

Du cuivré au vert-de-gris



Historiquement, le cuivre est le premier métal à avoir été modelé par l'Homme. Les objets les plus anciens en cuivre sont des aiguilles martelées datant de 9 000 ans avant J.C. Cette utilisation précoce est liée à la présence de cuivre natif dans la croûte terrestre, un cuivre directement exploitable sans qu'aucun procédé d'extraction du minerai ne soit nécessaire. Avec l'or, l'osmium et le césium, il est l'un des rares métaux à être naturellement coloré. La particularité remarquable de sa couleur est sa variation au cours du temps, passant du rouge-brun au vert-de-gris. Quels processus chimiques permettent l'obtention d'une telle couleur et existe-il un moyen de la figer dans le temps ?

La véritable couleur de la statue de la Liberté

Par son aspect de surface et son coût très inférieur à celui de l'or et de l'argent, le cuivre demeure un matériau incontournable pour la statuaire. Ainsi, le Colosse de Rhodes dans l'Antiquité ou la statue de la Liberté utilisent tous deux la même technique. Ce sont 28 tonnes de cuivre sous la forme de 300 plaques posées sur une armature métallique qui constituent la statue de la Liberté. En l'espace de 30 ans, l'œuvre de Bartholdi est passée d'une couleur brune à une couleur vert-de-gris. Cette patine est le résultat d'un processus d'oxydation du cuivre. Les composés qui la constituent diffèrent en fonction des conditions du milieu extérieur, aboutissant à des teintes variées.

Au contact du dioxygène de l'air, le cuivre s'oxyde pour former de la cuprite de couleur brune. En s'oxydant à son tour, la cuprite se transforme en ténorite conférant une couleur noire aux statues. La brochantite issue de la réaction entre l'acide sulfurique de l'air et la ténorite de surface donne à ces dernières une couleur vert-de-gris caractéristique. Lorsque le milieu est fortement pollué, la brochantite peut à son tour réagir avec l'acide sulfurique et produire de l'antlérite à l'origine d'un vert plus profond. À proximité d'un milieu salin comme la mer, les ions chlorures du sel peuvent altérer la brochantite en atacamite. Les statues prennent alors une couleur vert-de-gris plus pâle.



Ténorite



Brochantite



Antlérite



Atacamite



Le pigment vert-de-gris

Le vert-de-gris est un pigment utilisé depuis l'Antiquité, notamment pour l'enluminure des manuscrits ou les fresques de Pompei. Au XII^e siècle, Pierre de Saint-Audemar décrit le procédé d'obtention du vert-de-gris : « Ayez un pot neuf, où vous mettrez de fort vinaigre [...] Prenez ensuite des lames de cuivre bien pur, placez les par le dessus sans qu'elle touchent le vinaigre, ni se touchent entre elle [...] Bouchez et scellez le pot, mettez en lieu chaud, ou dans le fumier, ou dans la terre et lesez 6 mois durant. Au bout de cela ouvrez, ratissez le vert de gris, recueillez le en un pot net, faite le sécher au soleil. » Les alchimistes fabriquaient donc ce pigment en plongeant du cuivre dans le vinaigre. Le principal constituant du vert-de-gris est l'acétate de cuivre, un solide vert foncé à l'état sec mais dont la forme hydratée est de couleur bleue.

Le vert-de-gris, très largement employé par les peintres de la Renaissance, est progressivement abandonné à partir du XVIII^e siècle en raison de sa tendance au brunissement. Les résultats de l'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) et par spectroscopie d'absorption optique (SAO) du tableau *Noli me tangere* de Le Bronzino témoignent de ce brunissement.



Le vert-de-gris éternel

Depuis une dizaine d'années, le laboratoire de microbiologie de l'Université de Neuchâtel développe un traitement protecteur pour la surface des alliages de cuivre corrodé. Ce traitement dénommé « Biopatine » vise à modifier chimiquement et de manière durable les produits impliqués dans la corrosion active du cuivre afin de stabiliser les processus de corrosion et préserver la tonalité vert-de-gris caractéristique des objets cuivreux anciens. Cette modification chimique s'effectue à l'aide de certaines souches fongiques capables de métaboliser les métaux lourds et les transformer en oxalates stables et insolubles. Ces oxalates étant inertes, le processus de corrosion est stoppé permettant ainsi la conservation de la couleur caractéristique des objets traités. L'efficacité de ce traitement a été validée au cours des dernières années et propose ainsi une technologie simple et peu coûteuse de conservation et restauration des biens culturels comme les sculptures de cuivre.

Sources : <http://www.societechimiquedefrance.fr/Acetates.html> ;
<https://enluminure-peinture.fr/techniques/lart-des-couleurs/category/119-les-verts-de-gris-acetates-de-cuivre> ;
<https://www.etudiants.ch/cms/news/des-moisissures-pour-soigner-les-statues-20130926> ;
<https://copperalliance.fr/le-cuivre/les-proprietes-du-cuivre/> ;
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.inorgchem.9b02007>

Rédaction : Lénaig Hurtrez dans le cadre du module Chimie au service des Arts et de la Création donné à l'ENS de Lyon.