

Thèse : Le rôle des matériaux hybrides à base d'argile dans la protection des œuvres d'art.

Table des matières

Introduction Générale	11
Chapitre I : Introduction	14
I- Les pigments laqués	17
II- L'exemple du Bleu Maya	18
III- Le choix du colorant	19
1- L'acide carminique	19
2- L'alizarine	21
3- Les spiropyranes	21
IV- La matrice minérale	22
1- Les argiles	22
a) Qu'est-ce qu'une argile ?	22
b) La composition d'une couche	25
c) La compétition Agrégation – Dispersion	26
d) La compétition Délamination – Empilement	27
2- Le choix de l'argile	29
a) De la palygorskite à la montmorillonite	29
b) La Montmorillonite	29
3- La modification d'argiles	30
a) La capacité d'échange cationique	31
b) L'échange cationique inorganique	32
c) L'échange cationique organique	34
d) L'inversion de la charge de surface	34
4- Les argiles à piliers	35
5- La co-précipitation	36
V- La photodégradation	36
VI- Bibliographie	39
Chapitre II : Partie Expérimentale	45
I- Les réactifs	45
II- Les techniques de caractérisation	46

1-	L'analyse thermogravimétrique	46
2-	La diffraction de rayons X.....	47
3-	La résonance magnétique nucléaire	48
4-	La résonance paramagnétique électronique	51
5-	La spectroscopie infra-rouge.....	52
6-	La mesure du potentiel zêta.....	53
7-	Les autres caractérisations.....	54
III-	Le cas du vieillissement sous LED	54
IV-	La synthèse du pigment.....	55
1-	La synthèse de la montmorillonite.....	55
2-	Le système argile – colorant.....	56
3-	Les synthèses à partir de spiropyrane	58
a)	La co-précipitation avec le TEOS	58
b)	Les pigments avec différentes matrices.....	59
Chapitre III : Le pigment hybride d'acide carminique avec la montmorillonite.....		62
I-	Introduction.....	64
II-	Experimental part	65
1-	Reagents	65
2-	Montmorillonite synthesis	66
3-	Surface modification of the different clay minerals.....	66
4-	Adsorption of carminic acid.....	66
5-	Desorption experiments.....	67
6-	Photo-fading.....	67
7-	Characterization	67
8-	Computational Details.....	69
III-	Results and discussion	71
1-	X-ray diffraction.....	71
2-	Transmission Electron Microscopy.....	72
3-	DFT Calculations	73
4-	Thermogravimetric Analysis.....	74
5-	Zeta Potential	75
6-	Infrared spectroscopy.....	76
7-	Nuclear Magnetic Resonance.....	78
8-	Fluorescence imaging and time resolved fluorescence	79
9-	Desorption test.....	80
10-	Spectrophotocolorimetry.....	81

11-	Electron Paramagnetic Resonance	82
IV-	Conclusion	84
V-	References	85
VI-	Ce qu'il faut retenir.....	90
Chapitre IV : Élaboration de pigment à partir d'argile à pilier		92
I-	Introduction	95
II-	Experimental.....	96
1-	Montmorillonite (Mt) synthesis	96
2-	Pillaring process of Montmorillonite (PILC).....	97
3-	Dyeing procedure	98
4-	Oil painting formulation	98
III-	Characterizations.....	98
1-	X-ray diffraction (XRD).....	98
2-	Textural investigation.....	98
3-	Transmission electron microscopy (TEM)	99
4-	ATR-Infrared	99
5-	Thermal Analysis (TGA)	99
6-	Solid state nuclear magnetic resonance (¹³ C and ²⁷ Al NMR).....	99
7-	Fluorescence Characterization	100
8-	Light-Induced Aging.....	100
IV-	Results and discussion.....	101
1-	Structural and textural properties.....	101
2-	Morphological analysis.....	105
3-	ATR-Infrared	105
4-	Thermal Analyses	108
5-	Solid state nuclear magnetic resonance of ¹³ C and ²⁷ Al	109
6-	Fluorescence analysis	112
7-	Colours and hue of pigments	114
8-	Light-Induced Aging.....	115
V-	Conclusions.....	118
VI-	References	119
VII-	Ce qu'il faut retenir.....	128
Chapitre V : Étude d'un spiropyrane		131
I-	Le colorant spiropyrane.....	131
II-	Les pigments sur différentes matrices minérales.....	132
1-	Les exemples de la variété des pigments	132

2-	L'effet des photons et relaxation	134
a)	L'observation macroscopique	134
b)	Le spectre d'absorption dans le visible	135
3-	La caractérisation des mélanges	137
a)	L'analyse infrarouge	137
b)	L'analyse DRX.....	138
III-	L'étude supplémentaire du mélange TEOS-colorant	139
1-	Les conditions de co-précipitation	139
2-	Les observations macroscopiques.....	140
a)	Avant le broyage.....	140
b)	Après le broyage.....	141
c)	Le relargage	142
3-	L'analyse ATG	143
4-	L'analyse RMN	144
IV-	Le solvatochromisme.....	145
V-	Conclusion	147
	Conclusion générale	149

Liste des abréviations

ATG (ou TGA en anglais) : Analyse Thermogravimétrique

ATR : de l'anglais « Attenuated Total reflectance », réflectance totale atténuée

CA : de l'anglais Carminic Acid, acide carminique

CEC : Capacité d'Échange Cationique

CP : de l'anglais Cationic Polymer, polymère cationique

CTAB : bromure d'hexadecyltriméthylammonium

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité, de l'anglais « Density Functional Theory »

DRX (ou XRD en anglais) : Diffraction des Rayons X

FTIR : de l'anglais « Fourier Transform InfraRed spectroscopy », spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LED : Diode électroluminescente (de l'anglais Light-Emitting Diode)

MET (ou TEM en anglais) : Microscope Électronique en Transmission

Mt : Montmorillonite

MTMOS : de l'anglais « methyltrimethoxysilane », triméthoxyméthylsilane

PILC : de l'anglais « Pillared clay », argile à piliers

RMN (ou NMR en anglais) : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE (ou ESR en anglais) : Résonance Paramagnétique Électronique

SERS : de l'anglais « Surface-enhanced Raman spectroscopy », diffusion Raman exaltée par effet de surface

TEOS : de l'anglais « tetraethylorthosilicate », orthosilicate de tétraéthyle

TMOS : de l'anglais « tetramethylorthosilicate », orthosilicate de tétraméthyle

Rapport-Gratuit.com

Introduction Générale

La recherche scientifique sur les sujets d'art est un domaine qui a toujours passionné même les personnes les moins férues de science. Alors lorsqu'une étude est en plus supportée par une équipe mixte d'archéologues, d'historiens de l'art, de chimistes et de physiciens, il est normal qu'arrive un moment où l'on souhaite reproduire et étudier sur des matériaux modèles, les phénomènes observés sur le terrain. D'autant plus, lorsque ces observations sont réalisées sur des œuvres artistiques, de valeurs parfois inestimables tant elles font parties du patrimoine culturel. Il est alors impossible de repartir avec un petit bout de... un morceau du... chaque grain de sable compte dans le désert.

Ainsi ce travail prend pour origine les questions soulevées par les observations de la dégradation des pigments dans les peintures, notamment celles des peintres impressionnistes.

Pourquoi la perte de la couleur ? Pourquoi certains artistes mêmes ne reconnaissaient plus leurs œuvres de leur vivant, après 10 ou 15 ans d'exposition à la lumière du soleil ?

Si les œuvres dégradées persistent de nos jours, nous ne manquons pas pour autant de témoignages contemporains des impressionnistes, comme les lettres de correspondances entre Théodorus Van Gogh, négociant en art, et son frère Vincent, dans lesquelles ce dernier se permet de dresser le portrait des marchands d'une peinture qu'il juge bien assez chère mais de trop mauvaise qualité.

Si les conditions d'expositions des œuvres ont largement évolué au fil des âges, il n'en reste pas moins que les doses de lumière reçue quotidiennement par les œuvres ont un impact sur leur durée de vie. Les exposants d'art jouent avec les ombres pour assurer le meilleur spectacle tout en minimisant l'impact de l'irradiation par les photons.

Une piste prometteuse de la recherche actuelle en matière de synthèse de pigments, est l'utilisation de matrices minérales pour supporter les espèces colorantes et les protéger de la lumière. C'est un mécanisme de protection qui semble avoir déjà fait ses preuves sur l'exemple du bleu Maya, dont la durabilité de l'indigo, le colorant organique, est supérieure à plusieurs centaines d'années.

Ce travail de thèse comporte cinq parties, dont deux sur des publications scientifiques dans le journal « Dyes and Pigments ». La thèse est rédigée en français, les publications sont en anglais, un bref résumé des publications en français est disponible après chaque article.

Le manuscrit commence par un chapitre d'introduction, afin de rappeler les enjeux de cette recherche, de décrire un peu plus en détail le cas d'école du bleu Maya, et de présenter les différents acteurs des systèmes hybrides que l'on souhaite former. Il sera notamment l'occasion de décrire les colorants ainsi que les différentes matrices minérales utilisés et notamment les argiles.

La seconde partie traite des aspects expérimentaux, elle fera la description des réactifs, des techniques de caractérisation, ainsi que des voies de synthèses utilisées. Un large panel de méthodes de caractérisation a été nécessaire pour tenter d'élucider la nature des interactions au seins des matériaux hybrides.

La troisième partie de la thèse correspond au premier article scientifique. Il traite du pigment hybride à base d'acide carminique et de montmorillonite, et d'une méthode innovante d'interaction de la matière organique sur la matrice minérale par le procédé d'inversion de la charge de surface de l'argile.

La quatrième partie correspond au second article. Il s'agit d'une étude de deux colorants, sur des argiles à piliers. L'alizarine et l'acide carminique, deux colorants de teintes assez similaires et très utilisés par les peintres impressionnistes, vont entrer en interaction avec des argiles modifiées, dont la distance entre les feuillets est rendue fixe et suffisamment grande par la présence de piliers d'Aluminium ou de Titane obtenus à partir de polycations. Cette ouverture permanente du feuillet d'argile sera supposée améliorer l'interaction entre le colorant et sa matrice minérale de support.

Enfin, dans la dernière partie de cette thèse, nous aborderons l'étude préliminaire d'un colorant moderne en guise d'ouverture du sujet. Le spiropyrane étudié est un colorant purement synthétique issu de la chimie moderne, il représente peut-être un futur du développement des peintures, vers la possibilité de changer la couleur d'un objet ou d'une surface en appliquant un stimulus, ici lumineux.

Chapitre I :

Introduction

Chapitre I : Introduction

Des premières peintures rupestres du paléolithique aux graffitis modernes de l'art urbain, l'Homme dessine, peint, reproduit, crée, expose. Et comme rien n'est jamais trop beau pour satisfaire son génie créatif, il use de couleurs dont l'élaboration se révèle de plus en plus audacieuse. La quête de la couleur est depuis le début un défi technique.

Question couleur, il est probable que les premiers hommes se servaient déjà du charbon de bois, de craie, de jus de baies coloré, de sang et de terre dans la palette des peintures corporelles. Ces peintures avaient plusieurs rôles, le camouflage lors de la chasse, un signe identitaire d'appartenance à une tribu, ou encore en peinture guerrière pour impressionner l'adversaire. Dans tous ces aspects, la réussite est cruciale, il en va parfois de la survie. Perfectionner la technique, trouver de nouvelles peintures, de nouvelles couleurs, seraient finalement gage de succès.

Pour peindre dans les grottes, et ainsi raconter les exploits, les aventures et les rencontres, les terres ocres gorgées d'oxyde de fer fournissaient une formidable source de peinture. Il était parfois nécessaire aux premiers « artistes » de procéder à une cuisson des terres pour modifier leur couleur.

Ainsi naissent il y a plus de 15 000 ans les premières transformations chimiques réalisées par l'homme dans le but d'obtenir de la couleur et des peintures.

Le lien entre l'artiste et le matériau coloré perdurera longtemps. Il est son propre producteur et également l'expérimentateur en charge d'améliorer sa palette. Jusque dans la renaissance, les traités des peintres décrivaient la bonne manière de préparer son pigment et sa peinture.

Si la réussite récompense souvent l'audace des expérimentateurs, il arrive aussi de faire fausse piste ou d'être déçu, dans la recherche des belles couleurs comme ailleurs.

Prenons la palette d'un peintre impressionniste, car il y a ici un exemple qui illustre notre dernier propos.

Le courant de l'impressionnisme, né dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle en France, regroupe des artistes tels que Frédéric Bazille, Claude Monet, Paul Cézanne ou encore Pierre-Auguste Renoir, qui souhaitaient rompre avec le mouvement de néo-classicisme du début du siècle. Le milieu artistique est alors dominé par l'Académie Royale de peinture et de sculpture,

fondée sous Louis XIV, et qui définit les goûts à la mode en matière d'art pictural. Pour la peinture académique qui reprend les préceptes d'Aristote, la couleur est considérée comme un accident de la lumière, elle n'est peu ou pas appréciée ou enseignée à cette époque. L'académie met aussi en avant le dessin préparatoire comme une étape incontournable d'une peinture, et les peintures sont presque exclusivement réalisées dans l'atelier du peintre.

Le mouvement impressionniste se distingue alors de plusieurs manières. Les artistes vont rechercher de nouvelles couleurs, plus éclatantes, plus a même de représenter la lumière et la beauté du monde qui les entourent, les peintures sont également souvent réalisées « sur le motif », c'est-à-dire sans dessin préalable, mais également en plein air, devant leur modèle ou devant un paysage, et non plus seulement en atelier.

Plusieurs nouveautés techniques accompagnent et soutiennent cet élan artistique.

Le développement de la chimie a notamment permis la production du Bleu Guimet ou Bleu Outremer à 300 francs le kilo quand le même bleu issu du Lapis Lazuli se vendait cent fois plus cher. En 1881, le marchand de peinture Jacques Blockx explique que le coût de l'Outremer naturel l'avait contraint à abandonner cette couleur, et que seul l'Outremer de Guimet de qualité surfine, « est le plus propre à la peinture de chevalet. Il est d'une nuance très riche, se marie bien avec le blanc d'argent et possède une fixité à toute épreuve ».

En plus des nouvelles couleurs issues de la chimie, l'invention du tube de peinture, d'abord en vessie de porc séchée, puis en tube constitué de fines feuilles d'étain, a parfaitement accompagné l'essor de la peinture en plein air. Avant cette invention, les peintres ou leurs apprentis étaient contraints de broyer eux-mêmes et sur place leurs pigments et d'y ajouter un liant, comme l'huile de lin, ce qui renforçait la nécessité de peindre en atelier.

Ainsi, les peintres s'essayaient à une nouvelle méthode de peinture qui marque le début de l'art moderne, et utilisent de nouvelles peintures dont ni les fabricants, ni les commerçants, ni les artistes n'ont pu avoir de recul sur le vieillissement.

Parmi les nouveaux pigments utilisés à cette époque se trouve le rouge carmin, issu du carmin de cochenille, qui peut remplacer le rouge de cinabre ou le rouge de garance.

Ce rouge vif a très vite été utilisé par les peintres, c'est notamment le cas de Vincent Van Gogh et de Pierre Auguste Renoir [1],[2].

Le premier fut stupéfait, quelques années après avoir réalisé une peinture à l'aide de ce colorant, de constater qu'il ne reconnaissait pas l'œuvre originale tant la couleur était alors dégradée.

Comme beaucoup d'autres peintres de cette période, Van Gogh est témoin de son vivant de la fragilité des couleurs. Une récente étude s'est employée à déterminer le vieillissement prévisionnel de certaines œuvres de l'artiste actuellement exposées dans des musées [3].

Quant au second, une récente étude a été menée sur le tableau « Madame Léon Clapisson », datant de 1883 (figure 1-a). Les conservateurs du Art Institute de Chicago ont découvert un rouge vif sous les bords du cadre du tableau lors d'une opération de restauration, là où l'œuvre originale était protégée de la lumière. Ce rouge tranchait avec la couleur pâle qui dominait le centre du tableau. Après une étude en diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS) menée par Richard Van Duyne de Northwestern University, le pigment de couleur rouge a été identifié comme le rouge de cochenille, ou acide carminique, c'est également le même pigment mais dégradé qui était présent sur toute la surface principale du tableau. Un travail de reconstruction numérique (figure 1-b) a permis de révéler quelle devait être l'apparence du tableau au moment de sa conception il y a plus d'un siècle. L'image et les travaux de Van Duyne ont été présentés lors de la conférence annuelle de l'American Association for the Advancement of Science (AAAS) en 2014.



Figure 1 : en a), le tableau *Madame Léon Clapisson*, de Pierre Auguste Renoir, 1883, exposé au Art Institute of Chicago ; en b), la reconstruction numérique par Northwestern University.

Si la nature labile du colorant est à l'origine de la faible durabilité de la peinture, tous les pigments hybrides élaborés à base d'un colorant organique ne sont pas aussi sensibles à la dégradation. À titre d'exemple de pigment très résistant : le Bleu Maya.

Ainsi, cette thèse s'appuie sur l'idée d'associer un colorant organique facilement dégradable avec une matrice minérale pour constituer un pigment aux propriétés de résistance améliorées.

I- Les pigments laqués

La garance des teinturiers est certainement le meilleur exemple de colorant utilisé dans les pigments laqués. Il s'agit d'une plante appartenant à la famille des Rubiacées, surnommée ainsi car elle est la source de plusieurs colorants appartenant tous à la famille des anthraquinones, au même titre que l'acide carminique.

Les anthraquinones possèdent tous la même structure de base (voir figure 2-a)) sur laquelle viennent se greffer différents groupements, principalement des -OH ou des sucres, comme c'est le cas de l'acide carminique. Comme décrit précédemment, l'âge d'or de la création de colorant synthétique voit apparaître en 1868 la première synthèse de l'alizarine, qui permettra ensuite son essor en tant que colorant à grande échelle.

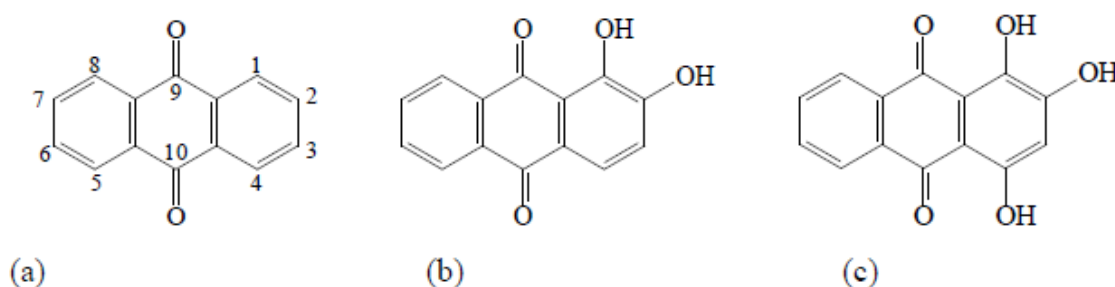


Figure 2 : Structures chimiques de l'anthraquinone (a), de l'alizarine (b) et de la purpurine (c)

La propriété d'absorption de la lumière de ces colorants provient de la conjugaison des doubles liaisons C-C ainsi que des liaisons doubles C-O. La présence des groupes annexes module les différentes absorptions par délocalisation des électrons, ce qui donne un large panel de couleurs issu de ces molécules.

La véritable expansion de ce colorant commence avec l'industrie textile. La teinture rouge est généralement obtenue en utilisant un mordant, tel que le sel d'aluminium ou d'alun, pour former

des complexes qui se fixent sur les fibres de cellulose. Les résidus sédimentés au fond des bassins de mordantage présentaient de bonnes qualités esthétiques, et c'est ainsi que ce composé a été utilisé comme l'un des premiers pigments organiques laqués de l'époque moderne.

Les études récentes sur les complexes formés par les laques ont été souvent portées sur les mélanges d'anthraquinones avec de l'aluminium, comme c'est notamment le cas des études réalisées par Soubaryol (1996), Wunderlich (1993) ou Sayanova (2001). Le but de ces travaux repose principalement sur l'étude du degré de coordination du complexe formé par la molécule organique avec le cation métallique, via des caractérisations par FTIR et spectres de masse. Les procédés s'orientent aussi sur la caractérisation des pigments laqués par méthode de chromatographie sur couche mince, déjà décrite par Masschelein (1967), ou améliorée par la chromatographie liquide à haute pression par Wouters en (1989). Ces techniques ont permis de caractériser la présence de garance dans des pigments gréco-romains (Didier et al, 1990), et également de quantifier le rapport entre purpurine et alizarine dans les mélanges, afin d'essayer de déterminer la provenance antique de certains pigments issus de la garance des teinturiers (Wouters 1993).

Enfin, les dernières techniques en matière de caractérisation font appel aux appareils de spectroscopie les plus modernes, le Raman, notamment en Micro-Raman et en SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopie), avec une étude en 2015 des pigments laqués utilisés par Lefranc [4], et la micro-spectro-fluorimétrie, utilisée sur les peintures de Vincent Van Gogh en 2010 [5].

II- L'exemple du Bleu Maya

Le Bleu maya est l'un des pigments principaux de l'art précolombien, les traces les plus anciennes de son utilisation remonte à 800 avant J.-C., il est alors utilisé aussi bien sur des sculptures, des peintures murales (voir figure 3), en teinture de vêtement ou pour décorer les codex mésoaméricains. Les sources anciennes sur sa fabrication mentionnent l'utilisation de l'añil, ou indigo, responsable de la couleur bleue du pigment [6].

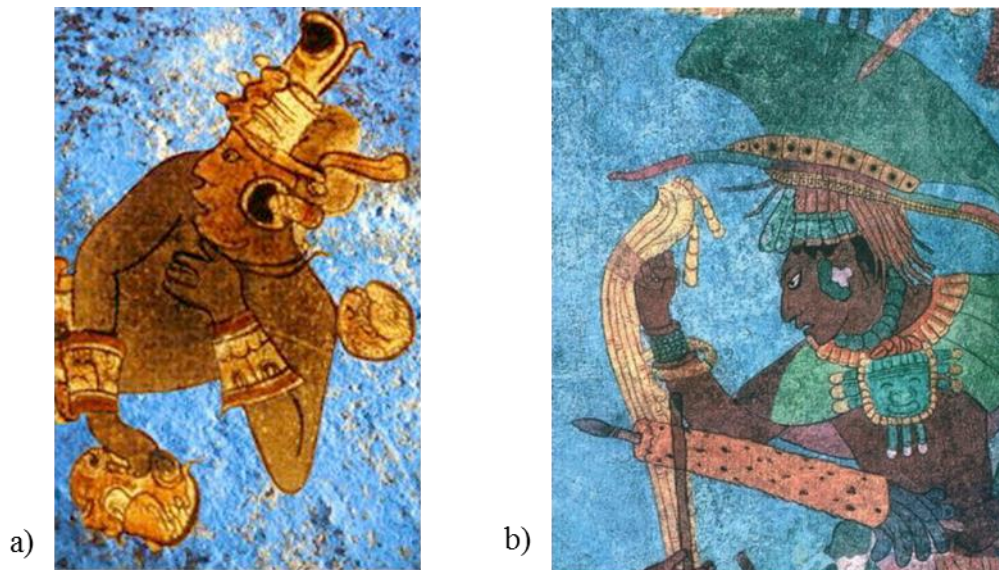


Figure 3 : Peintures rupestres du temple de Bonampak avec du Bleu Maya

Mais le secret de sa fabrication est percé au XXème siècle, par l'historien et chimiste Constantino Reyes-Valerio, qui découvre lors d'une analyse de ce pigment par spectroscopie infrarouge la présence d'argiles. Les argiles du mélange sont plus tard décrites [7]. Il s'agit principalement de Palygorskite, un phyllosilicate d'aluminium et de magnésium à canaux, facilement disponibles dans le bassin mexicain et sud est américain.

Les détails de la fabrication artisanale par la civilisation Maya demeurent inconnus, mais il est probable que des cuissons rituelles soient une étape de la synthèse [8].

En s'appuyant sur les propriétés des argiles, et en choisissant de les mélanger avec des colorants organiques sensibles à la lumière, le travail de cette thèse vise à se rapprocher du modèle du Bleu Maya pour accroître la durée de vie des pigments en présence de lumière.

III- Le choix du colorant

1- L'acide carminique

Le premier colorant organique étudié dans le cadre de ce travail, est l'acide carminique, constituant principal du carmin de cochenille [9]. Le carmin de cochenille est un colorant naturel rouge, obtenu à partir d'insectes, plus particulièrement des femelles *Dactylopius*

Coccus, une espèce de cochenille que l'on retrouve presque exclusivement sur les cactus de la variété *Opuntia*. Il est d'abord utilisé par les populations Aztèques, dont certaines tribus ont pratiqué l'élevage de cochenille, puis importé en Europe par les espagnols au XVIème siècle.

Aujourd'hui, la production est surtout concentrée en Amérique latine, le Pérou étant le premier producteur mondial.

Le pigment est obtenu via la principe de mordantage, qui consiste à mélanger le colorant naturel issu de l'insecte avec des sels métalliques, comme l'alun d'aluminium, on obtient alors la laque rouge carmin.

Si le colorant est rapidement utilisé comme teinture dans l'industrie textile en Europe, notamment après la chute de l'Empire Byzantin, comme solution de remplacement au Pourpre de Tyr [10], il faut attendre davantage pour voir son utilisation dans le domaine artistique en Europe. C'est finalement dans la seconde moitié du XIX siècle avec le courant de l'impressionnisme que la couleur arrive dans la palette des artistes. Le rouge du carmin de cochenille séduit des peintres en quête de couleurs vives, comme c'est le cas de Pierre Auguste Renoir.

Il possède une structure avec un groupement de type anthraquinone avec un groupement sucre accroché (figure 4).

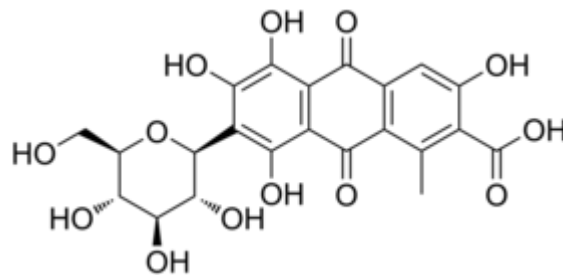


Figure 4 : Structure de l'acide carminique – colorant E120

Ce colorant fut synthétisé pour la première fois en 1991 [11], il est depuis très largement utilisé sous la dénomination E120 notamment dans l'industrie agroalimentaire, et on le retrouve par exemple dans certains yaourts, jus de fruits, produits carnés, shampooing, rouge à lèvres, etc...

Le colorant seul fait l'objet de nombreuses publications scientifiques pour décrire ses propriétés physicochimiques [12], [13].

2- L'alizarine

L'alizarine est un colorant organique obtenu à partir d'extraits de racine de garance *Rubia tinctorum* L (ou garance des teinturiers). Initialement cultivée dans les régions d'Asie, la garance produit à la fois de l'alizarine et de la purpurine, ces deux composés sont rapidement utilisés comme colorants rouges naturels, dans la réalisation de teintures ou de pigments [14], [15]. La fonction quinone permet la réalisation de liaisons hydrogènes qui peuvent être mises en évidence par un décalage des pics en RMN [16]. Le spectre d'absorption du composé en solution aqueuse est dépendant du pH de la solution, les couleurs varient d'un jaune vif à pH acide vers un violet intense à pH basique, en gardant une couleur rouge orangé intense au pH neutre, ce qui explique l'intérêt des teinturiers pour ce colorant et les tentatives d'incorporation de ces différentes configurations pour élaborer une gamme de pigments stables [17].

3- Les spiropyranes

S'il est intéressant d'étudier les pigments historiques de la palette du peintre, il semble aussi nécessaire de garder un œil sur la production de nouvelles molécules colorantes innovantes, qui seraient sujettes aux mêmes problématiques que leurs aînées concernant les conditions de résistance à la dégradation, ou encore d'incorporation dans une formulation d'un pigment.

Dans la famille des colorants fraîchement sortis des laboratoires, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux spiropyranes [18]. Les spiropyranes ont été découverts au début du XXème siècle, mais ce n'est que dans les années 20 grâce aux travaux de Fisher et Hirshbergin que ces molécules sont décrites pour leurs propriétés de photochromes et leurs changements réversibles de conformation.

Ces molécules organiques synthétiques sont aujourd'hui principalement étudiées dans le domaine pharmaceutique, afin de jouer le rôle de porteur de molécule pharmaceutique avec relargage différé.

Elles présentent donc la particularité de pouvoir changer de conformation, d'arrangement spatial, et de réarranger les liaisons intramoléculaires, selon les conditions de son environnement. Un stress mécanique, une stimulation par des photons, ou encore un simple changement dans l'agitation thermique, sont autant de facteurs qui permettent à cette molécule

d'accéder à ces nouvelles configurations. La particularité qui donne aux spiropyranes tout leur intérêt est que ces phénomènes sont parfaitement réversibles. La relaxation des molécules se fait sur un temps plus ou moins long en l'absence de la sollicitation ayant engendré le changement de configuration, ou bien après avoir reçu une sollicitation permettant le retour à l'état fondamental.

Les spiropyranes sont souvent constitués de plusieurs cycles aromatiques conjugués, ce qui leur apporte leur caractère d'absorption dans le domaine du visible. On peut trouver pour une même molécule, plusieurs configurations qui sont des colorants, tandis que certaines configurations seront transparentes dans le visible.

IV- La matrice minérale

1- Les argiles

a) Qu'est-ce qu'une argile ?

Le terme « argile » a été utilisé dans le langage courant bien avant de se voir attribuer une définition scientifique précise. Il est donc normal qu'il transporte avec lui de nombreuses connotations selon le domaine dans lequel il est employé. Dans le monde de l'industrie, c'est une matière première, disponible en très grande quantité et à un prix dérisoire, caractérisée par ses multiples propriétés d'emploi à l'échelle macroscopique. Pour le géologue, il s'agit de minéraux transformés, recomposés suite à la lixiviation d'autres minéraux issus du magma. Pour le chimiste et le minéralogiste, l'argile renvoie à une notion de structure minérale bien définie à l'échelle atomique.

Les récentes recommandations de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles préconisent l'utilisation du terme « minéraux argileux » pour parler d'un matériau avec une structure cristallographique bien définie, et préfèrent le terme « argile » pour décrire un matériau aux propriétés visibles à l'échelle macroscopique.

Ainsi, une argile naturelle consiste en un mélange d'une ou plusieurs argiles, éventuellement mélangées avec d'autres phases minérales qui sont alors considérées comme des impuretés. Cependant les distinctions entre les différents minéraux argileux ne sont pas systématiquement

faites et de nombreuses publications, dont les auteurs utilisent pourtant une structure minérale bien définie, utiliseront le terme « d'argile » faute d'une nomenclature un peu fastidieuse.

La caractéristique principale des argiles est très certainement sa structure en feuillets. De cette structure en découlent toutes ses propriétés. Les argiles forment ainsi une grande famille de matériaux inorganiques qui se structurent par empilement successif de couches ou feuillets, qui sont des unités bidimensionnelles, dont la stabilité moléculaire est assurée par des liaisons iono-covalentes internes fortes. La cohésion de l'empilement dans la direction perpendiculaire aux plans des feuillets est assurée par des forces dites faibles. Cela implique qu'il est possible et relativement facile de séparer deux feuillets. Le volume contenu entre deux plans successifs est appelé espace interfoliaire, ou espace inter-lamellaire. Une analogie macroscopique de la structure des argiles serait de considérer un empilement de feuilles de papier, ou de cartes à jouer, selon que l'on considère le plan des argiles comme plus ou moins rigide.

Les minéraux argileux forment ainsi une sous-branche de la famille des oxydes en feuillets (aussi appelés oxyhydroxydes) et peuvent être divisés en trois catégories selon leur charge électronique de surface.

- (i) Les feuillets neutres, tel que la pyrophyllite, la kaolinite, ou encore le talc. Les couches sont alors maintenues entre elles par des interactions de type van der Waals et/ou des liaisons hydrogènes.
- (ii) Les feuillets chargés négativement. Pour assurer l'électro-neutralité du solide, des cations compensateurs sont présents dans l'espace interfoliaire. Ces minéraux sont souvent regroupés sous le nom de phyllosilicates et sont les plus répandus à l'état naturel. Dans cette catégorie, on retrouve notamment la montmorillonite, qui est le constituant principal de la Bentonite, une des argiles naturelles commerciales les plus couramment utilisées. Ces argiles sont également appelées : argiles cationiques.
- (iii) Les feuillets chargés positivement, qui possèdent donc des anions compensateurs dans l'espace interfoliaire. Le minéral naturel le plus représentatif de ce groupe est l'hydrotalcite, mais ce type de minéraux argileux est le plus souvent synthétisé en laboratoire et connu sous le nom d'Hydroxydes Doubles Lamellaire ou HDL. Ils sont également appelés : argiles anioniques [19].

Si l'on s'intéresse à présent au matériau argile à l'échelle macroscopique, la taille des particules était historiquement le critère le plus utilisé pour définir les argiles. Même si le critère de taille varie d'une discipline à une autre, ou d'un domaine d'utilisation à un autre, on définit

généralement la « fraction argileuse » comme un matériau à particules fines n'excédant pas une taille (parfois appelé diamètre équivalent) de 2 μm .

Ainsi, des scientifiques spécialistes de colloïdes aux ingénieurs, la taille typique des argiles utilisées varie de 1 μm à 4 μm , et il n'est pas nécessaire de donner une taille spécifique bien définie, on parlera d'argile du moment que le matériau forme une suspension colloïdale bien dispersée dans l'eau. Car en plus d'un critère de définition, la taille de particule est une caractéristique qui permet la séparation des argiles, par sédimentation ou centrifugation par exemple, les particules les plus fines mettront plus de temps à sédimenter, le comportement des particules en suspension suivant la loi de Stokes, qui établit que la vitesse de sédimentation d'une particule dans un fluide est proportionnelle au carré du diamètre de la particule.

Dans le commerce, on trouve plusieurs gammes d'argiles disponibles.

- (i) Les argiles brutes, qui peuvent contenir plusieurs autres minéraux associés (tels que les carbonates, cristobalites, quartz, feldspaths, etc...) ainsi que d'autres phases amorphes (matière organique, hydroxydes de fer, etc...), qui sont autant d'impuretés.
- (ii) Les fractions minérales argileuses, obtenues par sédimentation, fragmentation, éventuellement associées à de nombreux autres traitements chimiques ou physique comme la dissolution sélective, visant par exemple à éliminer la présence d'oxydes de fer. Les procédures pour obtenir des argiles d'une bonne pureté sont notamment décrites en détail par Carrado et al [20].
- (iii) Enfin, pour certains domaines d'utilisation, on préférera les argiles synthétisées en laboratoire, d'une très grande pureté, mais dont le coût est sensiblement plus élevé que celui des argiles naturelles.

La JNC (Joint Nomenclature Committee) décrit en sus du critère de définition d'une argile, quelques autres marqueurs pertinents des argiles selon leurs domaines d'utilisation, comme la plasticité en présence d'une faible quantité d'eau, la dureté au séchage, ou encore la rhéologie en suspension. Le comportement des argiles en présence d'eau joue un rôle majeur sur ces différentes caractéristiques. Les interactions de l'argile en suspension aqueuse doivent alors être considérées, aussi bien à l'échelle nanoscopique (ce qui inclut également le comportement à l'échelle mésoscopique), qu'à l'échelle moléculaire.

Cela implique aussi une organisation du matériau argileux selon plusieurs échelles.

Au fur et à mesure que l'on augmente la quantité d'eau d'un mélange eau-argile, on forme premièrement une pâte, puis un gel, avant de doucement basculer vers une suspension dans laquelle le solide se disperse. Cela affecte bien évidemment les trois niveaux d'organisation de l'argile, de l'agrégat à la couche même, en passant par la particule.

b) La composition d'une couche

La définition générale des minéraux argileux présentée précédemment ne permet pas de renseigner la structure moléculaire d'une couche, et se contente de la décrire comme un ensemble bidimensionnel présentant une forte cohésion chimique. Mais on peut à présent s'intéresser plus en détail à la structure cristallographique d'un feuillet, et en particulier pour ce qui nous intéresse, au cas des argiles neutres ou cationiques.

Chaque feuillet est en réalité composé de deux ou trois sous-couches dont la configuration cristalline peut être soit tétraédrique soit octaédrique.

La sous-couche tétraédrique est appelée « T », elle est constituée de tétraèdres $[XO_4]$ connectés par les sommets, où X est un cation de petite taille, généralement Si^{4+} ou Al^{3+} , et les oxygènes O^{2-} occupent les sommets.

La couche octaédrique est appelée « O », elle consiste en la répétition d'unités $[MO_4(OH)_2]$ connectées par les bords, où M est un cation qui peut être trivalent (comme Al^{3+}), divalent (comme Mg^{2+}) ou bien monovalent (comme Li^+). Il se peut également, que le site central de l'octaèdre soit laissé vacant.

On peut alors observer trois critères pour distinguer les différentes argiles cationiques.

Premièrement, selon le type de couches qui constitue le feuillet :

- (i) Les argiles dites 1 :1, ou encore les minéraux argileux de type TO, dont le feuillet unitaire est constitué d'une sous-couche tétraédrique liée à une sous-couche octaédrique (figure 5-a).
- (ii) Les argiles dites 2 :1, aussi appelées minéraux argileux de type TOT, où les deux sous-couches tétraédriques sont liées à une même sous-couche octaédrique centrale. Cette structure en sandwich est illustrée par la figure 5-b.

Abstraction est faite ici des minéraux argileux du groupe des chlorites, dont les empilement TOT sont entrecoupés par la présence de sous-couches octaédriques libres.

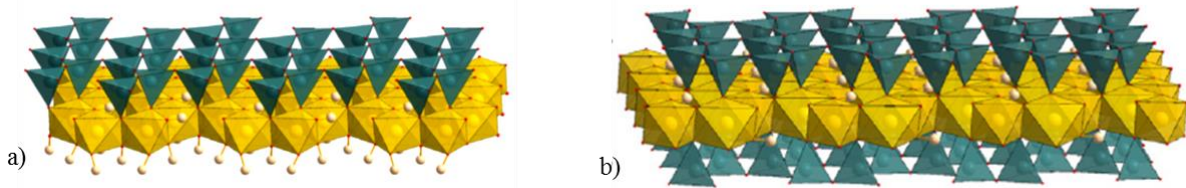


Figure 5 : Empilement d'un feuillet TO en a), et empilement TOT en b)

Deuxièmement, on peut les classer selon l'occupation de la couche octaédrique :

- (i) Les minéraux argileux tri-octaédriques, où l'intégralité des sites centraux octaédriques sont occupés, par des cations divalents tel que Mg^{2+} par exemple.
- (ii) Les minéraux argileux di-octaédriques, où seuls $2/3$ des sites centraux octaédriques sont occupés, par des cations trivalents tel que Al^{3+} par exemple.

On peut remarquer que les argiles tri-octaédriques contiennent des cations divalents, tandis que les argiles di-octaédriques contiennent des cations trivalents, ce qui peut être sujet à confusion pour les non-initiés.

Troisièmement, il convient d'observer la charge par unité de maille pour chaque feuillet. Cette charge est issue de la substitution d'un cation de charge élevée par un cation de charge plus faible, ce qui tend à charger négativement le feuillet par déficit de charges positives (les atomes d'oxygènes structuraux restant inchangés). Ces charges négatives doivent être contrebalancées pour assurer l'électronégativité du minéral argileux. C'est le rôle des cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire.

Les substitutions peuvent être principalement présentes soit dans la couche octaédrique (par exemple, le remplacement de Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou le remplacement de Mg^{2+} par Li^+), soit dans la couche tétraédrique (généralement, le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+}).

c) La compétition Agrégation – Dispersion

D'un point de vue macroscopique, un échantillon d'argile est fait de multiples agrégats de taille millimétrique. En observant ces agrégats de plus près, ils sont eux-mêmes composés d'un grand nombre de particules de taille micrométrique, aussi appelées plaquettes. On parle ici

d'agrégation au sens opposé de la bonne dispersion des particules, ce résultat vue d'ensemble est également appelé la floculation (ou coagulation) des particules. Cette floculation peut être suivie ou non d'une sédimentation. Dans une dispersion aqueuse, les particules peuvent s'arranger de différentes manières, et l'arrangement préférentiel dépendra notamment du pH de la solution, ainsi que de la concentration en espèces ioniques. On retrouve l'arrangement Face à Face (FF, l'arrangement le plus fréquent), Côte à Côte (CC) ou Face – Côté (FC). Il est important de comprendre l'empilement à ce niveau pour mieux appréhender le phénomène de gonflement des argiles, ainsi que les propriétés rhéologiques de ces dernières.

Le facteur de forme est défini comme la valeur moyenne du ratio largeur sur épaisseur d'un feuillet. Les valeurs typiques du facteur de forme sont comprises autour de 5 à 30, mais il arrive dans le cas des empilements complètement exfoliés d'obtenir un facteur de forme supérieur à 100.

Les facteurs aboutissant à la formation d'agrégats sont nombreux, le premier et le plus évident de tous consiste à augmenter la charge minérale dans un mélange eau-argile, il y a également l'élévation de la force ionique (c'est-à-dire la concentration en sels ioniques dissouts dans la solution), ainsi que la présence de surfactants ou autres polymères organiques. De même, la nature du cation compensateur joue un rôle prépondérant dans la compétition agrégation/dispersion. Par exemple, les cations fortement hydratés, c'est-à-dire les cations de faible rayon ionique tel que le cation Lithium Li^+ favorisent la dispersion de l'argile en nanoparticules dans la solution. La répartition hétérogène des charges de surface ainsi que le degré d'oxydation des cations du fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) jouent aussi un rôle important dans le mécanisme de floculation.

Lorsqu'il est nécessaire d'augmenter la dispersion de l'argile dans l'eau, on peut également procéder par une agitation vigoureuse du mélange contenant une faible concentration en argile dans l'eau. De nombreuses techniques sont disponibles, elles impliquent des équipements de laboratoire ou industriels tel que les extrudeuses, les mixeurs internes, ou le plus souvent, le bain à ultrasons.

d) La compétition Délamination – Empilement

À l'échelle moléculaire, les particules individuelles sont formées d'un empilement de couches élémentaires, entrecoupées par les espaces interfoliaires contenant les cations compensateurs et toutes les autres molécules susceptibles d'avoir été intercalées. L'empilement présente une périodicité cristallographique selon l'axe c, tandis que cet axe est également un axe de rotation ou de glissement, les couches peuvent en effet être orientées de manière très différentes les unes des autres selon les axes a et b.

Selon l'environnement dans lequel sont placées les argiles, la taille de la particule peut varier de seulement quelques couches empilées (2 à 5) à un empilement bien plus important et ordonné. Certaines conditions peuvent cependant favoriser les séparations des feuillets. En effet, deux feuillets successifs peuvent être complètement indépendants l'un de l'autre, entraînant la perte de la périodicité cristallographique selon l'axe c, les feuillets étant alors libres d'opérer des rotations indépendantes dans l'espace. Cette étape particulière est appelée l'exfoliation.

L'état exfolié ou empilé des feuilles de l'argile ne dépend pas uniquement du type d'argile ou de son milieu de dispersion, mais également des conditions thermodynamiques du mélange, ainsi, la pression, la température, le pH, et la force ionique du mélange, sont autant de facteurs qui influencent le comportement de l'argile, pour l'empilement des feuillets autant que pour l'agrégation des particules, comme vu précédemment.

Pour les minéraux argileux du groupe des smectites, plus l'empilement de couches est important, plus la particule est rigide et bien entendu épaisse. Les particules les plus épaisses apparaissent comme des flocons (comme c'est souvent le cas pour la montmorillonite) ou des lattes (comme c'est souvent le cas pour l'hectorite), tandis que les couches d'argiles complètement exfoliées sont quant à elles très flexibles. Le degré d'empilement est corrélé à la surface spécifique de l'échantillon du minéral argileux, qui est mesurée par la méthode BET et la physisorption d'azote sur des échantillons de poudres sèches. L'espace interfoliaire n'est bien évidemment pas accessible aux molécules de diazotes dans ces conditions, et la sorption a uniquement lieu sur la surface basale. Pour une montmorillonite typique, dont la taille de la particule est de l'ordre du micromètre, ce qui correspond à l'empilement de quelques dizaines de couches, on trouve par le calcul et la modélisation, des valeurs typiques de surface spécifique allant de 10 à 20 m²/g. Ce qui correspond bien aux valeurs les plus faibles que l'on retrouve expérimentalement, étant donné que les défauts de structure, et les cassures entre autres tendent à augmenter cette valeur.

2- Le choix de l'argile

a) De la palygorskite à la montmorillonite

Après l'observation de la résistance du bleu Maya et à travers l'étude de sa composition, nous avons choisi d'utiliser un système hybride entre une matrice minérale non colorée et un colorant organique labile, afin d'essayer d'améliorer la résistance à la photodégradation de ce dernier, comme dans le cas du pigment précolombien.

Dans le cas du pigment bleu Maya, l'argile utilisée est la Palygorskite, une argile à canaux de la famille des Sépiolites, mais cette famille d'argile présente de nombreux inconvénients pour son utilisation combinée avec de la matière organique.

La structure d'accueil en canaux est un espace contraint dans les 3 dimensions, il est impossible d'accueillir des molécules organiques de taille importante. La disponibilité de cette argile naturelle est inférieure aux smectites, plus abondantes. Contrairement aux smectites, ces argiles présentent un risque cancérigène en cas de contacts répétés et d'inhalation, ceci est dû à leur morphologie fibreuse.

Bien qu'il soit rapporté que d'autres argiles de la famille des palygorskites ne convenaient pas en remplacement pour réaliser ce pigment, la famille des smectites comporte de meilleurs candidats, ces argiles dites gonflantes sont un empilement de feuillets, dont l'espace interfolaire est modulable et peut augmenter jusqu'à exfoliation totale du matériau. Il est donc plus aisé de faire rentrer des molécules de taille importante.

L'amélioration de la stabilité des colorants organiques par une adsorption sur une matrice argileuse est un sujet largement étudié, notamment son adsorption sur des matrices de types smectites, ou argiles gonflantes [21]–[25].

b) La Montmorillonite

Au sein des smectites, la Montmorillonite représente un choix particulièrement adapté, du fait de son abondance naturelle et de la commercialisation de formulations à bas coûts, telles que la Bentonite.

La Montmorillonite est une smectite de choix dans les procédés industriels de nettoyage des eaux polluées ou usées. Globalement, pour la séparation de la matière organique de l'eau, et plus spécifiquement pour séparer l'huile ou la phase organique de l'eau, pour nettoyer l'eau d'un colorant dans le cadre de l'usage de teinture, pour éliminer la présence de substances pharmaceutiques actives, ou encore pour des propriétés antibactériennes [26]–[32].

La montmorillonite peut également être utilisée pour le conditionnement et le transport de produits alimentaires [33], [34], pour réaliser le collage des vins [35], comme matrice minérale de capteurs chimiques [36].

Les argiles de la famille des smectites sont constituées d'empilements successifs et plus ou moins réguliers de feuillets d'oxydes formant une unité structurale. Cette unité structurale est également appelée empilement TOT, comme vu précédemment. Le détail du mode de synthèse de cette argile au laboratoire sera développé dans la partie expérimentale, mais ce n'est pas l'unique matrice minérale considérée dans cette étude.

3- La modification d'argiles

De nombreuses techniques d'élaboration de pigment à base d'acide carminique ont été étudiées ces dernières années, il est notamment fait état de l'utilisation d'alumine alpha [16] ou de cations métalliques comme agent chélateur avant la mise en contact sur la montmorillonite [37].

Nous avons d'abord essayé la simple mise en contact de l'espèce organique sur une montmorillonite, avant d'utiliser des agents de surface pour améliorer l'affinité chimique entre les deux espèces.

Il est rapporté dans la littérature la nécessité de rendre les argiles organophiles pour obtenir une bonne interaction entre la matrice minérale et le composé organique à greffer [38], [39].

Cette méthode qui avait déjà été utilisée par l'équipe du laboratoire ne donne pas de meilleurs résultats que sur une argile simple et ne résiste pas aux lavages successifs.

L'utilisation du bromure d'hexadecyltriméthylammonium (voir figure 6), ou CTAB, a cependant permis de réaliser une composition stable du pigment.

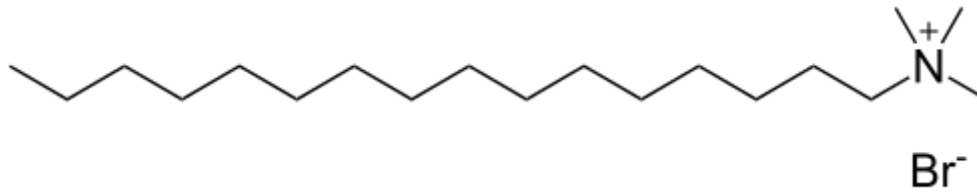


Figure 6 : Structure chimique du CTAB

Toutes ces voies de synthèses impliquent la modification de l'argile, afin de modifier ses propriétés d'accueil du colorant. Ces modifications font appel à la capacité des argiles à échanger les espèces chimiques de l'espace interfoliaire, ou à ses interactions en surface, qui seront décrites plus en détail dans cette partie.

a) La capacité d'échange cationique

La notion de capacité d'échange cationique (CEC) provient du domaine de l'étude des sols, et désigne la capacité d'un sol à retenir des cations. Les cations contenus dans le sol se situent principalement dans les minéraux argileux chargés négativement, ou dans la matière organique. Ils sont retenus par des forces électrostatiques avec leur matrice. Comme décrit précédemment, les cations compensateurs sont nécessaires pour assurer l'électronégativité des minéraux argileux chargés négativement à la suite des substitutions isomorphiques de cations métalliques dans les sous-couches octaédriques ou tétraédriques. À l'inverse des cations métalliques de la structure du feuillet, les cations interstitiels peuvent être facilement échangés par d'autres cations [40].

La CEC représente, à un pH donné, la quantité totale d'ions pouvant être échangée par unité de masse. Elle est communément exprimée en meq/100g (milli équivalent pour 100g d'argile calcinée) et peut être évaluée de plusieurs manières [40]. Pour des phyllosilicates de type 2:1, les valeurs de CEC varient de 120 meq/100g pour la montmorillonite ou l'hectorite, à 5 meq/100g pour la kaolinite.

La CEC est en effet directement liée à la densité de charge du feuillet, elle-même liée à la densité de substitutions isomorphiques par des cations de valences inférieures dans les sous-couches octaédriques et tétraédriques. Globalement, on peut dire que la CEC est proportionnelle à la densité de charge de la couche, même si cette valeur est exprimée par unité de masse et non

par unité de maille, en faisant l'hypothèse que tous les cations interstitiels sont susceptibles de quitter l'espace interfoliaire.

L'équilibre chimique de l'échange cationique peut être décrit comme une réaction chimique classique, en prenant garde cependant, dans le cas d'une description thermodynamique de l'échange, à bien utiliser les activités des différentes espèces et non les concentrations, étant donné que l'on travaille ici avec un mélange d'ions en solution avec un solide en suspension. La modélisation thermodynamique permet de prédire l'équilibre de l'échange d'ions, mais les modèles nécessitent l'acquisition préliminaire de nombreuses données expérimentales.

b) L'échange cationique inorganique

La réaction d'échange cationique est favorisée pour certains cations, c'est ce qu'on appelle la sélectivité. Beaucoup de données sur la sélectivité des minéraux argileux sont disponibles dans la littérature, on y retrouve une certaine tendance. En effet, pour les smectites, il y a une préférence pour les cations inorganiques de grande taille plutôt que pour les petits, ainsi que pour les cations avec une valence plus élevée. Cependant la sélectivité d'un minéral argileux donné envers un type de cations en particulier ne peut pas être donnée simplement, elle dépend de nombreux paramètres physico-chimiques, tels que l'état de solvation du cation, son interaction avec la surface de l'argile, son caractère polaire ou non ; ou encore les propriétés de la structure minéralogique de la matrice argileuse, comme l'hétérogénéité de la distribution des charges, l'hétérogénéité de l'énergie de surface des sites disponibles pour les cations, la possibilité pour un site d'être obstruée par l'agrégation des particules, etc...

Ainsi, les cations inorganiques peuvent être séparés en trois groupes :

- (i) Les deux cations monovalents de faible rayon ionique, Li^+ et Na^+
- (ii) Les autres cations monovalents avec un rayon ionique plus élevé, comme K^+
- (iii) Les cations bivalents.

Si la réaction d'échange cationique d'un minéral argileux met en jeu deux cations de deux différents groupes, on observe un effet d'hystérésis sur les équilibres lors de l'échange qui n'est pas encore complètement expliqué à ce jour.

Si l'on s'intéresse de plus près à la matrice argileuse, on constate dans certains cas que les cations ne peuvent pas être facilement échangés. Par exemple, les ions potassiums peuvent être

piégés dans la cavité « di-trigonale » présente dans la couche tétraédrique, sur la surface des argiles 1:1 (ou TO), parce que le rayon ionique de K^+ correspond exactement à la taille de cette cavité. Ce type de sélectivité forte issu de la morphologie nous montre que le phénomène macroscopique de l'échange de cations ne peut pas être uniquement expliqué en terme d'interactions électrostatiques préférentielles entre l'ion et la matrice argileuse, d'autres phénomènes viennent en effet se superposer et peuvent jouer un rôle déterminant qui viendra bouleverser la prédiction de l'équilibre chimique de l'échange.

Bien que l'on ait choisi précédemment de résumer la CEC comme la quantité de charge substituée dans le feuillet, elle est en réalité la somme de deux contributions distinctes :

- (i) Les charges « permanentes » issues des substitutions isomorphiques ou des sites vacants dans les couches tétraédriques ou octaédriques du feuillet
- (ii) Les charges dites « variables » du bord de l'argile, induites par le comportement acide ou basique des bords du minéral argileux, qui dépendent en particulier du pH, et de la force ionique de la solution.

Leur contribution à la CEC totale dépend bien sûr de la morphologie des particules elles-mêmes, ainsi que de leur arrangement. Le ratio charge variable de bord / charge permanente de surface peut être estimé entre 10 et 20 % dans les smectites comme la montmorillonite.

Dans la liste des substitutions inorganiques, il est à noter que l'on peut également adsorber des anions dans les argiles dites cationiques, sous certaines conditions. Les mécanismes d'adsorption sont différents des simples compensations électroniques des charges du feuillet, elles incluent la substitution d'un groupement hydroxyle par l'anion (également appelé échange de ligands, parce que l'anion substitué joue alors le rôle de ligand du cation lié précédemment au groupement OH). Ce phénomène intervient sur les bords des minéraux argileux de type TOT, ainsi que sur la surface basale des kaolinites.

La plupart des utilisations modernes des argiles dans la technologie font appel à des réactions qui ont lieu dans l'espace interfoliaire des argiles [41]. Les propriétés des espèces dites « intercalées » (c'est-à-dire les espèces présentes dans l'espace interfoliaire) sont souvent différentes de celles des mêmes espèces libres en solution. L'espace interfoliaire peut être considéré comme un nano-réacteur qui impose aux espèces intercalées plusieurs modifications regroupées sous le nom d'effet de confinement. Cet effet est en particulier dû : à l'environnement chimique local (les tous premiers atomes qui entourent l'espèce intercalée), à la contrainte d'espace imposée par la structure du feuillet, aux orientations spécifiques qui en

découlent, à la faible mobilité des espèces dans cet espace, etc... Le confinement n'est pas un phénomène propre aux argiles, on peut également voir des comportements similaires des espèces introduites dans des zéolites, dans des silices méso-poreuses, dans les cavités des protéines enzymatiques, entre autre, mais les minéraux argileux ont l'avantage bien particulier de proposer une cavité de taille ajustable grâce à la possibilité de variation de la distance entre deux feuillets consécutifs.

c) L'échange cationique organique

Il existe de nombreuses voies permettant l'intercalation d'espèces organiques, qui correspondent aux différents mécanismes d'intercalation. Les ligands organiques électriquement neutres peuvent former des complexes avec les cations compensateurs, et plus généralement, les solvants organiques polaires peuvent se substituer à l'eau de l'espace interfoliaire

L'intercalation par réaction de greffage est également reportée dans la littérature. Dans ce cas, des liaisons covalentes sont établies par la condensation de groupes réactionnels de la chaîne carbonée sur des groupements silanols en surface de l'argile ou avec les groupements hydroxyles de la couche octaédrique, aboutissant à l'augmentation de l'espace interfoliaire.

De nombreux polymères sont capables de s'intercaler directement dans l'espace interfoliaire, mais il s'agit presque exclusivement des polymères avec un fort caractère hydrophile, tels que les éthers, les alcools comme le polyéthylène et le polyvinyle alcool, les polypeptides et les protéines comme la gélatine et la polylysine, etc...

d) L'inversion de la charge de surface

Cette technique vise à déposer une couche uniforme d'un agent ionique afin d'inverser la charge de surface de l'argile. L'utilisation de polymères cationiques est déjà décrite dans la littérature, notamment pour une utilisation sur des surfaces silicatées [42].

L'agent ionique choisi pour cette étude est commercialisé par Sigma, il s'agit du Poly(diallyldimethyl-ammonium chloride), dont la structure est reportée figure 7.

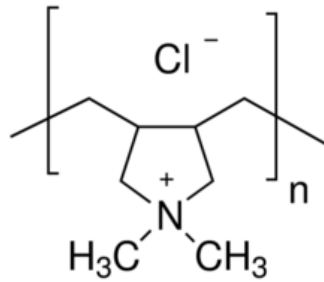


Figure 7 : Structure chimique du polymère cationique

Après l'application du surfactant cationique, la particule en suspension possède une charge globale positive, ce qui lui permet une meilleure interaction, de surface notamment, avec les espèces également chargées positivement.

4- Les argiles à piliers

Des espèces cationiques encombrantes telles que l'ion $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, aussi appelé ion Al_{13} par commodité, peuvent également être échangées avec les cations compensateurs de l'argile via le procédé d'échange cationique. Après un traitement thermique, ces oligomères sont fixés de manière irréversible entre deux feuillets adjacents, ils agissent comme des piliers et cela aboutit à la formation de minéraux argileux microporeux, également appelés argiles à piliers, dont l'espace interfoliaire est fixe. Cet espace reste ainsi systématiquement accessible aux espèces suffisamment petites pour y entrer, favorisant l'intercalation. Bien que ces matériaux soient largement décrits dans la littérature, et que plusieurs hypothèses tentent d'expliquer la fixation de ces polycations entre les argiles par le traitement thermique, le processus de pilarisation de l'argile n'est pas complètement compris.

De la même manière que l'on forme des argiles à piliers à base d'aluminium, il est également possible de former des piliers à l'aide de polycations formés par hydrolyse de Zr^{4+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ou Ga^{3+} [43], [44].

Une partie du travail décrit ultérieurement est basé sur l'utilisation d'argiles modifiées à piliers de titan et à piliers d'aluminium.

5- La co-précipitation

L'utilisation de cette méthode nous est d'abord apparue particulièrement adaptée pour la réalisation du pigment avec les spiropyranes. Elle consiste à introduire les espèces organiques colorées lors de la synthèse d'un gel, pour ainsi englober le colorant dans la matrice minérale lors de la formation d'un gel.

Une des méthodes les plus simples consiste en la formation d'une matrice de silice à partir de la condensation d'acide silicique. On peut réaliser cette formation à partir de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) que l'on hydrolyse, et il est possible de contrôler la taille des particules formées en jouant sur les espèces dérivées du même type comme l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et le triméthoxymethylsilane (MTMOS)

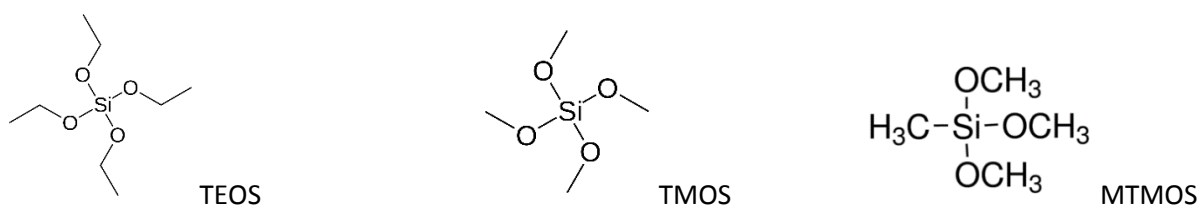


Figure 8 : molécules de TEOS, TMOS et MTMOS

V- La photodégradation

La dégradation d'une œuvre d'art est liée aux conditions de son stockage. Dans le cas de peinture avec un colorant d'origine organique, la photodégradation joue un rôle prépondérant, mais ce n'est pas le seul facteur. La composition de son environnement entre également en compte, l'humidité trop importante, trop faible, ou les fortes variations épisodiques, la température de stockage, les cycles chaud-froid, une atmosphère riche en oxygène ou un milieu clos, la présence de polluants atmosphériques, de bactéries ou de champignons, sont autant de facteurs pouvant impacter la cinétique et la nature d'une dégradation.

Pour essayer de reproduire le vieillissement des peintures exposées dans les musées, la photodégradation des pigments doit être effectuée dans les conditions les plus proches possibles.

La question de la conservation des œuvres ne date pas d'hier [45], depuis plusieurs siècles déjà, les collectionneurs d'art décrivent dans des traités les bonnes conditions d'exposition des œuvres, pour garantir la meilleure durée de vie mais également pour avoir le meilleur rendu dans l'exposition d'un tableau (ref éclairage musée). Ainsi, les préceptes muséographiques ont varié selon les époques et les techniques disponibles [46]:

- « Le lieu où l'on met des tableaux doit être fort clair », « les objets ne doivent être exposés ni à la fumée, ni au grand soleil » - Blondel d'Azincourt, XVIIIème siècle.

- « certains architectes américains [...] en sont même arrivés à la conclusion que l'éclairage artificiel, facile à régler, est préférable à l'éclairage naturel », « L'inconvénient de l'éclairage artificiel est, évidemment le prix élevé du courant » - Louis Hautecoeur, années 1930.

- « une bonne préservation des expôts exige des techniques d'éclairage qui dégagent le moins de calories possible » - G.-H. Rivière, A. Desvallées, années 1960.

Et cette question de l'éclairage muséal est toujours un sujet de recherche avec l'arrivée des LED sur le marché [47].

Il existe sur le marché de nombreux appareils destinés à tester la photodégradation. Ils intègrent de nombreuses fonctions comme par exemple, le contrôle de l'irradiance, le contrôle du taux d'humidité, contrôle du spectre de la lumière émise, programmation de cycles en lumière ou en humidité, etc... Si ces appareils sont onéreux et habituellement utilisés dans le milieu de l'industrie (peinture automobile par exemple), certains laboratoires utilisent ce mode de vieillissement pour étudier la dégradation des œuvres [48].

Pour réaliser en quelques semaines, le vieillissement subi par le pigment en plusieurs années, il faut considérer la dose d'énergie lumineuse reçue par le pigment.

Aujourd'hui dans le milieu muséal, les œuvres peuvent être classées par leur degré de fragilité et de sensibilité à la lumière.

Pour assurer une bonne conservation des peintures à l'huile, qui sont classées parmi les « œuvres sensibles » il ne faut pas dépasser le seuil de 200 Lux en éclairage normal. Ainsi, à raison de 200 Lux, 10 heures par jour, 6 jours par semaine, et 50 semaines par an, une peinture reçoit 600 kLux.heure par an [49].

Il est possible de caractériser la variation de la couleur au cours de la photodégradation à partir du delta E, défini tel que $\Delta E = \sqrt{(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2}$, avec L^* , a^* , b^* les

coordonnées $L^*a^*b^*$ à un temps quelconque après exposition à la lumière intense de la LED, et L^*_0 , a^*_0 , b^*_0 , les coordonnées $L^*a^*b^*$ du pigment après synthèse.

Cette technique est notamment utilisée pour suivre la cinétique de dégradation des couleurs [50].

VI- Bibliographie

- [1] F. Pozzi, K. J. Van Den Berg, I. Fiedler, and F. Casadio, “A systematic analysis of red lake pigments in French Impressionist and Post-Impressionist paintings by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS),” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1119–1126, 2014.
- [2] T. D. E. Doctorat, D. E. L. U. Pierre, E. T. Marie, D. D. E. L. Universite, P. Et, and M. Curie, “Johanna Salvant Caract ´ erisation des propri ´ et ´ es physico-chimiques des mat ´ eriaux de peinture employ ´ es par Van Gogh : les peintures blanches,” 2012.
- [3] E. Hendriks, “Valuing Van Gogh ’ s colours : From the past to the future,” 2017.
- [4] F. Gabrieli *et al.*, “Micro-Raman and SER spectroscopy to unfold Lefranc’s early organic pigment formulations,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 47, no. 12, pp. 1505–1513, 2016.
- [5] M. J. Melo and A. Claro, “Bright light: Microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of art,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 6, pp. 857–866, 2010.
- [6] N. Series, “Maya Blue : A Clay-Organic Pigment ? Author (s): H . van Olphen
Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL :
<http://www.jstor.org/stable/1719059> Your use of the JSTOR archive indicates your acceptance of the Terms & Co,” vol. 154, no. 3749, pp. 645–646, 2016.
- [7] P. Gómez-Romero and C. Sanchez, “Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials,” *New J. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 57–58, 2005.
- [8] D. E. Arnold, J. R. Branden, P. R. Williams, G. M. Feinman, and J. P. Brown, “The first direct evidence for the production of Maya Blue: Rediscovery of a technology,” *Antiquity*, vol. 82, no. 315, pp. 151–164, 2008.
- [9] S. N. Meloan, L. S. Valentine, and H. Puchtler, “On the structure of carminic acid and carmine,” *Histochemie*, vol. 27, no. 2, pp. 87–95, 1971.
- [10] E. Van Elslande, S. Lecomte, and A. Le Ho, “Micro-Raman spectroscopy (MRS) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) on organic colourants in archaeological pigments,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. April, pp. 1538–1553, 2007.

- [11] P. Allevi, M. Anastasia, A. Fiecchi, G. Cighetti, M. Muir, and J. Tyman, "Synthesis of carminic acid, the colourant principle of cochineal," *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, pp. 575–582, 1998.
- [12] P. Schmitt and H. Günther, "A ¹H and ¹³C NMR Study of Carminic Acid," *Org. Magn. Reson.*, vol. 22, no. 7, pp. 446–449, 1984.
- [13] M. V. Cañamares, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo, and S. Sanchez-Cortes, "Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid," *Vib. Spectrosc.*, vol. 40, no. 2, pp. 161–167, 2006.
- [14] A. Romani, C. Clementi, C. Miliani, and G. Favaro, "Fluorescence spectroscopy: A powerful technique for the noninvasive characterization of artwork," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 6, pp. 837–846, 2010.
- [15] T. Bechtold and R. Mussak, *Handbook of Natural Colorants*. 2009.
- [16] E. Pérez, I. A. Ibarra, A. Guzmán, and E. Lima, "Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto γ -alumina host: A spectroscopic analysis," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 172, pp. 174–181, 2017.
- [17] F. Fu, Z. Gao, L. Gao, and D. Li, "Effective adsorption of anionic dye, alizarin red S, from aqueous solutions on activated clay modified by iron oxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 16, pp. 9712–9717, 2011.
- [18] B. S. Lukyanov and M. B. Lukyanova, "Spiropyrans: synthesis, properties, and application," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 41, no. 3, pp. 281–311, 2005.
- [19] V. Rives, "Layered Double Hydroxides: Present and Future," *Nov. Biomed.*, 2001.
- [20] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, and N. Serpone, "Evidence for H₂O₂ Generation during the TiO₂-Assisted Photodegradation of Dyes in Aqueous Dispersions under Visible Light Illumination," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 23, pp. 4862–4867, 1999.
- [21] J. Bujdák and N. Iyi, "Molecular aggregation of rhodamine dyes in dispersions of layered silicates: Influence of dye molecular structure and silicate properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 5, pp. 2180–2186, 2006.
- [22] T. Baranyaiová and J. Bujdák, "Reaction kinetics of molecular aggregation of rhodamine 123 in colloids with synthetic saponite nanoparticles," *Appl. Clay Sci.*, vol.

- 134, pp. 103–109, 2016.
- [23] J. Bujdák, “Hybrid systems based on organic dyes and clay minerals: Fundamentals and potential applications,” *Clay Miner.*, vol. 50, no. 5, pp. 549–571, 2015.
- [24] S. Belušáková, R. Sola-Llano, I. Lopez Arbeloa, V. Martínez-Martínez, and J. Bujdák, “Resonance energy transfer between dye molecules in hybrid films of a layered silicate, including the effect of dye concentration thereon,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 155, no. January, pp. 57–64, 2018.
- [25] T. Endo, N. Nakada, T. Sato, and M. Shimada, “Fluorescence of clay-intercalated xanthene dyes,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 49, no. 12, pp. 1423–1428, 1988.
- [26] J. Martín, M. del M. Orta, S. Medina-Carrasco, J. L. Santos, I. Aparicio, and E. Alonso, “Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-functionalized high-charge swelling micas,” *Environ. Res.*, vol. 164, no. March, pp. 488–494, 2018.
- [27] V. K. Soni, T. Roy, S. Dhara, G. Choudhary, P. R. Sharma, and R. K. Sharma, “On the investigation of acid and surfactant modification of natural clay for photocatalytic water remediation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 14, pp. 10095–10110, 2018.
- [28] M. Yu, Y. Han, J. Li, and L. Wang, “Magnetic carbon aerogel pyrolysis from sodium carboxymethyl cellulose/sodium montmorillonite composite aerogel for removal of organic contamination,” *J. Porous Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 1–8, 2017.
- [29] J. D. Mangadlao, K. J. Lim, C. Danda, M. L. Dalida, and R. C. Advincula, “House of Cards Nanostructuring of Graphene Oxide and Montmorillonite Clay for Oil–Water Separation,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 303, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [30] A. Kausar *et al.*, “Dyes adsorption using clay and modified clay: A review,” *J. Mol. Liq.*, vol. 256, pp. 395–407, 2018.
- [31] H. Yamamoto *et al.*, “Contribution of inorganic and organic components to sorption of neutral and ionizable pharmaceuticals by sediment/soil,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 7250–7261, 2018.
- [32] A. Olad, F. Rezvani, and R. Nosrati, “Preparation and characterization of polyurethane based self-cleaning and antibacterial coating containing silver ion exchanged montmorillonite/TiO₂nanocomposite,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 3, pp. 1711–

- 1727, 2018.
- [33] H. M. C. De Azeredo, “Antimicrobial nanostructures in food packaging,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 56–69, 2013.
- [34] J. W. Rhim, H. M. Park, and C. S. Ha, “Bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1629–1652, 2013.
- [35] P. Trigueiro *et al.*, “Going through the wine fining: Intimate dialogue between organics and clays,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 166, pp. 79–88, 2018.
- [36] G. Lv *et al.*, “Detection and quantification of phenol in liquid and gas phases using a clay/dye composite,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 62, pp. 284–290, 2018.
- [37] F. Fournier, L. de Viguerie, S. Balme, J. M. Janot, P. Walter, and M. Jaber, “Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 130, pp. 12–17, 2016.
- [38] G. R. Alther, “Organically modified clay removes oil from water,” *Waste Manag.*, vol. 15, no. 8, pp. 623–628, 1995.
- [39] F. Bergaya, M. Jaber, and J.-F. Lambert, *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. 2011.
- [40] F. Bergaya, G. Lagaly, and M. Vayer, “Cation and anion exchange,” *Handb. clay Sci.*, pp. 979–1001, 2006.
- [41] M. Akouche and T. Jaber, M., Maurel, M. C., Lambert, J. F., & Georgelin, “Phosphoribosyl Pyrophosphate: A Molecular Vestige of the Origin of Life on Minerals,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, pp. 7920–7923, 2017.
- [42] V. Valtchev, J. Hedlund, B. J. Schoeman, J. Sterte, and S. Mintova, “Deposition of continuous silicalite-1 films on inorganic fibers,” *Microporous Mater.*, vol. 8, no. 1–2, pp. 93–101, 1997.
- [43] A. Gil, L. M. Gandía, and M. A. Vicente, “Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays,” vol. 4940, no. July, 2017.
- [44] K. Li *et al.*, “Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 317, pp. 800–809, 2017.

- [45] J. Stevenson and A. Museum, “CeROArt The Early History of Preventive Conservation in Great Britain and the United States (1850 – 1950),” pp. 1–23, 2016.
- [46] L. Espace and B. Paule, “Eclairage dans les musees •,” 2005.
- [47] D. Vázquez *et al.*, “Point to point multispectral light projection applied to cultural heritage,” *SPIE Opt. Eng. + Appl.*, vol. 10379, no. September 2017, p. 11, 2017.
- [48] M. Koperska, T. Łojewski, and J. Łojewska, “Vibrational spectroscopy to study degradation of natural dyes. Assessment of oxygen-free cassette for safe exposition of artefacts,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 399, no. 9, pp. 3271–3283, 2011.
- [49] B. PAULE, “Espace et lumière: Le projet d’éclairage,” *EPFL-ENAC*, 2004.
- [50] S. N. Batchelor, D. Carr, C. E. Coleman, L. Fairclough, and A. Jarvis, “The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton,” *Dye. Pigment.*, vol. 59, no. 3, pp. 269–275, 2003.

Chapitre II :

Partie Expérimentale

Chapitre II : Partie Expérimentale

I- Les réactifs

Le tableau suivant liste tous les réactifs utilisés dans les différentes parties de la thèse, en indiquant leur provenance ainsi que leur pureté.

Tableau 1 : Liste des réactifs

Réactifs, Formule brute	Fournisseur	Pureté
Silice Aerosil 130, SiO ₂	Evonik	>99%
Boehmite, Al ₂ O ₃	Pural-Sasol	74%
Acétate de Magnésium tétra-hydraté, Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Sigma-Aldrich	>99%
Acétate de Sodium, NaCH ₃ COO	Sigma-Aldrich	>99%
Acide fluorhydrique en solution aqueuse, HF	Sigma-Aldrich	40%
Acide Carminique, C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	Sigma-Aldrich	>99%
Spiropyrane H1042, C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	TCI chemicals	>93%
Alizarine, C ₁₄ H ₈ O ₄	Aldrich	>97%
TEOS (Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate), Si(OC ₂ H ₅) ₄	Aldrich	>99%
TMOS (Tetra-Methyl-Ortho-Silicate), Si(OCH ₃) ₄	Aldrich	>95%
MTMOS (Methyltrimethoxysilane), C ₄ H ₁₂ O ₃ Si	Aldrich	>93%

Poly(diallyldimethylammonium) chloride, (C ₈ H ₁₆ NCl) _n	Sigma-Aldrich	20%
Ethanol, C ₂ H ₆ O	VWR Chemicals	96°
Acétone, C ₃ H ₆ O	VWR Chemicals	>99%
Hydroxyde de Sodium, NaOH	VWR Chemicals	>99%
Acide Chlorhydrique, HCl	Sigma-Aldrich	37%
Chlorure d'Aluminium, AlCl ₃	Sigma-Aldrich	>99%
Isopropoxyde de Titane (IV), C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Aldrich	>97%

II- Les techniques de caractérisation

1- L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou « thermogravimetric analysis » (TGA) en anglais, est une technique d'analyse qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique. Cette mesure peut être couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) qui consiste à mesurer le flux de chaleur lors du cycle thermique. La mesure de la masse est assurée par une balance de haute précision (typiquement, une précision de mesure à 10⁻⁴ mg), tandis que le cycle thermique est assuré par un four asservi à l'aide d'un thermocouple Platinum/Platinum-Rhodium de type R (typiquement, une gamme de température de l'ambient à 1500 °C).

La technique couplée TG-ATD nous renseigne sur tous les phénomènes qui induisent une perte ou un gain de masse (déshydratation, combustion, oxydation) ainsi que sur la nature de ces événements qu'il s'agisse d'une perte ou d'un gain de chaleur. Par convention dans le cadre de la thèse, les pics vers le haut seront considérés exothermiques et ceux vers le bas

endothermiques. La mesure doit être effectuée sous balayage de gaz inerte, sous atmosphère soit oxydante (la méthode privilégiée dans cette étude, avec une bouteille d'air sec de chez Air Liquide) soit réductrice (par exemple du diazote -N₂-).

Trois courbes sont alors habituellement interprétées, la variation de la masse (en mg ou en %), la dérivée de la masse (en mg/°C ou en %/°C), ainsi que le flux thermique (en mW) en fonction de la température en °C. Dans notre étude, cela permet en particulier de visualiser le départ de la matière organique et de quantifier la masse de colorant dans le pigment.

L'appareil TG-ATD utilisé est un SDT Q600 de TA Instruments. Les mesures ont été effectuées entre 25 et 1000°C sous un air sec, avec un flux de 100ml/min et avec une montée linéaire de température de 5°C/min. Un palier de 10 minutes à la température maximale est effectué avant d'entamer la redescente libre avec l'inertie du four. L'échantillon est introduit dans un creuset en alumine sous forme d'une poudre fine et homogène. Le four contient une microbalance supportant deux bras porte - échantillons, l'un contenant le creuset avec l'échantillon quand l'autre contient un creuset vide de masse similaire. L'avantage d'avoir deux bras de pesée est de faire une correction instantanée de la valeur du flux thermique et de la perte de masse mesurée en soustrayant la contribution du bras de la balance et celle du creuset, il n'est donc pas nécessaire de faire un cycle préliminaire pour faire un blanc et le soustraire ensuite, ce qui assure un gain de temps conséquent à la mesure.

Cette mesure présente deux principaux inconvénients. C'est une analyse destructive qui ne permet pas de récupérer la masse d'échantillon engagée dans la mesure (typiquement, 30 mg à 50 mg), et elle est peu précise aux très faibles pertes de masses (de l'ordre de 1% à 3%).

2- La diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) consiste en la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X sur les agencements périodiques de plans cristallographiques. L'intensité des rayons diffractés est collectée en fonction de l'angle de déviation (2θ) du faisceau.

Ainsi, la relation de Bragg permet d'associer l'angle mesuré à la distance réticulaire entre deux plans, comme suit :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta_{(hkl)} = n \cdot \lambda$$

Avec:

- $d_{(hkl)}$: la distance réticulaire entre deux plans (hkl)
- $\theta_{(hkl)}$: le demi-angle de déviation du faisceau
- n : l'ordre de réflexion, généralement égal à 1 comme c'est le cas de nos mesures
- λ : la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident

Ici le faisceau incident est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre, soit $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

La diffraction de rayons X permet d'identifier les phases cristallines, à partir de la position des pics obtenus par rapport aux références rapportées par la bibliographie. Les phases amorphes, quant à elles, sont caractérisées par une bande large de diffusion.

Dans le cas des argiles, la valeur de la distance inter-réticulaire (d_{001}) permet de déterminer l'espacement interfoliaire, et de suivre ainsi l'intercalation d'espèces organiques ou minérales entre les feuillets ainsi que l'hydratation de l'espacement interfoliaire.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Brucker D8 Advanced équipé d'un détecteur linéaire Lynxeye XE, avec pour paramètres d'acquisition une tension d'accélération de 50 KV pour une intensité de 50 mA. Le balayage angulaire est typiquement réalisé de 5° à 70° en angle 2θ , par pas de $0,02^\circ$. La durée type d'une expérience est de 40 minutes. La poudre finement broyée est déposée et pressée sur un disque porte échantillon en polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

3- La résonance magnétique nucléaire

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été découvert en 1938. Ce phénomène dépend de l'existence d'une propriété quantique du noyau, le nombre de spin. Chaque noyau possède un spin auquel est associé un nombre quantique I appelé nombre de spin. La valeur de spin nucléaire dépend du nombre de masse A et de la charge Z du noyau considéré puisqu'elle est imposée par le nombre relatif de protons et de neutrons qui sont tous deux dotés d'un spin $I = 1/2$. Au moment de spin nucléaire I est associé un moment magnétique μ qui lui est colinéaire :

$$\mu = \gamma (h / 2\pi) I$$

Avec γ le rapport gyromagnétique caractéristique de l'élément considéré et h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$).

Lorsque l'échantillon solide est placé dans un champ magnétique B_0 , tous les noyaux de spin I non nuls sont soumis à diverses interactions d'intensité variable (interaction Zeeman, interaction de déplacement chimique, interaction dipolaire, interaction de couplage scalaire, éventuellement interaction quadripolaire si $I > 1/2$) et s'orientent par rapport au champ magnétique. Le spin peut s'orienter soit parallèlement (état le plus stable, correspondant au nombre quantique de spin, $mI = +1/2$), soit antiparallèle (état le moins stable, $mI = -1/2$) au champ magnétique. Ce phénomène, appelé effet Zeeman nucléaire, est à la base de la spectroscopie RMN. D'où :

$$\Delta E = \gamma (h / 2\pi) B_0$$

L'application d'une radiation électromagnétique de fréquence ν_0 correspond à $\Delta E = h \nu_0$ soit $\nu_0 = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$, peut entraîner une transition entre ces deux niveaux énergétiques. La fréquence à laquelle aura lieu la transition (fréquence de Larmor) va dépendre à la fois du champ magnétique appliqué et du rapport gyromagnétique de l'élément considéré : une impulsion carrée très courte est envoyée à la fréquence de Larmor, puis la réponse de l'échantillon est enregistrée (émission électromagnétique en fonction du temps) : c'est le signal de précession libre ou FID (pour free induction decay).

Si on impose un champ magnétique radiofréquence B_1 , perpendiculaire à B_0 , l'aimantation macroscopique M des spins nucléaires s'écartera de l'axe z . Après interruption de cette impulsion, l'aimantation est alors animée d'un mouvement de précession autour de l'axe z selon la fréquence de Larmor (ν_0). On mesure la composante de l'aimantation dans le plan (x,y) ; ce signal est maximum lorsque l'aimantation a basculé d'un angle $P/2$ par rapport à l'axe z . La transformée de Fourier du FID fournira le spectre de fréquence, indiquant les fréquences de résonance des divers noyaux présents dans l'échantillon. Comme le nuage électronique fait écran au champ B_0 , la fréquence n'est plus ν_0 , caractéristique du noyau nu ; la différence de fréquence est due à l'environnement chimique de chaque noyau, et se traduit par l'observation du déplacement chimique, noté δ .

Le phénomène de relaxation induisant la disparition du signal dans le plan (x,y) est appelé relaxation transversale (spin-spin) et le temps de relaxation correspondant noté T_2 . Le phénomène conduisant à la réapparition de l'aimantation selon l'axe z est appelé relaxation longitudinale (spin-réseau) et le temps de relaxation est noté T_1 .

Pour obtenir des spectres résolus en RMN du solide, on utilise la technique MAS (Magic Angle Spinning), qui repose sur la rotation de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle dit « magique » de $\theta = 54,74^\circ$ par rapport au champ statique B_0 .

Dans un liquide, les molécules sont constamment en mouvement et leurs interactions avec les molécules voisines sont naturellement moyennées (mouvement Brownien) et ne gênent pas l'observation du signal RMN du noyau. Dans un solide, ces interactions ne sont pas moyennées par le mouvement des molécules ; le signal observé sur un solide en poudre statique montre des pics très larges, dus aux interactions anisotropiques dans les particules orientées de façon aléatoire.

La technique MAS permet, en faisant tourner l'échantillon sur lui-même à très haute vitesse (jusqu'à 14 kHz) et en l'inclinant de cet angle « magique », de moyenniser une partie de ces interactions et d'observer le spectre RMN du noyau étudié comme si on travaillait sur un échantillon liquide. Cette valeur particulière de l'angle de θ annule la fonction « $3\cos^2 \theta - 1$ » dont dépendent les interactions dipôle-dipôle.

Au cours de notre étude, nous nous sommes uniquement intéressés à des noyaux de spin 1/2 : le carbone-13, ^{13}C , et (un peu) le proton ^1H . Contrairement aux protons, le carbone-13 se caractérise par une faible abondance naturelle (1,1%), ainsi que par un rapport gyromagnétique modéré qui contribuent à sa faible sensibilité. Pour augmenter cette sensibilité, les spectres peuvent être enregistrés en utilisant, entre autres, la technique de polarisation croisée (cross polarisation ou CP).

La technique de CP (pour Cross Polarisation) réalise un transfert de polarisation des noyaux d'hydrogène (spins abondants) aux noyaux de carbone-13 (spins rares) par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire I-S, permettant d'observer avec plus ou moins d'intensité les noyaux ^{13}C en fonction de leur environnement en hydrogène, et d'accumuler rapidement les signaux sans être limité par les temps de relaxation plus longs des noyaux ^{13}C .

Ce sont les temps de relaxation des protons qui gèrent l'intervalle de temps entre les impulsions. Comme ces derniers sont généralement beaucoup plus courts que ceux des ^{13}C , le gain de temps est considérable. Il devient alors possible de multiplier le nombre d'acquisitions et d'améliorer ainsi de façon remarquable le rapport signal sur bruit.

Cette technique améliore aussi la sensibilité car la différence de population entre les niveaux magnétiques de l'hydrogène est supérieure à celle entre les niveaux du ^{13}C . En fait, dans un cas

optimal, l'aimantation maximale transférée par les protons vers le noyau S est multipliée par le facteur γ_I/γ_S (environ 4 dans notre cas).

La séquence de polarisation croisée consiste à basculer l'aimantation des spins abondants I de 90° . Les spins abondants I se trouvent ainsi verrouillés par l'application d'un champ B_{1I} parallèlement à l'aimantation (« spinlock »). Ensuite on laisse s'opérer le transfert d'aimantation pendant une durée t_c appelée temps de contact.

Les analyses RMN du carbone ont uniquement été effectuées par polarisation croisée. Cette technique nous a permis de déterminer les différents environnements des carbones du colorant et des autres espèces organiques présentes dans nos pigments.

La calibration des valeurs de déplacement chimique de ^1H et ^{13}C a été effectuée avec l'adamantane. Ce dernier est un composé moléculaire de formule chimique $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, il est formé de 4 cyclohexanes fusionnés ensemble en conformation « chaise ».

Les spectres ^{13}C RMN ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS) en utilisant une séquence de polarisation croisée (CP). Le temps de contact est de 1 ms.

4- La résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) aussi appelée résonance de spin électronique (RSE) ou electron spin resonance (ESR) en anglais est une technique similaire à la RMN dans le sens où elle fait appel à la propriété de certains électrons à absorber puis à réémettre le rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. À la différence de la RMN, seuls les électrons non appariés sont susceptibles de donner une réponse en RPE, c'est-à-dire uniquement les espèces radicalaires (majoritairement les organiques) ou les métaux de transition (majoritairement dans les sels et les complexes).

Les manipulations RPE ont été réalisées sous air à température et pression ambiante, à l'aide d'un spectromètre EMX Plus de Bruker. Les espèces radicalaires peuvent être observées soit directement, à la condition que la durée de vie du radical soit suffisamment grande devant la durée de l'expérience d'acquisition, soit grâce à la technique de spin-trapping (ESR-ST), [1], [2] qui consiste à faire réagir les espèces radicalaires présentes dans le milieu avec un spin-trap, comme le phenyl N-tert-butyl nitron (PBN, 3), comme résumé sur le schéma 1. Le radical

devient alors stable et il est possible d'étudier des espèces dont les durées de vie sont de l'ordre de la milliseconde.

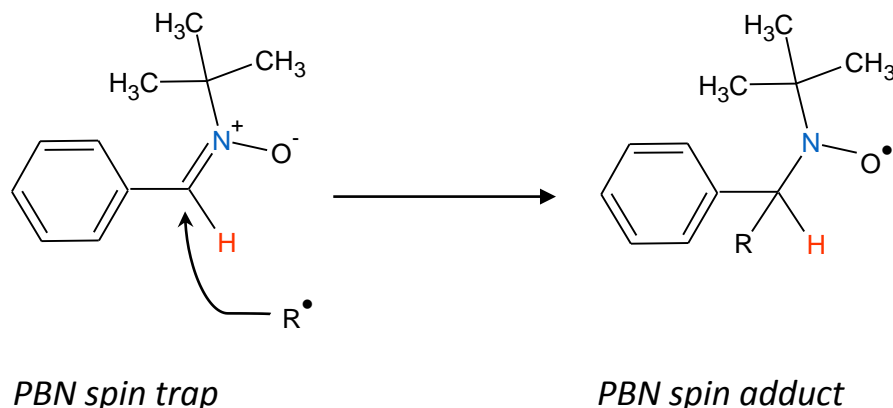


Schéma 1 : Principe de l'expérience ESR-ST

- [1'] G. R. Buettner, "Spin Trapping - Electron-Spin-Resonance Parameters of Spin Adducts," *Free Radic. Bio. Med.*, vol. 3, no. 4, pp. 259–303, 1987.
- [2'] E. G. Janzen, H. J. Stronks, C. M. Dubose, J. L. Poyer, and P. B. McCay, "Chemistry and biology of spin-trapping radicals associated with halocarbon metabolism in vitro and in vivo," *Environ. Heal. Perspect*, vol. 64, pp. 151–170, 1985.

5- La spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Chaque fonction chimique présente une certaine valeur de longueur d'onde de vibration, qui dépend de la nature des éléments chimiques, de leur agencement intramoléculaire, et de leur interaction intermoléculaire.

Si l'énergie du faisceau incident (c'est-à-dire sa longueur d'onde) est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on pourra alors mesurer la diminution de l'intensité, réfléchié ou transmise. Le domaine infra-rouge s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} , et correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes.

Les mesure FTIR sont réalisées en mode ATR (Attenuated Total Reflectance), cela signifie que l'on travaille avec l'intensité réfléchiée et non transmise, sur un domaine restreint de 4000 cm^{-1} à 650 cm^{-1} , à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 630 de la marque Agilent. Chaque mesure correspond à l'accumulation de plusieurs dizaines de spectres (32 à 64) avec une résolution de 4 cm^{-1} .

L'avantage de la méthode ATR est de travailler sur poudre, de la même manière qu'en diffraction de rayons X, avec une méthode non destructive, dans les conditions normales de température et de pression, sous atmosphère ambiante.

6- La mesure du potentiel zêta

La « zétamétrie », ou mesure du potentiel zêta, est une technique qui permet de mesurer la charge électrique de surface qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution.

Toute particule en contact, avec un liquide, acquiert une couche électrique double. Le potentiel zêta nous donne des informations sur cette charge électrique, c'est-à-dire qu'il ne représente pas la charge directement à la surface de la particule mais la charge portée par l'ensemble formé par la particule et la couche superficielle de liquide et d'ions qui l'entourent. Cette technique apporte des informations sur la stabilité des colloïdes en suspension ou en émulsion par exemple.

Les particules sont placées sous l'effet d'un champ électrique crée par deux électrodes, bornes (+) et (-). Selon la charge portée, les particules vont migrer dans une direction ou dans l'autre. Le phénomène de migration de particules chargées électriquement sous l'effet d'un champ électrique est appelé l'électrophorèse.

La vitesse de déplacement des particules (et leur sens) est alors mesurée par une technique laser basée sur le principe de l'effet Doppler. Il est alors possible de déterminer la charge électrique de la particule à partir de cette mesure.

Les caractérisations du potentiel zêta de nos mélanges ont été menées à l'aide d'une machine Zetasizer Nano ZS, de la marque Malvern. Les poudres sont mises en suspension dans une solution de NaNO₃ à 10⁻⁴ mol/L, afin de fixer la charge minimale du milieu.

Il est préférable d'effectuer de nombreuses acquisitions de cette valeur car les argiles en suspension ne sont pas vraiment assimilables à des particules sphériques, et elles ont tendance à flocculer, ce qui doit être évité pour ne pas entamer une compétition entre la sédimentation et le déplacement électrophorétique lors de la mesure.

7- Les autres caractérisations

Les calculs de modélisation par DFT (Density Functional Theory), les micrographies par microscopie électronique en transmission (MET), l'imagerie par fluorescence et la fluorescence résolue dans le temps sont des techniques utilisées et présentées dans les publications réalisées durant la thèse, elles ont fait l'objet d'une étroite collaboration mais ne seront pas décrites plus en détail dans ce manuscrit.

Le cas du vieillissement accéléré sous lumière LED ainsi que la caractérisation de la couleur par mesure des spectres d'absorption de la lumière dans le visible font l'objet d'une partie décrite ci-après.

III- Le cas du vieillissement sous LED

Nous disposons au laboratoire de LED blanches polychromatiques SL164-v2 vendues par Advanced Illumination, avec un spectre d'émission dans le visible semblable à la lumière naturelle du soleil, telle que celles utilisées dans les musées. À la différence du cadre muséal, cette LED fournit une forte intensité lumineuse. À une distance d'exposition des pigments de 100 mm, la surface considérée (un disque de 32 mm de diamètre) est irradiée par 50 kLux. Ainsi, par le principe de dose de lumière équivalente, 12 heures d'expositions suffisent à simuler un an de mise sous lumière d'une peinture à l'huile dans un musée.

Le dispositif, très simple, comprend une LED suspendue à une distance de 100 mm, qui donne une répartition homogène de la lumière à 10% près, et d'une intensité de 50 kLux, dans un disque de 36 mm de diamètre. La température du châssis de la LED peut dépasser les 50°C, en

revanche, les échantillons ne sont pas soumis à une température supérieure à 30 °C. Les échantillons sont protégés des sources de lumière ambiante extérieure par une enceinte opaque, l'éclairage est effectué à la pression atmosphérique, sous humidité ambiante.

Les pigments sont pressés sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre, et de hauteur 2 mm à 0.5 mm près. Ils sont disposés sur un petit cristalliseur en verre sur lequel des zones sont délimitées au feutre. Ainsi, il n'y a pas besoin de sortir les échantillons lors de la mesure de la couleur, la manipulation des pastilles pressées est délicate à cause de leur faible tenue mécanique.

La mesure de la couleur est effectuée à l'aide d'un appareil portable. Il est constitué d'une source de lumière blanche polychromatique, une lampe halogène HL-2000-FHSA de la marque Ocean Optics, et d'un détecteur Ocean Optics USB4000 qui permet d'analyser la réflexion lumineuse sur une plage allant de 350nm à 1050 nm. Les faisceaux lumineux incidents et réfléchis sont transmis à l'aide de fibres optiques Ocean Optics QP400-1-UV-VIS. L'analyseur est ensuite connecté à un ordinateur utilisant le logiciel OceanView 1.5.0 en mode mesure de la couleur.

Après calibration de l'appareil, les caractéristiques $L^*a^*b^*$ de la couleur sont calculées à partir d'une moyenne de 100 scans du spectre de la lumière réfléchie. Comme les échantillons sont parfois hétérogènes, cinq points de la surface sont mesurés, afin d'éliminer les valeurs aberrantes si besoin.

IV- La synthèse du pigment

1- La synthèse de la montmorillonite

Pour l'étude réalisée dans cette thèse, nous avons préféré synthétiser la matrice argileuse afin de s'affranchir des problèmes de pureté des argiles commerciales et de s'intéresser uniquement aux interactions argile – colorant.

Cela nous permet notamment de contrôler le taux de substitution de l'aluminium par du magnésium dans la couche octaédrique de l'argile, et donc de conserver une capacité d'échange cationique constante. Cela permet également de travailler avec des argiles sodiques homo-ioniques, c'est-à-dire avec uniquement l'ion sodium Na^+ comme cation interfoliaire.

La formule type de la composition d'une demi-maille de montmorillonite est : $\text{Na}_x \text{IV}(\text{Si}_4) \text{VI}(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\Box) \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2$ où x représente le taux de substitution de l'argile et le symbole \Box une lacune octaédrique correspondant à l'occupation de 2/3 des sites.

Les argiles sont synthétisées par voie hydrothermale, en autoclave à 220°C en milieu fluoré.

Les réactifs utilisés sont :

- La silice Aerosil 130 de la marque Evonik
- La boehmite pure à 74% produite par Pural-Sasol
- L'acétate de magnésium tétra hydrate produit par Sigma-Aldrich
- L'acétate de sodium produit par Sigma-Aldrich
- L'acide fluorhydrique à 5% en solution
- L'eau purifiée

La première étape est celle de maturation, les réactifs solides en suspension sont partiellement dissous par le mélange eau-acide fluorhydrique, sous agitation avec un barreau aimanté et dans un bécher tous les deux en polytétrafluoroéthylène (téflon). Cette étape dure 4 heures. On obtient typiquement un pH de 5.5 à la fin de cette étape.

Le mélange est ensuite transféré dans une chemise en téflon adaptée à un autoclave en acier, puis le réacteur correctement scellé est placé à 220°C pendant 5 jours. La synthèse de l'argile est accompagnée d'une diminution jusqu'à pH=4 du mélange réactionnel.

Après refroidissement de l'autoclave, le solide est séparé par centrifugation et lavé 4 fois avec de l'eau distillée.

La progression du lavage est suivie par un contrôle du pH, une valeur de 6.5 correspond à un nettoyage adéquat de l'argile.

Il est alors temps de procéder au séchage, broyage, puis la caractérisation par différentes techniques citées ci-dessus.

2- Le système argile – colorant

Une fois l'argile synthétisée, il est possible de commencer à réaliser le pigment. Dans un premier temps, nous avons décidé de procéder par un simple mélange d'acide carminique, en solution dans de l'eau, avec l'argile.

La solubilité de l'acide carminique dans l'eau est donnée égale à 1,3 g/L à 25°C.

Pour obtenir un pigment suffisamment coloré, nous essayons d'abord d'ajouter le colorant à hauteur de 10% de la masse d'argile, car si presque tout le colorant est retenu dans la matrice minérale, il sera facile d'augmenter la proportion d'acide carminique. En revanche, et plus probablement, si après le lavage d'un possible excès d'acide carminique, nous perdons une grande partie de la masse de matière organique dans la synthèse, il sera possible de suivre cette perte et de déterminer la proportion réelle d'acide carminique à l'aide d'une analyse thermogravimétrique.

Après une première mise en contact sous agitation, le produit est centrifugé pour éliminer l'excès d'acide carminique en suspension.

Pour valider le critère de pigment, à savoir un matériau insoluble dans son milieu de dispersion, nous pouvons effectuer des tests de relargage dans l'eau à pH neutre.

La réalisation du pigment par simple adsorption sélective de l'acide carminique sur l'argile ne soutient pas le test du lavage. Il est possible, par lavages successifs, d'avoir une décoloration quasiment totale du pigment.

Cela s'explique par la faible affinité des smectites dont la surface est en général chargée négativement avec le colorant utilisé chargé également négativement dans nos conditions de pH.

Nous avons donc procédé à une inversion de la charge de surface à l'aide d'un polymère cationique pour pouvoir améliorer l'interaction chimique entre le colorant et la matrice minérale.

C'est le rôle du chlorure de Poly(diallyldiméthylammonium). Le polymère est ajouté par simple imprégnation au contact de l'argile avec une quantité d'eau suffisante, c'est à dire autour de 2 mL dans nos conditions de préparation, pour permettre de mélanger l'espèce organique avec la matrice minérale.

Les expériences de mesure du potentiel zêta ont permis de déterminer la quantité nécessaire et suffisante de polymère cationique pour inverser la charge de surface de l'argile.

Les résultats ont été exprimés par un rapport entre la quantité théorique de charges négatives portées par l'argile, et celle de charges positives portées par le polymère. Un ratio théorique de 1 pour 1 devrait normalement permettre d'atteindre le point de charge nulle. Cependant les mesures expérimentales ont montré que l'inversion de la charge intervient pour une quantité de polymère cationique supérieure, proche de 2 charges positives de polymère cationique pour 1 charge négative issue de la substitution isomorphique dans la couche octaédrique de la montmorillonite.

Cela correspond à une masse de polymère brutes équivalente à 20% de la masse totale du mélange.

Une fois le mélange argile-polymère sec, l'adsorption de l'acide carminique est effectuée. Le pigment ainsi obtenu est lavé à l'eau distillée, séché, puis soumis aux différentes caractérisations.

3- Les synthèses à partir de spiropyrane

Cette partie détaille deux types de pigment, le premier est une étude du comportement du système TEOS – spiropyrane en faisant varier les vitesses de co-précipitation, et le deuxième s'intéresse brièvement aux cas des mélanges avec de multiples matrices

a) La co-précipitation avec le TEOS

Les conditions expérimentales sont reportées sur la table 5, la synthèse consiste en un mélange préliminaire de TEOS et d'eau, appelé pré-hydrolyse, d'une durée de 48h, selon différentes conditions de pH plus ou moins acides (pH 3,75, pH 5,5 et pH 9,75), puis d'une mise en contact avec le colorant H1042 en solution dans de l'éthanol à deux températures de précipitation différentes : 20°C, et 50°C.

Les échantillons sont couverts avec des bouchons et mis sous agitation magnétique pendant les durées indiquées, sauf dans le cas du chauffage à 50°C, où le processus de co-précipitation intervient sans agitation.

Tableau 2 : les conditions expérimentales de la co-précipitation

<p>Échantillon 21 2.5 g TEOS 1.0 g H₂O pH : 3.75 Hydrolyse 24h</p> <p>2.5 g EtOH 30 mg SPI-H1042 48h T=20°C</p>	<p>Échantillon 22 2.5 g TEOS 1.0 g H₂O pH : 3.75 Hydrolyse 24h</p> <p>2.5 g EtOH 30 mg SPI-H1042 48h T=50°C</p>	<p>Échantillon 23 2.5 g TEOS 1.0 g H₂O pH : 5.50 Hydrolyse 24h</p> <p>2.5 g EtOH 30 mg SPI-H1042 48h T=20°C</p>
<p>Échantillon 24 2.5 g TEOS 1.0 g H₂O pH : 5.50 Hydrolyse 24h</p> <p>2.5 g EtOH 30 mg SPI-H1042 48h T=50°C</p>	<p>Échantillon 25 2.5 g TEOS 1.0 g H₂O pH : 9.75 Hydrolyse 24h</p> <p>2.5 g EtOH 30 mg SPI-H1042 48h T=20°C</p>	<p>Échantillon 26 2.5 g TEOS 1.0 g H₂O pH : 9.75 Hydrolyse 24h</p> <p>2.5 g EtOH 30 mg SPI-H1042 48h T=50°C</p>

b) Les pigments avec différentes matrices

Quatre autres mélanges ont été réalisés. Les matrices minérales sont : une montmorillonite sodique, une montmorillonite à piliers d'Aluminium, une montmorillonite à piliers de Titane, et une co-précipitation dans un mélange similaire au TEOS.

Les trois premiers mélanges décrits ici sont réalisés par la mise en suspension du spiropyrane dans un mélange eau-éthanol à 50-50 en volume, sous agitation magnétique, pour une durée de 4h. La précipitation à l'aide du mélange 50-50 en volume de TMOS-MTMOS est réalisée de la même manière qu'avec le test de TEOS mené simultanément, à température ambiante, à pH neutre, avec les mêmes proportions H₂O-Si que dans les mélanges décrits dans la partie précédente.

Chapitre III :

Le pigment hybride
acide carminique
et montmorillonite

Introduction à la publication

Le but de cette étude est d'élaborer des pigments laqués à partir d'acide carminique et de montmorillonite synthétique.

Le défi relevé est d'adjoindre un composé organique chargé négativement au pH de travail sur une matrice elle-même chargée négativement à cause des substitutions isomorphiques dans les couches octaédriques des feuillets.

L'idée innovante développée dans cette publication est de réaliser une première adsorption d'un polymère chargé positivement en surface de l'argile afin de changer la charge globale de la particule argile-polymère et de faciliter sa combinaison avec le colorant.

Après une analyse multi-technique du composé hybride afin de comprendre le mode de liaison entre les différentes molécules organiques et inorganiques, une étude de la résistance du pigment sous lumière par irradiation intense via LED est menée.

Chapitre III : Le pigment hybride d'acide carminique avec la montmorillonite

New pigments based on carminic acid and smectites: a molecular investigation

David Guillermin¹, Theau Debroise², Pollyana Trigueiro¹, Laurence de Viguerie¹, Baptiste Rigaud³, Fabrice Morlet-Savary⁴, Sébastien Balme⁵, Frederik Tielens^{2,6}, Laurent Michot⁷, Jacques Lalevee⁴, Philippe Walter¹ and Maguy Jaber^{1*}

Corresponding author: maguy.jaber@upmc.fr

¹Sorbonne Université, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, UMR 8220, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

²Sorbonne Université, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée, UMR 7574, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

³Sorbonne Université, Institut des Matériaux de Paris Centre (FR2482), 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

⁴Institut Européen des Membranes, UMR 5635, Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France

⁵ Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR7361, CNRS, University of Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

⁶ General Chemistry (ALGC), Vrije Universiteit Brussel (Free University Brussels-VUB), Pleinlaan 2, 1050 Brussel, Belgium

⁷ Sorbonne Université, Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux, UMR 8220, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

Abstract

Hybrid materials based on montmorillonite, a cationic polymer and carminic acid were prepared. The surface charge of montmorillonite was inversed thanks to the cationic polymer, polydiallyldimethylammonium chloride. Samples were characterized by a set of different techniques including Infrared (IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopies to highlight the nature of the interactions between the organic and inorganic parts. The photostability of the samples was tested for different durations, and L*a*b* parameters were

measured. It was possible to propose an approach for the degradation mechanism of the supported dye thanks to EPR (electron paramagnetic resonance) spectroscopy. The experimental data were in agreement with the theoretical periodic DFT calculations where a molecular scheme of the adsorption complex was proposed, and the importance of hydration on the stability of the adsorption complex highlighted.

Keywords: Montmorillonite, lake pigments, Carminic Acid, DFT, NMR, EPR

I- Introduction

Natural organic dyes and pigments are key components of cultural heritage artifacts and understanding their durability is a crucial issue. These two types of materials have distinct features. Indeed dyes are soluble in the medium in which they are present [1]. Furthermore, dyes are able to absorb light in the visible range of electromagnetic radiation (400–700 nm), bear a chromophore group, and can also possess an auxochrome group. In contrast, pigments are generally inorganic and insoluble [2] and the mixture between a dye and an inorganic material or metallic cation such as aluminum or tin can therefore be used as a pigment. The latter are known to be more sensitive to fading. The weak photo-resistance of the red lake pigments used in paintings by the Impressionists has been reported. A very good illustration is the painting by Pierre Auguste Renoir: “Madame Léon Clapisson”, where the red colors have faded as a result of the levels of light and humidity in the museum[3].

The approach based on the preparation of hybrid materials where dyes are inserted into inorganic matrices, is currently widely employed in numerous applications dealing with pigments such as for instance solar cells [4], laser applications or art. Various strategies have been used for obtaining resistant, chemically stable pigments. Among them, sol-gel techniques and adsorption of organic dyes in inorganic matrixes have been widely studied [5-10]. As far as this latter approach is concerned, numerous studies have reported organic dyes stability enhancement through complexation with swelling clay minerals [11-17], an approach that follows the famous case of Maya Blue, in which blue dyes are adsorbed onto fibrous sepiolite or palygorskite [18]. The use of clay minerals appears particularly attractive as these materials do not absorb light in the visible wavelength region, are environmentally friendly, abundant and rather cheap.

Among the large family of red dyes molecules, carminic acid is an organic dye, widely used in the cosmetic industry and as a food colorant [19]. Chemically speaking, it is a hydroxyanthraquinone with a lateral chain of C- glycosyl and only one position free on the

aromatic nucleus. Its pKa values were reported to be $pK_{a1} = 2.81 \pm 0.09$; $pK_{a2} = 5.43 \pm 0.04$; $pK_{a3} = 8.10 \pm 0.03$ [20]. For pH values higher than 3, carminic acid is therefore negatively charged. As a consequence, the direct preparation of swelling clays/carminic acids hybrids cannot be achieved, as these minerals bear a permanent negative charge, which will lead to repulsive interactions upon mixing carminic acid with non-treated swelling clays [8]. The preparation of clay/carminic acids hybrid materials therefore requires a pre-treatment stage to change the surface charge of the clays.

Various strategies can be employed to reverse the surface charge of clay minerals. The first one is to adsorb excess cationic surfactants[21], such as hexadecyltrimethylammonium or cetylpyridium chloride. These molecules bear a positively charged hydrophilic head (usually through the presence of an ammonium functional group) and a neutral hydrophobic tail. The head can be adsorbed onto the negatively charged surface to form the first layer of the surfactant, and additional surfactant adsorption will then yield a positive surface charge[21]. Another solution is to change the external surface using silane molecules such as aminopropyltriethoxysilane [22, 23] that is positively charged in acidic aqueous solutions. It is also possible to adsorb cationic polymers such as PDADMAC (Poly (diallyldimethylammonium chloride) at the clay surface. In such conditions, stable clay suspensions [20] in which particles bear a net positive charge [24-26] can be obtained. For this reason, polycation-clay systems have recently been the object of renewed attention as potential nano-composites for surface applications[24-26].

In the present paper, we apply this latter method for preparing montmorillonite/carminic acids pigments. The pigments obtained in this way are characterized in depth using numerous experimental techniques including XRD, thermal analysis, IR, ^{13}C solid state NMR and EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectroscopies and zeta potential measurements. The conformation and geometry of both cationic polymer and dye in the hybrid materials are further analyzed by density functional theory (DFT). Finally, extensive spectro-photocolorimetric analyses are carried out to investigate the influence of dye-montmorillonite interactions on the stability/degradation of the resulting hybrids under light and in the presence of different solvents.

II- Experimental part

1- Reagents

Carminic acid (90%, wt) and Poly(diallyldimethylammonium chloride) solution in water (20%, wt), were purchased from Sigma-Aldrich.

2- Montmorillonite synthesis

Montmorillonite synthesis was carried out using classical procedures [27]. Hydrofluoric acid (HF, 40% w/w; Fluka), sodium acetate (NaCOOCH₃, 99%; Fluka), magnesium acetate [Mg(COOCH₃)₂.4H₂O, 99%; Fluka], boehmite (Al₂O₃, 74%, Pural SB1; Condea), and silica (SiO₂, 99.5%, Aerosil 130; Degussa) were mixed for preparing an initial hydrogel with the following chemical composition: 1SiO₂: 0.2Al₂O₃: 0.1MgO: 0.05Na₂O: 0.05HF: 96H₂O. This hydrogel was matured during 4 h at room temperature before being introduced into a PTFE-lined stainless steel autoclave where it was heated at 473 K during 96 h. After cooling down to room temperature, the solid was recovered by centrifugation, washed thoroughly with distilled water and dried at 333 K for 12 h. The ideal formula per half unit cell of the montmorillonite thus synthesized can be written as Na_{0.4}[(Si₄)(Al_{1.6}Mg_{0.4}□)O₁₀(OH,F)₂], where □ refers to the vacancies in the octahedral sheets, yielding a cationic exchange capacity of 1.09 meq.g⁻¹ [27, 28].

3- Surface modification of the different clay minerals

A wet impregnation procedure was used for adsorbing Poly(diallyldimethylammonium chloride) on montmorillonite. In a typical preparation, 40 mg of a 20 wt% PDADMA solution were mixed with 100 mg of dry sodic clay. Water was then added to obtain a homogeneous suspension. Samples were dried overnight at 333K. The amount of cationic polymer was varied and samples will be referred to as “x/y-Mt” where “x/y” is a molar ratio with “x” the negative charges hold by the clay (Mt) and “y” the positive charges brought by the cationic polymer (CP). The following ratios were used: 1/1, 2/3, 1/2 and 1/3.

4- Adsorption of carminic acid

10 % of carminic acid with a concentration of 5mg/mL in distilled water was added to Na-Mt at an average working pH of 6 as already reported in the literature[29-31]. An excess of carminic acid induces a strong release in solution. The suspension was stirred for 4 h, the time request to

reach the equilibrium[8]. After centrifugation, the resulting solids were dried at 333K overnight. Presence of carminic acid is indicated by the prefix CA in sample names e.g.: CA_1/2_Mt.

5- Desorption experiments

Desorption experiments were performed by dispersing 10 mg of selected samples in a 2 mL conical flask with 1 mL of solvent and shaking at room temperature for 1 h. The desorption of CA from the hybrid material after centrifugation was measured by absorption at $\lambda = 495$ nm since carminic acid has its maximum of absorption at the later wavelength.

6- Photo-fading

The evolution of samples under visible light was followed by placing them under a SL164 LED from Advanced Illumination Company during 400 hours. As this lamp provides a flux of 50 Klux per hour, such a procedure can also provide information about the long time evolution of the samples. Indeed, the total dose after 400 hours of illumination is equivalent to a 30 years illumination under a classical lamp with a flux of 200 lux per hour.

7- Characterization

X-Ray powder diffraction (XRD) was carried out with a Bruker D8 Advance diffractometer using the Cu K α radiation (wavelength $\lambda = 1.5404$ Å). XRD patterns were recorded between 5° and 70° with a step size of 0.05°. Thermogravimetric analysis (TGA) of the samples was performed on a TA Instruments – Waters LLC, SDT Q600 analyzer with a heating rate of 5 °C.min⁻¹ under dry air flow (100 mL.min⁻¹). Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements of the samples were performed using a JEOL100CX microscope. Samples in the form of bulk powders were suspended in ethanol and then deposited on specific grids (400 mesh copper grids covered with an ultrathin carbon membrane of 2–3 nm thickness).

Zeta potential measurement were performed at controlled temperature, fixed ionic strength (NaNO₃ solution at 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹) and at 5<pH<5.5, using a Malvern Zetasizer nanoZS device.

Spectrophotocolorimetry was performed using Ocean Optics halogen light source HL-2000-FHSA as incident light beam and Ocean Optics USB4000 detector with Ocean Optics QP400-1-

UV-VIS glass fibers for acquisition from 350 to 1050 nm on pressed pellets samples. Data were collected with OceanView 1.5.0 software in color measurement mode, and an average of 100 scans was performed for each measurement to obtain the optimum signal.

ATR/FTIR spectra were recorded at room temperature with a Cary 630 Agilent spectrometer. For each measurement, three spectra were recorded as an accumulation of 32 scans, with a spectral resolution of 4 cm^{-1} .

^{13}C MAS-NMR spectra were obtained on a Bruker Advance 500 spectrometer operating at $\omega_L = 500 \text{ MHz}$ (^1H) and 60.37 MHz (^{13}C). Proton cross-polarization (CP-MAS) was applied with a contact time of 1 ms. Samples were spun at the magic angle at a frequency of 10 kHz. The ^{13}C pulse length was 5 ms (close to $\Pi/2$) and the recycling delay was 3 s.

Epifluorescence microscopy was performed on a LEICA MD 6500 microscope. Time-resolved fluorescence spectroscopy data were obtained by the time-correlated single-photon counting technique using a lab-made device previously described [32, 33]. For the analysis, the fluorescence decay law at the magic angle $I_M(t)$ and the anisotropy decay law $r(t)$ were analyzed as a sum of exponentials:

$$I_M(t) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (\text{eq 1})$$

$$r(t) = \sum_{j=1}^n r_j e^{-t/\phi_j} \quad (\text{eq 2})$$

With τ_i the fluorescence lifetime, α_i the pre-exponential factor related to the contribution of each lifetime of component i , r_j the anisotropy of a component j for a correlation time ϕ_j .

The anisotropy decay, $r(t)$ is related to the decays collected with vertical, $I_V(t)$, and horizontal, $I_H(t)$, polarization, the excitation being vertical:

$$I_V(t) = I_M(t)\{1 + 2r(t)\} \quad (\text{eq 3})$$

$$I_H(t) = I_M(t)\{1 - r(t)\} \quad (\text{eq 4}) \quad \text{or } r(t) = \frac{I_V(t) - I_H(t)}{I_V(t) + 2I_H(t)} \quad (\text{eq 5})$$

Fluorescence lifetimes were calculated from data collected at the magic angle by iterative adjustment after convolution of a pump profile (scattered light) with a sum of exponentials as described previously.

EPR experiments were carried out at room temperature and in aerated medium using an X-Band spectrometer (EMX plus Bruker). Radicals can be observed either directly or by the spin

trapping technique (ESR-ST) in the presence of phenyl N-tert-butyl nitron (PBN, 3) according to scheme S1. The procedure has been described in detail elsewhere [1,2]. PBN was selected as spin trap agent due to its rather good stability upon light irradiation. ESR spectra simulations were carried out with the WINSIM software, extracting the hyperfine coupling constants (hfc) a_N and a_H from the ESR simulated spectra. Values are related to the trapped (or adduct) radical R° by the PBN moiety.

The reduction potential (E_{red} vs. SCE) and oxidation potential (E_{ox} vs. SCE) of the studied compound was determined by cyclic voltammetry (Voltalab PST006) in acetonitrile solution containing tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) as the supporting electrolyte. A platinum electrode was used as a working electrode and a saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference electrode.

8- Computational Details

All geometry (atom positions + unit cell parameters) optimizations were performed using an ab initio plane-wave pseudopotential approach as implemented in VASP[34, 35]. The PBE functional [36, 37] was chosen to perform periodic DFT calculations with an accuracy on the overall convergence tested elsewhere [38-40]. The valence electrons are treated explicitly and their interactions with the ionic cores are described by the Projector Augmented-Wave method (PAW) [36, 37], which allows using a low energy cut off equal to 500 eV for the plane-wave basis. A $3 \times 3 \times 1$ Monkhorst-Pack mesh of k-Points is used in the Brillouin-zone integration. Partial occupancies of the wave functions are determined using the tetrahedron method with Blöchl corrections[41].

Since our system involves interacting organic molecules, the influence of introducing dispersion forces was investigated by using the Grimme[42] D2 method as implemented in VASP 5.4. vdW-DF was used by means of the optPBE functional[43].

Bulk Models

The bulk model of Mt was built in order to be as close as possible to the synthesized MT while remaining calculable by DFT. The periodic super cell used in the calculations had the raw formula: $\text{Al}_{18}\text{Mg}_6\text{Si}_{48}\text{O}_{120}\text{Na}_6(\text{OH})_{24}$. The super cell corresponds to a formula per half unit cell of $\text{Na}_{0.5}[(\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. This compares well with the experimental formula

$\text{Na}_{0.4}[(\text{Al}_{1.6}\text{Mg}_{0.4})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. The Na^+ cations compensate for the negative charge of the material. They can be replaced by the cationic polymer PDADMAC. One monomer of PDADMAC is charged +1. In the model (See Figure 9), 6 monomers PDADMAC are needed to replace 6 Na^+ .

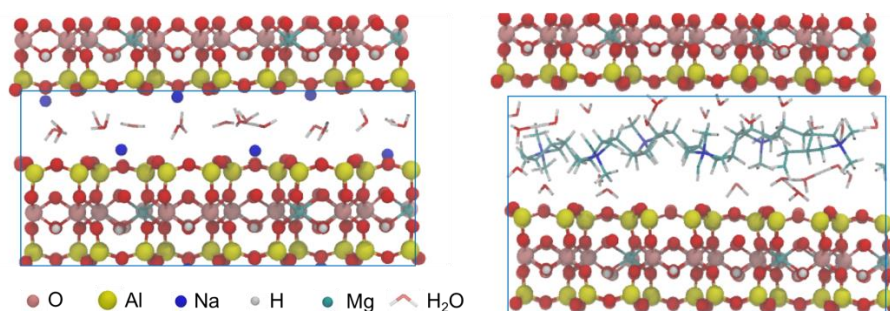


Figure 9: Two bulk models of Mt with and without the cationic polymer

As shown in Figure 9, a monolayer of water molecules was considered in the interlayer space of Mt. The number of water molecules was chosen in order to be consistent with TG-DTA experiments. For one periodic super cell, 16 water molecules were added, corresponding to 1.33 water molecules per half unit cell. Finally, the corresponding raw formula per half unit cell is $\text{Na}_{0.5}[(\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]1.33\text{H}_2\text{O}$.

Adsorption Models

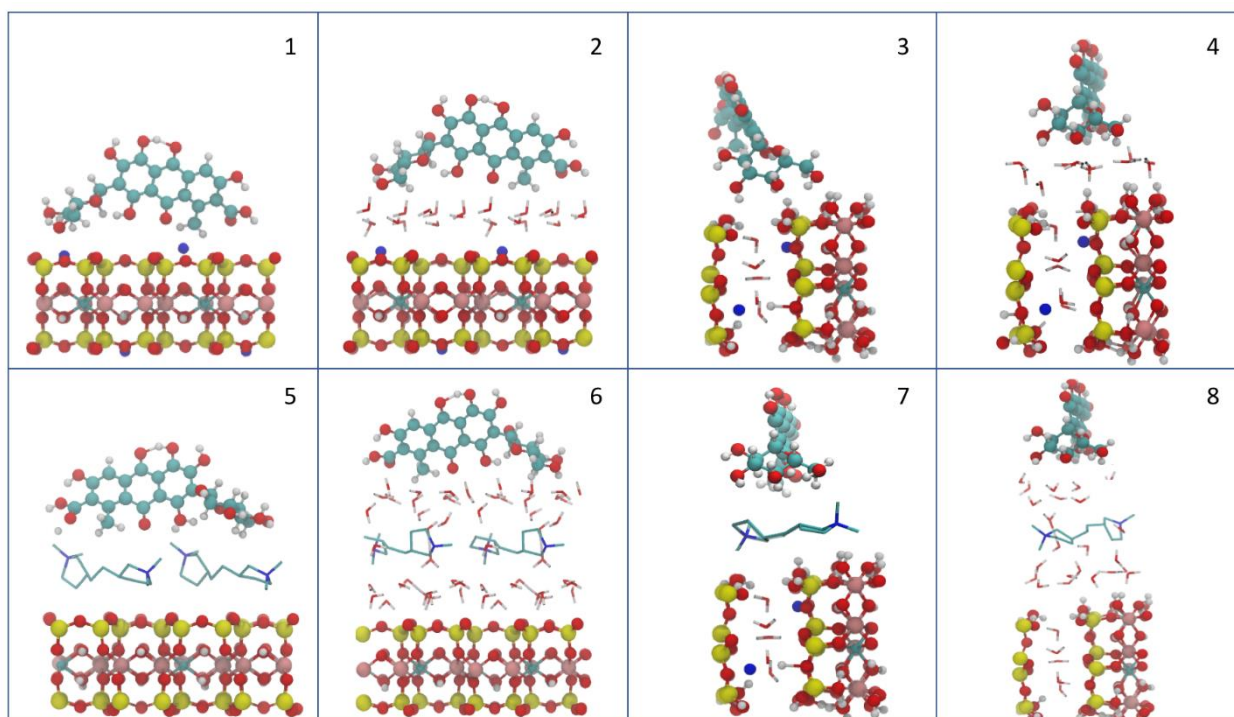


Figure 10: Eight adsorption models of CA on dry MT 001 (left) and 100 (right) surfaces

The considered Mt periodic cell formula is $\text{Na}_4[(\text{Al}_2\text{Mg}_4)\text{Si}_{32}\text{O}_{80}(\text{OH})_{16}]$. In this study, the PDADMAC was modeled by two dimers instead of one polymer and the CH_3 groups were removed for the sake of unit cell size consistency. The presence of the PDADMAC's methyl groups would not have allowed reasonable calculations in an optimum time. The (001) surface model corresponds to the same model as the bulk but with a larger interlayer distance. This leads to negligible interactions between Mt layers. For the (100) surface the Mt bulk was cut perpendicularly to a layer. H and O atoms were added in order to neutralize surface charge. At the end, OH groups are exposed on the surface. Each of the two surfaces was calculated in dry or hydrated conditions, with or without PDADMAC, leading to a total of 8 surface models.

These surface models are presented with CA above in Figure 10.

The adsorption energy of CA on a surface is calculated as the difference between the total energy of the surface with adsorbed CA and the sum of the total energy of the bare surface and the total energy of isolated CA as follows:

$$E_{ads} = E(\text{surface} + \text{CA}) - E(\text{surface}) - E(\text{CA}) \quad (\text{eq. 6})$$

III- Results and discussion

1- X-ray diffraction

XRD pattern of the initial montmorillonite exhibit (hkl) bands typical of smectites (Figure 11) [44].

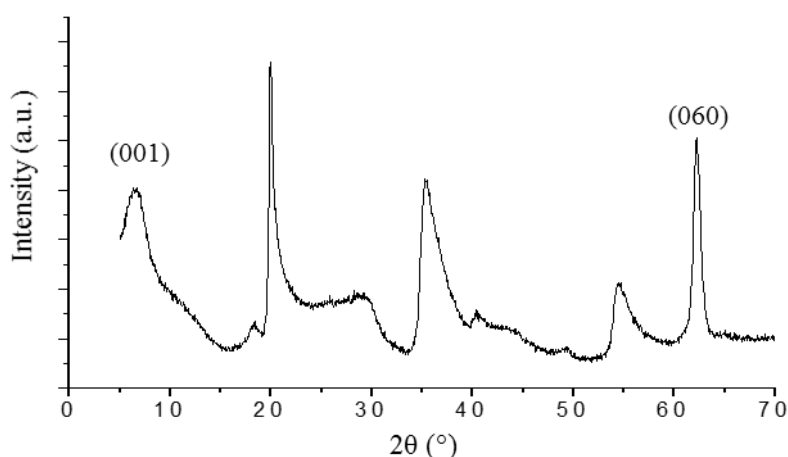


Figure 11: X-ray diffraction pattern of the Na^+ - Mt

The (001) reflection corresponds to an inter-reticular distance of 1.26 nm that can be assigned to “one” water layer for montmorillonite. The d_{060} value of 0.149 nm is consistent with the

dioctahedral character of the layers (occupation of 2/3 of the octahedral cavities by trivalent elements).

After mixing with the cationic polymer, the d_{001} value reaches 1.47 nm whatever the amount of organic matter, indicating that the polymer is probably intercalated in the interlayer space. The addition of carminic acid to the composite “cationic polymer_Mt” does not lead to considerable changes in the XRD pattern except for a narrowing of the (001) reflection (Figure 12).

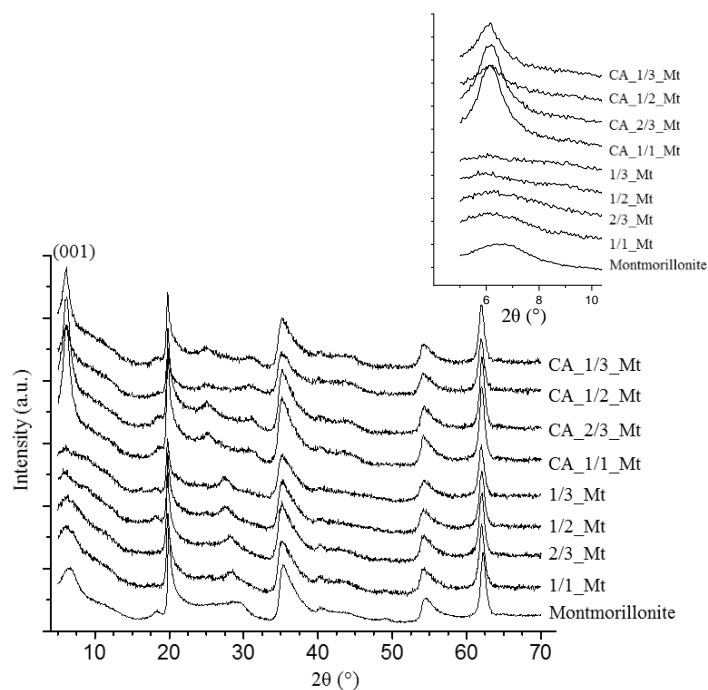


Figure 12: XRD patterns of raw Mt and all hybrid materials

Such narrowing could be due to a rearrangement of polymer moieties in the interlayer space. Indeed, the adsorption of the cationic polymer was performed by wet impregnation without any washing procedure whereas the dyeing procedure was followed by a washing step that likely removed the sodium cations exchanged by the cationic polymer in the interlayer space.

An additional reflection is observed for these samples around 25° in 2θ and is attributed to the (004) plan, attesting a better organization of the layers along the c-axis.

2- Transmission Electron Microscopy

In order to investigate more precisely polymer intercalation in the interlayer space of Mt, TEM experiments were conducted. The micrograph corresponding to raw Mt exhibits layers with a $d_{(001)}$ value of ~ 1.2 nm. As regards the CA-CP-Mt micrographs (Figure 13), they exhibit stacked layers with a $d_{(001)}$ spacing of ~ 1.30 nm. Such a value is significantly higher than the

value obtained for the starting montmorillonite and is also rather high considering the fact that the microscope operates under vacuum. It then strongly suggests that cationic polymer molecules are present in the interlayer space of montmorillonite after the impregnation procedure.

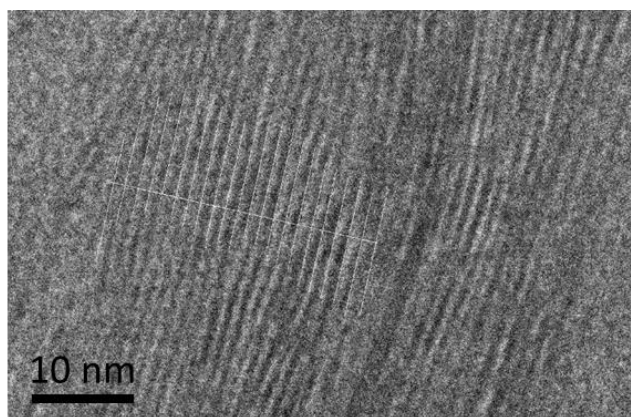


Figure 13: TEM image of CA-CP-Mt composites oriented along C-axis.

3- DFT Calculations

The interlayer distance was calculated as the distance between the center of an oxygen atom from the top layer and the center of an oxygen atom from the bottom layer minus one oxygen van der Waals radii. If the cationic polymer is in the interlayer space of bulk Mt, an equilibrium interlayer distance of 7.6 Å was calculated. This is to be compared to the value of 3.6 Å that was calculated for the same model with Na⁺ ions as interlayer cations. A d_{001} of 1.427 nm should then be obtained for polymer-intercalated montmorillonite, which concurs with XRD results.

Table 2: interlayer distances of Mt bulk with Na⁺ cations or cationic polymer as counter ions

Interlayer ions	Na ⁺	PDADMAC
Interlayer Theoretical Distance	3.6 Å	7.6 Å

Table 3: Adsorption Energies of Carminic Acid (CA) on Mt 001 and 100 Surfaces (kJ/mol).

The numbers in the table correspond to the model numbers in Figure 4.

Model	001 surface	100 surface
Mt CA	1 : -7.9	3 : -24.0
Mt-polymer CA	5 : +3.9	7 : +3.1
MT CA hydrated	2 : -58.9	4 : -60.6
MT-polymer CA hydrated	6 : -57.2	8 : -59.7

No stabilization of CA on dry Mt surfaces (001) and (100) was observed. On the contrary, a consistent stabilization was observed on the hydrated surfaces. This highlights the role of water in such a composite. It can act as a glue to fix molecules at the surfaces of Mt, as has been observed and confirmed in the case of silica[45-48] e.g. This behavior is due to the capacity of water molecules to form a flexible network of hydrogen bonds between the adsorbate and the substrate. Interestingly, no significant difference in adsorption energy was found between (001) and (100) surfaces of Mt.

4- Thermogravimetric Analysis

The amount of adsorbed organic matter in the composite materials was obtained by thermal analysis. The DTG curves corresponding to the raw materials and to all the cationic polymer/carminic acid composites are shown in Figure 14a and b. For raw Mt, water loss occurs at low temperature (< 200°C) whereas dehydroxylation corresponding to a weight loss of 5.6% is observed at high temperature around 650°C. For pure cationic polymer, a first endothermic signal assigned to water loss is observed below 200°C. Organic matter degradation occurs in the range 230-620°C and is accompanied by an exothermic signal observed by DTA (not shown). Carminic acid displays a similar behavior with a water weight loss occurring before 130°C and the oxidation of the organic part between 130°C and 530°C. The DTG curves of CP-Mt composites can be separated in three regions. In the 30°C-170°C range, a large weight loss associated with an endotherm corresponds to the elimination of physisorbed water (including interlayer water for the smectite supports). The corresponding amounts in this step are 6, 14.1, 10.1, 5.9 and 5.9 % for Mt, 1/1_Mt, 2/3_Mt, 1/2_Mt and 1/3_Mt, respectively. The region 200-730°C corresponds to the decomposition of the cationic polymer and accounts for weight losses of 9.6, 13.7, 16.3 and 30.3 % 1/1_Mt, 2/3_Mt, 1/2_Mt and 1/3_Mt, respectively. For the highest amount of cationic polymer, the presence of sharp peaks around 330-400°C on the DTG curve

suggest that some polymer remains free. Assuming that dehydroxylation also occurs in the composites and still corresponds to a 5.6% wt loss, and assuming that all weight losses for temperatures higher than 170° are due to elimination of organic material, the total amount of organic matter calculated from the total weight loss between 170 and 730 °C is 19.7, 23.1, 27.6 and 28.6 % for CA_1/1_Mt, CA_2/3_Mt, CA_1/2_Mt and CA_1/3_Mt, respectively. Comparing lost amounts between CP-Mt composites and CA-CP-Mt composites suggests that for the highest amount of cationic polymer, the free part of cationic polymer is somehow replaced by adsorbed carminic.

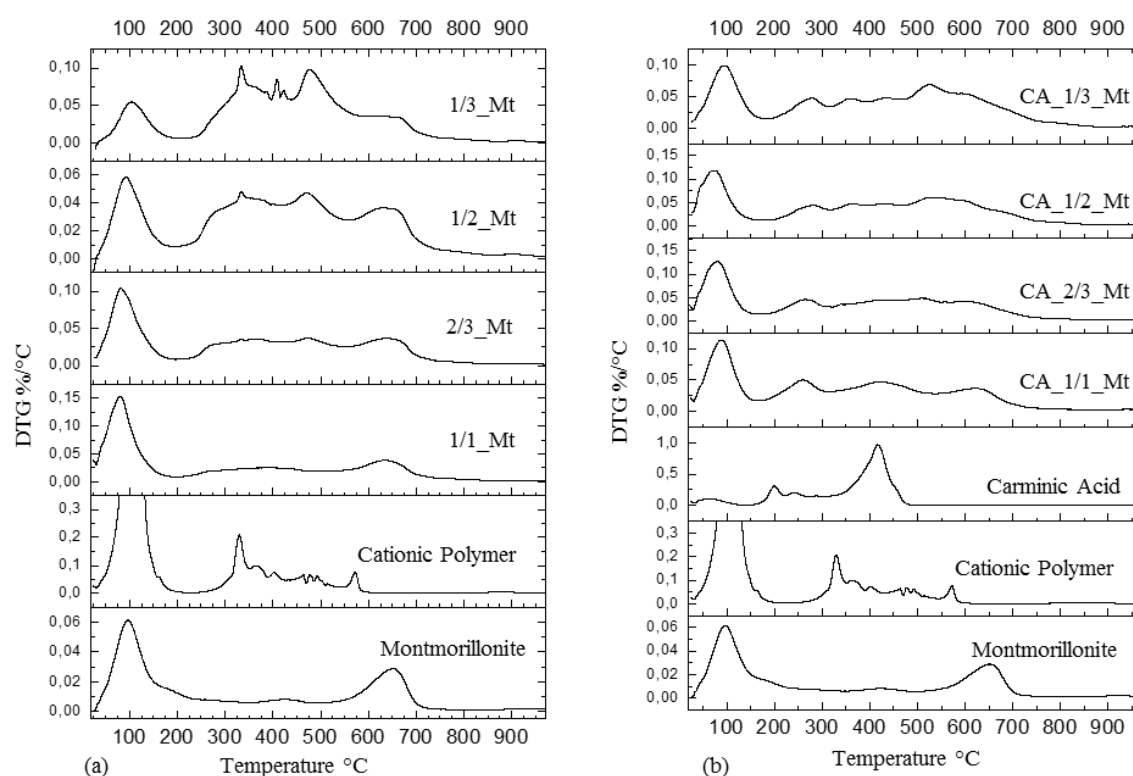


Figure 14: DTG curves of (a) raw Mt and its hybrid derivatives with the cationic polymer and (b) raw Mt and the composites based on CA-CP-Mt.

5- Zeta Potential

As expected, raw montmorillonite, displays a negative surface charge (-40 mV). After adsorption of the cationic polymer, the measured zeta potential evolves with the amount of fixed polycation. For a montmorillonite/polymer ratio of 1/1 the surface charge is still negative (-25mV), which suggests that the exchange between sodium cations and polycations is not complete. The point of zero charge is reached for a ratio of 2/3 and charge reversal starts occurring for a theoretical ratio of 1/2.

6- Infrared spectroscopy

The FTIR spectra of raw montmorillonite is displayed in figure 15: a band at 3635 cm^{-1} corresponding to structural OH groups is observed. The presence of hydration water can be inferred from the existence of a broad multicomponent band between $\approx 3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, assigned to OH stretching vibrations ($\nu\text{O-H}$) and a signal at 1630-1640 cm^{-1} assigned to the $\delta\text{H-O-H}$ band. In the low-energy region, bands characteristic of the vibrations of the sheets are present: one broad band with a maximum at 1045-1050 cm^{-1} and shoulders at 1015-1017 and 1080 cm^{-1} , assigned to Si-O stretching and Si-O-Si bending vibrations of the tetrahedral sheet together with a band at 918 cm^{-1} associated with (Al, Al)-OH vibrations in the octahedral sheet.

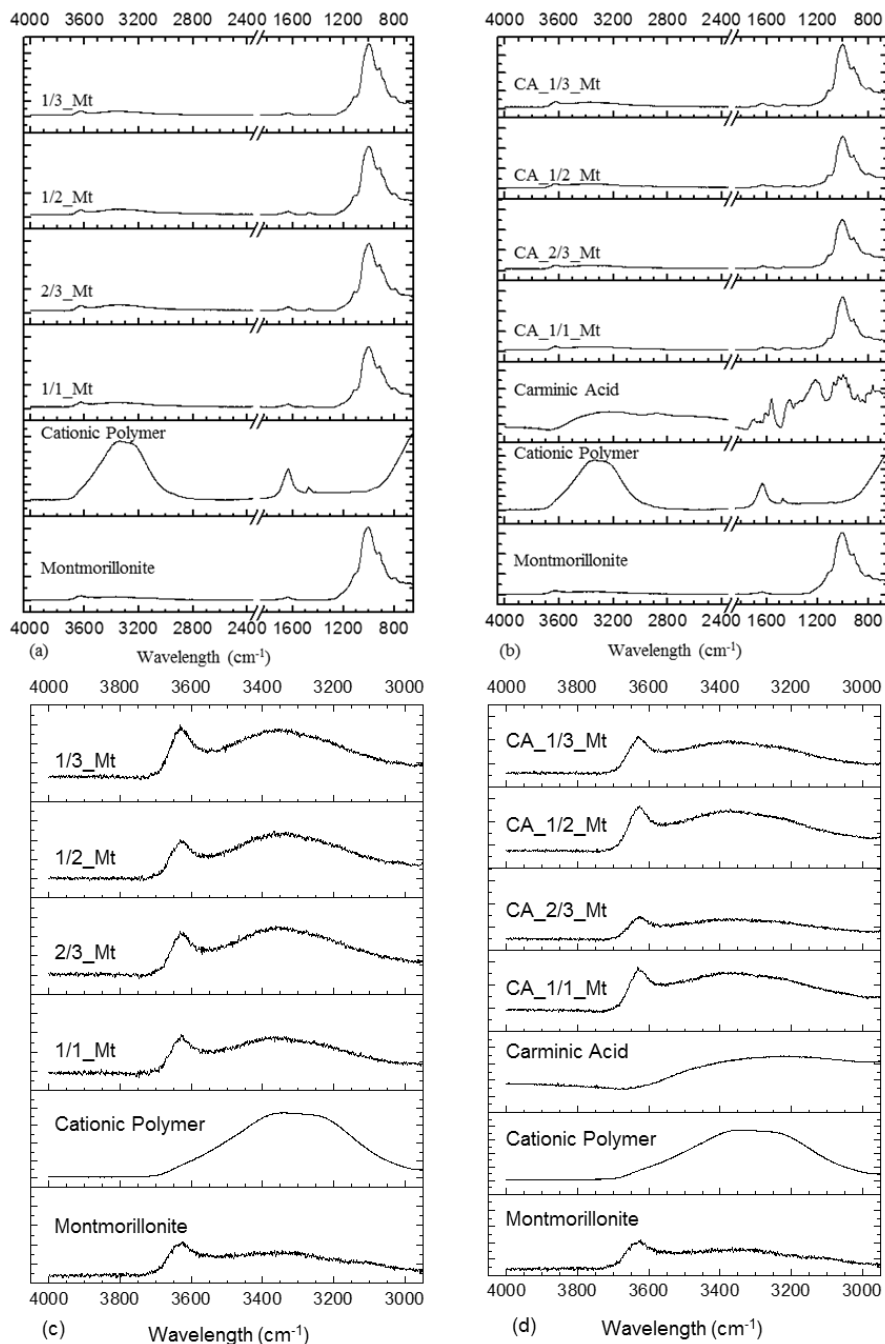


Figure 15: IR spectra of the (a) raw Mt and its hybrid derivatives with the cationic polymer, (b) raw Mt with the composites based on CA-CP-Mt and (c) and (d) respectively zooms of (a) and (b) in the 4000-3000 cm^{-1} water region.

The IR spectrum of the cationic polymer displays a broad signal in the region 3100-3600 cm^{-1} , where bands assigned to the -OH (water) and to protonated amine are overlapping[49]. The presence of a band at 1465 cm^{-1} indicates a long carbon chain with a high degree of regularity for the linear backbone structure.

The spectrum corresponding to carminic acid displays specific features. Some of them are linked to aromatic functions such as C=C stretching vibrations (1560 cm^{-1}) and -CH deformational vibrations (660 cm^{-1}). In addition, the spectrum exhibits a clear signal at $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ assigned to bending vibrations of OH groups from carboxyl group and bands in the region $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ assigned to catechol functions [50-52]. The IR spectra of the montmorillonite/cationic polymer composites do not show any specific signals that could indicate particular interaction between compounds.

7- Nuclear Magnetic Resonance

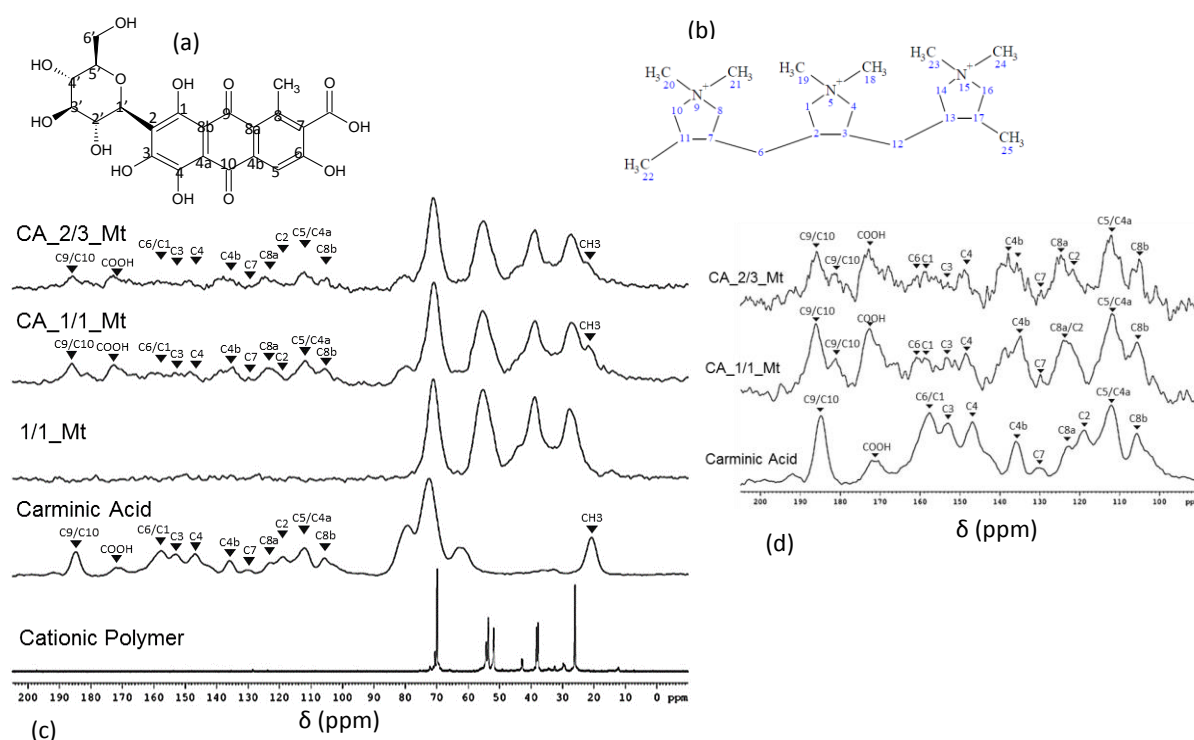


Figure 16: (a) carminic acid structure (b) Cationic polymer structure (c) NMR spectra of hybrid materials, cationic polymer and carminic acid and in insert (d) zoom in the 100-200 ppm region.

^{13}C CP-MAS NMR spectra of some selected samples are presented in Figure 16. The ^{13}C NMR spectrum of carminic acid displays resonances over a wide range of chemical shifts. The peak at 20.8 ppm is assigned to the methyl group linked to the C8. The region between 60 and 80 ppm corresponds to the sugar part of the dye molecule. The numerous peaks at higher chemical shifts correspond to the various C atoms of carminic acid whereas the peak at 172 ppm is assigned to carboxylate moieties and that at 185 ppm to ketones functions.

The spectrum of the cationic polymer displays several peaks in the region of 10 to 75 ppm. The peaks in the region 50-57 ppm are related to C22, C23, C25. The signals of the carbons bearing the nitrogen (in the cationic polymer) are located in the region 66-77 ppm.

The spectrum of 1-1 CP-Mt composite displays all the peaks previously assigned to the cationic polymer. Still, no direct comparison can be done since the pure polymer is liquid whereas the composite is solid.

Spectra of CA-CP-Mt composites display two series of peaks: that corresponding to the dye molecule and that to the cationic polymer. These latter signals are not affected by the presence of the CA, which confirms that polymer intercalation in montmorillonite is not modified in the presence of CA. In contrast, several changes can be observed in the region assigned to the organic dye and are highlighted in Figure 16d: a splitting of the peak assigned to the ketone functions is observed resulting in peaks at 186 and 181 ppm. In the range corresponding to carboxylic acid, additional peaks appear at 168.8 and 166 ppm. The signals assigned to the carbons bearing the -OH (C1, C3, C4 and C6) are strongly affected in the region 147-158 ppm. Finally, the peak at 72.6 ppm assigned to the OH bearing carbon is shifted to 71.3 ppm where it overlaps the signal assigned to the nitrogen bearing carbon in the cationic polymer.

8- Fluorescence imaging and time resolved fluorescence

In a previous work we showed that the fluorescence lifetime of carminic acid was strongly dependent on the nature of the exchangeable cation of Mt [44, 53]. The fluorescence decay of carminic acid was recorded under an excitation wavelength of 540 nm and at different wavelengths from 560 nm to 670 nm by 10 nm step. In water, carminic acid has an average fluorescence lifetime of 0.2 ns that can be decomposed into 3 components 0.09 ns, 0.46 ns and 1.33 ns. When adsorbed on cationic polymer-Mt, the average fluorescence lifetime is longer (0.54 ns). The anisotropy functions that are directly connected to rotational diffusion coefficient due to Brownian motion yield a long correlation time (~50 ns) much longer than in solution (\approx 0.3 ns)[54]. This long correlation time can be assigned to the rotation of carminic acid loaded on clay, and the lack of any short correlation time confirms that carminic acid is not released from the surface, which concurs with fluorescence microscopy results that show that dye is only located on clay particles.

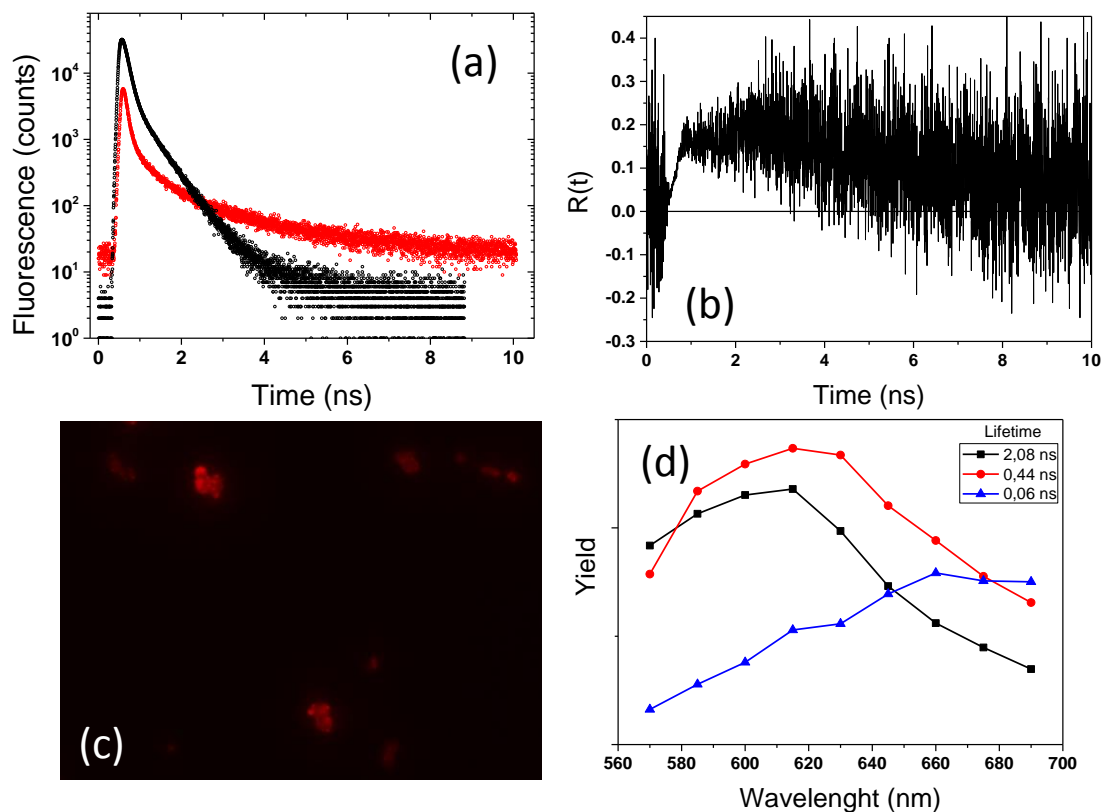


Figure 17: Fluorescence analysis (a) fluorescent decay of Carminic acid loaded on polymer-Mt (red) and free in water (black) (b) anisotropy function of Carminic acid loaded on polymer-Mt (c) epifluorescent imaging (d) spectra of each lifetime of Carminic acid loaded on polymer-Mt.

To deepen our investigation, the fluorescence decay of carminic acid loaded on cationic polymer-clay was recorded at different wavelength from 560 to 700 nm. Four components are required (4 lifetimes) for a proper analysis of decays. The shorter one ~ 0.01 ns could be assigned to a contribution of scattered light. This is however unlikely as a double monochromator was used in the experiments. The three other lifetimes measured are 0.06 ns, 0.44 ns and 2.08 ns. This latter time is significantly higher than that of carminic acid in solution, which again confirms the interaction between dye and solid.

9- Desorption test

Desorption tests for samples containing CA were carried out in different solvents: distilled water at pH 6, ethanol and ethylene glycol. No release of the dye was ever observed and the results were confirmed by resolved time fluorescence.

10- Spectrophotocolorimetry

To follow the ageing and fading of samples, pellets 5mm in diameter were pressed to obtain a flat surface allowing an easy and reproducible acquisition of the spectrum in visible light.

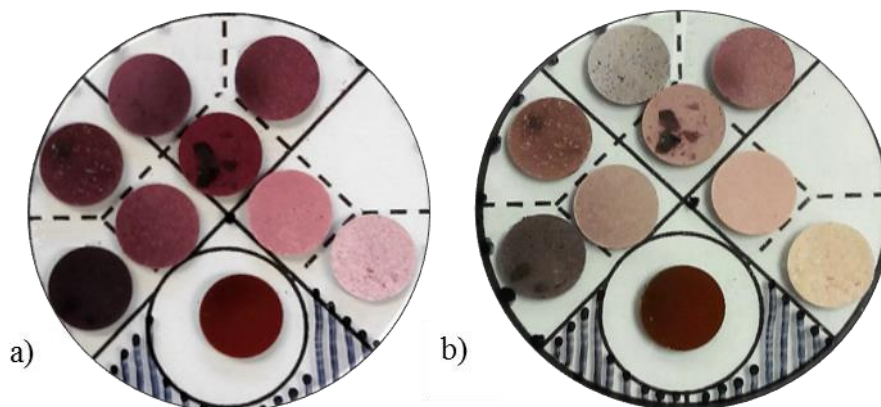


Figure 18: Color of the samples before exposition a) and after 400h under light b)

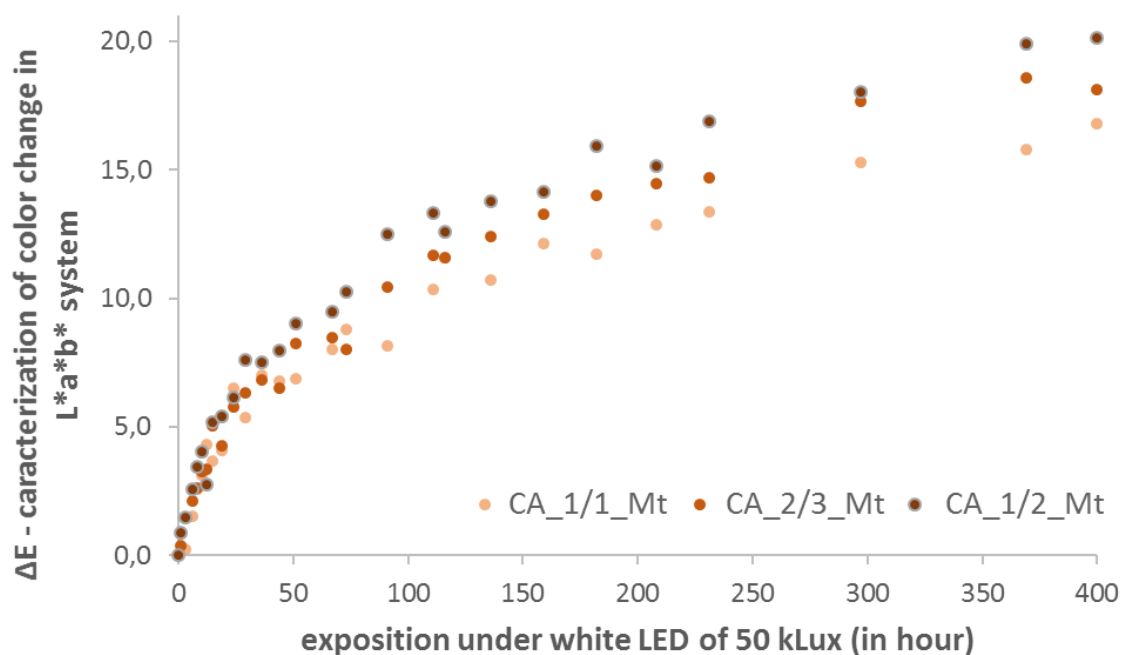


Figure 19: Ageing of pigments followed by color change observations over the 400h exposition under light.

The different dyed samples were submitted to ageing under light. Different measurements of the parameters $L^*a^*b^*$ were performed at different light irradiation time. Fading is observed in the first hours of irradiation for the Mt-carminic acid solid (blank). At longer times, all curves are close to each other. The presence of the cationic polymer in the composite CP-CA-Mt then

does not seem to affect the photostability of the samples even if it prevents the dye from being released in different solvents.

11- Electron Paramagnetic Resonance

To follow the degradation of the pigment, samples with different ageing were prepared. CA_1/2_Mt – New were synthesized just before the EPR experiment, while others were placed under ambient light condition during 6 and 12 months, respectively. EPR results expressed in normalized intensities are shown in Figure 20.

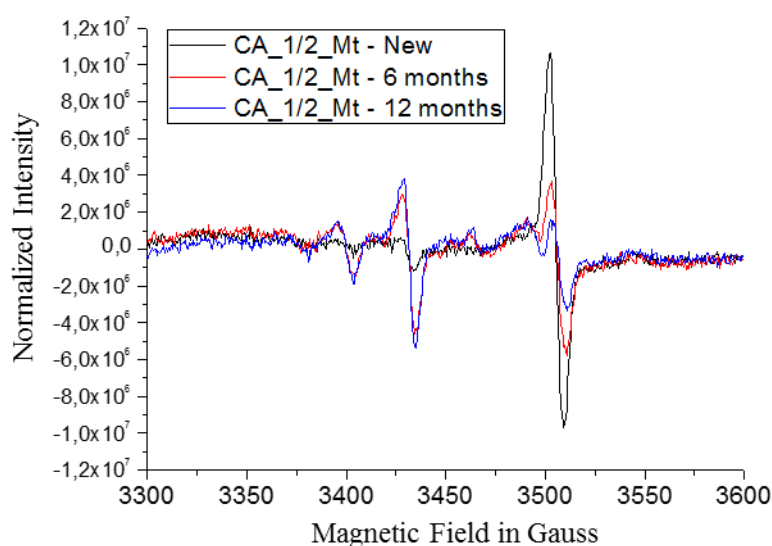


Figure 20: EPR on samples with long time exposure to ambient light

Three main contributions can be observed at 3400 G, 3430 G and 3500 G. They all correspond to organic radicals and can be assigned to carminic acid, as samples with cationic polymer only do not exhibit any EPR signal. Fresh pigment does not display any clear contribution at 3400 G or 3430 G and a strong signal at 3500 G that is much higher than for aged pigments. In contrast, both aged samples display a weaker contribution at 3500G and stronger signals at 3400 and 3430 G, longer ageing resulting in decreasing signals at 3500G and increasing ones at both 3400 and 3430 G. The ageing process then appears to occur in subsequent steps, with a rapid formation of radicals at 3500 G that then evolve to form at 3400 G and 3430 G.

In order to see if intense light could drive a fast radical production, EPR experiments were performed after some focused ageing of the pigments using a laser beam. Two types of laser were used: a green one, as it is the main absorbed color from the red carminic acid dye (see

Figure 21), and an UV one, as UV illumination is commonly used for forming radicals on organic compounds. No change could be observed at either 3400 G or 3430 G, but the 3500 G radicals were clearly sensitive to the light beam, 7 minutes of laser illumination leading to increased signals at 3500 G (see Figure 22).

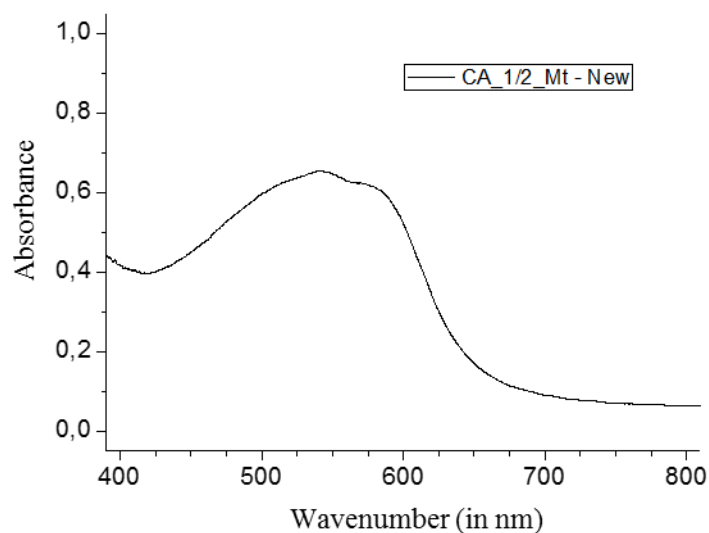


Figure 21: Pigment Absorbance in the visible light range

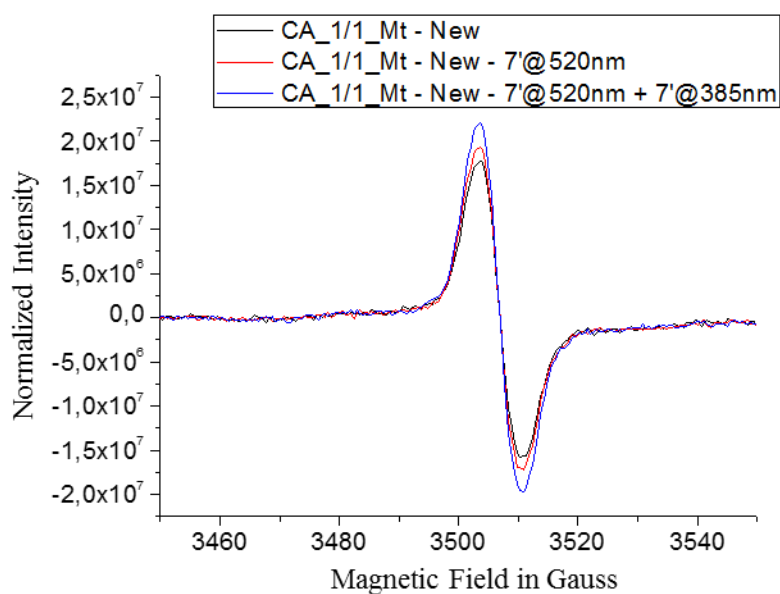


Figure 22: EPR on samples with short time exposure to focused light

Finally, the “g” values corresponding to the 3 radicals observed by EPR spectroscopy can be calculated.

$$g_1 = 2.0057 \pm 0.0005 \text{ [field } 3506.5 \pm 1.0\text{]}$$

$$g_2 = 2.0492 \pm 0.0005 \text{ [field } 3430.7 \pm 1.0\text{]}$$

$$g_3 = 2.0684 \pm 0.0005 \text{ [field } 3399.2 \pm 1.0\text{]}$$

These 3 values are typical of organic radical species but cannot be interpreted any further as the degradation products of the dye are not known precisely. To gain additional mechanistic information, EPR experiments were carried out on carmine red in solution in tert-butylbenzene. In a first experiment, carminic acid was mixed with diphenyl iodonium hexafluorophosphate (DPI), well known for its oxidizing properties i.e. DPI is an excellent electron acceptor to simulate the photooxidation of the dye upon light irradiation. In a second one, the dye was mixed with ethyl dimethylamino benzoate (EDB), a chemical compound with a reducing properties (amines are good electron donors) to simulate photoreduction of the dye upon irradiation.

In both experiments, spin trap, N-tert-Butyl- α -phenylnitrone (PBN) was added, to ensure detection of any formed radical after mixing, or during photo-activation.

Figure 23 present the EPR spectra corresponding to these two experiments.

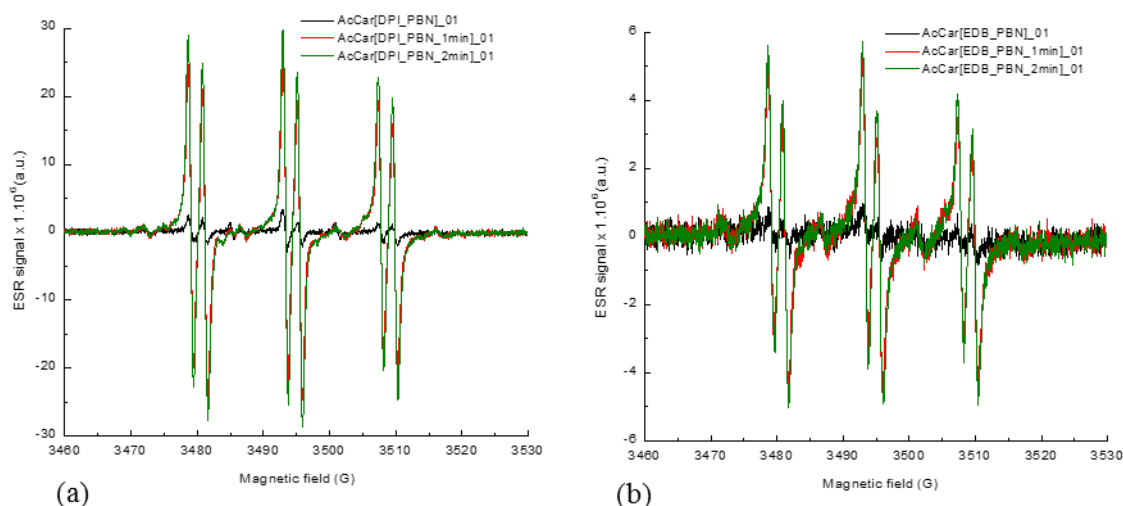


Figure 23: EPR of Carminic Acid with a) DPI and with b) EDB

In both cases, a clear effect is observed, which shows that carminic acid can behave both as an oxidant and a reducing agent. upon light irradiation. The oxidation and reduction potentials of carminic acid were determined as 1.32V and -0.88V, respectively. These potentials being also typical of rather good electron donor and acceptor in agreement with potential photooxidation or photoreduction of carminic acid upon light.

IV- Conclusion

The first question that may be asked is what happens initially when the cationic polymer-clay composite is in contact with carminic acid. In the composite, as shown by XRD and TEM

experiments, the cationic polymer appears to be at least partially intercalated in the interlayer clay space since the d001 values obtained for both hydrated and dehydrated systems are higher in the presence of polymers. Furthermore, DFT calculations confirm the intercalation of cationic polymers in the hydrated interlayer space of Mt. In such conditions, carminic acid is very unlikely to be able to access the interlayer space. When high amounts of cationic polymer are contacted with montmorillonite, charge inversion is observed through excess adsorption of cationic polymers, which can provide a favourable environment for carminic acid adsorption. Dye adsorption indeed occurs in such conditions as revealed by both IR and NMR spectroscopy. The main adsorption mechanism appears to be hydrogen bonding between OH groups of the carminic acid and both surface groups present on the edge faces of clay mineral and adsorbed cationic polymers molecules present on basal faces.

The DFT calculations highlighted the role of water in the stabilization of CA on Mt surface. via hydrogen bonds.

Consequently, as the interactions between dye molecules and CP-Mt composites are mainly of van der Waals type, dye photostability in such composite is only marginally improved as revealed by irradiation experiments. Still, hydrogen bonding prevents the release of dye molecules when the composites are placed in various solvents. Such a feature may be advantageously used to design environmental applications (depollution) of clay-polymer composites. Finally, EPR results clearly show that photodegradation involves the formation of organic radicals the amount of which increases with irradiation time. Further experiments would be required to precisely unravel these degradation mechanisms via a radicalar approach.

Acknowledgements:

HPC resources from GENCI-[CCRT/CINES/IDRIS] (Grant 2016-[x2016082022]) and the CCRE of Université Pierre et Marie Curie are also acknowledged

V- References

- [1] S. Garfield, Mauve: how one man invented a color that changed the world.; , Company, NY., , 2002.
- [2] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, Dyes and pigments, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability ed., 2016.
- [3] F.A. Aeschlimann, B.A. Michel, A.G. Aeschlimann, Pierre Auguste Renoir (1841-1919) "The Pain goes away, the Beauty remains", Aktuelle Rheumatol., 41 (2016) 440-441.

- [4] S. Jamikorn, S. Vivekaphirat, V. Somsongkul, W. Suanthaisong, A. Naikaew, A. Wongchaisuwat, M. Arunchaiya, Dye-sensitized Solar Cell Based on Composite Poly(ethylene oxide) Electrolyte with Natural Carmine Pigment, *Chiang Mai Journal of Science*, 43 (2016) 1113-1121.
- [5] O. Martinez-Zapata, J. Mendez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, Synthesis and characterization of amorphous aluminosilicates prepared by sol-gel to encapsulate organic dyes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 3480-3485.
- [6] O. Martinez-Zapata, J. Mendez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, Trapping organic molecules in sol-gel aluminosilicate matrices, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 2496-2502.
- [7] E. Perez, I.A. Ibarra, A. Guzman, E. Lima, Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto gamma-alumina host: A spectroscopic analysis, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 172 (2017) 174-181.
- [8] F. Fournier, L. de Viguerie, S. Balme, J.M. Janot, P. Walter, M. Jaber, Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid, *Applied Clay Science*, 130 (2016) 12-17.
- [9] F.A.R. Pereira, K.S. Sousa, G.R.S. Cavalcanti, D.B. Franca, L.N.F. Queiroga, I.M.G. Santos, M.G. Fonseca, M. Jaber, Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 3309-3318.
- [10] M. Jaber, J. Miehe-Brendle, R. Le Dred, Mercaptopropyl Al-Mg phyllosilicate: Synthesis and characterization by XRD, IR, and NMR, *Chemistry Letters*, (2002) 954-955.
- [11] J. Bujdak, N. Iyi, Molecular aggregation of rhodamine dyes in dispersions of layered silicates: Influence of dye molecular structure and silicate properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 2180-2186.
- [12] T. Baranyaiova, J. Bujdak, Reaction kinetics of molecular aggregation of rhodamine 123 in colloids with synthetic saponite nanoparticles, *Applied Clay Science*, 134 (2016) 103-109.
- [13] J. Bujdak, Hybrid systems based on organic dyes and clay minerals: Fundamentals and potential applications, *Clay Minerals*, 50 (2015) 549-571.
- [14] J. Bujdak, J. Ratulovska, A. Donauerova, H. Bujdakova, Hybrid Materials Based on Luminescent Alkaloid Berberine and Saponite, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (2016) 7801-7804.
- [15] T. Endo, N. Nakada, T. Sato, M. Shimada, FLUORESCENCE OF CLAY-INTERCALATED XANTHENE DYES, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49 (1988) 1423-1428.
- [16] T. Endo, N. Nakada, T. Sato, M. Shimada, THE FLUORESCENCE PROPERTIES OF COUMARINE DYE INTERCALATED IN A SWELLING CLAY, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 50 (1989) 133-137.
- [17] T. Saito, K. Fukui, Y. Koderu, A. Matsushima, H. Nishimura, Y. Inada, Photostability of biliverdin bound to smectite, clay mineral, *Dyes and Pigments*, 65 (2005) 21-24.

- [18] F. Sanchez-Ochoa, G.H. Coccoletzi, G. Canto, Trapping and diffusion of organic dyes inside of palygorskite clay: The ancient Maya Blue pigment, *Microporous and Mesoporous Materials*, 249 (2017) 111-117.
- [19] S. Gaweda, G. Stochel, K. Szacilowski, Photosensitization and Photocurrent Switching in Carminic Acid/Titanium Dioxide Hybrid Material, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 19131-19141.
- [20] K. Jorgensen, L.H. Skibsted, Light Sensitivity of Cochineal. Quantum Yields for Photodegradation of Carminic Acid and Conjugate Bases in Aqueous Solution, *Food Chemistry*, 40 (1991) 25-34.
- [21] Y.H. Chen, S.J. Huang, B.Z. Wan, Reversal of Zeta Potential of Proton-Type Zeolite Y after Surface Modifications in Sodium Ion Aqueous Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 1921-1928.
- [22] H.P. Chao, S.H. Chen, Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 193 (2012) 283-289.
- [23] K. Barquist, S.C. Larsen, Chromate adsorption on amine-functionalized nanocrystalline silicalite-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (2008) 365-369.
- [24] C. Breen, R. Watson, Polycation-exchanged clays as sorbents for organic pollutants: Influence of layer charge on pollutant sorption capacity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 208 (1998) 422-429.
- [25] G.J. Churchman, Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants, *Applied Clay Science*, 21 (2002) 177-189.
- [26] E.R. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 3650-3662.
- [27] M. Jaber, T. Georgelin, H. Bazzi, F. Costa-Torro, J.F. Lambert, G. Bolbach, G. Clodic, Selectivities in Adsorption and Peptidic Condensation in the (Arginine and Glutamic Acid)/Montmorillonite Clay System, *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 25447-25455.
- [28] M. Jaber, J. Miehe-Brendle, Influence of the synthesis medium on the saponite crystallisation: formation mechanism in acidic and basic media, *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005) 229-234.
- [29] S.B. Zeskoski, Historical Pigments and the Role of Alchemy in their Production: an Interdisciplinary Study, *Portal-Godisnjak Hrvatskog Restauratorskog Zavoda*, (2017) 21-41.
- [30] S. Kroustallis, Cennino Cennini's *Il Libro dell'Arte*: A new English translation and commentary with Italian transcription, *Ge-Conservacion*, (2016) 128-130.
- [31] F. Frezzato, CENNINO CENNINI'S *IL LIBRO DELL'ARTE*. A NEW ENGLISH TRANSLATION AND COMMENTARY WITH ITALIAN TRANSCRIPTION, *Journal of the American Institute for Conservation*, 55 (2016) 186-188.

- [32] S. Balme, J.-M. Janot, P. Déjardin, P. Seta, Highly efficient fluorescent label unquenched by protein interaction to probe the avidin rotational motion, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184 (2006) 204-211.
- [33] D.V. O'Connor, D. Phillips, *Time Correlated Single Photon Counting*, Academic Press, New-York, 1984.
- [34] G. Kresse, J. Hafner, ABINITIO MOLECULAR-DYNAMICS FOR LIQUID-METALS, *Physical Review B*, 47 (1993) 558-561.
- [35] G. Kresse, J. Hafner, AB-INITIO MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATION OF THE LIQUID-METAL AMORPHOUS-SEMICONDUCTOR TRANSITION IN GERMANIUM, *Physical Review B*, 49 (1994) 14251-14269.
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996), *Physical Review Letters*, 78 (1997) 1396-1396.
- [38] K. El Adraa, T. Georgelin, J.F. Lambert, F. Jaber, F. Tielens, M. Jaber, Cysteine-montmorillonite composites for heavy metal cation complexation: A combined experimental and theoretical study, *Chemical Engineering Journal*, 314 (2017) 406-417.
- [39] M. Bouchoucha, F. Tielens, F. Gaslain, F. CostaTorro, S. Casale, A. Palcic, V. Valtchev, J.F. Lambert, M. Jaber, Melanin Polymerization Held in Check: A Composite of Dihydroxyphenylalanine with Zeolite Beta, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 8736-8747.
- [40] K. El Adraa, V. Timon, J.F. Lambert, A.R. Al-Rabaa, F. Jaber, M. Jaber, F. Tielens, Adsorption of L-DOPA Intercalated in Hydrated Na-Saponite Clay: A Combined Experimental and Theoretical Study, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 26414-26421.
- [41] P. Margl, K. Schwarz, P.E. Blochl, FINITE-TEMPERATURE CHARACTERIZATION OF FERROCENE FROM FIRST-PRINCIPLES MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATIONS, *Journal of Chemical Physics*, 100 (1994) 8194-8203.
- [42] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry*, 27 (2006) 1787-1799.
- [43] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, Van der waals density functional for general geometries (vol 92, art no 246401, 2004), *Physical Review Letters*, 95 (2005).
- [44] M. Lepoitevin, M. Jaber, R. Guegan, J.-M. Janot, P. Dejardin, F. Henn, S. Balme, BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation, *Applied Clay Science*, 95 (2014) 396-402.

- [45] D. Costa, A. Tougerti, F. Tielens, C. Gervais, L. Stievano, J.F. Lambert, DFT study of the adsorption of microsolvated glycine on a hydrophilic amorphous silica surface, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 6360-6368.
- [46] N. Folliet, C. Roiland, S. Begu, A. Aubert, T. Mineva, A. Goursot, K. Selvaraj, L. Duma, F. Tielens, F. Mauri, G. Laurent, C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, T. Azais, Investigation of the interface in silica-encapsulated liposomes by combining solid state NMR and first principles calculations, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 16815-16827.
- [47] N. Folliet, C. Gervais, D. Costa, G. Laurent, F. Babonneau, L. Stievano, J.F. Lambert, F. Tielens, A Molecular Picture of the Adsorption of Glycine in Mesoporous Silica through NMR Experiments Combined with DFT-D Calculations, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 4104-4114.
- [48] A. Cimas, F. Tielens, M. Sulpizi, M.-P. Gageot, D. Costa, The amorphous silica-liquid water interface studied by ab initio molecular dynamics (AIMD): local organization in global disorder, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 26 (2014).
- [49] J. Coates, J. Reffner, Have FT-IR ... Will travel, *Spectroscopy*, 15 (2000) 19-29.
- [50] M.C. Rosu, R.C. Suci, M. Mihet, I. Bratu, Physical-chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 16 (2013) 1551-1557.
- [51] A.P. Periasamy, Y.H. Ho, S.M. Chen, Multiwalled carbon nanotubes dispersed in carminic acid for the development of catalase based biosensor for selective amperometric determination of H₂O₂ and iodate, *Biosens. Bioelectron.*, 29 (2011) 151-158.
- [52] Y. Kohno, K. Totsuka, S. Ikoma, K. Yoda, M. Shibata, R. Matsushima, Y. Tomita, Y. Maeda, K. Kobayashi, Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2009) 117-121.
- [53] S. Balme, R. Guegan, J.-M. Janot, M. Jaber, M. Lepoitevin, P. Dejardin, X. Bourrat, M. Motelica-Heino, Structure, orientation and stability of lysozyme confined in layered materials, *Soft Matter*, 9 (2013) 3188-3196.
- [54] V. Tangaraj, J.M. Janot, M. Jaber, M. Bechelany, S. Balme, Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant, *Chemosphere*, 184 (2017) 1355-1361.

VI- Ce qu'il faut retenir

Cette étude est centrée sur l'interaction entre le composite cationique polymère-argile, qui est une matrice minérale de charge de surface positive, et l'acide carminique, qui est un colorant soluble dans l'eau et chargé négativement sur une large gamme de pH.

Le polymère cationique semble être au moins partiellement intercalé dans l'espace interfoliaire de l'argile d'après les expériences DRX et MET. Ceci a été confirmé par les calculs DFT.

Lorsque des quantités élevées de polymère cationique sont mises en contact avec la montmorillonite, une inversion de charge est observée par adsorption en excès de polymères cationiques, ce qui peut fournir un environnement favorable à l'adsorption de l'acide carminique. L'adsorption de colorant se produit en effet dans des conditions telles que révélées à la fois par spectroscopies IR et RMN. Le principal mécanisme d'adsorption semble être la liaison hydrogène entre les groupes OH de l'acide carminique sur deux sites préférentiels : les OH de bords, sur les faces latérales des molécules minérales argileuses, et les polymères cationiques adsorbés présents sur les faces basales.

Les calculs DFT ont mis en évidence le rôle de l'eau dans la stabilisation de l'acide carminique sur la surface de la montmorillonite via des liaisons hydrogène.

Par conséquent, comme les interactions entre les molécules colorantes et le composite CP-Mt sont principalement de type van der Waals, la photostabilité du colorant dans un tel composite n'est que très faiblement améliorée, comme le révèle les expériences d'irradiation.

Néanmoins, la liaison hydrogène empêche la libération de molécules de colorant lorsque les composites sont placés dans divers solvants. Une telle caractéristique peut être avantageusement utilisée pour concevoir des utilisations dans le domaine environnementale (dépollution) des composites argile-polymère. Enfin, les résultats RPE montrent clairement que la photodégradation implique la formation de radicaux organiques dont la quantité augmente avec le temps d'irradiation. D'autres expériences seraient nécessaires pour démêler précisément ces mécanismes de dégradation par une approche radicalaire.

Chapitre IV :

Élaboration de pigment à partir d'argile à piliers

Introduction à la publication

Le but de cette étude est d'élaborer des pigments laqués à partir d'acide carminique, d'alizarine et de montmorillonite à piliers d'aluminium ou de titane.

La réalisation passe par l'élaboration d'une matrice stable d'argile à piliers, via les procédés de pilarisation à l'aide de polycations d'aluminium ou de titane.

L'étude vise à stabiliser les différents colorants au sein de l'espace interfoliaire des argiles, en s'appuyant sur la capacité d'accueil améliorée par la pilarisation, permettant aux molécules les plus imposantes de pénétrer dans l'espace entre les feuillets avec une plus grande facilité.

L'analyse multi-technique des pigments viendra également permettre de comprendre l'interaction entre les métaux de la pilarisation et le composé organique. De la même manière que précédemment, une étude de la résistance du pigment sous lumière par irradiation intense via LED est menée, on propose alors une amélioration de la résistance à la lumière en ajoutant de l'huile et en s'approchant de la formulation d'une peinture, dans le but de piéger les espèces radicalaires pouvant être formées lors de la dégradation des colorants.

Chapitre IV : Élaboration de pigment à partir d'argile à pilier

Intimate dialogue between anthraquinone dyes and pillared clay minerals: stability or fading upon light exposure?

Pollyana Trigueiro^{1,2}, Francisco de Assis Rodrigues^{1,3}, David Guillermin¹, Baptiste Rigaud⁴, Sebastien Balme⁵, Jean-Marc Janot⁵, Ieda M. G. dos Santos⁶, Maria G. Fonseca⁶, Josy Osajima⁷, Philippe Walter¹, and Maguy Jaber^{1*}

¹*Sorbonne Université, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, UMR 8220, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France*

²*Materials Engineering Department of Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brazil*

³*Chemistry Department of Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brazil*

⁴*CNRS Institut des Matériaux de Paris Centre (FR2482), 4 place jussieu, 75005 Paris, France*

⁵*Institut Européen des Membranes, UMR 5635, Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France*

⁶*Chemistry Department of Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brazil*

⁷*Materials Engineering Department of Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, Brazil*

Corresponding authors

*Maguy Jaber : maguy.jaber@upmc.fr

Abstract

Hybrid pigments have attracted great interest due to their stability and physicochemical properties that can be used in paintings, artworks and in the field of cultural heritage. The study of new materials includes the search for new pigments by immobilization of the dyes in resistant substrates such as clays and minerals to get new colorants and materials with high stability. Organic-inorganic based lake pigments, at different pH, have been prepared. Ti- and Al-pillared montmorillonite were synthesized and loaded with carminic acid (CA) and alizarin (Aliz) organic dyes. The pillaring process was investigated by X-ray diffraction, textural analysis, transmission electron microscopy and solid state nuclear magnetic resonance of ^{27}Al . The interactions between the organic guest and the inorganic host were highlighted by infrared, ^{13}C and ^{27}Al solid state magnetic nuclear resonance and time resolved fluorescence spectroscopies. The spectra support complex formation between the chromophores and the inorganic matrix. The colours of the pigments prepared were pH dependent. Lake pigments based on Al-Pillared Mt were more stable under light than Ti-based hybrid, even in oil painting formulations.

Keywords: Hybrid pigments, Pillared clays, Carminic acid, Alizarin, NMR, Fluorescence, Photoaging.

I- Introduction

Through centuries, paintings have represented the expression through art of some characteristics of human and social behaviour, also reflecting the impacts of environmental aspects. However, the poor stability of the colours used against acids, light or temperature has been a serious problem that has affected works of art and aspects of their cultural heritage as result of their public exposure. Thus, designs for stable pigments are desired in order to prepare/restore paintings and overcome the problem of degradation [37]. It has been expected that the surface where pigments are applied is a preponderant factor in determining the efficiency/stability of colours, and the perfection of paintings. Although there are many sources, there is a necessity to find combinations of raw materials for use as colouring agents/colourants in ink formulations. In fact, hybrids pigments have wide applications not only in works of art, but also in the fields of optics, food processing, cosmetics or plastics [15], [53], [54]. Hybrids based on organic dye-inorganic compounds are chemically obtained by a strong interaction between organic chromophores and inorganic matrices aiming to obtain stable and/or different pigments, or removing anionic dyes from wastewater [55]. In this context, a growing application of inorganic dyes-based hybrids are established [16], [56], [57].

Anthraquinones are classified as the natural organic dyes most resistant to light-induced deterioration used since prehistoric times [58]. These red colourants may be extracted from the roots of a diversity of plants from the Rubiaceae family (madder family). Alizarin and purpurin are the principal occurring dyes in *Rubia tinctoria L.* (madder genus) [15], [58]. Lakes are pigments formed from a dye-inorganic hybrid. Several other guest dyes have been reported in the literature to obtain lake pigments, such as carminic acid [16], [37], fluorescein [16], betalain [59] and eosin [60].

Clays have attracted broad attention in the field of lake pigments because they are environment-friendly and low-cost materials and abundant in nature. Furthermore, some clay properties, such as high adsorption capacity and great potential for ion exchange, highlight their use as an inorganic support [61], [62]. There are many confirmed examples of their use in clay-based lake pigments throughout history. A well-known example is “Maya Blue” which is a combination of indigo derived from the leaves of the local *añil* plant (*Indigofera suffruticosa*) with palygorskite, a clay mineral of fibrous nature found in the Yucatán Peninsula [63]. The hybrid compound has conserved a strong blue colour in Mayan artworks up to this day. Recently, some papers have reported clay-based lake pigments such as Maya Blue-like [64], acid-activated sepiolite/Rhodamine B@SiO₂ fluorescent pigments [65], Halloysite/CoAl₂O₄

hybrid pigments [57], Attapulgite/Fe (III) hybrid red pigments [53], Fe₂O₃ supported on sepiolite or halloysite [66], Carminic acid onto montmorillonite [37].

Among clay minerals, montmorillonite has attracted remarkable attention in the field of lake-based hybrids due to its peculiar features, such as swelling with a larger lamellar expansion capacity in aqueous solution. Moreover, its surface area negatively charged in an acid medium, enables it to interact with bulky molecules, such as cationic dyes [37], [67]. Montmorillonite is a 2:1 type clay mineral, member of smectite group, with a hydrous layered aluminium silicate and a high cationic exchange capability (CEC) and active hydroxyl groups [68]. Its layers consist of two tetrahedral silica sheets sandwiching one octahedral aluminium sheet. The cationic layered clays can be transformed into highly porous structures by a process known as pillarization. Pillaring provides chemical and thermal stability to clays as well as increasing interlayer space and surface area [43], [69]. The most common type of pillared clays is obtained by the incorporation of aluminium polyhydroxylations in the interlayer space of the clay, calcination is essential to ensure the formation of nanoscale alumina particles in the material [43], [69]. Additionally, many other polycations formed upon hydrolysis of Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ or Ga³⁺ were reported for pillaring clays [43], [44].

In this perspective, the present investigation aimed to synthesize Ti- and Al-pillared montmorillonite and evaluate their influences on the photostability of new lake pigments and oil painting formulations. Alizarin (1,2-dihydroxyanthraquinone) and carminic acid (7-C- α -glucopyranosyl-3,5,6,8-tetrahydroxy-1-methyl-2-anthraquinone carboxylic acid) were used as dyeing agents.

II- Experimental

All chemicals applied in this work were purchased from Aldrich or Sigma-Aldrich with an analytical grade and used without any previous purification.

1- Montmorillonite (Mt) synthesis

The reagents were mixed in the following order: deionized water, hydrofluoric acid and the sources of interlamellar cation sodium acetate, magnesium acetate, alumina and silica. The hydrogel with the molar composition of SiO₂.0,2Al₂O₃.0,4MgO.0,05Na₂O.xH₂O was aged under stirring at room temperature for 2 h and then was autoclaved at 220°C for 72 h [68], [70].

The autoclaves were cooled to room temperature and the product were washed thoroughly with distilled water and centrifuged. Finally, the obtained Mt was dried at 50°C for 72 h.

2- Pillaring process of Montmorillonite (PILC)

The procedures for the pillaring process of Mt with aluminium polyhydroxycations and titanium ions followed the procedures adapted from Bergaoui et al [71] and Tomul et al [72], respectively.

For aluminium, the pillaring solution was obtained by hydrolysis of aluminium chloride with a NaOH solution up to OH:Al ratio of 2.2 and final concentration of 0.1 mol.L⁻¹. This mixture was left to stand for 24 h at room temperature under stirring. Meanwhile, 3.2 g.L⁻¹ of the aqueous clay suspension (7.3 mmol Al³⁺/g clay) was aged under stirring at room temperature for 3 h. Then, aluminium solution was added dropwise to a clay suspension with flow of 1 mL.min⁻¹. The resulting solution was stirred 24h at room temperature, washed and dried at 50°C for 24 h. The samples upon aluminium cations intercalation were denoted Al-Mt. The samples were calcined up to 500°C for 2 h. The pillared clay samples with aluminium cations were denoted PILC-Al.

For titanium, the pillaring solution was prepared by hydrolysis of titanium isopropoxide with 6 M HCl solution with Ti⁴⁺ : H⁺ molar ratio at 1 : 4. Titanium source solution was added dropwise with flow of 0.4 mL.min⁻¹ and the result solution was left stirring at room temperature for 6 h. Then, deionized water was added until reaching a concentration of 1 M H⁺ and 0.25 M Ti⁴⁺. The pillaring solution was introduced dropwise with a flow of 1 mL.min⁻¹ to the Mt suspension until to reach 10 mmol Ti⁴⁺/g clay. The resulting suspension was stirred for 24 hours at room temperature and then washed with deionized water until total chloride removal. The prepared solid was recovered by centrifugation and dried at 50 °C for 24 h. Samples upon titanium cations intercalation were denoted Ti-Mt. The samples were calcined up to 400°C for 2 h. Pillared clay samples with titanium cations were denominated as PILC-Ti.

3- Dyeing procedure

Pillared montmorillonite was loaded with alizarin (Aliz) and carminic acid (CA) considering the different values of pK_a . It is known that carminic acid presents three different values of pK_a (2.8, 5.4 and 8.1) [37], [73], while alizarin has only two values (6.6 - 7.5 and 12.4 - 13.5) [58], [74].

For each sample, 300 mg of pillared montmorillonite was added to 100 mL of carminic acid (0.6 g.L^{-1}) or alizarin (0.8 g.L^{-1}) solution and was left under stirring for 4 h. The samples were then centrifugated, washed with deionized water and dried at 50°C for 24 h.

4- Oil painting formulation

All the formulations were obtained by incorporating 35 mg of pigment in 400 μL of linseed oil. The mixture was then grinded and an homogeneous paste is obtained. Films were then prepared on slice glasses using specific applicator. Linseed oil is one of the earliest and the most commonly vehicle applied to ink formulations that remains been used nowadays.

III- Characterizations

1- X-ray diffraction (XRD)

Powder X-ray diffractograms were recorded using D8 Advance Bruker-AXS Powder X-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). XRD patterns were performed between $5-70^\circ$ (2θ) with scan rate of 0.5 deg.min^{-1} . The active area of the detector was limited as much as possible in order to reduce the background scattering at low angle between $2-10^\circ$ (2θ).

2- Textural investigation

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at liquid nitrogen temperature on a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. The specific surface area (S_{BET}) was evaluated using the

Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The pore size distribution was determined from the desorption part of the isotherm using the Barret-Joyner-Halender (BJH) method [75].

3- Transmission electron microscopy (TEM)

TEM study of the samples was performed on a JEOL 2010 microscope, 200kV LaB6 coupled Orius camera, from Gatan Company. Samples in the form of bulk powders were suspended in ethanol and then deposited on 400 mesh copper grids covered with an ultrathin carbon membrane of 2 – 3 nm thickness.

4- ATR-Infrared

Infrared analyzes was performed on Agilent Cary 630 FTIR spectrometer using Agilent diamond Attenuated Total Reflectance (ATR) technique mode, being spectral resolution $> 2 \text{ cm}^{-1}$ and 32 scans. Spectra were acquired by Microlab FTIR Software (Agilent Technologies). Spectra were acquired between 4000 and 650 cm^{-1} .

5- Thermal Analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses were carried out using a TA Instrument SDT Q600 analyzer. The heating rate was of $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ from $25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $800 \text{ }^\circ\text{C}$, under dry air flow of $10 \text{ mL}/\text{min}$, and using alumina pan.

6- Solid state nuclear magnetic resonance (^{13}C and ^{27}Al NMR)

^{13}C and ^{27}Al MAS NMR spectra were obtained on a Bruker Avance III spectrometer equipped with a 4 mm H-X MAS probe, operating at frequency of 500.17MHz (^1H), 125.77 MHz (^{13}C) and 130.33 MHz (^{27}Al). Chemical shifts were calibrated using the carboxyl signal of adamantane (38.52 ppm) for ^{13}C and AlNO_3 (0 ppm) for ^{27}Al as external standard.

The ^{13}C Cross-Polarization spectra were acquired with a MAS rate of 14 kHz, a ramp-CP contact time of 1 ms and a 1 s recycle delay and with a ^1H decoupling spinal 64. Over an acquisition time of 40 ms, the number of scans to obtain the spectra depends on the S/N obtained for each sample. Spectra were processed with a zero-filling factor of 2 and with an exponential decay corresponding to a 25 Hz line broadening in the transformed spectra. Only spectra with the same line broadening are directly compared.

The ^{27}Al experiment using 30° pulse is recorded in the same condition of spinning rate, 100 kHz spectral width and with 500 ms recycle delay.

7- Fluorescence Characterization

Epifluorescence microscopy was recorded on a LEICA, MD 6500. Time-resolved fluorescence spectroscopy was obtained by the time-correlated single-photon counting technique on lab-made device previously described [70], [76]. For the analysis the fluorescence decay law at the magic angle $I_M(t)$ were analyzed as a sum of exponentials:

$$I_M(t) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (\text{eq 1})$$

Where, τ_i is the fluorescence lifetime and α_i is the pre-exponential factor related to the contribution of each lifetime of the component i .

Fluorescence lifetimes were calculated from data collected at magic angle by iterative adjustment after convolution of a pump profile (scattered light) with a sum of exponentials as described previously. The criteria to evaluate the quality of fit are χ^2 the and the residue function. The fluorescent decay was recorded at $\lambda_{\text{em}}=600$ nm under excitation $\lambda_{\text{ex}}=540$ nm or $\lambda_{\text{em}}=550$ nm for carminic acid and alizarin, respectively.

8- Light-Induced Aging

Aging effects were simulated by exposure of solid pigments and oil paint formulations to white light irradiation for 340 hours, using a LED lamp set to provide 50 Klx of illumination intensity.

Spectrophotocolorimetry was performed using an Ocean Optics Halogen and Deuterium Light Source HL-2000-FHSA device as incident light beam and ocean optics USB4000 detector for

acquisition. Ocean Optics QP400-1-UV-VIS fiberglass was used to link these devices. For each acquisition, an average of 100 scans were useful to obtain the optimum signal. The reflectance wavelength range was set from 400 to 950 nm and measurements are done on pressed pellets samples as function of L^* , a^* and b^* coordinates. The differences of colours between unexposed and exposed samples were calculated by $\sqrt{((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)}$ equation, according to the “Commission Internationale de l’Eclairage” (CIE).

IV- Results and discussion

1- Structural and textural properties

X-ray diffraction patterns of the raw Mt and pillared-Mt samples are depicted in Figure 24a-b. Characteristic peaks of the pristine clay were observed as reported previously [77]. The d_{001} of the later is about 1.3 nm typical of one hydrated layer for Na-Mt. For PILC-A, d value increases from 1.3 nm to 1.64 nm suggesting an intercalation of the aluminium cations into the interlayer space of Mt. Upon calcination, the d_{001} value reached 1.75 nm due to the formation of oxide pillars as already reported [78], [79].

In the case of titanium cations, the d_{001} value varies from 1.3 nm to 1.45 nm (Figure 24b, insert) due to the increase of the interlayer space upon intercalation of titanium cations in Mt. After calcination, the (001) reflexion can not be observed anymore suggesting an heterogeneous stacking of the layer in the titanium pillared Mt samples [72], [80] or an exfoliation. A peak at $2\theta=25.36$ characteristic of anatase (TiO_2) was observed as reported previously in Ti-pillared clay minerals [81]–[83].

After loading with dyes, no significant changes in the d_{001} values were found in the composites materials based on pillared-Mt and dyes.

It is known that modification of clays by pillarization with metal oxides also causes the increase of the specific area and promotes a permanent mesoporosity [84]–[86].

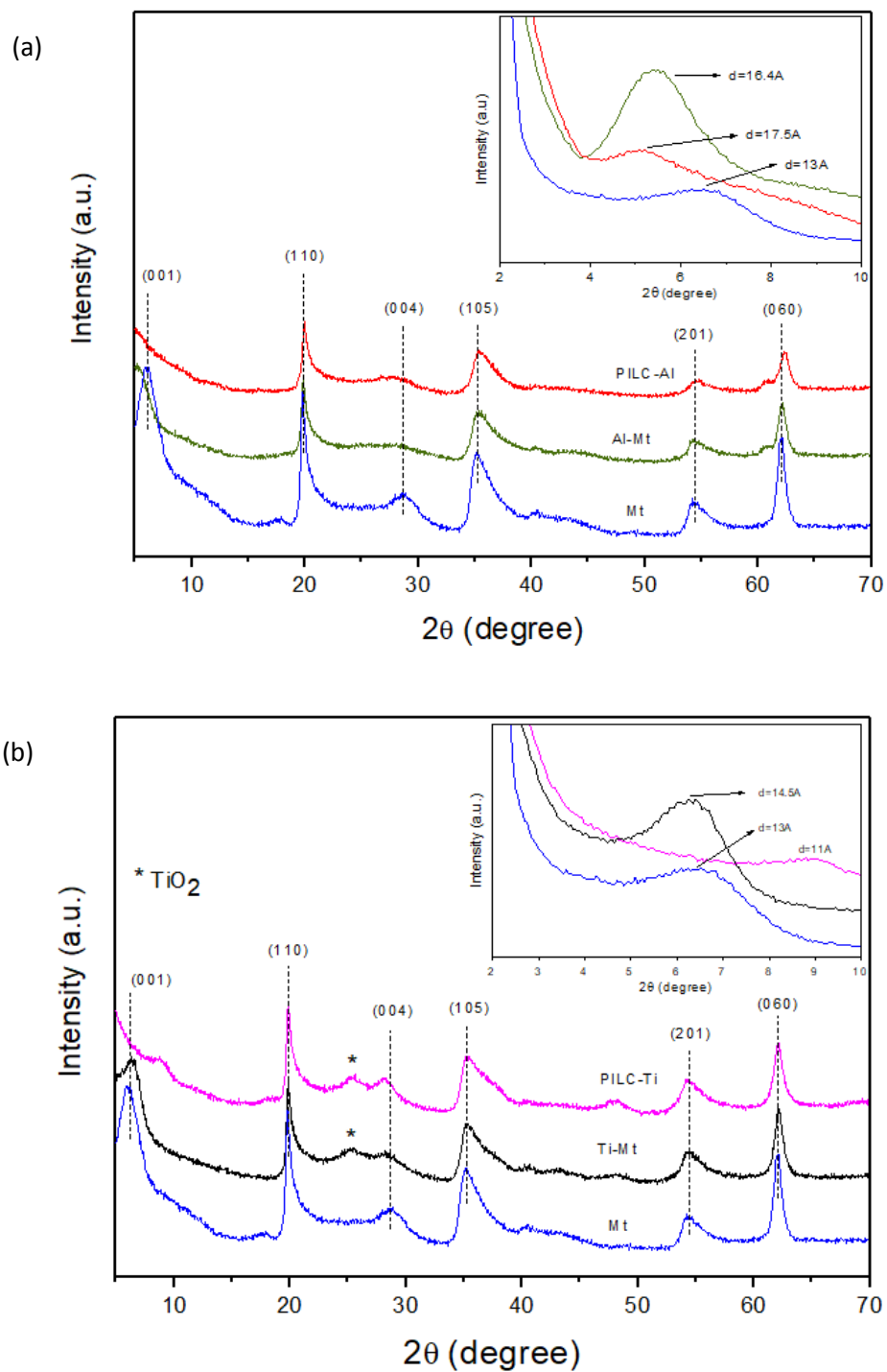


Figure 24. XRD patterns of pillared-Mt with (a) aluminium and (b) titanium cations, showing in insert the shift in the d001 peak upon metallic cations intercalation and upon calcination of the samples.

The N₂-adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of the pillared clays are presented in Figure 25a and 25b. The adsorption isotherms of the pillared samples fit the Type IV, for low relative pressures, the curve is characterized by a saturation step and presence of a hysteresis loop of type H₄ according to the IUPAC nomenclature [81]. This kind of adsorption isotherm is typical of mesoporous materials [82]. The multipoint BET surface area (S_{BET}) values were determined from isotherm data in the P/P₀ 0.09-0.5 range. The raw clay reached a surface area of 106 m².g⁻¹, while PILC-Al and PILC-Ti exhibited values of 186 m².g⁻¹ and 204 m².g⁻¹, respectively. A narrow size distribution of the mesopores obtained by BJH method showed a diameter range between 3-5 nm and 3-6 nm for the PILC-Al and PILC-Ti samples, respectively (Figure 25b). These results suggested that the pillaring process succeed in the PILC-Al and PILC-Ti samples

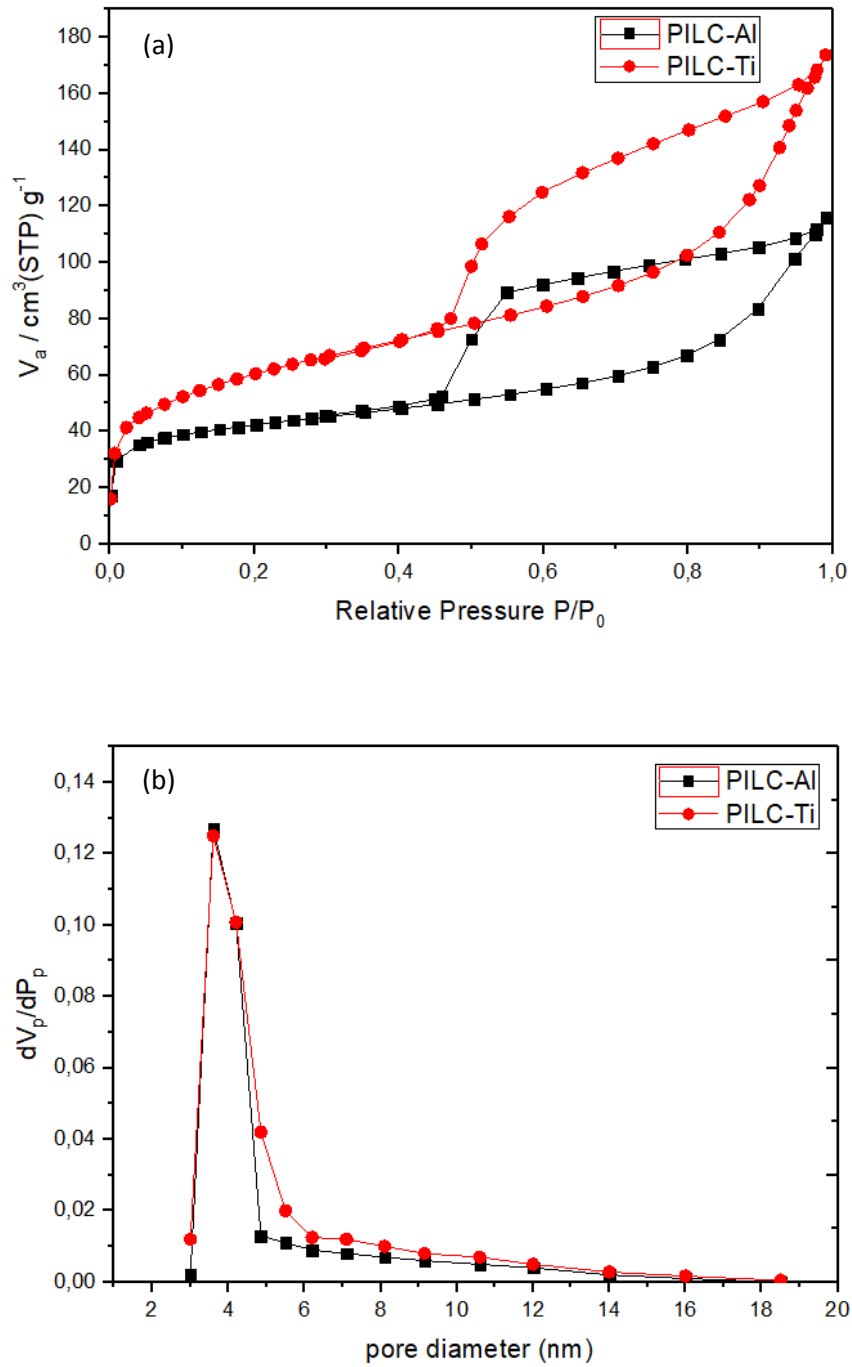


Figure 25. (a) N_2 isotherms of adsorption/desorption at 77 K and (b) pore diameter (d_p) distribution for PILC-Al and PILC-Ti samples.

2- Morphological analysis

TEM experiments were performed to have a better view of the intercalation of the metal cations in the interlayer of montmorillonite. TEM images of Mt shows layered structures with alternate dark and bright fringes with a calculated interlayer distance of 1.26 nm for the raw sample. It was noticed that the distance increased to 1.75 nm and about 1.4-1.8 nm for PILC-Al and PILC-Ti samples, respectively (Figure 26a-b). The results suggested that the pillaring process occurs and that the lamellar structure of Mt was maintained for both samples, in agreement with the XRD results.

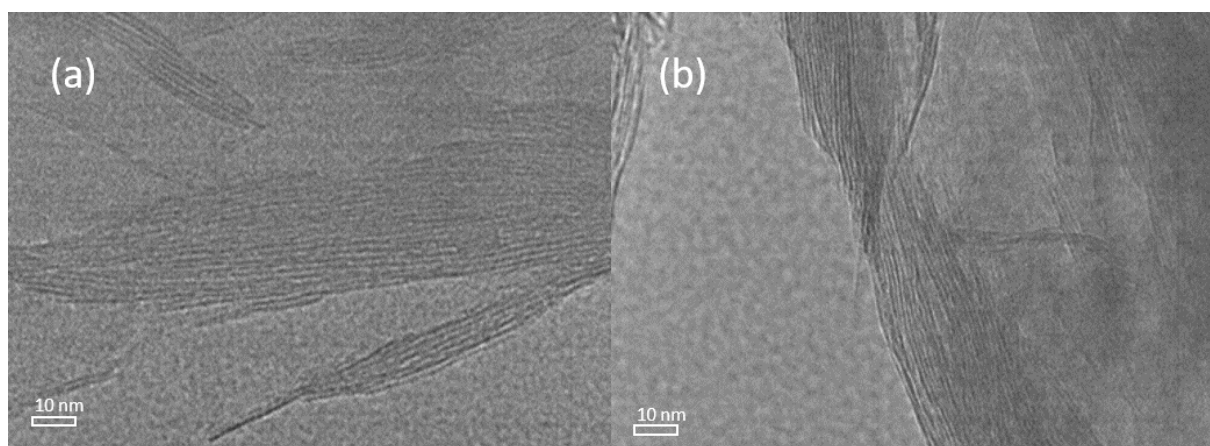


Figure 26. TEM images of (a) PILC-Al and (b) PILC-Ti samples.

3- ATR-Infrared

ATR-IR spectra of the pillared clay samples before and after adsorption of carminic acid and alizarin dyes are shown in Figure 27a-b. It can be noticed several characteristic bands of the dyes related to anthraquinone groups. Spectrum of bulk CA (Figure 27a) showed bands at 1611 cm^{-1} , 1563 cm^{-1} and 1428 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of $\nu(\text{C}=\text{O})$ quinone group, stretching vibration of $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatic and bending vibration of $\delta(\text{OH})$ group, respectively. Bulk Aliz (Figure 21b) spectrum shows bands at 1663 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} and 1453 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of $\nu(\text{C}=\text{O})$ quinone group, stretching vibration of $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatic and bending vibration to $\delta(\text{OH})$ group, respectively [16]. Spectra of hybrid pigments with CA present shifts for some bands, in Figure 27a, the band of C=C structure shifts from 1563 to 1558 cm^{-1} in PILC-Al-CA-pH2.5 and to 1566 cm^{-1} in PILC-Ti-CA-pH2.5. For the C=O function the band disappeared upon adsorption, the band corresponding to OH group

is shifted from 1428 to 1440 cm^{-1} in PILC-Al-CA-pH2.5 and to 1442 cm^{-1} in PILC-Ti-CA-pH2.5. In the case of hybrid pigments with Aliz, in Figure 4b, the band assigned to the stretching vibration C=C aromatic shifts from 1587 to 1590 cm^{-1} for PILC-Al-Aliz-pH8.4 and to 1591 cm^{-1} in PILC-Ti-Aliz-pH8.4, the band corresponding to C=O group presented similar behaviour as CA, the band is not observed upon adsorption on clay. Finally, the band corresponding to bending vibration OH shift from 1453 to 1468 cm^{-1} for PILC-Al-Aliz-pH8.4 and to 1466 cm^{-1} in PILC-Ti-Aliz-pH8.4. These results indicate that the coordinated bonds between anthraquinone groups and modified clay minerals can occur by chelation of Al^{3+} and Ti^{4+} cations of the pillars with the quinone and catechol functions of the dyes as well as by adsorption of the dyes onto external and internal surface of clay mineral.

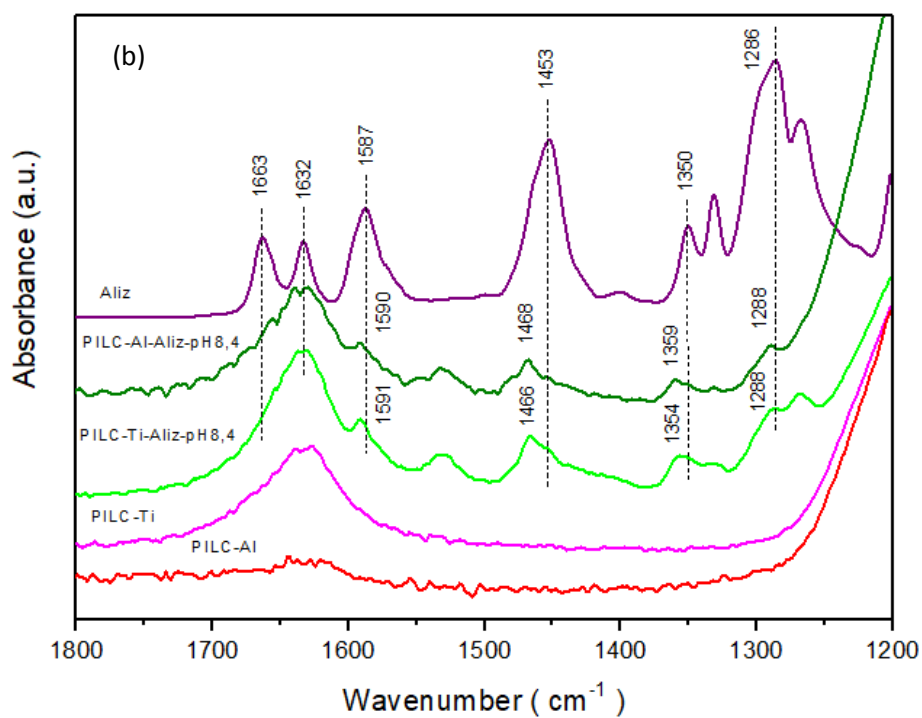
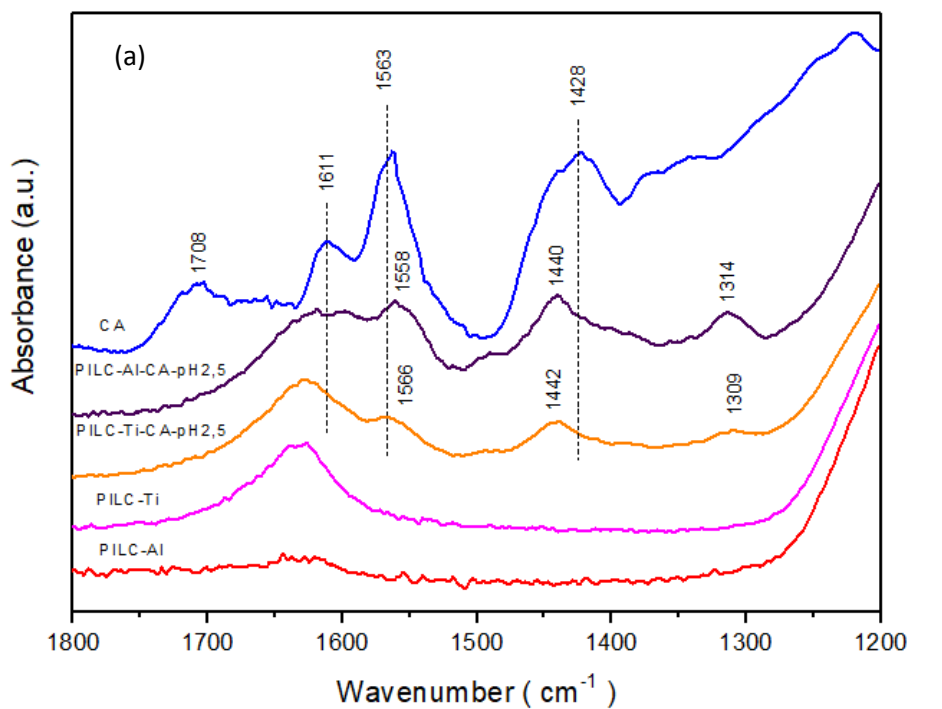


Figure 27. ATR-IR spectra of pillared clays and dyed clays with (a) carminic acid and (b) alizarin.

4- Thermal Analyses

DTG curves for all samples are depicted in Figure 28. The characteristic stages of the mass loss of water, organic matter and dehydroxylation, before and after adsorption of CA and Aliz dyes are shown.

Two regions of mass loss have been noticed for the raw Mt and pillared clays samples. The first one, with an endothermic event, with weight loss about 4.3-5 % at $T_{max}=45^{\circ}\text{C}$ is attributed to the departure of physisorbed water. The second at $T_{max}=630^{\circ}\text{C}$, with an endothermic event, is attributed to structural dehydroxylation of the clay matrix with mass loss about 2.0 % for both samples [87].

After the dyeing process, the first peak corresponds to the dehydration with an amount between 6.5-8%. The second peak between 350 and 560°C for all samples corresponds to the oxidation of the organic matter. PILC-Ti dyed clays has 3.2% of weight loss corresponding to alizarin dye and 3.5% of carminic acid dye decomposition. PILC-Al dyed clays presents about 7.8% of alizarin dye and 6.5% of carminic acid dye decomposition. All the samples still show the peak related to dehydroxylation with a weight loss between 1.5-2.2%.

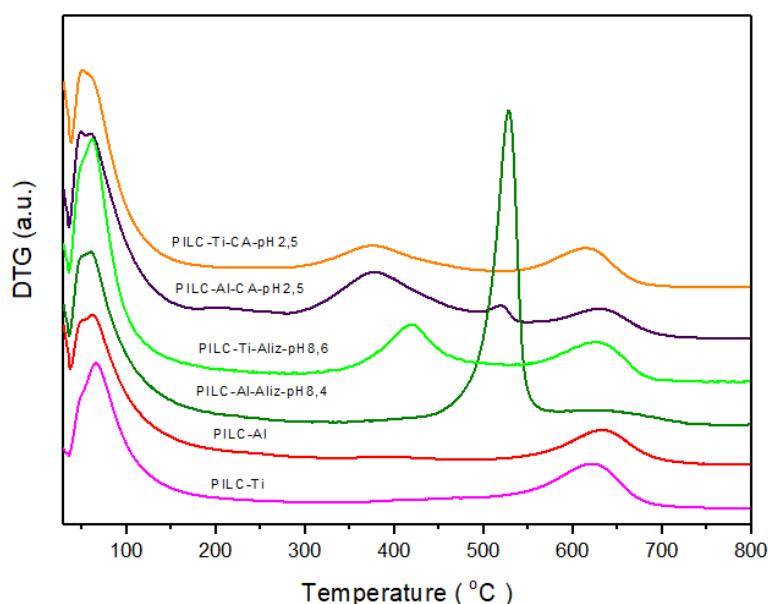


Figure 28. DTG curves for PILC-T, PILC-A, PILC-A-Aliz-pH8.6, PILC-T-Aliz-pH8.4, PILC-A-CA-pH2.5 and PILC-T-CA-pH2.5 dyed samples.

5- Solid state nuclear magnetic resonance of ^{13}C and ^{27}Al

^{27}Al MAS NMR spectra of PILC-Al before and after adsorption of CA and Aliz dyes are depicted in Figure 29. PILC-Al sample presented three characteristic chemical shifts at 3.4 ppm, 59.6 ppm and 28.6 ppm related to hexa-coordinated-Al (Al VI), tetra-coordinated -Al (Al IV) and penta-coordinated-Al (Al V), respectively. The intense peak of Al (VI) corresponds to the Al in the pillars and the Al (IV) signals are resulted of an overlap of the central Al in Al_{13} and small amount of Al in the tetrahedral sheets [71]. It has been noticed a shift from 3.4 to 3.3 ppm and from 3.4 to 3.2 ppm for PILC-Al-Aliz-pH8.4 and PILC-Al-CA-pH2.5 dyed samples, respectively. This may suggest the interactions between Aliz or CA and Si-OH-Al-OH in the Mt edges well as with pillars formation.

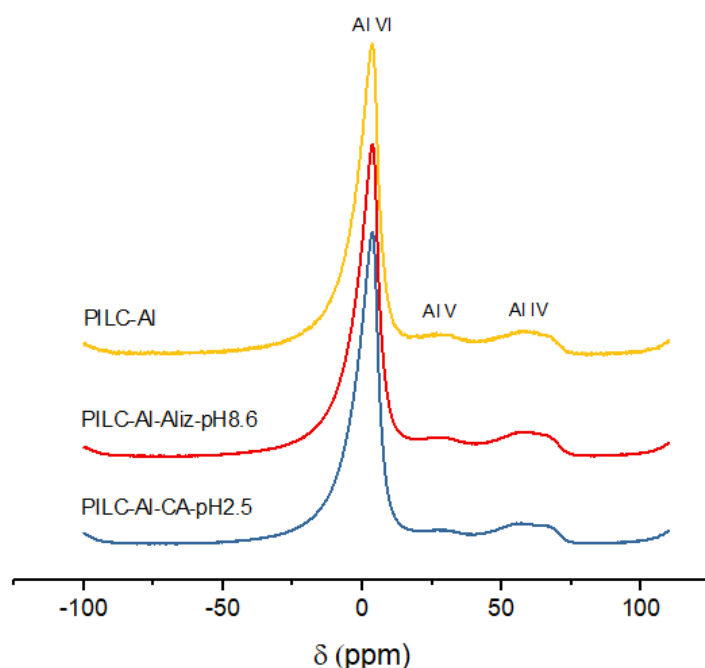


Figure 29. ^{27}Al MAS NMR of PILC-Al before and after adsorption of CA and Aliz dyes.

^{13}C MAS NMR spectra of the Al and Ti-pillared clay samples after adsorption with CA are presented in the Figure 30a. Although the spectra of the CA onto pillared clays composites exhibited almost the same signals than the raw dye, it was observed some changes in the chemical shifts. In bulk CA, the signal at 20.9 ppm is related to methyl group of C8 and the region between 60-80 ppm is attributed to the sugar part of the dye molecule. The signals at 171.3 ppm and 185 ppm are assigned to the carboxylate moieties and to the ketones functions,

respectively [37]. Some other shifts have been observed, upon complexation, such as from 147.5 ppm to 149.2 ppm and 148.3 ppm, attributed to C4 signal for PILC-Al-CA-pH2.5 sample and PILC-Ti-CA-pH2.5, respectively. The C5 signal is shifted from 112.5 to 115.2 ppm and 114.1 ppm to PILC-Al-CA-pH2.5 and PILC-Ti-CA-pH2.5, respectively. In the region of the C9,10 the signal is not well defined for PILC-Al-CA-pH2.5 and is shifted from 185 to 186.7 ppm for PILC-Ti-CA-pH2.5. This may suggest the chelation between the metallic cations and anthraquinone groups in the dyes. Indeed, dye may also be adsorbed in clay surface. The chromophore groups in anthraquinones dyes can also behave as binding functions between the dye molecule and the mineral support through an intermediate metal atom [58].

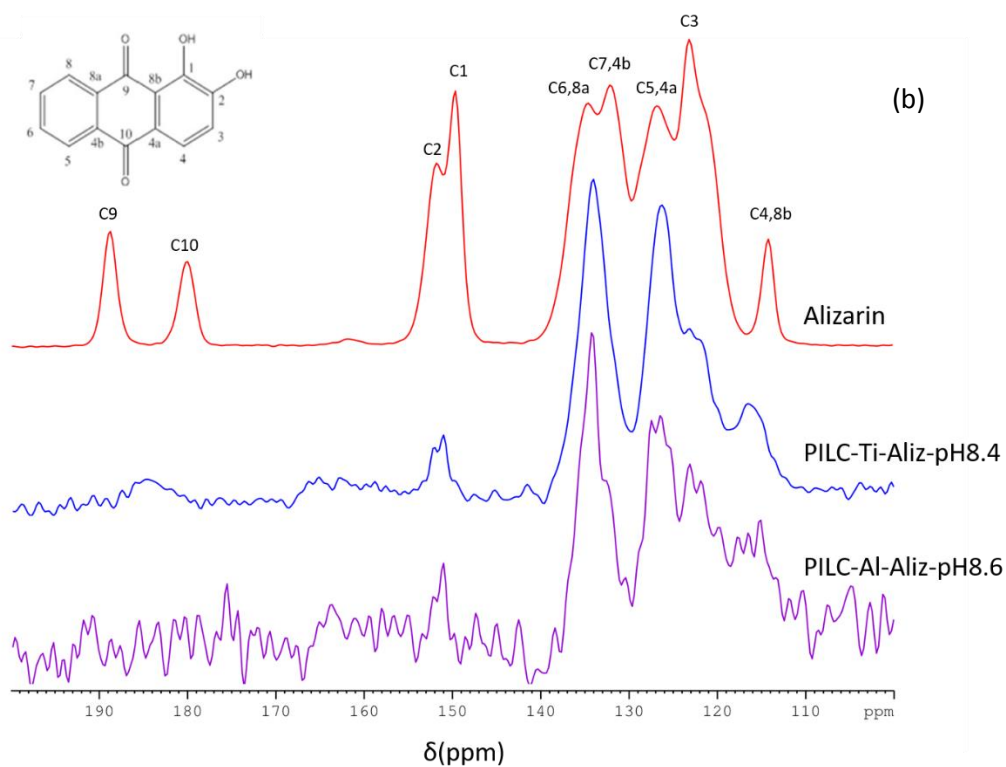
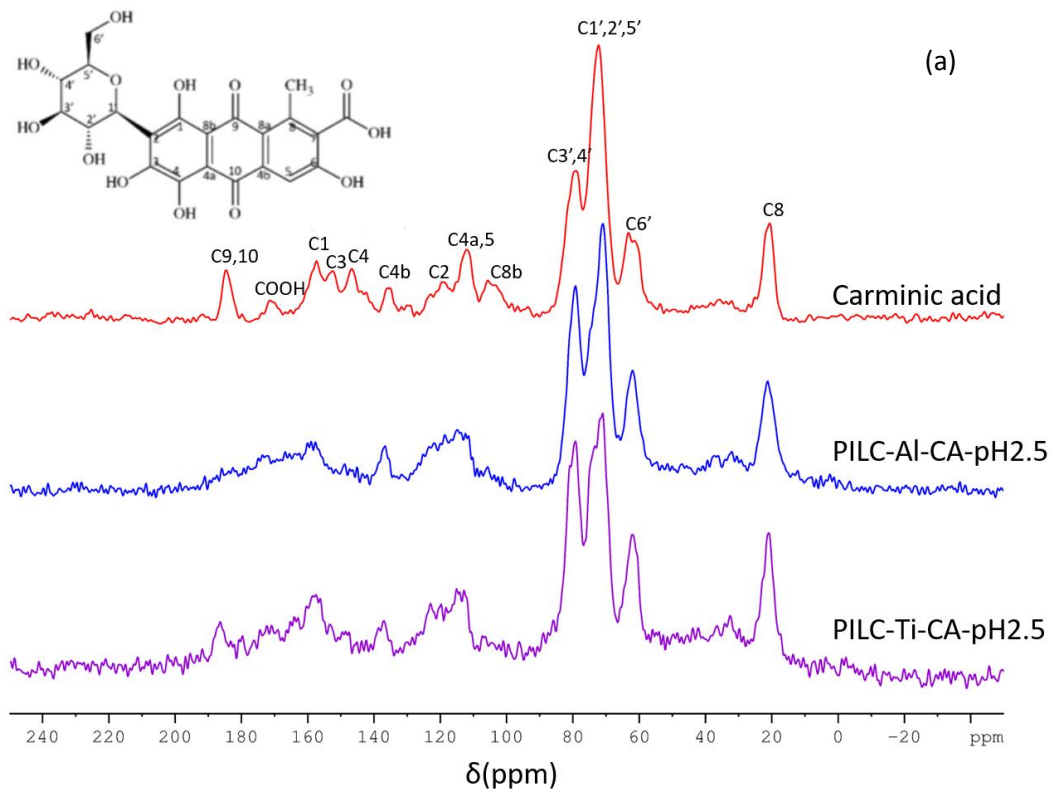


Figure 30. ^{13}C MAS NMR spectra of Al and Ti-pillared clays and dyed clays with (a) carminic acid and (b) alizarin.

^{13}C MAS NMR spectra of the Al and Ti-pillared clay samples after adsorption with Aliz are presented in the Figure 30b. Alizarin has distinct region for the resonances of the anthraquinone partial structure and hydroxy groups. The peaks corresponding to C1 and C2, that are assigned to hydroxyl groups, are shifted from 150 and 151.8 ppm to one signal at 151.2 ppm and 151.4 ppm for PILC-Ti-Aliz-pH8.4 and PILC-Al-Aliz-pH8.6, respectively. It was noticed that the signals assigned to C9 and C10 corresponding to ketone functions shifts to shoulder not well defined at approximately 184 ppm in both pillared clays. The results suggested that the ketone and hydroxyl groups of the dyes can be main attachment site with the modified inorganic matrix [88], [89].

6- Fluorescence analysis

The time resolved fluorescence characterisation of carminic acid and alizarin free in solution and loaded on pillared clay were performed under wavelength excitation 540 nm and 550 nm respectively (Figure 31). Free in solution, the average fluorescence lifetimes are 0.151 ns and 0.596 ns for carminic acid and alizarin, respectively. They significantly increase after adsorption on pillared clay (tables 4 and 5). This result confirms a stabilisation of both dyes due to their interactions with the clay as shown by NMR.

The fluorescence decay of the alizarin free in solution and adsorbed on all materials requires three components to be fitted. For the PILC-Ti, similar results were obtained at pH 7.2 and 3.4 suggesting similar interactions between the dye and the pillared clay. On the contrary, for PILC-Al the pH influences the fluorescence lifetime and thus the interaction are not the same. The different lifetimes at pH around 7-8 for PILC-Ti and PILC-Al dyed with Alizarin confirms that the cation (Al or Ti) is involved in the interaction material/dyes.

For the carminic acid, the fluorescence results are quite different. In solution, the fluorescence decay is composed by three lifetimes (0.496 ns, 0.099 ns, and 0.048 ns). After loading on pillared clays, it requires four components among them one component longer than 1.5 ns appears. It also depends on the metal cations used for the pillaring process confirming its role in the material/dye interaction. Moreover, the degree of protonation influences the fluorescence emission properties. Indeed, for PILC-Ti-pH5 the average lifetime is 0.945 ns and the longer component represents 25.6 % of the global decay while for PILC-Ti-pH2.5 the average lifetime is shorter (0.469 ns) and the longer component 1.723 ns represents less than 10 %. At pH 5,

the carboxyl group is deprotonated and thus can be coordinated with aluminium by electrostatic interactions. On the contrary at pH 2.5 the carminic acid is totally protonated and thus the complexation with aluminium likely involved the anthraquinone and/or clay surface as suggested by NMR study.

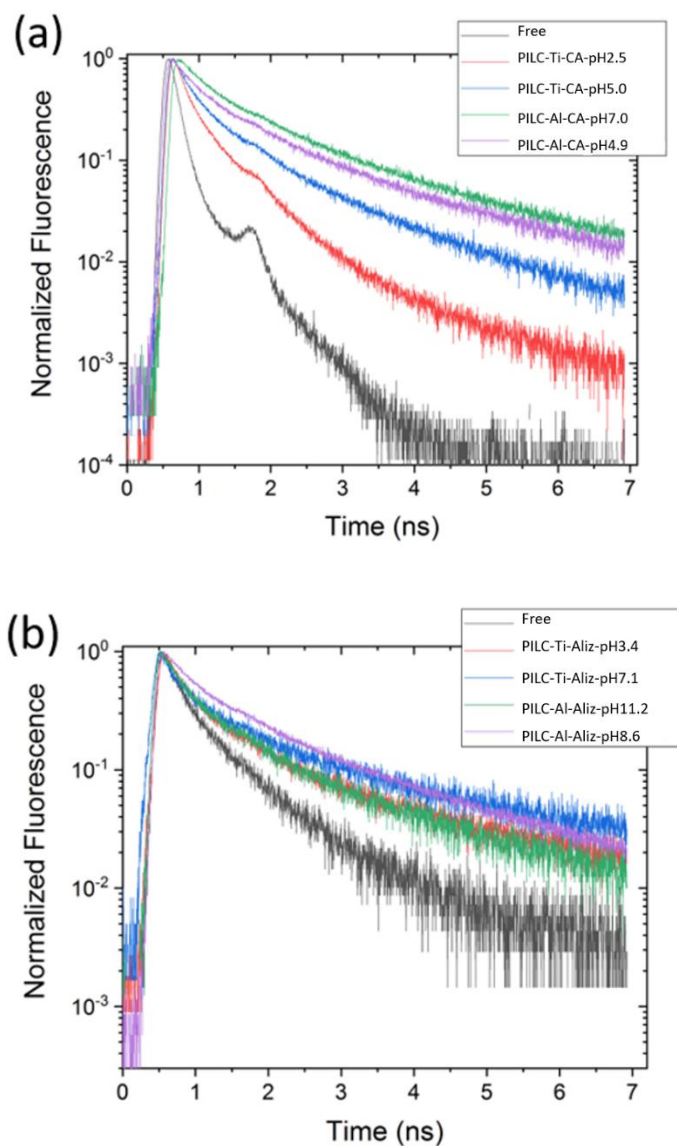


Figure 31: Fluorescence decays of carminic acid (a) and alizarin (b) free in solution and loaded on different pillared clays.

Table 4: Fluorescent lifetime (τ_i) and average lifetime (τ_{AV}) results for carminic acid free in solution and loaded on pillared clay for excitation wavelength 540 nm at emission wavelength 600nm (λ_e) Yield = $100\alpha_i\tau_i/\sum\alpha_i\tau_i$ represents the contribution of each emission to the total emission

Samples	τ_1 (ns) / (yield)	τ_2 (ns) / (yield)	τ_3 (ns) / (yield)	τ_4 (ns) / (yield)	$\tau_{(av)}$ (ns)	χ^2
CA-H ₂ O	0.496 (15.9%)	0.099 (62.7%)	0.048 (21.4)	-	0.151	0.87
PILC-Ti-CA-pH5	2.202 (25.6%)	0.774 (40%)	0.270 (24.6%)	0.059 (9.9%)	0.945	1.08
PILC-Ti-CA-pH2.5	1.723 (9.6%)	0.496 (53.2%)	0.147 (22.2%)	0.047 (15%)	0.469	1.00
PILC-Al-CA-pH4.9	2.798 (33.7%)	0.981 (41.8%)	0.326 (20.5%)	0.053 (4.1%)	1.421	1.02
PILC-Al-CA-pH7	2.91 (37.3%)	1.014 (43.9%)	0.322 (16.1%)	0.048 (2.6%)	1.584	0.99

Table 5: Fluorescent lifetime (τ_i) and average lifetime (τ_{AV}) results for alizarin free in solution and loaded on pillared clay for excitation wavelength 540 nm at emission wavelength 600nm (λ_e) Yield = $100\alpha_i\tau_i/\sum\alpha_i\tau_i$ represents the contribution of each emission to the total emission

Samples	τ_1 (ns) / (yield)	τ_2 (ns) / (yield)	τ_3 (ns) / (yield)	$\tau_{(av)}$ (ns)	χ^2
Aliz-H ₂ O	1.094 (37.7%)	0.359 (49.1%)	0.059 (13.2%)	0.596	0.84
PILC-Al-Aliz-pH11.2	2.315 (45.3%)	0.585 (42.5%)	0.125 (12.2%)	1.313	1.09
PILC-Al-Aliz-pH8.4	2.78 (48.5%)	0.846 (41.7%)	0.189 (9.8%)	1.721	1.00
PILC-Ti-Aliz-pH3.4	3.217 (42.2%)	0.713 (39.5%)	0.183 (18.2%)	1.674	1.26
PILC-Ti-Aliz-pH7.1	3.372 (54.5%)	0.749 (32.6%)	0.183 (12.9%)	2.105	1.30

7- Colours and hue of pigments

The colours and hue variation of the pillared samples upon CA and Aliz adsorption were pH dependent (Figure 32). It is known that carminic acid presents three different values of pK_a (2.8, 5.4 and 8.1) and alizarin has two different values (6.6-7.5 and 12.4-13.5). In solution, Aliz occurs in the form of partially dissociated yellow molecules at pH below 5.2. At pH 6-10 it is

deprotonated and occurs in red monovalent cations. Finally, it occurs in the violet di-anionic form at pH about 12 [90]. In turn, CA is present, in acid pH, in the orange monoanionic form. Indeed, CA bears one negative charge at pH about 4 and is entirely negative in neutral medium [37]. At pH 8, it is completely deprotonated and is present, in solution, in the violet colour tri-anionic molecule. From these observations, at low values of pH the interactions between organic dyes and clay surface is globally driven by electrostatic forces. Whereas at higher values of pH the interactions can occur through complexation of the catechol and hydroxy-keto groups of chromophore structures with the metallic cations of the pillars present in the interlamellar spaces of montmorillonite. Furthermore, it is also known that intensity of colours is dependent of the amount of the adsorbed organic dye.

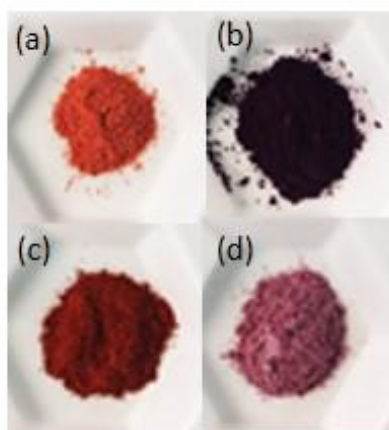


Figure 32. Colours of pigments obtained at different pH for organic dyes onto modified clay (a) PILC-A-Aliz-pH11.2; (b) PILC-A-CA-pH2.5; (c) PILC-T-Aliz-pH8.4 and (d) PILC-T-CA-pH8.0.

8- Light-Induced Aging

Light can be essential for appreciation of artworks, but in long time it may induces deterioration to paintings or other artefacts, causing irreversible damage which may include colour fading. Light exposure causes photo-oxidative degradation resulting in the breakdown of the dye molecules [91]. Then, the colours of solid pigments and oil painting prepared were evaluated before and after light exposure during 340 hours, where this time is equivalent to approximately 8 h of exposure in a museum (Figure 33a-b).

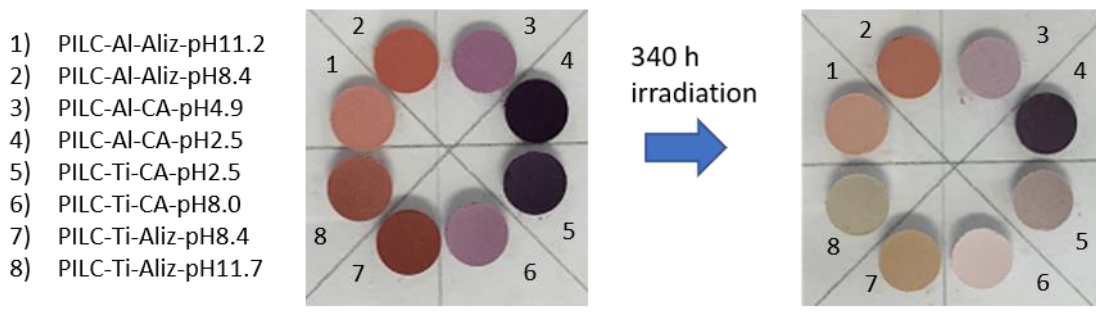


Figure 33(a). Solid pigments samples before and after LED irradiation based Aliz and CA dyes adsorbed onto Al-pillared clay (top) and Ti-pillared clay (bottom).

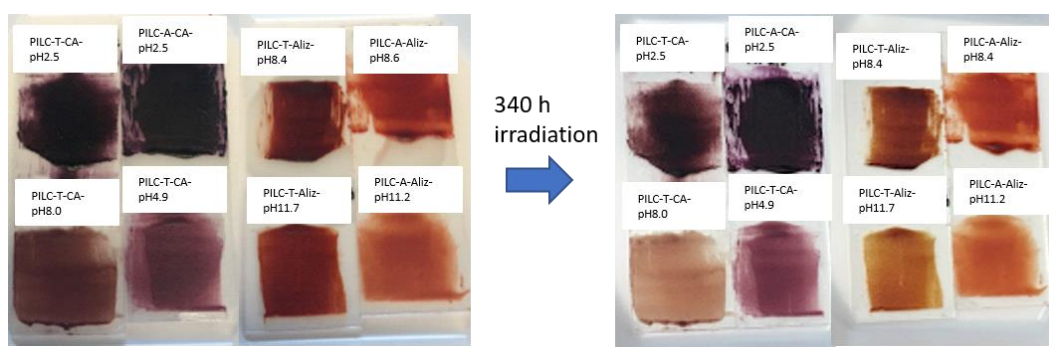


Figure 33(b). Oil paint formulations unexposed and exposed LED irradiation. Hybrid pigments based Aliz and CA organic dyes onto pillared clays.

The spectral reflectance distribution curve of hybrid pigments, before and after photo-aging test, are shown in Figure 34 and 35. In general, all samples present similar spectra. The differences are observed for PILC-Ti-CA-pH2.5 and PILC-Ti-Aliz-pH8.4 solid pigment where after light exposure, a shift at higher values of reflectance is observed. It is probably due to the degradation/fading of the dye as observed in Figure 34. Oil painting samples had lower reflectance values compared to the solid pigments and all samples present very similar reflectance spectrum, according to Figure 35, suggesting less variation of colors consequently high resistance of the formulations even after a long time of irradiation.

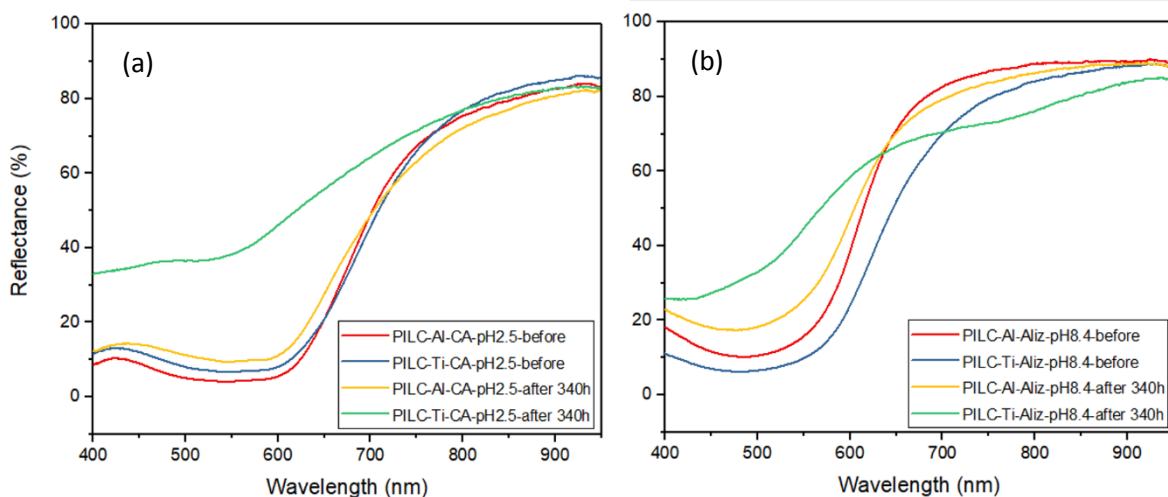


Figure 34. Reflectance spectrum of solid pigments before and after light exposure for 340 h for (a) carminic acid and (b) alizarin dyed samples.

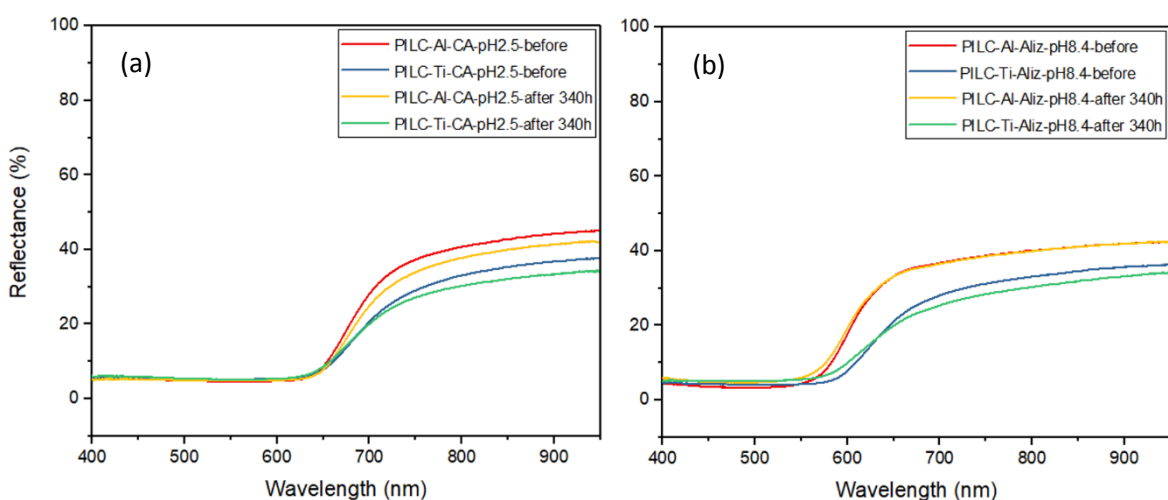


Figure 35. Reflectance spectra of oil paintings formulation before and after light exposure for 340 h for (a) CA and (b) Aliz dyed samples.

The measurement over CIE L^* , a^* and b^* scales notices a quantitative change over the pigments. ΔE^* variation values are due to the change of pigment structure after light exposure. Higher values of ΔE^* are observed for solid pigments (Figure 36a). Indeed, $\Delta E^* < 14$ for dyes adsorbed on PILC-Al samples and $\Delta E^* < 36$ for dyes adsorbed in PILC-Ti clays are noticed. Al-pillared based pigments have been shown more stable than Ti-pillared based. This may probably due to the photocatalytic property of the anatase phase that remains even after the complexation of the

pillared material with the dye molecule. In all samples, lower values of ΔE^* are observed for oil paint formulations, mainly aluminium based samples (Figure 36b). These results suggested high stability of the ink formulations upon incorporation of drying oil, probably the linseed oil in the surface of the pigment, disturbs the reactions with oxygen. When irradiation is performed in air, the clay will have much faster access to oxygen resulting in higher dye photo-bleaching rates at that region [92]. Linseed oil can be acting as an inhibitor in the formation of the radicals, forming a photoresist protective layer.

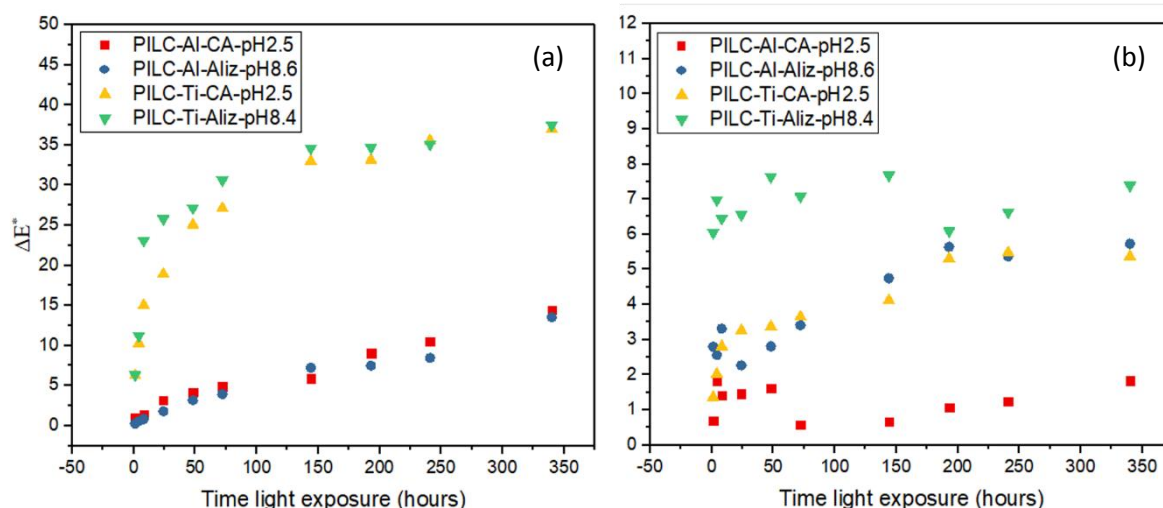


Figure 36. Colour difference (ΔE^*) between (a) solid pigments and (b) oil painting formulation samples exposed to the light-induced aging for 340 h.

According to these results, after light exposure, fading occurs in the solid pigments, especially in samples pillared with titanium cations. Aluminum-based samples are more stable due to the strong interactions between the dye molecules and the modified clay, that retard photodegradation. The painting formulations exhibit minor variations in the L^* , a^* and b^* parameters after a long period of exposure to light, perhaps the formulations inhibit the hydroperoxides formation that accelerate the photo-oxidation process [20].

V- Conclusions

Hybrid pigments were prepared by stabilization of organic dyes onto pillared montmorillonite. XDR, TEM and BET analyses suggest that pillaring process occurs. The interactions between

chromophore groups and clay surface is driven by electrostatic forces and/or complexation between metallic cations in the interlamellar space and ketone and hydroxyl functions in the dye molecule. These results were highlighted by Infrared and NMR experiments. Fluorescence analysis report that increase of average lifetime for dyes upon adsorption on modified clay confirm interactions between organic dyes and clay mineral and underline the strong dependence on the speciation. Different parameters influence the color and hue of the hybrids the pH, the amount of the adsorbed dyes and the nature of metallic cations in the interlayer space. Oil paint formulations simulate real materials used in paintings. High stability of the organic-inorganic hybrids, especially from aluminium pillared clays dyed with carminic acid and alizarin, indicate that these can be applied as new stable lake pigments.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the CAPES/COFEBUB (Project n° 835/15). The authors thank the Île-de-France region and CNRS for funding.

VI- References

- [1] F. Pozzi, K. J. Van Den Berg, I. Fiedler, and F. Casadio, “A systematic analysis of red lake pigments in French Impressionist and Post-Impressionist paintings by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS),” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1119–1126, 2014.
- [2] T. D. E. Doctorat, D. E. L. U. Pierre, E. T. Marie, D. D. E. L. Universite, P. Et, and M. Curie, “Johanna Salvant Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh : les peintures blanches,” 2012.
- [3] E. Hendriks, “Valuing Van Gogh’s colours : From the past to the future,” 2017.
- [4] F. Gabrieli *et al.*, “Micro-Raman and SER spectroscopy to unfold Lefranc’s early organic pigment formulations,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 47, no. 12, pp. 1505–1513, 2016.
- [5] M. J. Melo and A. Claro, “Bright light: Microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of art,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 43,

- no. 6, pp. 857–866, 2010.
- [6] N. Series, “Maya Blue : A Clay-Organic Pigment ? Author (s): H . van Olphen
Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL :
<http://www.jstor.org/stable/1719059> Your use of the JSTOR archive indicates your
acceptance of the Terms & Co,” vol. 154, no. 3749, pp. 645–646, 2016.
- [7] P. Gómez-Romero and C. Sanchez, “Hybrid materials. Functional properties. From
Maya Blue to 21st century materials,” *New J. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 57–58, 2005.
- [8] D. E. Arnold, J. R. Branden, P. R. Williams, G. M. Feinman, and J. P. Brown, “The
first direct evidence for the production of Maya Blue: Rediscovery of a technology,”
Antiquity, vol. 82, no. 315, pp. 151–164, 2008.
- [9] S. N. Meloan, L. S. Valentine, and H. Puchtler, “On the structure of carminic acid and
carmine,” *Histochemie*, vol. 27, no. 2, pp. 87–95, 1971.
- [10] E. Van Elslande, S. Lecomte, and A. Le Ho, “Micro-Raman spectroscopy (MRS) and
surface-enhanced Raman scattering (SERS) on organic colourants in archaeological
pigments,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. April, pp. 1538–1553, 2007.
- [11] P. Allevi, M. Anastasia, A. Fiecchi, G. Cighetti, M. Muir, and J. Tyman, “Synthesis of
carminic acid , the colourant principle of cochineal,” *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, pp.
575–582, 1998.
- [12] P. Schmitt and H. Giinther, “A ’ H and ’ " C NMR Study of Carminic Acid,” *Org.
Magn. Reson.*, vol. 22, no. 7, pp. 446–449, 1984.
- [13] M. V. Cañamares, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo, and S. Sanchez-Cortes, “Surface-
enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid,”
Vib. Spectrosc., vol. 40, no. 2, pp. 161–167, 2006.
- [14] A. Romani, C. Clementi, C. Miliani, and G. Favaro, “Fluorescence spectroscopy: A
powerful technique for the noninvasive characterization of artwork,” *Acc. Chem. Res.*,
vol. 43, no. 6, pp. 837–846, 2010.
- [15] T. Bechtold and R. Mussak, *Handbook of Natural Colorants*. 2009.
- [16] E. Pérez, I. A. Ibarra, A. Guzmán, and E. Lima, “Hybrid pigments resulting from
several guest dyes onto γ -alumina host: A spectroscopic analysis,” *Spectrochim. Acta* -

Part A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 172, pp. 174–181, 2017.

- [17] F. Fu, Z. Gao, L. Gao, and D. Li, “Effective adsorption of anionic dye, alizarin red S, from aqueous solutions on activated clay modified by iron oxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 16, pp. 9712–9717, 2011.
- [18] B. S. Lukyanov and M. B. Lukyanova, “Spiropyrans: synthesis, properties, and application,” *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 41, no. 3, pp. 281–311, 2005.
- [19] V. Rives, “Layered Double Hydroxides : Present and Future,” *Nov. Biomed.*, 2001.
- [20] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, and N. Serpone, “Evidence for H₂O₂ Generation during the TiO₂-Assisted Photodegradation of Dyes in Aqueous Dispersions under Visible Light Illumination,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 23, pp. 4862–4867, 1999.
- [21] J. Bujdák and N. Iyi, “Molecular aggregation of rhodamine dyes in dispersions of layered silicates: Influence of dye molecular structure and silicate properties,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 5, pp. 2180–2186, 2006.
- [22] T. Baranyaiová and J. Bujdák, “Reaction kinetics of molecular aggregation of rhodamine 123 in colloids with synthetic saponite nanoparticles,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 134, pp. 103–109, 2016.
- [23] J. Bujdák, “Hybrid systems based on organic dyes and clay minerals: Fundamentals and potential applications,” *Clay Miner.*, vol. 50, no. 5, pp. 549–571, 2015.
- [24] S. Belušáková, R. Sola-Llano, I. Lopez Arbeloa, V. Martínez-Martínez, and J. Bujdák, “Resonance energy transfer between dye molecules in hybrid films of a layered silicate, including the effect of dye concentration thereon,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 155, no. January, pp. 57–64, 2018.
- [25] T. Endo, N. Nakada, T. Sato, and M. Shimada, “Fluorescence of clay-intercalated xanthene dyes,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 49, no. 12, pp. 1423–1428, 1988.
- [26] J. Martín, M. del M. Orta, S. Medina-Carrasco, J. L. Santos, I. Aparicio, and E. Alonso, “Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-functionalized high-charge swelling micas,” *Environ. Res.*, vol. 164, no. March, pp. 488–494, 2018.
- [27] V. K. Soni, T. Roy, S. Dhara, G. Choudhary, P. R. Sharma, and R. K. Sharma, “On the

- investigation of acid and surfactant modification of natural clay for photocatalytic water remediation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 14, pp. 10095–10110, 2018.
- [28] M. Yu, Y. Han, J. Li, and L. Wang, “Magnetic carbon aerogel pyrolysis from sodium carboxymethyl cellulose/sodium montmorillonite composite aerogel for removal of organic contamination,” *J. Porous Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 1–8, 2017.
- [29] J. D. Mangadlao, K. J. Lim, C. Danda, M. L. Dalida, and R. C. Advincula, “House of Cards Nanostructuring of Graphene Oxide and Montmorillonite Clay for Oil–Water Separation,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 303, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [30] A. Kausar *et al.*, “Dyes adsorption using clay and modified clay: A review,” *J. Mol. Liq.*, vol. 256, pp. 395–407, 2018.
- [31] H. Yamamoto *et al.*, “Contribution of inorganic and organic components to sorption of neutral and ionizable pharmaceuticals by sediment/soil,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 7250–7261, 2018.
- [32] A. Olad, F. Rezvani, and R. Nosrati, “Preparation and characterization of polyurethane based self-cleaning and antibacterial coating containing silver ion exchanged montmorillonite/TiO₂nanocomposite,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 3, pp. 1711–1727, 2018.
- [33] H. M. C. De Azeredo, “Antimicrobial nanostructures in food packaging,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 56–69, 2013.
- [34] J. W. Rhim, H. M. Park, and C. S. Ha, “Bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1629–1652, 2013.
- [35] P. Trigueiro *et al.*, “Going through the wine fining: Intimate dialogue between organics and clays,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 166, pp. 79–88, 2018.
- [36] G. Lv *et al.*, “Detection and quantification of phenol in liquid and gas phases using a clay/dye composite,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 62, pp. 284–290, 2018.
- [37] F. Fournier, L. de Viguerie, S. Balme, J. M. Janot, P. Walter, and M. Jaber, “Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 130, pp. 12–17, 2016.
- [38] G. R. Alther, “Organically modified clay removes oil from water,” *Waste Manag.*, vol.

- 15, no. 8, pp. 623–628, 1995.
- [39] F. Bergaya, M. Jaber, and J.-F. Lambert, *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. 2011.
- [40] F. Bergaya, G. Lagaly, and M. Vayer, “Cation and anion exchange,” *Handb. clay Sci.*, pp. 979–1001, 2006.
- [41] M. Akouche and T. Jaber, M., Maurel, M. C., Lambert, J. F., & Georgelin, “Phosphoribosyl Pyrophosphate: A Molecular Vestige of the Origin of Life on Minerals,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, pp. 7920–7923, 2017.
- [42] V. Valtchev, J. Hedlund, B. J. Schoeman, J. Sterte, and S. Mintova, “Deposition of continuous silicalite-1 films on inorganic fibers,” *Microporous Mater.*, vol. 8, no. 1–2, pp. 93–101, 1997.
- [43] A. Gil, L. M. Gandía, and M. A. Vicente, “Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays,” vol. 4940, no. July, 2017.
- [44] K. Li *et al.*, “Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 317, pp. 800–809, 2017.
- [45] J. Stevenson and A. Museum, “CeROArt The Early History of Preventive Conservation in Great Britain and the United States (1850 – 1950),” pp. 1–23, 2016.
- [46] L. Espace and B. Paule, “Eclairage dans les musees •,” 2005.
- [47] D. Vázquez *et al.*, “Point to point multispectral light projection applied to cultural heritage,” *SPIE Opt. Eng. + Appl.*, vol. 10379, no. September 2017, p. 11, 2017.
- [48] M. Koperska, T. Łojewski, and J. Łojewska, “Vibrational spectroscopy to study degradation of natural dyes. Assessment of oxygen-free cassette for safe exposition of artefacts,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 399, no. 9, pp. 3271–3283, 2011.
- [49] B. PAULE, “Espace et lumière: Le projet d’éclairage,” *EPFL-ENAC*, 2004.
- [50] S. N. Batchelor, D. Carr, C. E. Coleman, L. Fairclough, and A. Jarvis, “The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton,” *Dye. Pigment.*, vol. 59, no. 3, pp. 269–275, 2003.
- [51] G. R. Buettner, “Spin Trapping - Electron-Spin-Resonance Parameters of Spin

- Adducts,” *Free Radic. Bio. Med.*, vol. 3, no. 4, pp. 259–303, 1987.
- [52] E. G. Janzen, H. J. Stronks, C. M. Dubose, J. L. Poyer, and P. B. McCay, “Chemistry and biology of spin-trapping radicals associated with halocarbon metabolism in vitro and in vivo,” *Environ. Heal. Perspect.*, vol. 64, pp. 151–170, 1985.
- [53] G. Tian, W. Wang, D. Wang, Q. Wang, and A. Wang, “Novel environment friendly inorganic red pigments based on attapulgite,” *Powder Technol.*, vol. 315, pp. 60–67, 2017.
- [54] L. Cao, X. Fei, and H. Zhao, “Dyes and Pigments Environmental substitution for PbCrO₄ pigment with inorganic-organic hybrid pigment,” *Dye. Pigment.*, vol. 142, pp. 100–107, 2017.
- [55] F. A. R. Pereira *et al.*, “Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3309–3318, 2017.
- [56] V. Thangaraj *et al.*, “Fluorescence Quenching of Sulforhodamine Dye over Graphene Oxide and Boron Nitride Nanosheets,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, no. 13–14, pp. 2125–2130, 2016.
- [57] A. Zhang, B. Mu, Z. Luo, and A. Wang, “Dyes and Pigments Bright blue halloysite / CoAl₂O₄ hybrid pigments : Preparation , characterization and application in water-based painting,” *Dye. Pigment.*, vol. 139, pp. 473–481, 2017.
- [58] A. Claro *et al.*, “The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments,” *Talanta*, vol. 74, no. 4, pp. 922–929, 2008.
- [59] E. Perez-Ramirez, E. Lima, and A. Guzmán, “Natural betalains supported on γ -alumina: A wide family of stable pigments,” *Dye. Pigment.*, vol. 120, pp. 161–168, 2015.
- [60] C. Anselmi, D. Capitani, A. Tintaru, B. Doherty, A. Sgamellotti, and C. Miliani, “Dyes and Pigments Beyond the color : A structural insight to eosin-based lakes,” *Dye. Pigment.*, vol. 140, pp. 297–311, 2017.
- [61] S. Mintova, M. Jaber, and V. Valtchev, “Nanosized microporous crystals: emerging applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7207–7233, 2015.
- [62] K. El Adraa, T. Georgelin, J. F. Lambert, F. Jaber, F. Tielens, and M. Jaber, “Cysteine-

- montmorillonite composites for heavy metal cation complexation: A combined experimental and theoretical study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 314, pp. 406–417, 2017.
- [63] D. E. Arnold, “MAYA BLUE AND Palygorskite A second possible pre-Columbian source,” vol. 16, no. 2005, pp. 51–62, 2017.
- [64] G. H. Coccoletzi and G. Canto, “Microporous and Mesoporous Materials Trapping and diffusion of organic dyes inside of palygorskite clay : The ancient Maya Blue pigment,” vol. 249, 2017.
- [65] S. Wu *et al.*, “Dyes and Pigments Preparation of acid-activated sepiolite / Rhodamine B @ SiO₂ hybrid fluorescent pigments with high stability,” *Dye. Pigment.*, vol. 137, pp. 395–402, 2017.
- [66] G. Tian, W. Wang, B. Mu, Q. Wang, and A. Wang, “crossmark,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 1862–1869, 2017.
- [67] S. Kittinaovarat, P. Kansomwan, and N. Jiratumnukul, “Applied Clay Science Chitosan / modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 87–91, 2010.
- [68] M. Jaber, T. Georgelin, H. Bazzi, F. Costa-torro, and G. Clodic, “Selectivities in Adsorption and Peptidic Condensation in the,” 2014.
- [69] A. Gil, F. C. C. Assis, S. Albeniz, and S. A. Korili, “Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays,” *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1032–1040, 2011.
- [70] V. Tangaraj, J. Janot, M. Jaber, M. Bechelany, and S. Balme, “Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant,” *Chemosphere*, 2017.
- [71] L. Bergaoui, J.-F. Lambert, H. Suquet, and M. Che, “CuII on Al13-Pillared Saponites: Macroscopic Adsorption Measurements and EPR Spectra,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 7, pp. 2155–2161, Feb. 1995.
- [72] F. Tomul, F. Turgut Basoglu, and H. Canbay, “Determination of adsorptive and catalytic properties of copper, silver and iron contain titanium-pillared bentonite for the removal bisphenol A from aqueous solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 579–593, 2016.

- [73] Z. MacHatova, Z. Barbierikov, P. Poliak, V. Janovi, V. Luke, and V. Brezov, "Study of natural anthraquinone colorants by EPR and UV/vis spectroscopy," *Dye. Pigment.*, vol. 132, pp. 79–93, 2016.
- [74] C. Miliani, a Romani, and G. Favaro, "hydroxyanthraquinones . A spectrophotometric and \bar{u} orimetric study," *J. Phys. Org. Chem.*, pp. 141–150, 2000.
- [75] V. Vágvölgyi, J. Kovács, E. Horváth, J. Kristóf, and É. Makó, "Investigation of mechanochemically modified kaolinite surfaces by thermoanalytical and spectroscopic methods," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 317, no. 2, pp. 523–529, 2008.
- [76] S. Balme *et al.*, "Structure, orientation and stability of lysozyme confined in layered materials," *Soft Matter*, vol. 9, no. 11, p. 3188, 2013.
- [77] D. Cornu *et al.*, "Influence of acid–base properties of Mg-based catalysts on transesterification: role of magnesium silicate hydrate formation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 8, pp. 1701–1712, 2017.
- [78] N. Ksontini, W. N. Ñ, and A. Ghorbel, "Al – Fe pillared clays : Synthesis , characterization and catalytic wet air oxidation activity," vol. 69, pp. 1112–1115, 2008.
- [79] P. Kumararaja, K. M. Manjaiah, S. C. Datta, and B. Sarkar, "Applied Clay Science Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite : Synthesis , characterisation , equilibrium study and plant growth experiment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 137, pp. 115–122, 2017.
- [80] C. Ooka *et al.*, "Crystallization of hydrothermally treated TiO₂ pillars in pillared montmorillonite for improvement of the photocatalytic activity," pp. 2943–2952, 1999.
- [81] S. Barama *et al.*, "Dephosphatation under UV light of water by Ti-PILC with activation by secondary species (La, Se, and Rb)," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 20, no. 1, pp. 7–19, 2017.
- [82] X. Liang *et al.*, "Performance of Ti-pillared montmorillonite supported Fe catalysts for toluene oxidation: The effect of Fe on catalytic activity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 96–104, 2016.
- [83] L. Chmielarz *et al.*, "Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNO_x process," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 164–173, 2011.

- [84] L. Bergaoui, J. F. Lambert, M. A. Vicente-Rodriguez, L. J. Michot, and F. Villieras, "Porosity of Synthetic Saponites with Variable Layer Charge Pillared by Al-13 Polycations," *Langmuir*, vol. 11, no. 8, pp. 2840–2852, 1995.
- [85] N. D. Hutson, M. J. Hoekstra, and R. T. Yang, "Control of microporosity of Al O - pillared clays : effect of pH , calcination temperature and clay cation exchange capacity," *Science (80-.)*, vol. 28, pp. 447–459, 1999.
- [86] M. E. Roca Jalil, M. Baschini, E. Rodríguez-Castellón, A. Infantes-Molina, and K. Sapag, "Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays," *Appl. Clay Sci.*, vol. 87, pp. 245–253, 2014.
- [87] R. Giustetto, O. Wahyudi, I. Corazzari, and F. Turci, "Applied Clay Science Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite / indigo Maya Blue pigment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 52, no. 1–2, pp. 41–50, 2011.
- [88] M. Doskocz, K. Kubas, A. Frackowiak, and R. Gancarz, "NMR and ab initio studies of Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ alizarin complexes," *Polyhedron*, vol. 28, no. 11, pp. 2201–2205, 2009.
- [89] V. Y. Fain, B. E. Zaitsev, and M. a Ryabov, "Metal Complexes with 1 , 5- and Electronic Absorption Spectra and Structure of Ligands," vol. 30, no. 5, pp. 385–389, 2004.
- [90] M. Epstein and S. Yariv, "Visible-spectroscopy study of the adsorption of alizarinate by Al-montmorillonite in aqueous suspensions and in solid state," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, no. 2, pp. 377–385, 2003.
- [91] W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1233–1238, 2000.
- [92] D. Lencione, M. H. Gehlen, L. N. Trujillo, R. C. F. Leitao, and R. Q. Albuquerque, "The spatial distribution of the photostability of thionine in zeolite L nanochannels investigated by Photobleaching Lifetime Imaging Microscopy," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 398–404, 2016.

VII-Ce qu'il faut retenir

Ce travail a permis l'élaboration de pigments hybrides par stabilisation de colorants organiques sur de la montmorillonite à piliers.

Les analyses DRX, MET et BET suggèrent qu'un processus de pilarisation se produit lors de l'intercalation des polycations de titane ou d'aluminium au sein de l'espace interfoliaire des smectites.

Par la suite, les interactions entre les colorants et la surface de l'argile sont assurées par des forces électrostatiques ou une complexation entre les cations métalliques de l'espace interfoliaire et les fonctions cétones et hydroxyles des molécules chromophores.

Ces résultats ont été mis en évidence par des expériences en spectroscopies infrarouges et RMN. L'analyse de fluorescence résolue dans le temps souligne que l'augmentation de la durée de vie moyenne des colorants lors de l'adsorption sur l'argile modifiée confirme les interactions entre les colorants organiques et les minéraux argileux et souligne la forte dépendance à la spéciation.

Différents paramètres influencent la couleur et la teinte des hybrides, le pH, la quantité de colorants adsorbés et la nature des cations métalliques dans l'espace interfoliaire. Les formulations de peinture à l'huile simulent de vrais matériaux utilisés dans les œuvres d'art.

La grande stabilité des hybrides organiques-inorganiques, en particulier avec les argiles à piliers d'aluminium en présence d'acide carminique et d'alizarine, indique que ceux-ci peuvent être de très bons candidats en tant que nouveaux pigments laqués stables.

Chapitre V :
Étude d'un spiropyrane

Chapitre V : Étude d'un spiropyrane

Le travail suivant est proposé comme une ouverture du sujet de thèse, qui s'intéresse jusqu'ici à des pigments obtenus à partir de colorants classiques tels que l'on peut en trouver dans les peintures du 19ème siècle, sur des pigments obtenus à partir de molécules modernes et innovantes issus de la dernière génération d'ingénierie chimique. Ces colorants sont alors supportés par des matrices minérales telles que les silices obtenues par précipitation souvent décrites dans la littérature [1''], [2''], [3''].

Références :

[1''] A. Sayari et. al, Periodic Mesoporous Silica-Based Organic–Inorganic Nanocomposite Materials, *Chem. Mater.*, 2001, 13 (10), pp 3151–3168

[2''] Igor I. Slowing et. al., Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 60, Issue 11, 17 August 2008, Pages 1278-1288

[3''] Brian G. Trewyn et. al., Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40 (9), pp 846–853

I- Le colorant spiropyrane

Les spiropyranes désignent globalement des molécules organiques, connues pour leurs propriétés de photochromes.

Le terme désigne en lui-même une molécule comprenant les fonctions « spiro » et « pyrane », c'est-à-dire, pour la première partie du nom, une molécule qui comporte au moins deux cycles, de tailles et de natures similaires ou différentes, reliés entre eux par un atome unique, et « pyrane » car il comporte au moins un hétérocycle à 6 éléments qui contient 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, ainsi que 2 liaisons doubles carbone-carbone.

Nous nous sommes intéressés en particulier à une molécule appelée 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-diméthylindolino-6'-nitrobenzopyranylospirane (voir la Figure 37), ou bien encore « H1042 » qui est le nom donné par le fournisseur, que nous utiliserons par la suite pour plus de commodité.

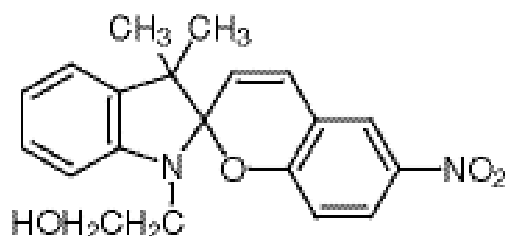


Figure 37 : Structure du spiropyrane H1042

II- Les pigments sur différentes matrices minérales

1- Les exemples de la variété des pigments

Dans cette étude, nous avons essayé d'utiliser deux types de matrices minérales très différentes pour l'élaboration d'un pigment :

- (i) Les mélanges par adsorption sélective avec la montmorillonite sodique de charge $x=0,4$ par demi maille synthétisée au laboratoire, ainsi que la montmorillonite à piliers de Titane et d'Aluminium. Toutes ces matrices ont été décrites et utilisées précédemment.
- (ii) Le mélange par co-précipitation avec une solution de TEOS, ainsi qu'un mélange d'une solution de TMOS-MTMOS au ratio 1:1.

Les premières observations concernent la grande variété de couleurs obtenues pour un même colorant utilisé avec différentes matrices minérales.

La figure suivante (Figure 38) est un montage photo de différents pigments obtenus à partir du spiropyrane H1042, les couleurs des photos ont été ajustées à l'aide d'une échelle de couleur de référence, puis nous avons procédé à un équilibrage des blancs afin de restituer les bonnes différences de teintes entre les poudres.



Figure 38 : une sélection photo de différents pigments obtenus à partir du colorant H1042

Les mélanges sont détaillés ci-après :

Mt-ref : il s'agit de la poudre blanche de la montmorillonite synthétique sans colorant, on peut constater que la matrice minérale est parfaitement blanche et qu'elle n'apporte pas de modification de la couleur du colorant du pigment par synthèse additive de couleurs.

Mt-SPI est le mélange simple de la montmorillonite sodique synthétique avec le spiropyrane, par une simple adsorption par mise en contact.

PiIC-Mt-SPI est un mélange entre une argile à piliers d'Aluminium avec le spiropyrane, obtenu par adsorption.

M-O est une co-précipitation entre le colorant et un mélange TMOS-MTMOS au ratio 1:1 et dont la condensation de la matrice de silice a été effectuée rapidement (en 4h) par évaporation de l'éthanol.

M-C est également une co-précipitation du même mélange avec le colorant mais à une vitesse de condensation modérée (environ 12h).

M-F correspond au même mélange que le M-C, mais obtenu avec une condensation plus lente (48h).

SPI-Ref est une photo du colorant H1042 tel qu'il apparaît en sortie du flacon.

T-C est une co-précipitation entre le TEOS et le colorant à une vitesse de condensation modérée (environ 12h).

T-F le même pigment que le T-C obtenu avec une vitesse de condensation plus lente (plus de 48h).

2- L'effet des photons et relaxation

On s'intéresse ensuite à la propriété photochrome du colorant H1042, en soumettant un panel d'échantillons à des stimuli lumineux : typiquement, 1h sous éclairage LED à 50klux, ou bien après une nuit de repos dans le noir complet sans lumière, afin d'observer une éventuelle modification de la propriété chromophore du colorant dans le pigment lors d'une sollicitation par excitation par des photons, et pour observer la relaxation qui en découle.

Pour illustrer ces changements, une description macroscopique des échantillons est proposée, ainsi qu'une caractérisation du spectre d'absorbance dans le visible.

a) L'observation macroscopique

Les cinq échantillons, de gauche à droite sur la figure 39, choisis pour cette étude sont :

- (i) Pilc Ti, le mélange par adsorption sélective du colorant sur une argile à piliers de Titane, de couleur jaune vif après synthèse. On perd la teinte un peu fluorescente après irradiation sous lumière, et l'échantillon semble encore plus sombre après 12h sans lumière.
- (ii) Mt, le même mélange que décrit précédemment, prend une couleur orange après synthèse, qui s'assombrit légèrement après irradiation et semble retrouver une teinte plus foncée mais toujours éclatante après une nuit de repos dans le noir.
- (iii) Pilc Al, correspondant au pigment PilC-Mt-SPI décrit précédemment, colorant sur matrice d'argile à piliers d'Aluminium, de couleur rouge-orangé après

synthèse. Le pigment devient quasiment jaune foncé après irradiation et retrouve une teinte orangée après une nuit sans photons dans le noir.

- (iv) TF, correspondant également au mélange précédent, colorant en co-précipitation avec le TEOS, qui donne une teinte rouge intense après synthèse. Ce pigment devient jaune pâle après irradiation sous LED mais il semble retrouver sa couleur initiale après une nuit sans lumière.
- (v) MF, de même, correspond à la co-précipitation de H1042 en présence du mélange d'organo-silane TMOS-MTMOS en proportions équimolaires, le pigment garde quasiment la même teinte violette durant toute l'expérience, c'est la couleur de pigment la plus proche de celle du colorant initial (voir paragraphe précédent).

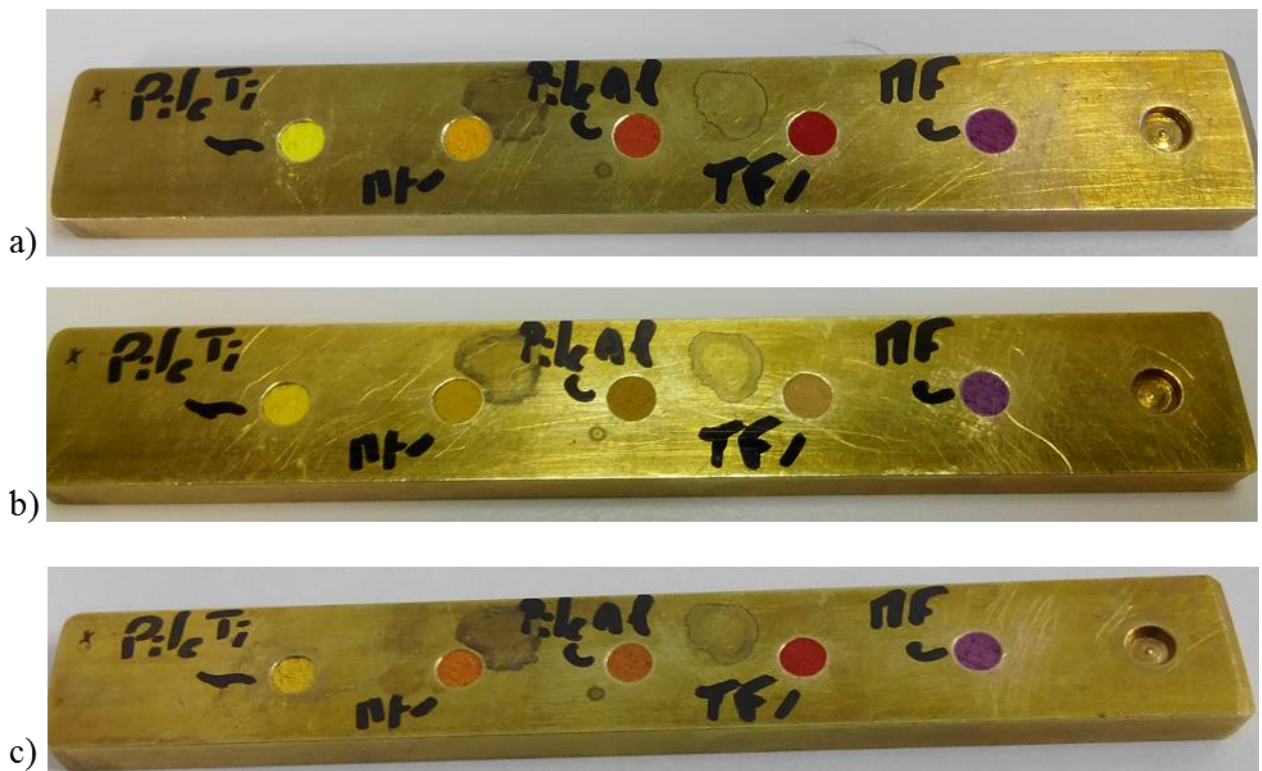


Figure 39 : a) cinq pigments après synthèse, b) les mêmes échantillons après 1h sous LED à 50klux, c) les échantillons irradiés après une nuit au repos sans lumière.

b) Le spectre d'absorption dans le visible

Pour corroborer les observations réalisées à l'œil sur les échantillons précédents, des observations de la couleur des échantillons par mesure du spectre d'absorption dans la gamme

du visible ont été réalisées aux différents stades de l'expérience de mise sous lumière et de repos de lumière. Les résultats, reportés dans la figure 40, sont en accord avec les observations précédentes. On observe globalement une absorption centrée sur la longueur d'onde de 800nm après que le spiropyrane ait été exposé à la lumière (figures 40-a, b, c, et d). Sur ces échantillons, on enregistre globalement une augmentation de l'absorption de la lumière dans le visible après l'exposition. En revanche pour l'échantillon avec co-précipitation du TEOS (figure 40-d), la réflexion de la lumière dans la gamme de 400 nm à 600 nm est supérieure après irradiation.

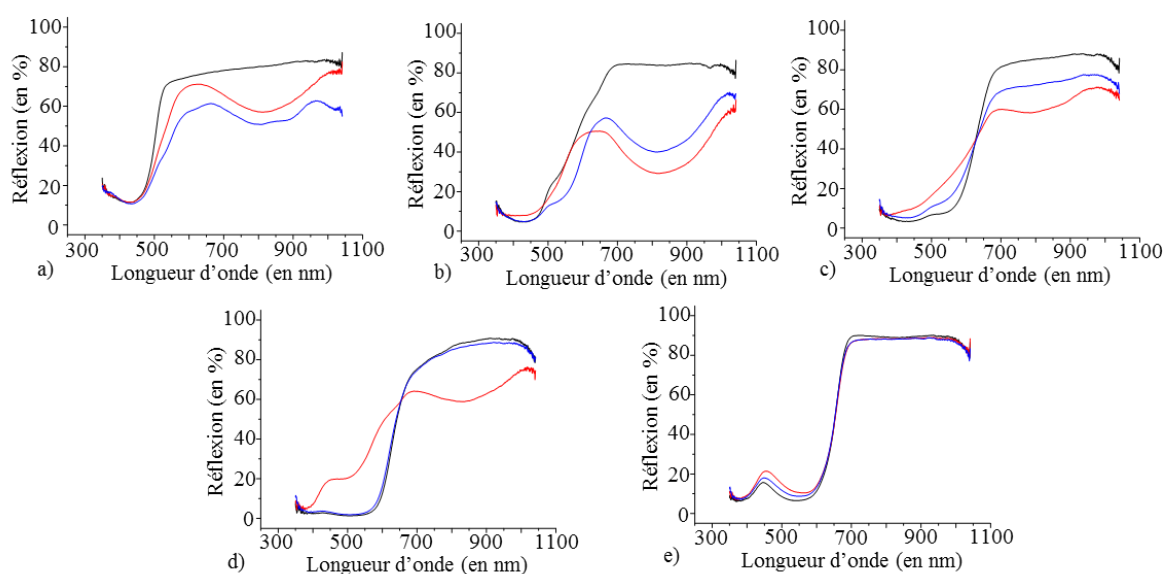


Figure 40 : Valeurs de réflectance dans la gamme du visible, après synthèse en noir, après 1h sous LED à 50klux en rouge, après repos d'une nuit sans lumière des échantillons irradiés en bleu, pour a) Pilc Ti, b) Mt, c) Pilc Al, d) TF, e) MF.

On peut constater sur le graphique d) que le pigment obtenu pas co-précipitation du TEOS avec le spiropyrane retrouve bien sa couleur d'origine après une période sans recevoir de photon, l'observation macroscopique est confirmée par la superposition des spectres d'absorption de la lumière visible avant l'irradiation et après le repos.

De même, il est possible de confirmer grâce au graphique e) que le mélange MF n'a quasiment pas changé de couleur durant le cycle lumière intense – nuit de repos.

Pour les autres mélanges en revanche, on n'observe pas de retour à la couleur initiale après une nuit, mais on constate tout de même une évolution du spectre d'absorption du visible entre la période post irradiation avant et après le repos.

3- La caractérisation des mélanges

Afin d'essayer de comprendre les phénomènes qui aboutissent à ces comportements des pigments sous lumière, nous pouvons procéder à quelques caractérisations physico-chimiques classiques.

a) L'analyse infrarouge

L'analyse infrarouge (figure 41) des différents mélanges décrits au début de cette partie nous permet d'observer un léger décalage de la bande initialement à 1330 cm^{-1} sur le spiropyrane H1042 de référence passé seul, vers 1345 cm^{-1} pour les mélanges sur la montmorillonite classique et sur la montmorillonite à piliers d'Aluminium. Cette bande a été attribuée à la vibration d'un groupement (HCN), ce qui permet potentiellement d'imaginer la présence sur liaison hydrogène sur un groupement silanol de la surface basale ou d'un groupement hydroxyle de bord sur les argiles. Mais ce décalage n'est pas présent sur les matrices obtenues par co-précipitation, tandis que celles-ci ne sont pas exemptes de groupement -OH dans leur structure.

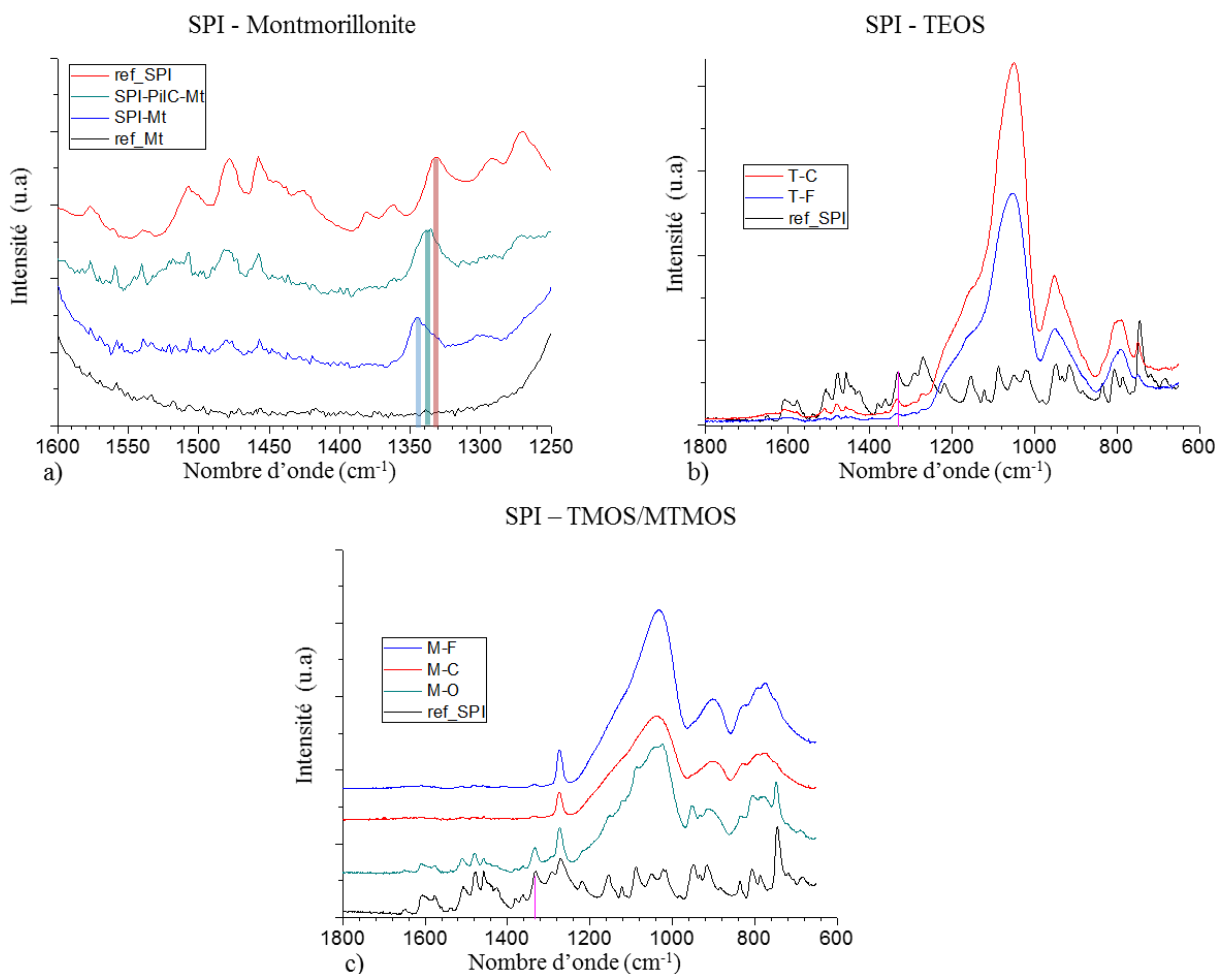


Figure 41 : L'analyse infrarouge des pigments a) à base d'argile, b) par co-précipitation de TEOS, et c) par co-précipitation d'un mélange d'organo-silane.

b) L'analyse DRX

L'analyse par diffraction (figure 42) des rayons X sur le pigment à base de montmorillonite nous a permis de mettre en évidence l'absence d'intercalation du composé dans l'espace interfoliaire de l'argile pour ce mélange. On observe également que les matrices de silices obtenues par la co-précipitation du TEOS et du mélange TMOS-MTMOS sont amorphes et qu'elles ne présentent pas exactement le même profil de diffraction aux bas angles. Il est en revanche difficile d'interpréter ces données en l'absence d'analyses complémentaires, notamment avec plus de précision à bas angle dans le cas des mélanges d'argile.

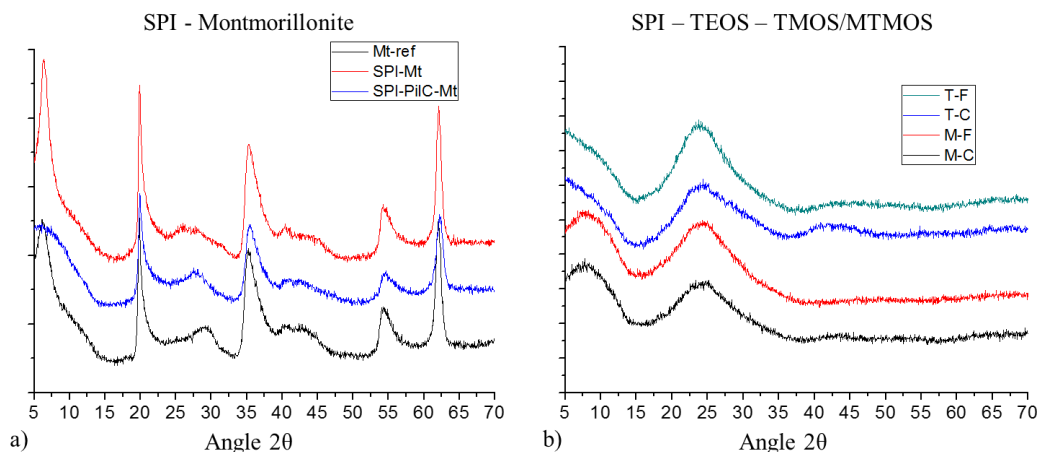


Figure 42 : Analyse par diffraction des rayons X sur les pigments de montmorillonite en a), et ceux obtenus par co-précipitation en b)

Les mesures menées sur cette variété de pigments méritent certainement d'être poursuivies, mais on peut tout de même s'intéresser d'avantage au mélange par co-précipitation du TEOS avec le colorant H1042, sur lequel des mesures complémentaires ont été menées.

III- L'étude supplémentaire du mélange TEOS-colorant

1- Les conditions de co-précipitation

Une étude de l'influence des conditions expérimentales de la co-précipitation du TEOS en présence du colorant H1042 semble nécessaire pour tenter de comprendre pourquoi ce colorant est celui qui présente un meilleur retour à l'équilibre du colorant irradié après une nuit au repos sans source de photons.

Pour rappeler les conditions expérimentales décrites dans la partie IV du chapitre II, la synthèse consiste en un mélange préliminaire de 2,5 g de TEOS et de 1,0 g d'eau, pour une durée de 24h, à différents pH (3,75 ; 5,50 ; 9,75) puis de l'ajout du colorant en solution dans de l'éthanol avec une proportion de 30 mg de spiropyrane pour 2,5 g d'éthanol. Deux températures de précipitation différentes sont imposées pour la seconde partie de la précipitation du TEOS : 20°C, et 50°C.

Les 6 échantillons sont notés :

DG-21 pour un pH de 3,75 à 20°C

DG-22 pour un pH de 3,75 à 50°C

DG-23 pour un pH de 5,50 à 20°C

DG-24 pour un pH de 5,50 à 50°C

DG-25 pour un pH de 9,75 à 20°C

DG-26 pour un pH de 9,75 à 50°C

2- Les observations macroscopiques

a) Avant le broyage

Des différences notables en fin de synthèse sont observées sur les échantillons au moment de broyer le solide précipité pour former une poudre, les mélanges 21, 22, 24 et 26 sont très hétérogènes, on peut observer la séparation d'une partie du colorant, rouge intense, avec la matrice de silice précipitée, blanche, tandis que les deux échantillons 23 et 25, correspondant respectivement aux photos c) et e) de la figure 43, semblent beaucoup plus homogènes. Ils ont été obtenus à partir des mélanges initiaux les moins acides (pH de 5,50 et 9,75) et à une température ambiante de co-précipitation. Il semblerait donc que les conditions les plus « douces » favorisent la bonne homogénéité du pigment.

En effet, le pH 3,75, le plus acide, favorise une précipitation rapide du TEOS, ce qui est également le cas d'une augmentation de la température, la réaction est thermodynamiquement favorisée à 50°C.

C'est certainement pourquoi il est préférable d'avoir une vitesse plus lente de précipitation du TEOS en matrice de silice pour une meilleure organisation de la structure avec le colorant.

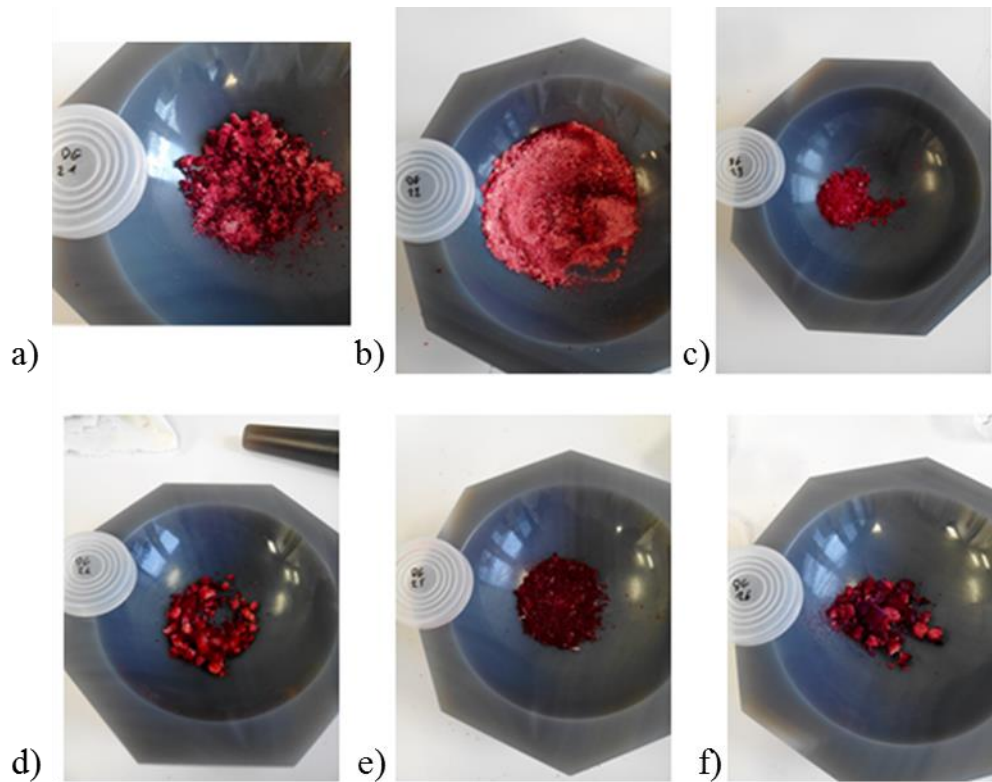


Figure 43 : Photographies des mélanges co-précipités après séchage pour les échantillons 21 à 26 de a) à f) respectivement.

b) Après le broyage

Le pigment peut être rendu plus homogène suite à une opération de broyage mécanique à la main dans un mortier en Agathe. Des teintes très différentes sont observées en gardant le même colorant avec la même espèce pour la matrice minérale et en ne modifiant que les conditions expérimentales de la co-précipitation (voir figure 44)

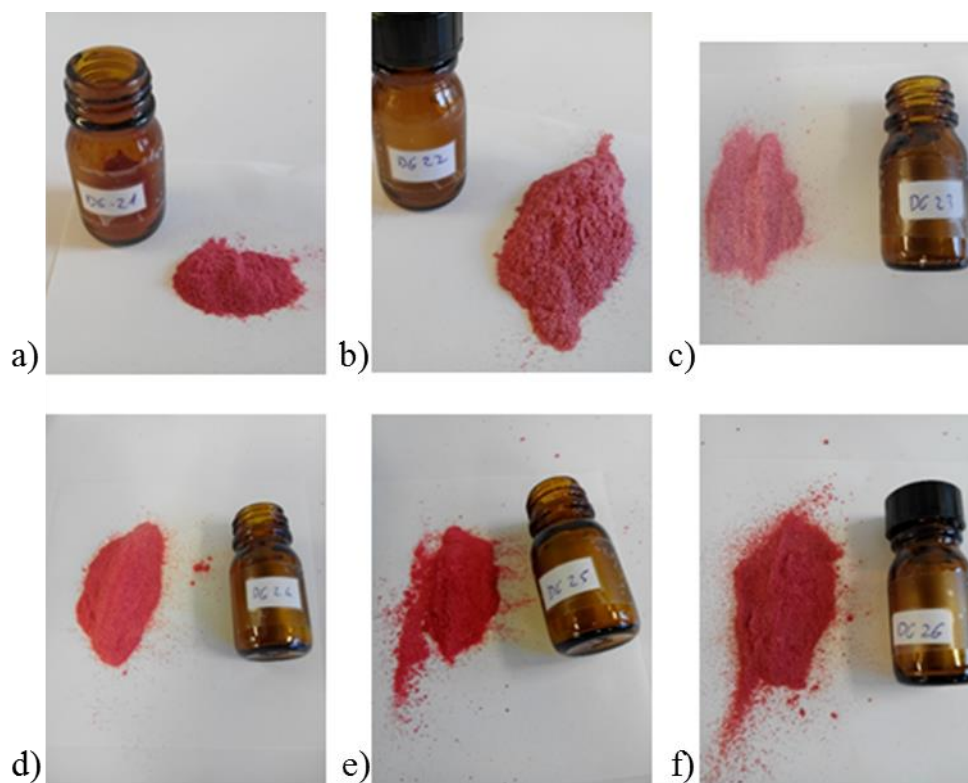


Figure 44 : Photographies des mélanges co-précipités après broyage pour les échantillons 21 à 26 de a) à f) respectivement.

En revanche, même si le pigment obtenu est d'aspect homogène, il est nécessaire de réaliser une étude du relargage dans plusieurs solvants pour s'assurer de la bonne interaction matrice-colorant.

c) Le relargage

Le relargage est étudié pour deux solvants différents, l'eau pure, dans lequel le spiropyrane H1042 n'est que très peu soluble, ainsi que l'éthanol pure, dans lequel ce colorant est très fortement soluble. Les valeurs de solubilité ne sont pas accessibles mais ces affirmations reposent sur l'observation réalisée sur les mélanges préliminaires effectués au laboratoire. Il est aisé de dissoudre 1g/L de spiropyrane H1042 dans de l'éthanol, alors que nous n'avons pas réussi même à 0,1g / L à dissoudre complètement le colorant dans l'eau.

Les six pigments 21 à 26 sont placés dans une solution d'éthanol, la suspension est brassée pendant 10 minutes, puis on procède à une ultracentrifugation à 13 400 tours par minute pendant

5 minutes. La même opération est réalisée en présence d'eau, les résultats du relargage sont présentés dans la figure 45.

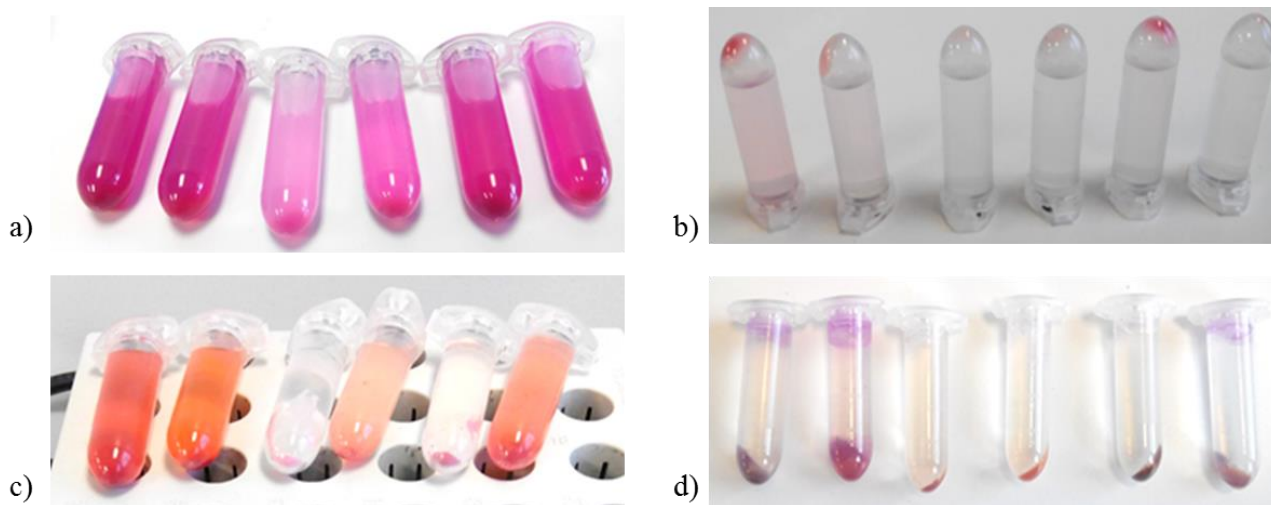


Figure 45 : Le teste de relargage dans deux solvants avec, a) pigment et éthanol après mélange, b) pigment et éthanol après centrifugation, c) pigment et eau après mélange, d) pigment et eau après centrifugation

On observe dans le cas du mélange avec l'éthanol un relargage en solution pour les mélanges 21 et 22, ainsi qu'un très faible relargage pour les mélanges 25 et 26. Il semblerait que les échantillons réalisés à un pH de 5,50, voire de 9,75, aboutissent à une meilleure fixation du colorant sur la matrice minérale.

Il n'est pas facile d'observer ce résultat car le colorant semble perdre en intensité lors de la manipulation, pour confirmer cela, une étude en solvatochromie du colorant dans plusieurs solvants sera réalisée dans la dernière partie de ce chapitre.

En présence d'eau, nous n'avons pas pu observer de relargage, mais cela semble logique compte tenu de la très faible solubilité du composé organique dans ce solvant.

3- L'analyse ATG

L'analyse de la perte de masse lors du traitement thermique sur l'échantillon 23 après lavage, c'est-à-dire l'échantillon obtenu à température ambiante à un pH de 5,50, permet de rendre compte de la bonne stabilité observée précédemment de ce pigment particulier (figure 46).

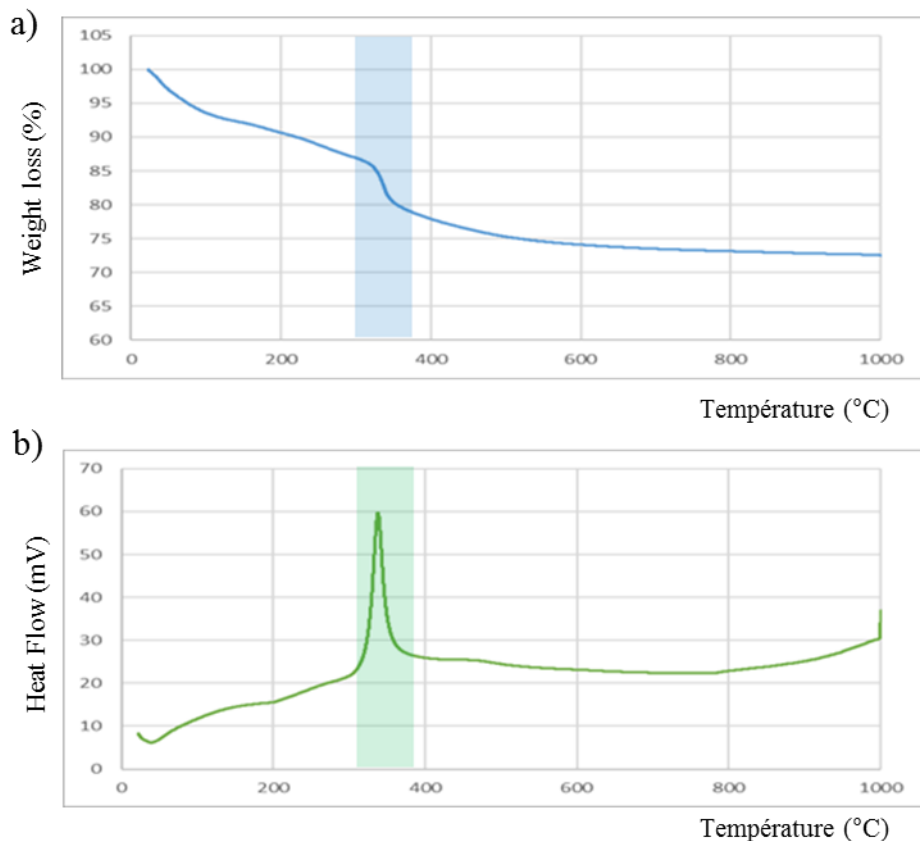


Figure 46 : Analyse thermogravimétrique avec a) la perte de masse (en %) et b) le flux thermique, en fonction de la température.

Sur l'analyse ATG présentée ci-dessus, on peut associer un départ de la matière organique entre 280°C et 380°C, représenté par un pic exothermique intense.

Ce domaine de température est associé à une intense perte de masse d'environ 10%, ce qui correspond aux 10% introduits initialement dans l'objectif de cette synthèse par rapport à la masse de silice formée par le TEOS.

On observe donc une bonne intégration du colorant dans la matrice de TEOS dans le but de former un pigment stable.

4- L'analyse RMN

Ce même échantillon a pu être soumis à une analyse RMN. La figure 47 représente la superposition d'un spectre de RMN du solide du ^{13}C de la molécule H1042 et du pigment n°23.

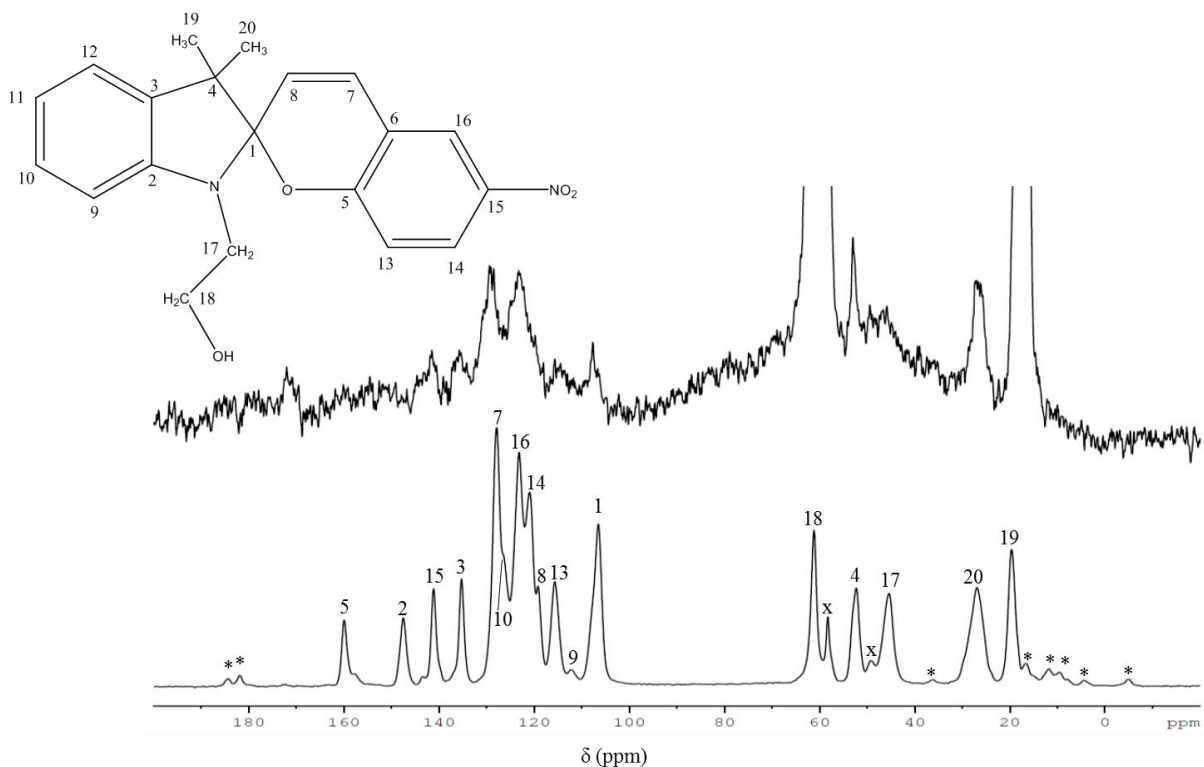


Figure 47 : Analyse RMN ^{13}C CP-MAS avec le spectre de référence du spiropyrane H1042 seul (en bas) et de l'échantillon 23 TEOS-Spiropyrane (en haut), accompagné de la notation des carbones dans le colorant.

Les * représentent les bandes de rotation, discriminées par une double analyse à 8 kHz et à 14 kHz.

Les x représentent les bandes que nous n'avons pas pu attribuer. Le signal des carbones 6, 11 et 12 est possiblement localisé autour de 118-123 ppm dans la grande densité de signal.

On observe, lors de la formation du pigment, un shift de plusieurs pics de 3 à 5ppm sur la gauche, notamment les carbones 1, 7 et 5, ce qui peut laisser penser que la structure du cycle contenant l'oxygène a subi une modification ou une délocalisation de ses électrons.

IV- Le solvatochromisme

Comme cela a été décrit précédemment, le colorant seul en solution semble instable. Pour mieux observer ce phénomène, on propose d'étudier plusieurs mélanges solvant – colorant ainsi que son comportement sous lumière ambiante.

Les différents solvants utilisés sont l'eau, l'éthanol à 96°, le mélange équi-volumique eau-éthanol, et l'acétone. Les mélanges contiennent 5mg de colorant H1042 dans 10 mL du solvant considéré.

Les observations macroscopiques ont lieu après une agitation de 2 minutes, après 20 minutes à l'abri de la lumière, puis après 5 minutes sous éclairage intense de la LED à 50klux. Les résultats sont reportés sous forme de photo dans la figure 48.

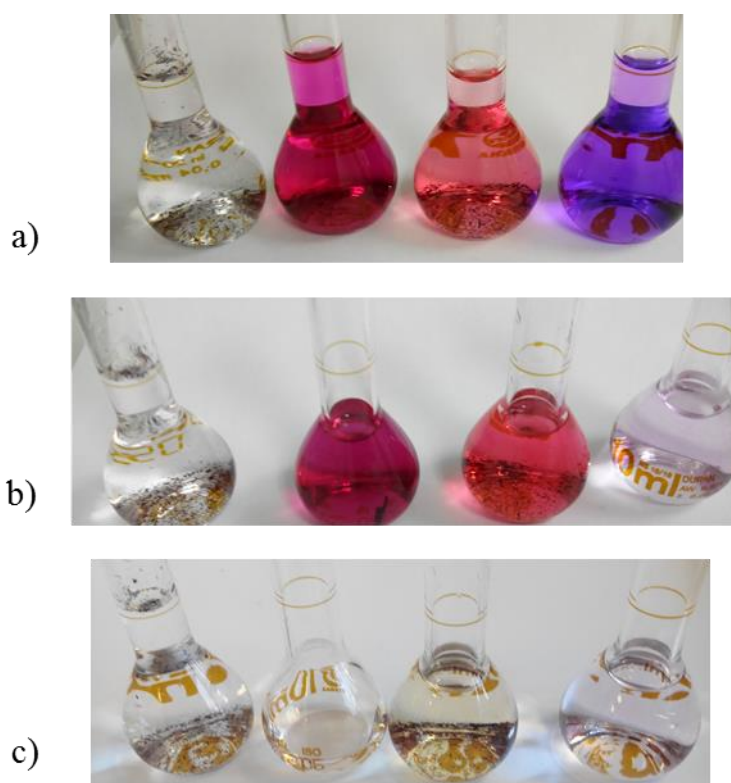


Figure 48 : Le solvatochromisme du colorant H1042, observation après mélange en a), après 20 minutes dans l'obscurité en b), et après irradiation sous lumière en c)

Comme cela a déjà été rapporté plus haut, le colorant ne se mélange pas avec l'eau, comme on peut l'observer sur le premier mélange à gauche sur chaque photo. Les grains violets du colorant restent solides au fond de la fiole d'eau.

Le spiropyrane H1042 est en revanche bien soluble dans la solution d'éthanol à 96°, ainsi que dans le mélange en volumes égaux de la solution eau-éthanol. La couleur du colorant en solution est différente dans les deux cas, c'est un exemple de changement de couleur du composé par l'interaction avec le solvant. Si ce mélange semble d'abord stable sans présence de photons, on observe en revanche une dégradation irréversible du colorant après 5 minutes sous LED. Même

après 48h de repos dans un réfrigérateur ou à température ambiante en l'absence de lumière, la solution ne retrouve pas sa couleur d'origine.

Dans le cas du mélange avec l'acétone, on observe dès les premiers instants une couleur violette très intense du colorant en solution. En revanche, la couleur s'estompe très rapidement et de manière irréversible, même en l'absence de photons.

Une caractérisation de l'absorbance des colorants dans les solvants est réalisée après les 2 minutes d'agitation (figure 49). On peut observer une absorption du mélange acétone – spiropyrane dans le visible autour de 560 nm, ainsi qu'une absorption autour de 540 nm pour les mélanges du spiropyrane avec l'éthanol ou l'eau-éthanol.

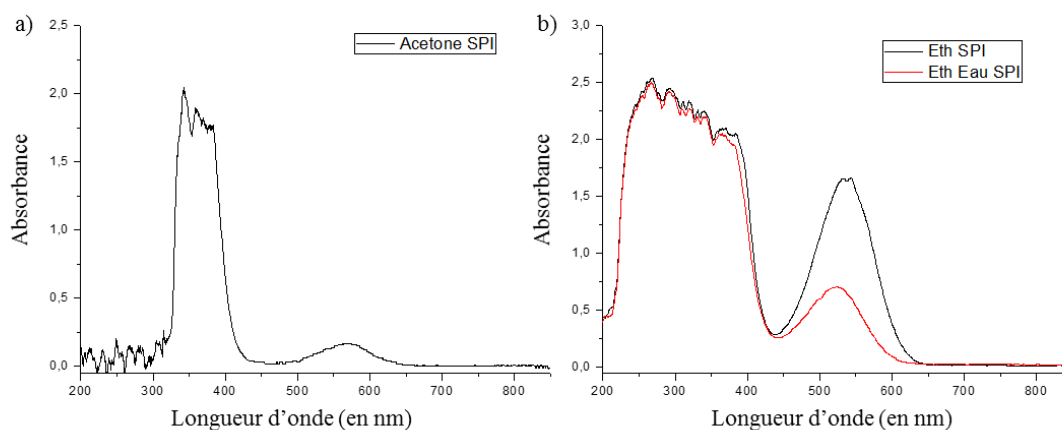


Figure 49 : Absorbance du spiropyrane H1042 en solution dans l'acétone en a) et en solution dans l'éthanol et le mélange eau-éthanol en b)

V- Conclusion

Il semble dans cette étude préliminaire que l'on peut obtenir presque autant de pigments différents que l'on choisit de matrices différentes en interaction avec le colorant spiropyrane.

Cependant tous ces pigments ne se valent pas en terme de comportement et de stabilité à la lumière. Si ce composé organique permet d'avoir un éventail de couleurs à disposition, il serait nécessaire de comprendre d'avantage son mécanisme de retour à l'équilibre après irradiation. Il est possible par exemple que la présence de titane dans l'argile à piliers de Titane soit la cause de transformations irréversibles d'oxydation par exemple, le Titane peut en effet jouer le rôle de catalyseur pour une réaction de dégradation.

À l'inverse, avec le mélange de TMOS-MTMOS co-précipité, on observe une trop bonne stabilité du colorant, celui-ci ne change pas de couleur malgré le stimulus lumineux.

Des observations plus poussées de RMN ou de RPE seraient peut-être à même de répondre aux interrogations sur la bonne ou la mauvaise stabilité des composites.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis de produire et de caractériser des pigments, avant d'étudier leur résistance à la photodégradation.

Une approche innovante de l'interaction entre l'acide carminique et la matrice minérale modifiée par un polymère cationique, dans le but d'inverser la charge de surface a été développée. Ce procédé n'a pas été utilisé dans la réalisation de pigment jusqu'à présent. Une caractérisation multi-techniques a permis de mettre en avant les interactions entre la molécule colorante et la montmorillonite. En effet, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire nous a aidé à identifier les sites d'interactions entre les OH de bord des feuillets et les OH présents dans l'acide carminique. Une étude combinée entre expérience et théorie nous a conforté dans cette hypothèse. Par ailleurs, le calcul des énergies de complexes acide carminique-montmorillonite a montré l'importance de la présence d'eau dans le milieu. Après mesure des spectres de réflectance des différents pigments préparés avant et après vieillissement accéléré sous lumière visible, les études de photodégradation n'ont pas permis de mettre en avant une parfaite résistance de la molécule colorante. Néanmoins, en se rapprochant de la structure du bleu Maya, il a été possible d'améliorer la durabilité du colorant en procédant à l'échange cationique sur l'argile, tandis que les pigments par simple mise en contact du colorant sur l'argile ont subi une perte de teinte très rapide sous lumière intense. La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique a démontré la présence de radicaux organiques lors du processus de photodégradation. Cependant, un chemin réactionnel de dégradation n'a pu être mis en avant. Une identification des intermédiaires réactionnels par des techniques séparatives et/ou de spectrométrie de masse serait nécessaire. Une étude cinétique poussée de photodégradation serait à coupler à cette dernière approche.

De la même manière s'il est courant d'étudier la spéciation d'un colorant en fonction du pH, ou bien ses interactions en tant que ligand sur un cation métallique, il est intéressant de constater l'effet conjugué d'une variation de pH lors de l'intercalation dans une argile à piliers. La première étape a consisté à préparer des argiles à piliers avec des cations aluminium ou titane comme précurseurs. Après vérification de la formation des piliers par diffraction de Rayons X et mesures des caractéristiques poreuses avant et après « pilarisation », des pigments en présence d'alizarine ou d'acide carminique ont été synthétisés à différents pH. La caractérisation par résonance magnétique nucléaire du solide des isotopes ^{27}Al et ^{13}C nous a

permis de conclure que des interactions entre les groupements catéchol et quinone et les Al de bords des feuillettes et des piliers peuvent avoir eu lieu. Une étude similaire à celle effectuée dans le chapitre 3 sur la photodégradation a été initiée. Malgré une amélioration des propriétés de résistance à la lumière de ce type de composé hybride, une réaction de dégradation radicalaire finit certainement par avoir lieu. La préparation d'une peinture avec l'huile comme liant avait pour objectif de piéger les radicaux générés par les colorants organiques. En effet, le phénomène de photodégradation est ralenti mais finit malgré tout par avoir lieu. Des essais complémentaires sont en cours afin de palier la génération de ces radicaux.

L'ouverture du travail de thèse sur les pigments obtenus à l'aide de spiropyrane permet d'apercevoir le potentiel des molécules pouvant changer à volonté de configuration chimique. La synthèse des pigments repose sur deux modes d'élaboration différents. La première technique consiste, comme précédemment avec les pigments d'alizarine et d'acide carminique, à mélanger la molécule organique colorante avec une matrice minérale argileuse. L'argile utilisée est, soit une montmorillonite sodique synthétique, soit une montmorillonite à piliers de Titane ou d'Aluminium, également synthétisées au laboratoire. La deuxième méthode repose sur la précipitation de composés organo-silanes en présence conjuguée du colorant, afin d'assurer une polymérisation de la matrice silicatée et d'englober la molécule organique au sein de la matrice minérale. Lorsque l'élaboration des pigments entraîne un changement, une rupture ou une modification des cycles conjugués de la molécule de spiropyrane, et comme ces cycles donnent aux colorants organiques leurs propriétés d'absorption de la lumière du visible, et donc leur couleur, le composé peut alors prendre différentes teintes. C'est ce qui a été observé de deux manières différentes avec cette étude d'ouverture, soit en changeant l'environnement chimique à proximité des spiropyranes, soit en induisant une modification du cycle par absorption de photons. Les quelques caractérisations réalisées n'ont pas permis d'élucider la nature exacte des modifications subies par le spiropyrane dans les pigments, mais une étude du photo-vieillessement nous a permis d'observer en détail le comportement en absorption de la lumière du colorant lors de l'adjonction avec les différentes matrices. Il serait nécessaire de poursuivre les analyses pour déterminer le type de configuration des différentes formes colorées avec et sans lumière.

D'une façon générale, cette étude a permis d'observer le comportement sous irradiation intense de diverses molécules colorantes. L'absorption d'une dose élevée de photons induit irrémédiablement une dégradation de la molécule organique et la formation de radicaux. Il semble alors possible d'améliorer la durée de vie des molécules organiques en ralentissant la

propagation du mécanisme radicalaire, en utilisant des espèces dans le but de piéger les radicaux, comme cela semble être le cas des huiles dans les peintures. La suppression de ces radicaux diminue la tendance à la dégradation. Il est alors envisager de former une couche de protection sur les pigments, qui aura le double avantage d'isoler également le système de l'oxygène présent dans l'air, responsable de l'oxydation des composés organiques. Il serait intéressant de corrélérer cette étude avec une variation du degré d'humidité, car la diminution des radicaux OH^\bullet doit également participer à l'augmentation de la longévité des espèces colorantes labiles.