

Isabelle BOUCHAT<sup>a</sup>, Noémie WYMEERSCH<sup>a</sup>, Brahim BCHIR<sup>b</sup>, Caroline DESTREE<sup>a</sup>, Anne BURETTE<sup>c</sup> et Gilles OLIVE<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>*Ecole Industrielle et Commerciale de la Ville de Namur, Rue Pépin, 2B, 5000 Namur, email: [gilles.olive@eicvn.be](mailto:gilles.olive@eicvn.be)*

<sup>b</sup>*Université de Liège, Gembloux Agro-Bio Tech, Passage des Déportés, 2, 5030 Gembloux*

<sup>c</sup>*Abbaye de Villers-la-Ville ASBL, Rue de l'Abbaye, 55, 1495 Villers-la-Ville*

Depuis longtemps l'homme utilise des pigments naturels pour dessiner dans les grottes, comme dans la grotte Cosquer (Marseille) dont les œuvres les plus anciennes datent d'il y a environ 27.000 ans. Il existe deux grandes classes de pigments et colorants. La première contient les pigments et colorants d'origines naturelles comme les pigments minéraux (les ocres, les argiles, les pierres (la malachite (vert-turquoise)), les pigments et colorants d'origine végétale (la garance (rouge)) et ceux d'origine animale (la cochenille domestique (rouge)). La deuxième classe correspond aux "non naturels" ou artificiels comme ceux issus d'une réaction chimique (vert-de-gris) ou comme les divers avec notamment l'encre ferrogallique, mi-végétale mi-minérale. Tous ces pigments et colorants ont été utilisés jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle où ils ont été remplacés par les colorants pétrochimiques donnant des nuances non variables car indépendants du pays d'origine et aussi de la récolte. Or beaucoup de savoir-faire a été perdu. Dans cette logique, notre laboratoire se focalise entre autres actuellement sur l'encre ferrogallique et les encres végétales en collaboration avec l'abbaye de Villers-la-Ville. Nous présentons ici nos résultats avec le jus de chou rouge et sur l'encre ferrogrenadique.

### **Le jus de chou rouge**

Les publications, aussi bien scientifiques que de vulgarisations, sont nombreuses sur le jus de chou rouge, tout comme les recettes. La seule recette utilisable en tant que pigment est celle utilisant le jus de chou cru, pur et concentré. Malheureusement le pigment obtenu manque de solidité. Différentes expositions à la lumière naturelle ont été suivies par mesure de la luminance L\* de la méthode CIELAB. Après seulement vingt-sept jours d'exposition, les échantillons fortement exposés démontrent une décoloration plus importante que celle atteinte après cent-vingt-six jours dans toutes les autres conditions, même si cette dégradation semble s'accélérer sur la fin. De plus, les résultats montrent que la dégradation des échantillons n'ayant subi aucune exposition est moins forte que la dégradation des échantillons ayant subi une exposition normale. Cette dégradation n'est cependant pas nulle. Ne pas exposer aux ultraviolets les œuvres réalisées au jus de chou rouge ne les protégera donc pas totalement de la décoloration, mais ralentira considérablement celle-ci par rapport à une forte exposition. De cette étude, nous remarquerons également que la décoloration est significativement favorisée par l'humidité. Cette dernière permet en effet d'atteindre, dans la quasi obscurité, un résultat équivalent à une exposition normale aux ultraviolets.

Dans la problématique du jus de chou rouge, il a été aussi cherché des aliments à caractère basique. Malgré les informations obtenues, ni l'artichaut (pH 5,62), ni l'asperge (6,34), ni la pomme de terre (6,80), ni la banane (5,06) n'ont donné de bons résultats.

### **L'encre ferrogrenadique**

Les encres métallo-tannique sont des mélanges de métaux de transition, de tanin et d'un liant. La plus connue est l'encre ferrogallique, de couleur noire, qui consiste en un mélange aqueux de fer 3+, de noix de galle et de gomme arabique broyées.<sup>[1]</sup>

La noix de galle étant chère (pour de la haute qualité) et difficile à trouver, des substituts supposés contenir une grande quantité d'acide gallique ont été essayés tels que les clous de

girofle, les feuilles d'ortie, les feuilles de ronce séchée ou la peau de grenade. Seule la peau de grenade séchée a donné de bons résultats, les autres ne donnant qu'une couleur brune due à l'ion ferrique.

Contrairement à l'encre ferro-gallique, le ratio 2/1 (noix de galle/sulfate de fer) n'est pas bon et il est nécessaire qu'il y ait plus de sulfate de fer pour que l'encre soit noire. Un autre ratio, 3 en écorce de grenade pour 2 en sulfate de fer, a été testé, celui-ci donne une encre noire moins profonde légèrement plus chaude (brune). Les valeurs moyennes en Rouge, Vert et Bleu, mesurées par le logiciel The Gimp, le prouvent :

	ferro-gallique*	ferro grenadique*
Rouge	4,2	38,1
Vert	1,6	29,8
Bleu	0,0	29,0

\* le blanc pur correspond aux valeurs 255, 255, 255 et le noir pur à 0,0,0.

Après différents tests, le mode opératoire donnant un résultat optimal est le suivant: mélanger 3,00 g d'écorce de grenade réduite en poudre (séchée au four à une température d'environ 50°C durant plusieurs heures) à 25 ml d'eau qui sont portées à ébullition douce durant 15 min (afin d'éviter une trop grande variation du volume), y ajouter 2,00 g de gomme arabique et une fois cette dernière dissoute, filtrer et au filtrat y ajouter une solution de 2,00 g de sulfate de fer dans 3 ml d'eau.

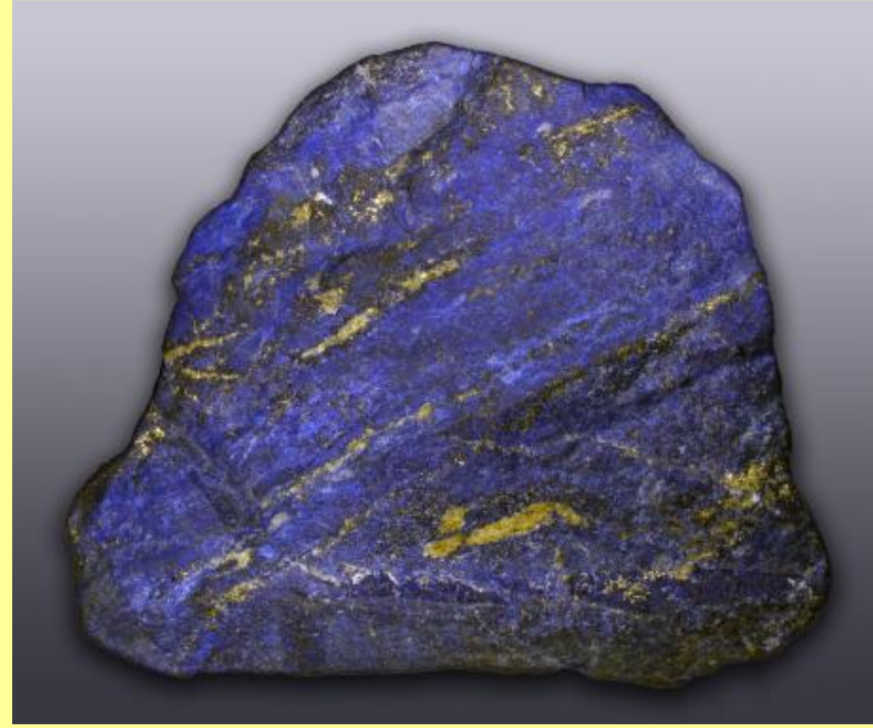
[1] Noémie Wymeersch; Isabelle Bouchat; Lauric Henry; Caroline Destrée; Anne Burette; Gilles Olive, Encres anciennes: l'encre ferro-gallique, Société Royale de Chimie, ed., Journée scientifique annuelle de la Société Royale de Chimie (SRC): l'analyse chimique, outil des experts. (October, 11<sup>th</sup> 2012, Louvain-la-Neuve (Belgium): 2012), P52.

De tout temps l'homme utilise des pigments pour peindre. Il y a 27.000 ans déjà, près de Marseille, dans la grotte Cosquer, des fresques furent peintes par des hommes préhistoriques.

Il existe deux grandes catégories de pigments et colorants: les naturels et les artificiels. La première catégories contient les pigments minéraux tels que les argiles (ocre jaune ou rouge, argile verte ou brune) mais aussi des pierres (lapis lazuli (bleu)) et les pigments organiques d'origine végétale (gaude (jaune)) ou d'origine animale (murex (pourpre)). La deuxième catégorie contient les pigments et colorants artificiels issus de réactions chimiques (minium (orange)) ou bien des mi-végétaux, mi-minéraux comme les encres ferro-galliques classés dans les divers.



Grotte Cosquer



Lapis lazuli



Gaude



Murex



Minium

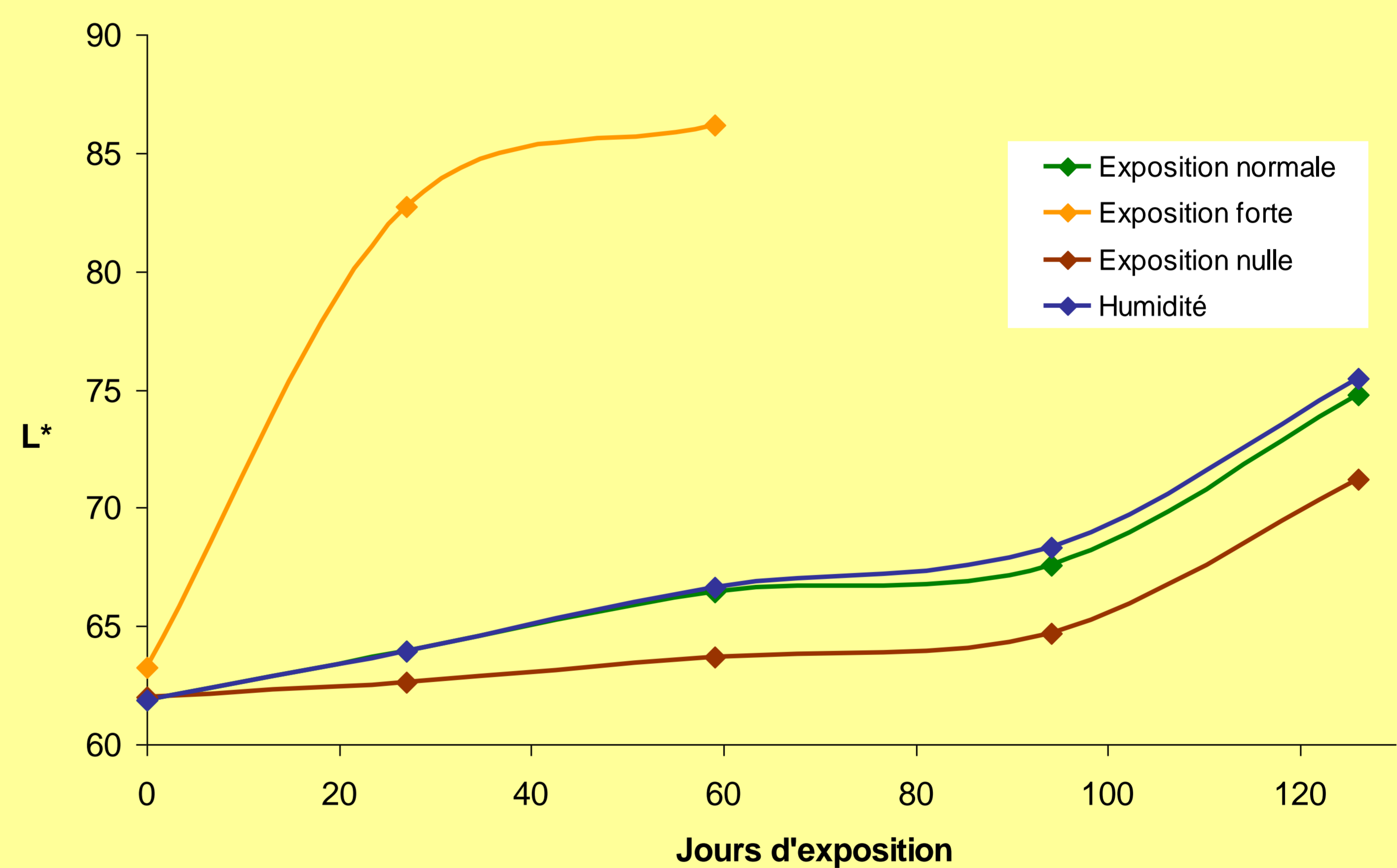
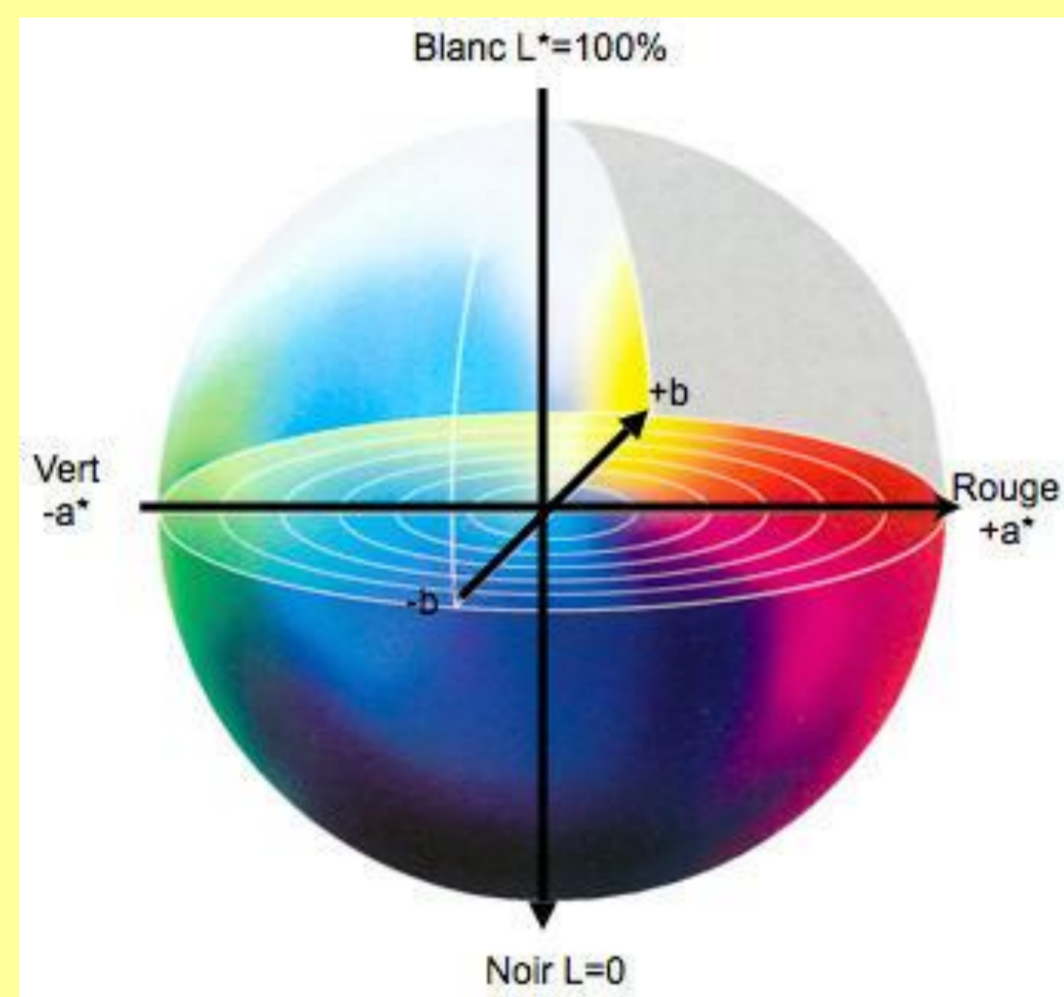


Encre ferro-gallique

Après avoir servi pendant plusieurs siècles, tous ces pigments ont été remplacés à la fin du XIX<sup>e</sup> par des colorants synthétiques issus de la pétrochimie, car ces derniers ont l'avantage de la reproductibilité constante des couleurs. Mais la fin programmée du pétrole suscite un regain d'intérêt pour les préparations naturelles. C'est donc très logiquement que notre laboratoire a décidé de s'intéresser au sujet et en particulier aux encres venant du jus de chou rouge et aux encres ferro-grenadiques en collaboration avec l'Abbaye de Villers-la-Ville.

## Jus de chou rouge

Dans la littérature, il existe un grand nombre de recettes utilisant le chou rouge. Seules celles utilisant du jus de chou rouge cru, pur et concentré sont utilisables en tant que pigment. Voici celle que nous avons optimisée: mixer le chou cru en une purée puis introduire la purée dans un bas nylon et tordre ce dernier et filtrer éventuellement le jus récolté dans un filtre à café ou avec un papier filtre pour qu'il soit totalement exempt de particules solides. Or ce pigment est connu pour son manque de solidité. Afin d'avoir une meilleure idée de cette dégradation, plusieurs conditions d'expositions à la lumière naturelle ont été testées: exposition normale, forte exposition, obscurité, quasi obscurité en milieu humide. Pour cela, la mesure de la luminance  $L^*$  de la méthode CIE<sub>LAB</sub> a été choisie.



## Recherche d'aliments à caractère basique

Cent grammes de divers produits ont ainsi été plongés dans 500 ml d'eau déminéralisée et portés à ébullition durant trente minutes. Le pH du jus de cuisson ainsi obtenu a été chaque fois mesuré.

Aliment utilisé	Artichaut	Asperge	Pomme de terre	Banane
pH	5,62	6,34	6,80	5,06

## Encre ferro-grenadique

L'encre ferro-gallique est une encre noire synthétisée à partir de la noix de galle, de sulfate de fer et de gomme arabique.<sup>[1]</sup> Or la noix de galle de qualité est chère et difficile à trouver. Pour la remplacer, différents substituts ont été testés. Seule la peau de grenade séchée (*Punica Granatum L.*) a donné de bons résultats. Le noir obtenu est cependant moins profond et plus chaud (couleur brune) que l'encre obtenue avec la noix de galle (voir tableau ci-dessous dont les valeurs sont mesurées par le logiciel The Gimp sur la variété « El-Gabsi »).

	30 avril test Encre ferro-gallique	Encre ferro-grenadique
Rouge	4,2	38,1
Vert	1,6	29,8
Bleu	0,0	29,0

• le blanc pur correspond aux valeurs 255, 255, 255 et le noir pur à 0,0,0.

Le mode opératoire donnant un résultat optimal est: mélanger 3,00 g d'écorce de grenade réduite en poudre (séché au four à une température d'environ 50°C durant plusieurs heures) à 25 ml d'eau qui sont portées à ébullition douce durant 15 min (afin d'éviter une trop grande variation du volume), y ajouter 2,00 g de gomme arabique et une fois cette dernière dissoute, filtrer et au filtrat y ajouter une solution de 2,00 g de sulfate de fer dans 3 ml d'eau.

## Test d'encre nickello-grenadique



cette encre réalisée dans le but d'obtenir une autre couleur avec du sulfate de nickel au lieu de sulfate de fer, est de couleur brunâtre après avoir séché mais lors de sa fabrication et de son utilisation, celle-ci est de couleur jaune vif (problème de papier).