°C deviennent légèrement verts lors du test à l'acide nitrique, alors que ceux préparés à 90°C restent bleus après traitement à HNO_3. Il apparaît que la température de 80°C marque un tournant important dans la phase de cuisson des pigments de palygorskite. Pour les sépiolites, on procède aux mêmes essais. On observe que les résultats sont identiques et positifs à 90 et à 70°C. On cuit donc à 50°C puis on finit par ne plus cuire le mélange qui reste toujours aussi résistant. Apparemment le simple fait de broyer et de pastiller serait à l'origine de cette stabilité. D'autres échantillons sont préparés en utilisant un broyeur mécanique (marque : pulverisette). Les résultats obtenus avec cette machine sont beaucoup moins satisfaisants puisque les mélanges à base de sépiolite ne résistent plus.

Les résultats obtenus sont surprenants car, jamais dans la littérature, personne n'a parlé de résistance avant l'étape de cuisson. C'est donc remarquable et très intéressant. Cela voudrait dire que pour la sépiolite au moins, la cuisson n'est pas l'étape fondamentale qui est à l'origine de la résistance du pigment. Il semble que d'autres paramètres puissent entrer en jeu, comme par exemple la taille des grains.

B. *Par « vat-dyeing » (teinture en cuve)*

Cette technique est certainement la plus utilisée dans les procédés de teinture industrielle. Elle sert notamment à teindre les blue jeans ainsi que la majorité des textiles.

Le principe du vat-dyeing est assez simple : il consiste à faire transformer l'indigo insoluble dans l'eau en une forme leuco-dérivée, soluble, pour le fixer sur une argile.

a) Mode opératoire

Pour dissoudre l'indigo, on prépare une pâte en ajoutant 2 ou 3 gouttes d'éthanol à une pesée d'indigo synthétique (0,1 g). Après avoir remué le mélange et une fois cette pâte obtenue, on la place dans un bécher de 250 mL dans lequel on ajoute un faible volume d'eau, approximativement 5 mL, puis 2 mL de soude concentrée (2 $mol.L^{-1}$). La solution est alors agitée puis laissée de côté. Pendant ce temps, on prépare un deuxième bécher de 150 mL, dans lequel on place environ 20 mL d'eau distillée puis une masse d'hydrosulfite de sodium (0,3 g). La solution est agitée pour l'homogénéiser, puis versée dans le premier bécher. Pour accélérer la réaction, on chauffe alors le mélange sur une plaque chauffante à environ 50°C.

On laisse alors le mélange sur la plaque en chauffe pendant que l'on prépare une pesée d'argile à teinter (1 g). Les quantités d'argile et d'indigo synthétique sont telles que la concentration en indigo soit correcte, entre 1 et 10% environ. Après 40 minutes de chauffe du mélange contenant l'hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$) et l'indigo, le liquide est devenu jaune clair, cela veut dire que l'indigo est maintenant totalement réduit. Cependant, pour pouvoir observer cette couleur il faut légèrement agiter la solution car on observe aussi que sur les bords et en surface, une couche bleue foncée s'est déposée. On essaie donc d'ôter cette fameuse couche à la surface mais celle-ci se reforme immédiatement, certainement à cause de la réoxydation par l'air du leuco-dérivé. Après avoir laissé la solution 45 minutes sur la plaque chauffante à 50°C, on ajoute environ 40 mL d'eau distillée, pour diluer le bain colorant, puis la palygorskite espagnole pesée précédemment. On agite la solution puis on la laisse reposer sans arrêter de la chauffer.

Une heure plus tard, on retire la solution de la plaque chauffante, puis on récupère l'argile déposée au fond du bécher que l'on place sur un verre de montre. La palygorskite espagnole a une teinte jaune claire (couleur de l'indigo sous sa forme réduite) mais bleuit à vue d'œil (réoxydation par l'air). Enfin, on laisse sécher la pâte d'argile bleuissante pendant toute une nuit afin de récupérer une poudre.

b) *Résultats*

Le résultat est donc une poudre bleue. On peut dire que l'indigo a bien été fixé sur le support : l'argile, cependant, la poudre obtenue n'est pas résistante au test à l'acide nitrique. On procède donc à la cuisson du pigment à 190°C durant 5 heures. Le pigment est ensuite lavé à l'acétone puis récupéré par filtrage sur papier filtre pour enfin obtenir un pigment résistant à HNO_3. Comme Van Olphen on arrive à la conclusion que le recuit est une étape fondamentale pour la stabilité du complexe.

C. *Par solution d'acétate d'indoxyl*

D'après H. Van Olphen il est aussi possible de reproduire un pigment présentant les propriétés du bleu maya en mettant en contact l'argile avec une solution légèrement alcaline d'acétate d'indoxyl, en finissant toujours par cuire la poudre obtenue.

a) Mise au point d'un mode opératoire

Dans un bécher de 150mL, on recouvre le fond d'une fine couche de palygorskite espagnole (environ 0,2 g) broyée assez finement, puis on ajoute environ 25 mL d'eau distillée et quelques millièmes de grammes d'acétate d'indoxyl. On prépare une solution de soude faiblement concentrée, dont on prélève une petite quantité que l'on place ensuite dans le bécher de 150mL puis on recommence l'opération jusqu'à ce que le pH de la solution soit environ égal à 8 (car Van Olphen préconise un pH, pour la solution, compris entre 7 et 9). On agite le mélange puis on laisse reposer. On remarque que l'acétate d'indoxyl est relativement difficile à dissoudre. Après un certain temps de repos, la solution est devenue translucide, et au fond du bécher, on distingue d'une part l'argile et d'autre part de l'indigo. Le fait d'avoir beaucoup agité le mélange pour parvenir à dissoudre l'acétate d'indoxyl a sûrement provoqué l'oxydation du dérivé de l'indigo par l'air. Il faut donc trouver un autre moyen pour réaliser la dissolution. On choisit donc de recommencer la même opération jusqu'à l'ajout de soude mais en ajoutant seulement 10mL d'eau distillée au lieu de 25 pour augmenter la surface de réaction entre l'acétate d'indoxyl dissout et la palygorskite. Ensuite on place le bécher sur une plaque chauffante à environ 110°C. En agitant très légèrement et en oxygénant le moins possible le mélange, on laisse la solution sur la plaque. Dès que toute l'eau s'est évaporée, on ajoute dans le bécher 10mL d'eau distillée, quelques gouttes de soude faiblement concentrée et quelques millièmes de gramme d'acétate d'indoxyl pour qu'il soit toujours en excès dans la solution. Puis on remet à chauffer sur la plaque jusqu'à une nouvelle évaporation totale du liquide. On recommence l'opération autant de fois que nécessaire pour que l'argile soit uniformément teintée de bleu. Il faut recommencer la manipulation environ 5 fois pour obtenir un résultat satisfaisant.

b) Résultats

Le pigment obtenu à ce stade est simplement une argile teintée mais non résistante aux acides. On cuit donc cette poudre au four pendant 5 heures à 190°C. Après cette étape de cuisson du pigment, on obtient une poudre très résistante aux attaques acides.

4. Voie traditionnelle

Par macération de feuilles d'indigotier

Cette dernière méthode vise à reproduire un pigment selon les méthodes employées par les Mayas avec les mêmes matières premières. La technique

exacte de production qu'ils utilisaient reste aujourd'hui inconnue cependant on sait certaines choses sur la fabrication de cette poudre. On sait notamment que le bleu était pour les Mayas une couleur sacrée et réservée aux représentations des divinités ou des choses de grande importance. Ce pigment avait donc une grande valeur aux yeux des Mayas. Il était certainement plus difficile pour eux à obtenir en comparaison avec le rouge (oxyde de fer) ou avec le noir (carbone). Nous avons donc essayé de reproduire à notre tour ce pigment en suivant le protocole de C. Reyes-Valerio.

a) Extraction de l'indigo à partir des feuilles d'indigotier

On place dans un bécher environ 0,3 g de feuilles d'indigofera suffruticosa et 40 mL d'eau distillée et on fait de même de même avec les feuilles d'indigofera tinctoria. Après une nuit de macération on s'aperçoit que rien ne s'est passé avec les feuilles indiennes alors que dans le bécher contenant les feuilles mexicaines une fine couche s'est formée à la surface avec des reflets légèrement irisés, comme C. Reyes-Valerio la décrit. On en conclut donc que les feuilles indiennes appartiennent à une autre espèce ou que celles-ci nécessitent une macération différente. Pour la suite, on ne se servira plus que des feuilles mexicaines et de la palygorskite mexicaine pour travailler dans les mêmes conditions que celles de C. Reyes-Valerio et probablement des Mayas.

b) Reproduction du pigment, mise au point du mode opératoire

On reprend alors un bécher dans lequel on place environ 0,25 g de palygorskite mexicaine, 0,61 g de feuilles mexicaines et 25 mL d'eau distillée. On agite le mélange pendant environ 10 minutes toutes les demi-heures pendant 3 heures puis on laisse macérer toute la nuit. Le lendemain on n'observe pas de couche en surface mais on décide quand même de continuer l'expérience. On sépare alors les feuilles du liquide au moyen d'un filtre grossier puis on place le filtrat dans un autre bécher placé sur un agitateur magnétique. On agite le mélange durant 20 minutes pour l'oxygéner. Là encore, on aurait dû voir apparaître une mousse verte très épaisse mais rien ne se passe. On poursuit alors en filtrant le résultat de l'opération sur un papier filtre. Le filtrat est mis à sécher sur un verre de montre. Il se présente sur une forme plus ou moins pâteuse et de couleur plutôt verte. On broie grossièrement cette pâte une fois sèche puis on la cuit dans un four pendant 1 heure 30 à 90°C. Le pigment obtenu est bien résistant à l'acide, malgré qu'aucune des observations durant la manipulation ne soit conforme à ce que C. Reyes-Valerio décrit dans son livre. Le

seul problème reste que la poudre obtenue n'est pas bleue mais verte. D'après C. Reyes-Valerio, une teinte verte pourrait résulter d'une macération insuffisante.

Figure 5 : pigments obtenus par la voie traditionnelle avec des teintes plutôt vertes.

On recommence donc une nouvelle expérience avec les mêmes quantités de matières premières mais en favorisant l'agitation (10 minutes toutes les 20 minutes et ce, pendant 8 heures) et la macération du mélange (16 heures). La solution est ensuite filtrée, pour retirer les feuilles, puis oxygénée comme précédemment. Durant cette préparation, ni couche irisée, ni mousse épaisse et verdâtre n'ont été observées. On filtre maintenant plus finement sur papier filtre pour récupérer l'argile teintée, puis on laisse sécher le filtrat pendant une nuit. Le produit obtenu est rapidement broyé puis cuit au four à 90°C pendant 1 heure 30. Ce pigment est résistant à HNO_3 mais aussi de couleur bleue contrairement au premier mélange préparé. On peut en conclure que la macération a été suffisante. Le fait que l'on ne constate pas ce que C. Reyes-Valerio décrit est certainement dû au fait que l'on ne travaille pas exactement dans les mêmes conditions que C. Reyes-Valerio. La température à laquelle la macération se fait et les autres facteurs climatiques pourraient être à l'origine de ces différences d'observations.

Le temps de macération dépend de la température de l'eau utilisée, des conditions de température ambiante pendant la macération, de l'âge des feuilles et de la nature des feuilles (sèches ou fraîches). On note aussi que les feuilles doivent être préalablement découpées en petits morceaux pour faciliter la macération.

5. Couleur des pigments en fonction de la voie de synthèse

Avec ces différentes techniques, on a vu apparaître différentes teintes de bleu. Après teinture de l'argile par « vat-dyeing » ou par solution d'acétate d'indoxyl, on obtient des pigments qui ne sont pas parfaitement bleus. En observant ces poudres on s'aperçoit qu'il reste quelques particules, quasiment blanches, d'argile non teintée. En comparaison, les pigments préparés par voie traditionnelle ou par recuit d'un mélange d'argile et d'indigo sous forme de poudre, ont une teinte plus uniforme et plus intense. Cependant, entre ces deux pigments apparaît encore une différence puisque les pigments de la voie traditionnelle ont des nuances gris-vert alors que les autres pigments sont d'un bleu plus pur.

La couleur est donc variable selon la technique de préparation et selon la concentration du pigment en indigo. Ces deux facteurs apparaissent comme étant les seuls influençant vraiment la couleur.

III. Caractérisation des argiles et du pigment « bleu maya »

Pour comprendre comment se fixe l'indigo sur l'argile et pourquoi ce pigment est aussi stable, il nous faut procéder à des analyses sur les échantillons à chaque étape de la préparation. Pour caractériser les constituants de base (argiles et indigo) et les poudres préparées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X sur poudre. Nous avons aussi étudié les échantillons par microscopie électronique à balayage pour caractériser leur surface et leur composition chimique. Enfin nous avons ponctuellement réalisé des courbes de DSC, pour vérifier le comportement de la sépiolite avec la température.

1. Techniques expérimentales utilisées

A. *La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

Figure 7 : Microscope électronique à balayage du type JEOL, JSM-840S.

Le MEB utilisé est du type JEOL, JSM-840A et est équipé d'un système de microanalyse X. Un faisceau d'électrons balaye l'échantillon qui émet différents signaux en réponse, récupérés par des capteurs spécifiques, permettant d'obtenir diverses informations sur l'objet étudié. L'ensemble est donc maintenu sous un vide secondaire pour que les électrons puissent parvenir jusqu'à l'échantillon sans entrer en collision avec d'autres particules en suspension dans l'air.
Le MEB que nous avons utilisé, est équipé de trois détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, d'électrons retrodiffusés et un détecteur de rayons X. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents déviés après passage dans l'échantillon. Le contraste observé sur l'écran permet d'obtenir des informations d'ordre chimique. Les électrons secondaires sont des électrons émis par l'échantillon. Ils renseignent sur le relief de la surface de l'échantillon. L'énergie apportée à l'échantillon par le flux d'électrons peut être réémise sous forme de rayons X. Cette analyse permet de quantifier les éléments constitutifs de l'échantillon.

Les échantillons que l'on a à étudier se présentent sous forme de poudre non conductrice. Pour éviter le phénomène de charge, il est nécessaire de rendre leur surface conductrice par dépôt d'une fine couche de carbone. Sur un plot en carbone on colle un scotch double face de carbone. On disperse ensuite uniformément une petite quantité de poudre sur le scotch. On place ensuite l'ensemble sous une cloche à vide dans laquelle on pompe jusqu'à atteindre une pression de 10^{-4} bar. On fait alors passer un courant de forte intensité durant quelques secondes pour chauffer la tresse de carbone qui va ensuite se déposer uniformément et très finement sur toute la surface de l'échantillon.

B. La diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique d'analyse qui consiste à enregistrer le diagramme d'un échantillon cristallisé. Ce diagramme

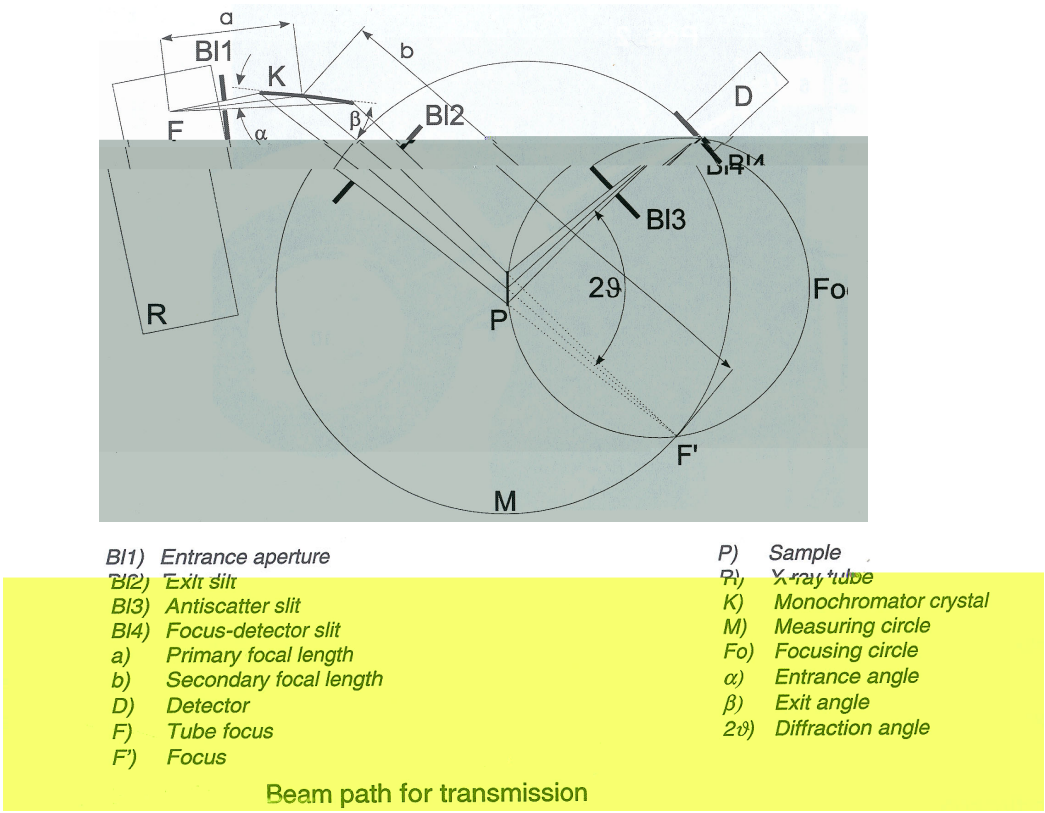


Figure 8 : Schéma de principe d'un montage θ-2θ.

Deux diffractomètres ont été employés : le D8 de chez Bruker et le D5000 de chez Siemens. Ils travaillent tous les deux à la longueur d'onde du cuivre (λ_{Cu}=1,5405Å)). C'est d'abord le D8, diffractomètre haute résolution que nous avons utilisé pour essayer de suivre l'apparition de pics ou de décalages fins de leur position. Nous avons complété les mesures avec le D5000 qui permet d'obtenir une meilleure statistique de comptage et de réaliser des acquisitions plus rapides.

Les échantillons sont déposés sur un simple scotch, lui-même fixé sur le porte échantillon. L'échantillon tourne sur lui-même pendant l'enregistrement pour avoir une meilleure statistique et pour que les différents plans cristallographiques soient amenés en condition de diffraction.

C. *L'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

Cette méthode d'analyse permet de mettre en évidence les transformations thermiques des matériaux au cours d'une variation de température. Le principe consiste à mesurer le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir à la même température l'échantillon à analyser et une référence inerte. La référence inerte utilisée est l'alumine (Al_2O_3). L'atmosphère, oxygène (O_2) ou gaz inerte (Ar, N_2...), dans laquelle s'effectue les expériences modifie l'aspect du diagramme obtenu. On a réalisé nos mesures sous argon. On a effectué des enregistrements de 35 jusqu'à 500°C, et à la vitesse de 5°C.min^{-1}.

La DSC permet de mettre en évidence deux types de transformations :

- les transformations endothermiques (fusion ou réactions chimiques de décomposition)
- les transformations exothermiques (recristallisation)

La poudre à analyser est placée dans un petit creuset en alumine positionné sur la tête de DSC. Un autre creuset vide en alumine est placé sur la tête de DSC comme référence. L'appareil mesure les différences entre les creusets tout au long de la manipulation.

2. Caractérisation des argiles

A. *Microscopie électronique à balayage*

Lorsque l'on utilise le mode en électrons secondaires du MEB, on observe bien la structure fibreuse de la palygorskite mais aussi celle de la sépiolite. On remarque que les fibres ont une longueur approximative moyenne de 3 à 4 µm.

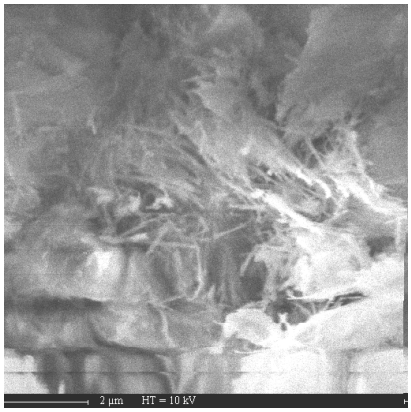


Figure 9 : Palygorskite mexicaine X 10 000

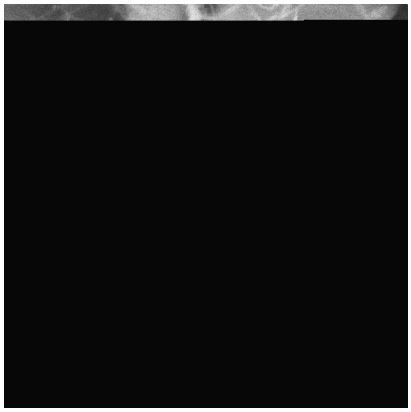


Figure 10 : Sépiolite espagnole purifiée X 10 000

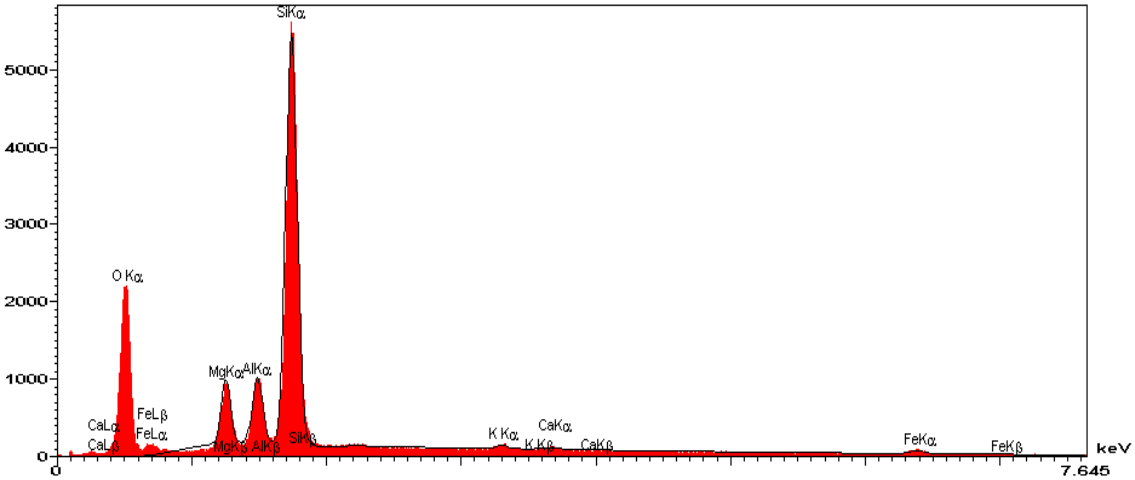


Figure 11 : Spectre de microanalyse X de la palygorskite mexicaine

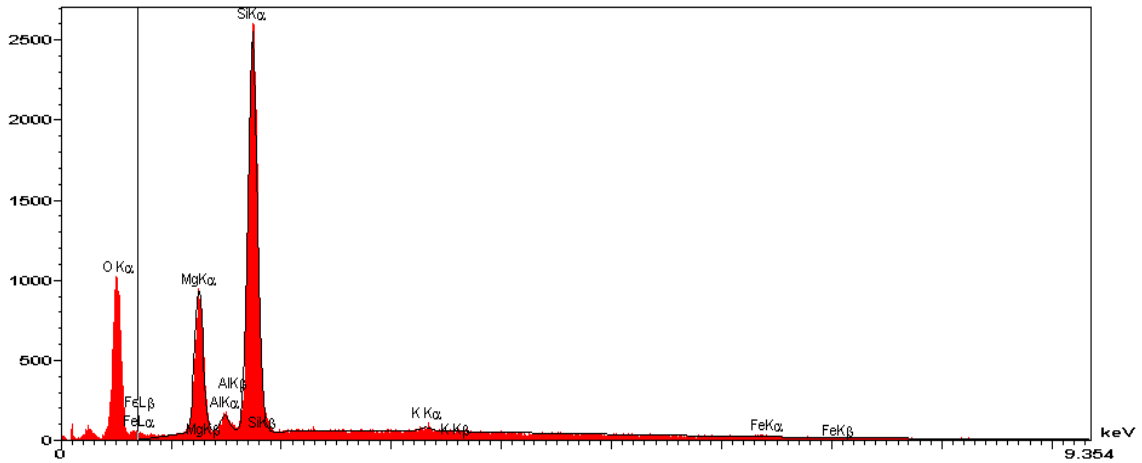


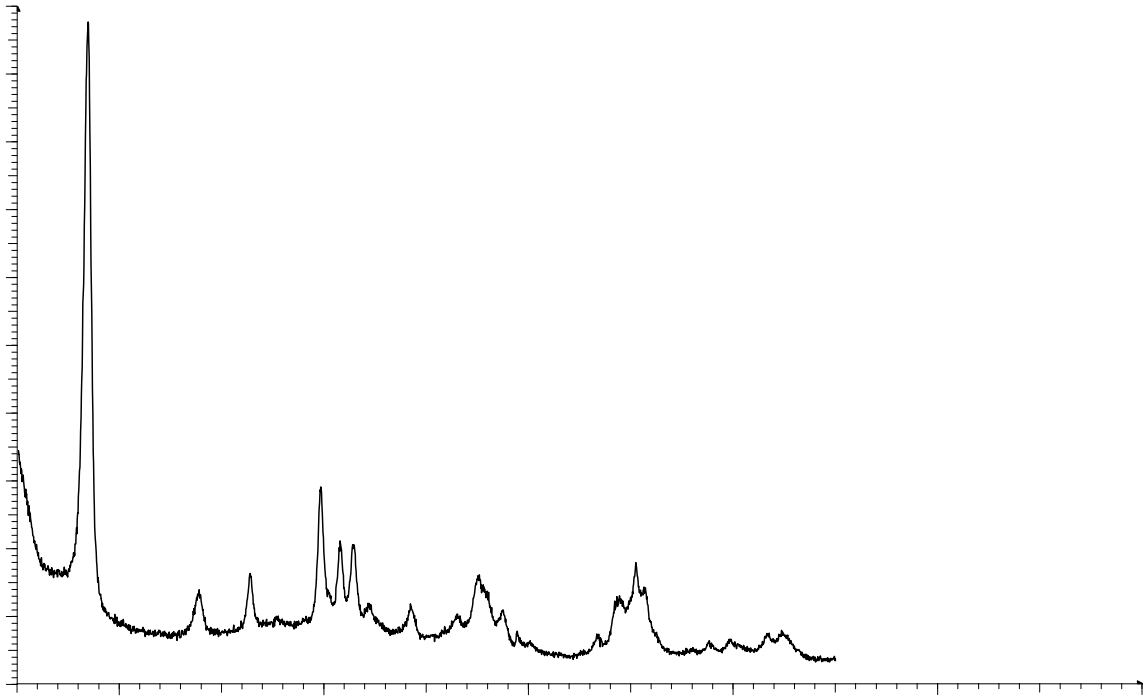
Figure 12 : Spectre de microanalyse X de la sépiolite « purifiée »

Les spectres de microanalyse X (figures 11 et 12) montrent que les compositions chimiques élémentaires de la palygorskite et de la sépiolite sont en accord avec leur formule chimique. L'identification en faible quantité de potassium et de calcium pour la palygorskite et d'aluminium, de potassium et de fer pour la sépiolite peut s'expliquer par la présence d'impuretés au sein de l'argile géologique (par exemple calcite, $CaCO_3$, ou d'oxyde de fer)

B. *Diffraction des rayons X sur poudre*

La figure 13 montre le diagramme de la palygorskite mexicaine (en noir) et celui de la même argile mais traitée durant 1 heure 30 à HNO_3 (en rouge).

En comparant les diagrammes noir et rouge, on remarque un bruit de fond beaucoup plus important pour l'argile traitée. Il est caractéristique d'une phase amorphe dans l'échantillon, preuve de la déstructuration d'une partie de l'argile.



Comme précédemment, on retrouve le bruit de fond, indiquant la déstructuration partielle de l'argile après un traitement de 1 heure 30 à HNO_3.

C. *Calorimétrie différentielle à balayage*

Des résultats différents concernant la résistance des pigments préparés à base de sépiolite minérale et purifiée (voir II-2-A-c) nous ont conduit à réaliser une analyse thermique sur cette argile. Les deux courbes obtenues, une pour la sépiolite minérale, l'autre pour la sépiolite « purifiée », montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux argiles, entre 50 et 200°C.

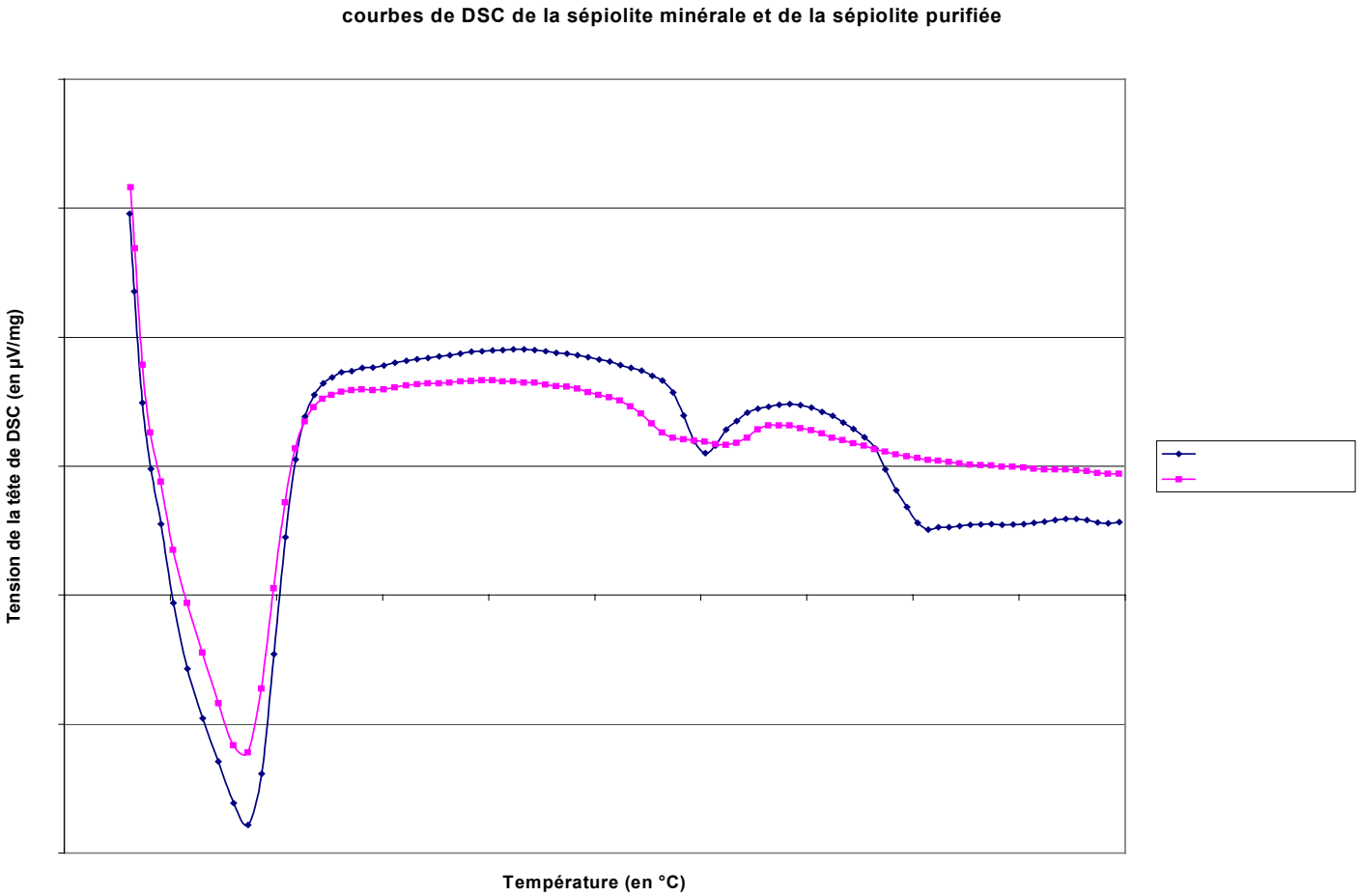


Figure 15 : Courbe de DSC des 2 sépiolites.

De plus, les positions des pics endothermiques correspondant aux départ de l'eau et hygroscopique, sont proches de celles données dans la littérature pour la palygorskite [10]. La différence de résistance des pigments à base de sépiolite ne semble donc pas liée à des propriétés thermiques particulières de l'argile.

3. Caractérisation des pigments

A. *Microscopie électronique à balayage*

Nous avons observé au MEB un pigment bleu maya synthétique. La structure fibreuse caractéristique des argiles adaptées à l'obtention de bleu maya est clairement visible.

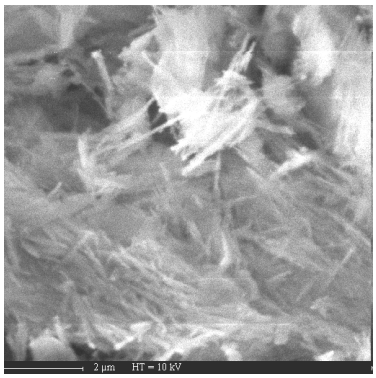


Figure 16 : Pigment bleu maya synthétisé par C. Reyes-Valerio

B. *Diffraction des rayons X sur poudre*

Sur la figure 17, la courbe bleue représente un pigment de palygorskite mexicaine +7% d'indigo, cuit 5 heures à 190°C, puis lavé à l'acétone. La rouge, l'indigo synthétique cristallisé, la noire, la palygorskite mexicaine, et enfin, la rose, un mélange de palygorskite mexicaine +10% d'indigo, non recuit.

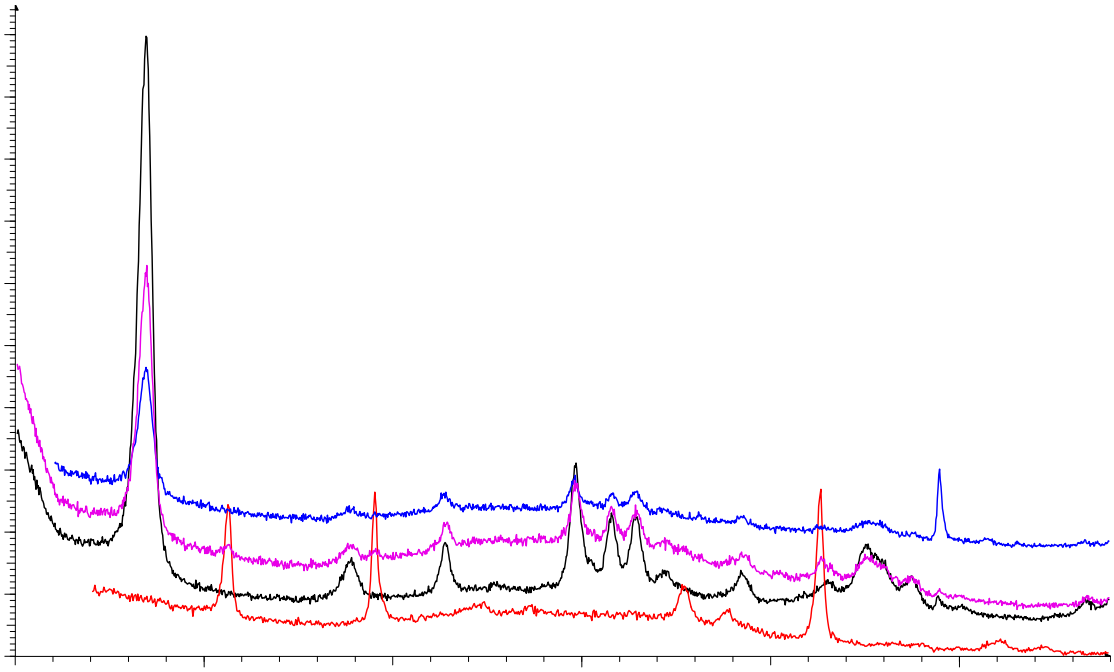


Figure 17 : Diagrammes de diffraction : de l'indigo (rouge), de la palygorskite mexicaine brute (noire), d'un simple mélange d'indigo et de palygorskite mexicaine et d'un pigment de palygorskite mexicaine +10% d'indigo, cuit 5 heures à 190°C, puis traité à HNO_3.

En observant le diagramme du mélange non cuit, on s'aperçoit qu'on retrouve surtout la série de pics caractéristiques de l'argile. On peut cependant attribuer 3 pics de faible intensité à l'indigo cristallisé. Ce résultat était attendu, vu le faible pouvoir diffractant de l'indigo (constitué d'éléments légers : C,N,H et O) par rapport à l'argile.

Le diagramme du pigment de palygorskite +7% d'indigo traité 1 heure 30 à HNO_3 est identique à celui de l'argile seule. Aucun pic supplémentaire n'apparaît et aucun décalage de pic significatif n'est lisible. Il semble que l'indigo ne modifie ni la symétrie cristalline, ni la taille de la maille de l'argile, mais influe sur le pouvoir diffusant de l'ensemble. Nous n'avons cependant pas réussi à mettre en évidence des changements dans les intensités relatives des pics. Ces changements sont probablement trop fins pour être suivis avec des appareils de laboratoire. Si la diffraction des rayons X échoue pour positionner la molécule d'indigo dans la structure argileuse, elle peut par contre permettre d'affirmer si le pigment est résistant ou non à l'attaque acide. Par exemple le pigment préparé à base de palygorskite est clairement résistant à l 'acide (le diagramme reste identique à celui de l'argile brute), contrairement au pigment préparé à base de sépiolite qui montre un bruit de fond caractéristique d'une déstructuration du complexe.

IV. Conclusions et perspectives

A. *Concernant le processus de stabilisation du pigment bleu maya*

Les pigments réalisés à partir de palygorskite, qu'elle soit espagnole ou mexicaine, sont résistants après une cuisson minimum de 1 heure 30 à 90°C. Il est donc fort probable que la stabilité du complexe soit due au fait que l'indigo pénètre dans les canaux de la structure fibreuse de l'argile, et ce grâce au départ de l'eau. On note cependant, que le mélange à base de sépiolite est déjà résistant à HNO_3 pendant plus de 15 minutes avant d'être cuit. Cela est vrai seulement si l'indigo et l'argile sont broyés manuellement. Car en reproduisant le même pigment mais broyé mécaniquement, on obtient un pigment non résistant à HNO_3. Dans le cas de la sépiolite on pourrait donc penser qu'un des facteurs importants pour la stabilisation du pigment soit la taille des grains. Pour en savoir plus il faudrait rebroyer de différentes manières l'indigo et l'argile lors de la préparation du complexe et mesurer par granulométrie la taille des grains. Suivant le résultat des tests à l'acide ainsi que ceux sur la taille des grains on pourrait définir si celle-ci à une quelconque incidence sur la stabilité du complexe.

B. *Concernant les variations de couleur*

Les échantillons archéologiques nous montrent que le bleu maya pouvait être plus ou moins foncé avec parfois des nuances vertes. Ces variations de couleur proviennent-elles de la difficulté que les Mayas pouvaient avoir à reproduire des pigments identiques ou est-ce que les différentes couleurs étaient obtenues intentionnellement ? Nous avons vu que pour une même préparation d'échantillon, le seul paramètre qui avait une influence significative sur la couleur était la concentration du complexe en indigo. Effectivement, ni la température ni le temps de cuisson n'ont donné l'impression d'avoir un lien avec la teinte finale du pigment.

C. *Concernant le processus de formation du complexe*

Nous avons vu que les diagrammes de diffraction n'ont pas pu apporter de réponse précise quant au processus de formation du complexe. Les différences entre les diagrammes semblent très fines et porter sur l'intensité (et non sur la position) des pics de diffraction. Il faudrait peut-être envisager des mesures par rayonnement synchrotron où le flux est beaucoup plus important et où la précision des résultats est bien meilleure.

L'indigo comme l'eau étant constitué d'éléments légers par rapport à l'argile, la diffraction des rayons X n'est peut-être pas la meilleure méthode d'analyse à utiliser puisqu'elle est sensible aux atomes lourds.

Pour améliorer la sensibilité aux éléments légers, des expériences de diffraction de neutrons sont envisagées. Une proposition d'expérience a été déposée dans ce sens (pour la rentrée 2003), à l'ILL (Institut Laue Langevin).

BIBLIOGRAPHIE

[1] Merwin, H. E. (1931). Chemical analysis of pigments. Temple of the warriors at Chitchen-Itza, Yucatan. E. H. Morris, J. Charlot and A. A. Morris. Washington, D.C., Carnegie Institution of Washington. **406:** 355-356.

[2] Gettens, R. J. and G. L. Stout (1942). Painting materials, a short encyclopaedia. New York, Van Nostrand.

[3] Gettens, R. J. (1955). Identification of pigments on fragments of mural paintings from Bonampak, Chiapas, Mexico. Bonampak, Chiapas, Mexico. K. Ruppert, J. E. S. Thompson and T. Proskouriakiff. Washington, Carnegie Institution of Washington. **602**.

[4] Shepard, A. O. (1962). "Maya blue: alternative hypothesis." American Antiquity **27**: 565-566.

[5] Shepard, A. O. and H. B. Gottlieb (1962). Maya blue: alternative hypothesis. Notes from a ceramic laboratory, Carnegie Institution of Washington. Washington D. C.

[6] Van Olphen, H. (1966). "Maya blue : A Clay-Organic Pigment ?" Science **154** : 645-646.

[7] Kleber, R., R. Masschelein-Kleiner, et al. (1967). "Etude et identification du "Bleu Maya"." Studies in Conservation **12**(2): 41-56.

[8] Reyes-Valerio, C. (1993). De Bonampak al Templo Mayor. El azul maya en Mesoamerica. Mexico D. F., siglo xxi editores.

[9] Vieillescazes, C. and S. Ovariez (2000). "Redécouverte du bleu maya." Conservation et Restauration des Biens Culturels **15**: 21-27.

[10] Mac Kenzie, R. in Differential Thermal Analysis, Academic Presco (1970) Vol. 1, pp. 561, 272.