

## PEINDRE EN BLEU AVEC LA LUMIERE

Impression photochimique du cyanotype en arts appliqués

**Niveau** : première STD2A

**Durée indicative** : 2 h (manipulation 1h + réalisation d'une planche 1h ou plus)

**Extrait du programme** : **Connaître et transformer les matériaux**

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Connaître les matériaux métalliques et leurs transformations</b> Oxydation, réduction, couple oxydant/réducteur, réaction d'oxydoréduction.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Identifier une oxydation et une réduction.</li> <li>- Reconnaître l'oxydant et le réducteur dans un couple oxydant/réducteur.</li> <li>- Écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant les demi-équations électroniques.</li> <li>- <i>Réaliser expérimentalement des réactions d'oxydoréduction spontanées et forcées.</i></li> </ul>

### Déroulement de la séance

Cette activité expérimentale vise à renforcer les connaissances en s'employant à les utiliser dans les domaines du design et des métiers d'art. Les élèves sont amenés à présenter la démarche suivie ainsi que leurs observations et les résultats obtenus.

- Le document est distribué aux élèves au début de la séance. Il faut prévoir des gants de protection et un bidon de récupération des métaux en solution (tri sélectif des déchets).
- Le matériel nécessaire peut être préalablement mis en place sur chacune des paillasses des élèves (voir liste).
- Les solutions des réactifs, seront fraîchement préparées et stockées dans des flacons en verre brun à l'abri de la lumière. Elles sont mises à disposition sur la paillasse du professeur.
- Une phase d'échanges entre le professeur et les élèves permet de valider la mise en œuvre du protocole expérimental et l'interprétation. Un test d'identification des ions fer  $Fe^{3+}$  est possible avec la solution de citrate d'ammonium ferrique. En revanche, le test n'est pas réalisable avec la solution Ferricyanure de potassium, ni même avec le mélange des solutions permettant d'obtenir du bleu de Prusse.

### Grille d'évaluation par compétences

**Niveau A** : j'y suis parvenu(e) seul(e), sans aucune aide

**Niveau B** : j'y suis parvenu(e) après avoir obtenu une aide (de mon binôme, d'un autre groupe, de mon professeur)

**Niveau C** : j'y suis parvenu(e) après plusieurs « coups de pouce »

**Niveau D** : je n'y suis pas parvenu(e) malgré les différents « coups de pouce »

Compétences	A = 2 ; B = 1,5 ; C = 1 , D = 0,5 ; NV ( non validé ) = 0	A	B	C	D	NV
<b>S'approprier</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ <b>Rechercher et organiser l'information</b></li> <li>● <i>Suivre les différentes étapes de la technique de la cyanotypie</i></li> </ul>	A	B	C	D	NV
<b>Analyser/ Raisonnement</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ <b>Réinvestir ses connaissances</b></li> <li>● <i>Ecrire les demi-équations électroniques des ions fer II et fer III</i></li> <li>● <i>Identifier la nature de la transformation ( oxydation ou réduction )</i></li> </ul>	AA	BB	CC	DD	NV
<b>Réaliser</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ <b>Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité adaptées.</b></li> <li>● <i>schématisation des différentes étapes du procédé technique</i></li> </ul>	AA	BB	CC	DD	NV
<b>Valider</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ <b>Exploiter les observations</b></li> <li>● <i>Associer les teintes observées à celles des espèces chimiques attendues. (Proposer éventuellement un test d'identification)</i></li> <li>● <i>Qualité du cyanotype réalisé</i></li> </ul>	A	B	C	D	NV
<b>Communiquer</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ <b>Utiliser un vocabulaire adapté et choisir des modes de représentation appropriés ;</b></li> <li>● <i>présentation visuelle soignée du procédé</i></li> </ul>	AA	BB	CC	DD	NV

## RÉSUMÉ ET PRÉSENTATION

Le cyanotype est un procédé photographique du XIX<sup>ème</sup> siècle où la lumière ultraviolette permet la synthèse de cristaux de Bleu de Prusse. La « photographie » obtenue est donc bleue, d'où le nom « **blue print** » en anglais.

Cette réaction photochimique fait intervenir des mécanismes d'échanges d'électrons entre différentes espèces chimiques.

### Les secrets du bleu de Prusse

Ce pigment bleu a de nombreuses appellations, dont le bleu de Prusse, le bleu de Paris et le bleu de Berlin. Il s'agit d'un mélange de composés de ferrocyanures,  $KFe(III)[Fe(CN)_6]$  et  $Fe(II)(Fe(III)[Fe(II)(CN)_6]_3$ .

Après son invention, le nouveau pigment a rapidement gagné en popularité grâce à sa couleur vive, sa stabilité et sa facilité d'utilisation. Il a de nombreuses applications, de la teinture des tissus à la copie de dessins techniques (autrement dit, à la réalisation de blueprints). Les blueprints étaient principalement utilisés aux XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles pour copier des dessins techniques de bâtiments et de navires.

Des artistes célèbres ont rapidement commencé à travailler avec le bleu de Prusse. Parmi eux figurent notamment le célèbre peintre postimpressionniste néerlandais, Vincent Van Gogh, (Nuit étoilée, 1889) et l'artiste, peintre et graveur japonais Katsushika Hokusai (La grande vague au large de Kanagawa, 1823-1831). Un certain nombre d'artistes travaillant à Paris au XVIII<sup>e</sup> siècle (Jean-Antoine Watteau, Nicolas Lancret, Jean-Baptiste Pater) et au XIX<sup>e</sup> siècle (Julien Dupré, Edgar Degas et d'autres) ont également utilisé le bleu de Prusse dans leurs plus beaux tableaux.

### Matériel

- objets apportés par les élèves (végétaux, dentelles, plumes, négatifs ...)
- au bureau : flacon brun contenant une **solution A** de citrate d'ammonium ferrique (20 g/100 mL)
- au bureau : flacon brun contenant une **solution B** de ferricyanure de potassium (8 g/100 mL)
- gants en latex
- 1 éprouvette graduée en verre de 10 mL
- bécher de 100 mL
- une petite éponge découpée (env. 2,5 cm de côté) ou un pinceau
- une pince à chromatographie (pour tenir le support papier enduit)
- un stylo U.V. (éventuellement pour dessiner directement)
- papier filtre Whatman non traité ou papier canson 180g/m<sup>2</sup>
- film transparent pour imprimante (si création de « négatif »)
- sèche-cheveux
- pinces, trombones
- plaque de plexiglas ou de verre
- cristalliseur avec eau distillée (si eau du robinet trop chlorée) + eau oxygénée
- 4 tubes à essais et portoir
- flacon d'hydroxyde de sodium (solution de soude) à 1,0 mol·L<sup>-1</sup>



### Précautions

Bien que les substances chimiques ici utilisées soient, une fois diluées et dans l'usage qui leur est destiné, peu toxiques, il convient de prendre toutes les mesures de sécurité propres au travail de laboratoire :

- Le port d'une blouse
- un masque anti-poussière ou une hotte pour éviter l'inhalation des poussières (uniquement lors de la préparation des solutions)
- Les substances pouvant potentiellement être irritantes pour la peau, il est recommandé d'utiliser des pincettes ou des gants.
- L'excès de solution sera versé dans un bidon « métaux » pour le traitement spécifique des déchets.

## PRÉPARATION DE LA SOLUTION PHOTOSENSIBLE

Les solutions étant sensibles aux rayons ultraviolets, il est recommandé d'utiliser la préparation sous éclairage incandescent (ni halogène ni néon) de faible puissance, ou encore à l'aide d'ampoules colorées (rouge, vert, orange)

### Préparer les 2 solutions A et B séparément :

#### ■ Solution A (sensibilisateur)

- Citrate d'ammonium ferrique vert  $((\text{NH}_4)_5[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2])$  : 20 g de poudre (vert-brun) dans 100 mL d'eau distillée (la forme « verte » avec une teneur en fer comprise entre 14% et 18% est préférable à la forme « brune »)

*NB : En une semaine ou deux, dans de nombreux environnements, la surface de cette solution sera recouverte de moisissures.*

*Cela peut être inhibé au départ en ajoutant quelques cristaux de thymol, qui flottent sur la surface sans dissolution, et devrait simplement être évité lors de l'extraction d'un échantillon du sensibilisant. (N.B. Le thymol est un produit chimique nocif.)*

*Sinon avant d'utiliser la solution, filtrer avec un filtre à café pour se débarrasser des suspensions.*

#### ■ Solution B (colorant)

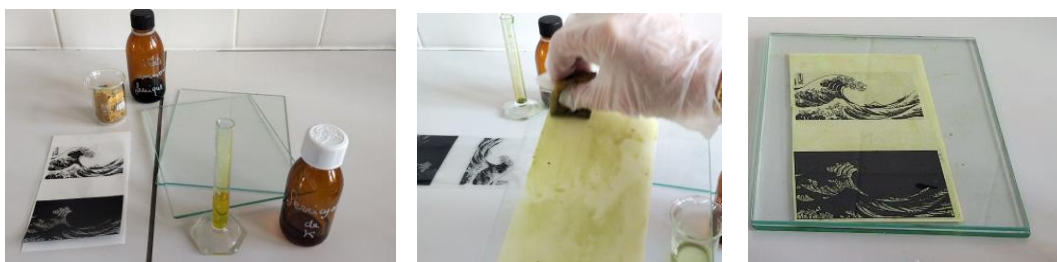
- Ferricyanure de potassium  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  : 8 g d'une poudre rouge dans 100 mL d'eau distillée

*Ces solutions doivent être conservées dans des bouteilles brunes ou opaques, dans un placard ou une boîte.*

*Conservées séparément dans un endroit sombre, frais et sec, les solutions se gardent 1 à 2 ans*

■ Pour obtenir la solution photosensible, **mélanger les solutions A et B à parts égales** (ex : 5 mL de A + 5 mL de B suffisent pour enduire une feuille A4). La solution est transparente avec une tonalité verte mais pas opaque.

*Une fois mélangée, la solution se conserve 2-3 jours dans un récipient hermétique, à l'abri de toute source de lumière.*



*Afin d'améliorer la qualité de l'impression un tensioactif de type « Tween 20 » peut être ajouté à ce stade juste après le mélange. Il est conseillé d'ajouter quelques gouttes (2 à 5) de la solution Tween 20 [(tensioactif non ionique) solution à 20% v/v ; 1 mL/ 200 mL d'eau distillée] pour 10 mL de solution photosensible. Ce surfactant se conserve mal. « Tween 20 » est le nom commercial du **monolaurate de polyoxyéthylène sorbitane**, aussi connu comme **polysorbate 20**, E432.*

## CHOIX DU SUPPORT

Tout support absorbant peut potentiellement recevoir la solution de « cyanotype » : du papier ou de la toile, du carton, du bois... On privilégiera les matières entièrement constituées de fibres naturelles : coton, lin...

Pour l'obtention d'un "bleu de Prusse" typique et des résultats constants, préférer l'utilisation de supports non traités chimiquement : papiers sans acide, tissus sans chlore (ou bien lavés à l'eau sans savon)... ni traitement imperméabilisant bien sûr (ils n'absorberont pas la solution). Enfin, en raison du temps de trempage dans des liquides, privilégier pour le papier les forts grammages : de 180 à 300g/m<sup>2</sup>.

## EXPOSITION ET RÉVÉLATION

Rincer l'impression exposée sous un courant d'eau (ou plusieurs bains successifs d'eau douce, éventuellement déminéralisée), face vers le bas (à l'abri de la lumière), jusqu'à ce que le sensibilisant jaune ait entièrement disparu.

Les tons d'ombre « inversés » s'assombrissent avec le temps et la couleur de l'image s'intensifie lentement pendant séchage en raison de l'oxydation aérienne du blanc prussien en Bleu de Prusse.

Il est possible d'obtenir la pleine densité immédiatement en immergeant l'impression pendant environ une demi-minute dans une solution d'eau oxygénée diluée (0,3%) [peroxyde d'hydrogène] avant le lavage final.

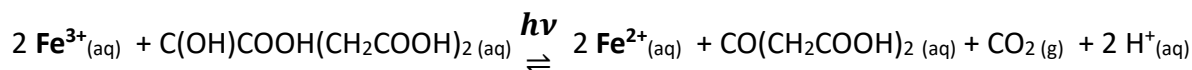
## PRINCIPE CHIMIQUE : LA SYNTHÈSE PHOTOCHIMIQUE DU BLEU DE PRUSSE

Lorsque le papier enduit est exposé à la lumière ultraviolette (U.V.), les deux réactions suivantes se produisent :

► Le **citrate d'ammonium ferrique**  $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]$  se transforme :

En effet, sous l'action de la lumière, un photon U.V. arrache un électron au citrate de fer [complexe du fer(III)], cet électron est capturé par l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  qui devient  $\text{Fe}^{2+}$  [l'ion Fe(III) est réduit en ion Fe(II)].

Le citrate libère une molécule de  $\text{CO}_2$  et un ion  $\text{H}^+$  pour se transformer en une cétone. Une partie des ions citrate est oxydée en acide 3-oxopentanedioïque [7-9] selon l'équation de réaction suivante:



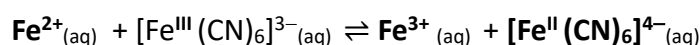
Les processus alimentés ou influencés chimiquement par la lumière sont appelés **réactions photochimiques**.



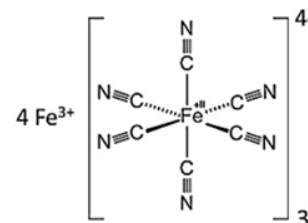
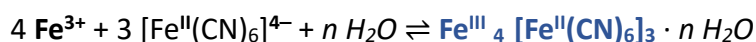
Bleu de Prusse

Source : <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2014-385-mai-p18-boulch-hd.pdf>

► Le **ferricyanure de potassium**  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  se transforme à son tour :  
Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  réagissent avec les ions ferricyanure du composé  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  :



► Enfin, la révélation est réalisée par **formation de bleu de Prusse**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$  ( $n = 14-17$  selon les équations de réaction suivantes) :

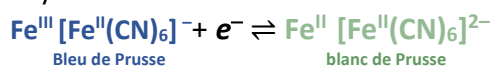


## OBSERVATIONS

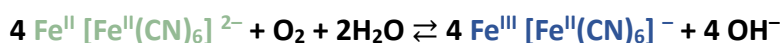


Photographie du négatif posé sur le papier enduit après décoloration de la teinte bleue suite à une exposition prolongée à la lumière du Soleil

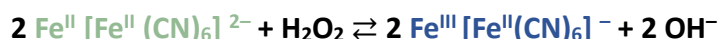
On remarquera qu'il est possible de retourner à la forme « blanc de Prusse » à partir du « bleu de Prusse » par irradiation sous rayonnement U.V. :



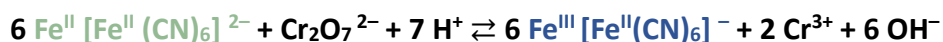
Les régions « solarisées » d'un cyanotype sont réoxydées en bleu de Prusse par l'oxygène de l'air pendant le traitement et le séchage :



Alternativement, pour un résultat rapide, la réoxydation peut être accomplie par un bain de peroxyde d'hydrogène dilué  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eau oxygénée) :



Dans le passé, un bain de dichromate de potassium (environ 5 % à 10 %) était couramment utilisé comme oxydant:



Mais sa forte toxicité décourage aujourd'hui cette pratique. Il est à noter que chacune de ces oxydations consomme des protons, donc générant des ions hydroxydes, qui peuvent s'accumuler suffisamment pour causer l'hydrolyse du bleu de Prusse. Les oxydations doivent donc être effectuées de préférence dans des conditions acides.

## BLEU DE TURNBULL ET BLEU DE PRUSSE:

Longtemps la distinction a été faite entre ces deux pigments. Pourtant, des études par spectrométrie Mössbauer ont démontré que ces deux appellations renvoyaient en réalité au même composé : après un transfert d'électron très rapide au sein du bleu de Turnbull, l'ion hexa-aquaFe(II) réduit l'hexacyanoFe(III) à l'état d'hexacyanoFe(II) pour donner du bleu de Prusse.

- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  réagit sur  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  : formation de **bleu de Turnbull**  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\}$

La réaction mise en jeu :  $3 \text{Fe}^{2+} + 2 [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \{\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\}$

Rappel : les ions ferreux fer II ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sont formés au cours de l'irradiation

Alors que le bleu de Prusse est obtenu en faisant réagir une solution d'ions ferriques Fe III sur une solution d'ions [hexacyanoferrate(II)].

- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  réagit sur  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  : formation de **bleu de Prusse**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3\}$

- Les formules de ces espèces sont les suivantes :

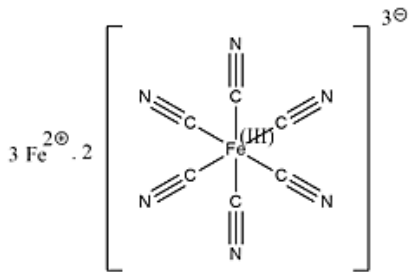


Figure - Représentation du **bleu de Turnbull**

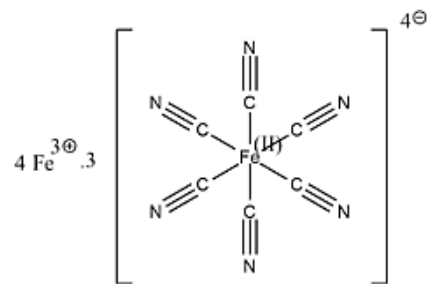


Figure - Représentation du **bleu de Prusse**

D'un point de vue chimique, il n'y a donc pas de raisons de distinguer bleu de Turnbull de bleu de Prusse.

## BLANC DE PRUSSE ET BLEU DE PRUSSE:

Par réaction des ions **Fe II** avec  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ , il se forme du blanc de Prusse  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}$ .

La réaction mise en jeu est :  $2 \text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \{\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}$

Le blanc de Prusse est un composé incolore qui va s'oxyder à l'air en bleu de Prusse  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3\}$ .

- Les formules de ces deux espèces sont les suivantes :

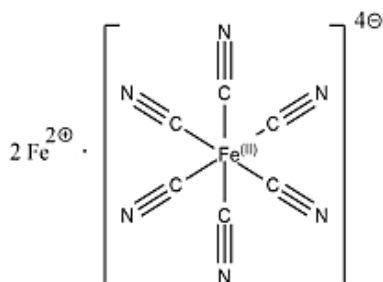


Figure - Représentation du **blanc de Prusse**.

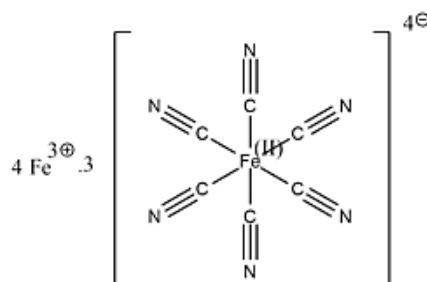


Figure - Représentation du **bleu de Prusse**

## SPECTRES D'ABSORPTION

En raison de la forte insolubilité du bleu de Prusse (produit de solubilité,  $K_s \approx 10^{-40}$ ) dans l'eau, le solvant utilisé est l'acide oxalique pour l'obtention des spectres ci-dessous.

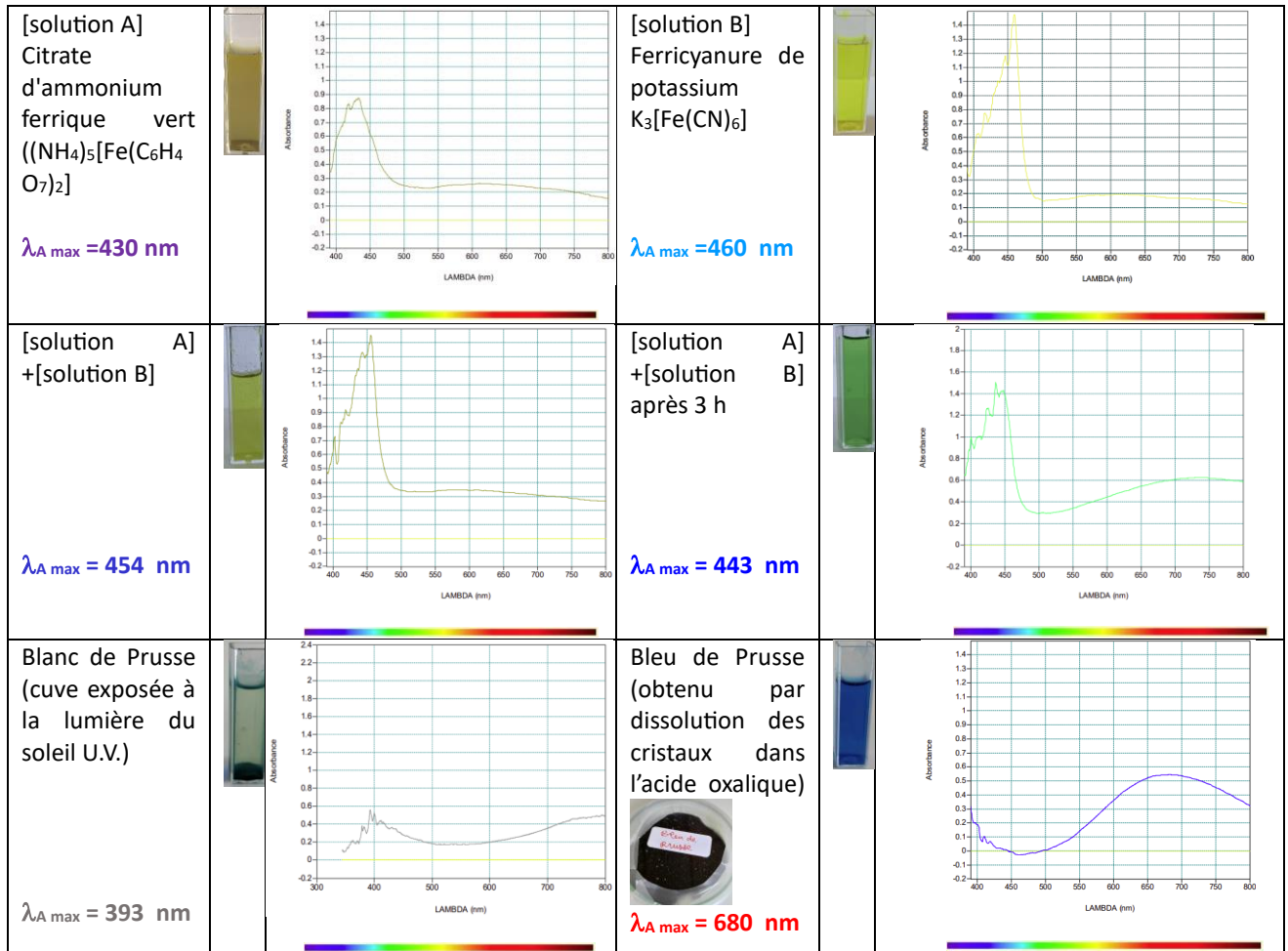
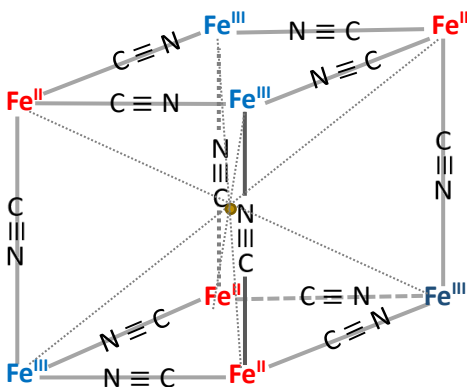


Figure - Spectres d'absorption de plusieurs solutions en lien avec le bleu de Prusse

## STRUCTURE CRISTALLINE :



La structure cristallographique du bleu de Prusse : un réseau cubique de type F avec un paramètre de maille  $a=10.20 \text{ \AA}$  et un nombre de groupements formulaires par maille  $N = 4$ . Les ions Fe(II) sont repérés par les positions  $(1/2,0,0)$  et tandis que les ions Fe(III) occupent les positions  $(0,0,0)$  et  $(1/2,1/2,0)$ . D'autre part, les ions cyano  $\text{CN}^-$  se placent au milieu des arêtes des cubes de longueur  $a/2$  et les cations  $\text{K}^+$  au centre des cubes d'arête  $a/2$ .

On remarquera que la stœchiométrie  $\text{Fe}^{\text{III}}.\text{Fe}^{\text{II}}$  (4:3) entraîne un caractère lacunaire au niveau des sites  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , lacunes qui s'emplissent de molécules d'eau.

Figure - Structure cristallographique du bleu de Prusse

## DONNÉES SUR LES POTENTIELS D'OXYDO RÉDUCTIONS DES COMPOSÉS CHIMIQUES :

Les potentiels redox standards pour les couples fer(III)/fer(II) n'ont qu'une utilité limitée lorsqu'ils sont appliqués à la famille des substances du bleu de Prusse, en raison de la grande influence de l'insolubilité de celui-ci sur les équilibres.

Potentils redox standard :

- $E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = +1,229 \text{ V}$
- $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V}$
- $E^0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}) = +0,356 \text{ V}$

ce qui impliquerait que  $\text{Fe}^{3+}$  oxyde l'hexacyanoferrate(II), et que la forme stable du composé doit être le fer(II) hexacyanoferrate(III).

Quelques valeurs de potentiels d'oxydoréduction (non standards) de composés d'hexacyano ferrate et ferrique de Fer. Ces données qualitatives permettent de comprendre la formation du bleu de Prusse.

- $E(\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] / \text{vert de Berlin}) \approx +1.5 \text{ V}$   
Ferricyanure de Fer(III) (Jaune de Prusse) soluble peut être réduit en bleu de Prusse / vert de Berlin
- $E(\text{vert de Berlin} / \text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-) = +1.17 \text{ V}$   
vert de Berlin / Ferrocyanure ou hexacyanoferrate(II) de Fer(III) (bleu de Prusse)
- $E(\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^- / \text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{2-}) = +0.46 \text{ V}$   
Ferrocyanure ou hexacyanoferrate(II) de Fer(III) (bleu de Prusse) / Ferrocyanure ou hexacyanoferrate(II) de Fer (II) (Blanc Prusse incolore)

Entre autres, cela explique aussi pourquoi le blanc prussien est facilement oxydé par le dioxygène de l'air, et pourquoi, de même, le jaune de Prusse, avec un potentiel de +1,5 V, peut oxyder l'eau en dioxygène gazeux.

### BIBLIOGRAPHIE & SITOGRAFIE

- Procédés photo alternatifs – Jill Enfield (Eyrolles)
  - Blueprints on fabric – Barbara Hewitt
  - Easy Digital Negatives – Peter Mrhar  
<http://www.easydigitalnegatives.com/>
  - Cyanomicon - History, Science and Art of Cyanotype: photographic printing in Prussian blue ©Mike Ware 2014  
[https://www.academia.edu/10303227/Cyanomicon\\_The\\_History\\_Science\\_and\\_Art\\_of\\_Cyanotype\\_photographic\\_printing\\_in\\_Prussian\\_blue](https://www.academia.edu/10303227/Cyanomicon_The_History_Science_and_Art_of_Cyanotype_photographic_printing_in_Prussian_blue)
  - Société chimique de France  
<https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2014-385-mai-p18-boulch-hd.pdf>  
<https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/n164-juillet-aout-1991/>
- Et pour aller plus loin...
- Partie cyanotype du forum Disactis (en français) : <http://disactis.com/forum/index.php?board=15.0>
  - Journal of Chemical Education- Vol.85 No. 5May 2008 : [www.JCE.DivCHED.org](http://www.JCE.DivCHED.org)
  - <https://lmgmpt.wixsite.com/cyanotypes/copie-de-c-blanc-de-prusse>
  - <https://www.mediachimie.org/ressource/la-premi%C3%A8re-couleur-artificielle-le-bleu-de-prusse>