

# Les peintures au blanc de zinc des XIXe et XXe siècles : caractérisation physico-chimique multidimensionnelle

**Nicoletta Palladino**, C2RMF - IPANEMA, doctorante en sciences des matériaux à l'UVSQ - Université Paris-Saclay, encadrée au par Johanna Salvant et Victor Etgens

Le blanc de zinc (ZnO), pigment moderne développé à la fin du XVIIIe siècle en tant qu'alternative non toxique au blanc de plomb, a été adopté dans la peinture à l'huile au milieu du XIXe siècle. Initialement utilisé aux côtés du blanc de plomb, son pouvoir couvrant plus faible et sa brillance en ont fait un pigment de choix pour les mélanges de couleurs, les points lumineux, mais aussi les empâtements et les préparations. Cependant, il peut provoquer des problèmes de conservation, par exemple en raison de la formation de savons de zinc. Connaître ce pigment est donc crucial pour les études techniques des œuvres d'art et leur conservation.

Cette thèse explore les propriétés et l'emploi des peintures à l'huile à base de blanc de zinc de l'échelle nano- et microscopique jusqu'à l'échelle macroscopique des œuvres d'art. Deux axes de recherche sont investigués par l'analyse de plusieurs types de matériaux complétée avec des recherches documentaires et une enquête auprès des professionnels du patrimoine : l'étude des propriétés physico-chimiques du blanc de zinc et de l'ampleur et des modalités d'emploi du pigment.

Le premier axe est abordé à travers l'analyse, à l'échelle nano- et micrométrique, d'un large corpus, unique et varié, de matériaux d'artiste historiques et modernes des fabricants européens et américains principaux, et d'une sélection d'échantillons issus d'œuvres, qui sont comparés à des matériaux de référence et des modèles de peinture. Plusieurs types de techniques d'analyse sont utilisés, allant de méthodes de laboratoire conventionnelles (microscopie optique et électronique, DRX) jusqu'à de larges instrumentations telles que l'accélérateur de particules AGLAE (PIXE, IBIL) et le synchrotron ESRF (DRX à haute résolution angulaire). Plusieurs composés ont été identifiés dans les matériaux de peinture, ce qui met en évidence certaines pratiques et adulterations des fabricants de couleurs. L'hydrozincite, probable produit de dégradation du ZnO, a été identifié dans plusieurs échantillons. Cette étude met en montre, parmi les matériaux historiques et modernes, des différences de composition, de taille des particules de ZnO et de comportement de luminescence. La morphologie et la taille des particules de ZnO et la pureté des matériaux analysés suggèrent une synthèse par méthode indirecte. La variété des comportements de luminescence, affectés également par d'autres facteurs liés au pigment et à son environnement, est, au contraire, plus difficile à interpréter.

Le deuxième axe est abordé à partir des campagnes de fluorescence X sur une cinquantaine d'œuvres analysées *in-situ* dans les musées, et l'étude détaillée d'une sélection de peintures au laboratoire. Cette recherche explore différents emplois du pigment à partir d'exemples précoces jusqu'à la moitié du XXe siècle, et constitue une véritable base de données des œuvres qui contiennent du blanc de zinc. En outre, l'étude souligne les limites de l'identification du blanc de zinc, notamment sur la seule base des analyses non-invasives de fluorescence X. L'intérêt d'un protocole non-invasif pour l'identification du pigment basé sur sa photoluminescence a été mis en valeur, ce qui est complémentaire à l'emploi de la cathodoluminescence pour l'étude invasive de matériaux de peinture.

Cette recherche constitue donc une référence sur les propriétés physico-chimiques et l'emploi du blanc de zinc, offrant des informations sur l'histoire matérielle du pigment et des œuvres d'art modernes en ouvrant des perspectives sur la conservation et l'authentification des œuvres.

# 19th- and 20th-century zinc white paints: multidimensional physico-chemical characterisation

**Nicoletta Palladino**, C2RMF - IPANEMA, PhD candidate in Materials Science at the UVSQ - Université Paris-Saclay, supervised by Johanna Salvant and Victor Etgens

Zinc white (ZnO), a modern pigment developed in the late 18th century as a non-toxic alternative to lead white, was adopted in oil paint in the middle of the 19th century. Initially used alongside lead white, its lower covering power and brilliance made it a choice for colour blends and highlights but also for *impastos* and grounds. It can cause condition issues, for example, due to the formation of zinc soaps. Knowing the pigment is, therefore, crucial for technical studies and artwork conservation.

This thesis explores the properties and use of zinc white oil paints, from the nano- and micro-scale up to the macro-scale of artworks. Two research axes are addressed by studying artists' materials and artworks in conjunction with documentary research and a survey among heritage professionals: the study of the physico-chemical properties of zinc white and the extent and modalities of use of the pigment.

The first axis is addressed through the analysis, at the nano- and micro-scale, of a large, unique and varied corpus of historical and modern artists' materials from the leading European and American manufacturers and a selection of painting samples compared with reference materials and paint mockups. Several analytical techniques are used, from conventional laboratory methods (optical and electron microscopy, XRD) to large facilities, such as the AGLAE particle accelerator (PIXE, IBIL) and the ESRF synchrotron (high-angle resolution XRD). Other compounds than ZnO were identified in the paint materials, shedding light on certain practices of colour manufacturers and examples of adulteration. Hydrozincite, a probable degradation product of ZnO, was identified in some samples. This study highlights differences in the composition and size of ZnO particles between historical and modern materials, as well as a luminescence behaviour that is more difficult to interpret because it depends on several factors linked to the pigment and its environment. The morphology and size of the ZnO particles and the purity of the materials analysed suggest synthesis by an indirect method.

The second axis is based on X-ray fluorescence (XRF) campaigns on around fifty artworks analysed *in-situ* in museums and the detailed study of a selection of paintings in the laboratory. This research shows different uses of the pigment, from examples from the beginning of the 19th up to the mid-20th century, which form a reference database of artworks containing zinc white. The study also calls into question the identification of zinc white, particularly when solely based on XRF analyses. The interest in a non-invasive protocol for pigment identification based on its photoluminescence was highlighted, which is complementary to the use of cathodoluminescence for the invasive study of paint materials.

This research constitutes a reference on the physico-chemical properties and use of zinc white; it provides information on the material history of the pigment and modern artworks, opening up new perspectives for artwork conservation and authentication.