

COMMENT LA CHIMIE PERMET-ELLE DE DÉMASQUER DES FAUSSAIRES ?

Éric Bausson

La chimie sur la trace des faussaires

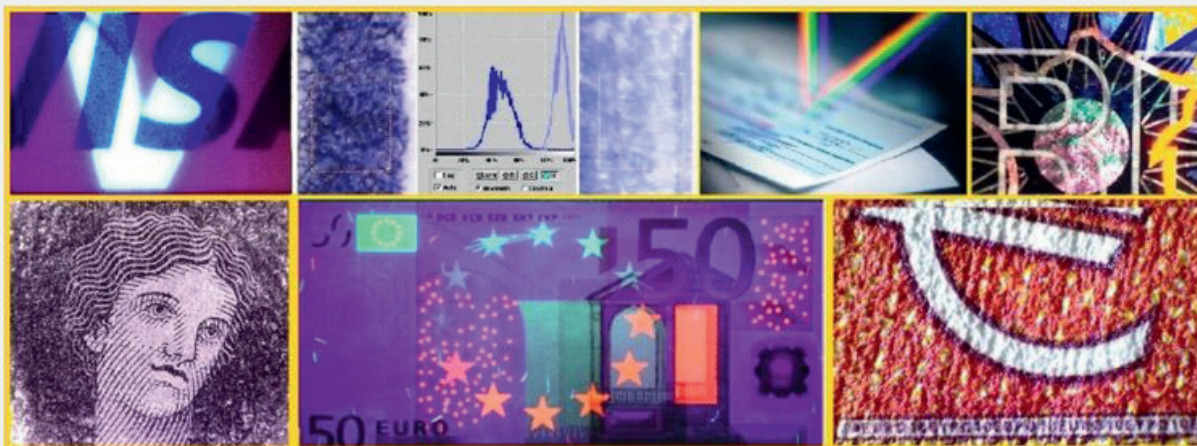
De tous temps, l'Homme copia les œuvres de ses prédécesseurs comme les romains celles de la Grèce antique.

Les faussaires existent dans tous les domaines : de la fausse monnaie aux faux documents historiques, en passant par des faux artistiques et bien d'autres... En règle générale, cela concerne tout ce qui est lucratif.

Au cours des dernières décennies, des faussaires ont été démasqués grâce aux progrès scientifiques d'analyse en chimie et en physique.

Mais comment ces scientifiques mènent-ils l'enquête et quelles preuves peuvent-ils mettre en avant ? C'est ce que nous allons aborder dans ce dossier en privilégiant ici un seul axe, celui des pigments, naturels et/ou synthétiques, utilisés par les peintres.

Comment la chimie permet-elle de démasquer des faussaires ?



Analyse spectrale © LFD Criminalistique

PLAN ET RESSOURCES POUR TRAITER CETTE QUESTION DU GRAND ORAL

En suivant le questionnement ci-après et en vous appuyant sur les multiples ressources proposées par Mediachimie, la médiathèque de la Fondation de la Maison de la Chimie, il est possible de répondre à cette problématique.

- Pourquoi la chimie et les peintres sont-ils intimement liés ?
- Quels sont les exemples les plus marquants de la synthèse de pigments ?
- Comment une expertise chimique des pigments peut-elle démasquer des faussaires ?



Pendant quarante ans, Wolfgang Beltracchi s'est appliqué à peindre de fausses toiles d'André Derain, Raoul Dufy, Heinrich Campendonk ou encore Fernand Léger.

© Screenshot Media

● Pourquoi la chimie et les peintres sont-ils intimement liés ?

L'Homme peint depuis des millénaires et nous permet, génération après génération, d'admirer ses œuvres sur différents supports (parois de grottes, tableaux, etc.). Au tout début, il utilise les matières premières à sa portée, d'origine naturelle, donc animale, végétale ou minérale, telles que le charbon de bois, les terres et les ocres. Il a donc déjà à sa disposition une belle palette de couleurs.



Pigments naturels utilisés pour la peinture à l'huile © José Nicolas

Grâce à l'essor de la chimie, à partir de la fin du XVIII^e siècle, de nouveaux colorants pour la teinture et pigments pour la peinture furent synthétisés, parfois fortuitement. Un colorant est soluble dans le solvant utilisé tandis que le pigment est un solide insoluble et dispersé dans un liant.

En raison des interactions rayonnement-matière, ces matières colorantes absorbent la lumière blanche dans un ou plusieurs domaines de longueur d'onde, cela dépendant étroitement de leur composition chimique : ce qui n'est pas absorbé est donc diffusé jusqu'à nos yeux. De là résulte la couleur des colorants et des pigments ou de leurs mélanges permettant de créer une infinité de tonalités et de nuances.



D'après l'illustration ci-contre, un pigment vert absorbe essentiellement, dans les longueurs d'onde correspondantes à sa couleur complémentaire, le magenta.

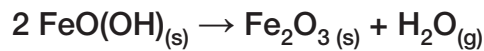
Voici quelques données sur des pigments, naturels et/ou synthétiques, recensées dans le tableau ci-dessous :

Couleur	Naturel	Synthétique	Formule chimique	Nom et/ou commentaires
Ocre jaune			Fe_2O_3	Oxyde ferrique ou goëthite.
Ocre rouge			$FeO(OH)$	Oxyhydroxyde de fer III ou hématite.
Bleu outre-mer			$(Na,Ca)_8 [Al_6 Si_6 O_{24}] (SO_4, S, Cl)$	Constituant essentiel du lapis-lazuli obtenu par synthèse par Guimet en 1828.
Blanc de plomb			$2 PbCO_3, Pb(OH)_2$	Carbonate de plomb basique, également dénommé « blanc de céruse ».
Blanc de titane			TiO_2	Dioxyde de titane. Pigment très lumineux.

Les ocres jaune et rouge sont visibles en France, comme par exemple sur le sentier des ocres de Roussillon au cœur du Lubéron, comme l'illustre la photographie ci-contre.

En chauffant l'ocre rouge, il est possible de le déshydrater pour obtenir de l'ocre jaune.

Voici l'équation chimique correspondante :



Depuis les avancées de la chimie dans la synthèse des matières picturales, les peintres sont restés très attentifs aux nouveaux pigments vendus par les « marchands de couleurs » pour que leurs toiles puissent être, entre autres, le reflet le plus naturel possible de la réalité. Pour cette raison, nous pouvons affirmer que la chimie et les peintres sont intimement liés, et cela ne peut que perdurer !



Les ocres de Roussillon dans le Lubéron (Vaucluse)
© Rachel Gomez-Pliantios

Source : [La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre](#) – Bernard Valeur – Mediachimie

• Quels sont les exemples les plus marquants de la synthèse de pigments ?

Dans l'histoire des pigments, la synthèse du bleu outre-mer est une des plus significatives car, initialement, il fallait extraire en Afghanistan une pierre semi-précieuse dénommée « lapis lazuli », signifiant « pierre d'azur ». À partir de celle-ci, on obtenait le pigment bleu outre-mer (« au-delà des mers ») mais le coût de ce pigment naturel dépassait celui de l'or !

À partir de la fin du XVIII^e siècle, les progrès de la chimie dans les domaines de l'analyse et de la synthèse ont permis d'entrevoir la possibilité de préparer un bleu outre-mer à moindre coût. En 1828, **Jean-Baptiste Guimet** fut le premier à réaliser cela en produisant

des cristaux de même composition chimique en respectant donc les proportions et bien sûr la nature des cristaux. Ensuite, il fallut attendre 1970 pour comprendre que la couleur bleue est due à la présence de l'élément soufre dans ce pigment, et plus précisément à un radical anion S_3^- , contenant trois atomes de soufre, absorbant dans un large domaine de longueurs d'onde centré vers 610 nm, donc dans l'orangé-rouge, lui conférant sa couleur bleue.

En 1878, sept ans après sa mort, le procédé de fabrication du bleu outre-mer de M. Guimet fut révélé. Dans l'ordre décroissant des proportions, il fallait 37 parts de silicate d'aluminium, 22 de carbonate de sodium, 18 de soufre, 15 de sulfate de sodium et enfin 8 de charbon de bois. Au cours de la première étape, à l'abri de l'air, le soufre en excès réagit à chaud avec le carbonate de sodium pour donner du polysulfure de sodium dont l'action sur le silicate d'aluminium conduit à un pigment vert, l'outre-mer vert. Au cours de la seconde étape, l'action vers 800 °C du dioxygène de l'air, permet d'oxyder l'outre-mer vert en bleu outre-mer.

Actuellement, le prix du pigment bleu outre-mer est légèrement supérieur à vingt euros le kilogramme...



Lapis-lazuli moulu en poudre pour créer le pigment ultramarin
© Yogazen (pierre) et Kremer (poudre)

Parmi tous les pigments blancs, celui obtenu depuis 1919, portant le nom de « blanc de titane », contient du dioxyde de titane TiO_2 aux propriétés remarquables, surtout grâce à son indice de réfraction lui permettant de diffuser beaucoup plus la lumière blanche que les autres pigments blancs.

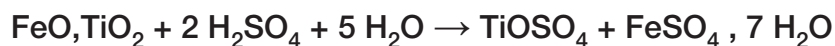


Poudre de dioxyde de titane pour les cosmétiques
© RHJ

Le titane est présent dans deux minerais dont l'un, très majoritaire est l'ilménite, oxyde mixte de formule TiO_2, FeO . L'oxyde de titane TiO_2 peut être obtenu par traitements chimiques des minerais avec l'acide sulfurique H_2SO_4 .

FOCUS sur le procédé d'obtention de TiO_2 avec l'acide sulfurique H_2SO_4

- Dans une première étape, il s'agit d'éliminer le fer : l'ilménite est attaquée par l'acide sulfurique concentré pour obtenir des sulfates faciles à séparer :

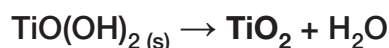


Formation du sulfate de titanyle TiOSO_4

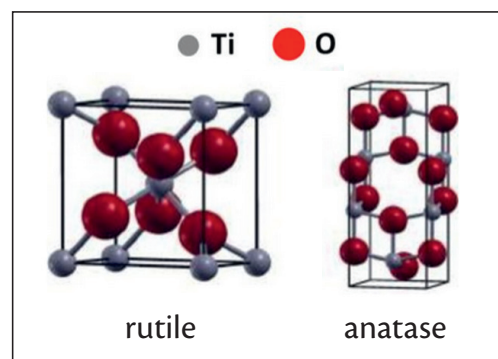
- Le sulfate ferreux FeSO_4 est éliminé par cristallisation puis filtration.
- Le sulfate de titanyle est ensuite hydrolysé selon :



- Puis l'hydroxyde insoluble est calciné vers $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$:



Le dioxyde de titane synthétique est essentiellement présent sous deux formes cristallines stables : l'anatase, stable jusqu'à $700\text{ }^\circ\text{C}$ et le rutile à des températures plus élevées. En raison des températures mises en jeu, la synthèse avec l'acide sulfurique produit majoritairement la forme anatase tandis qu'une autre, avec du dichlore Cl_2 , ne produit que la forme rutile.



Formes cristallines de TiO_2 © Mediachimie

Source : [La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre](#)
– Bernard Valeur – Mediachimie

• Comment une expertise chimique des pigments peut-elle démasquer des faussaires ?

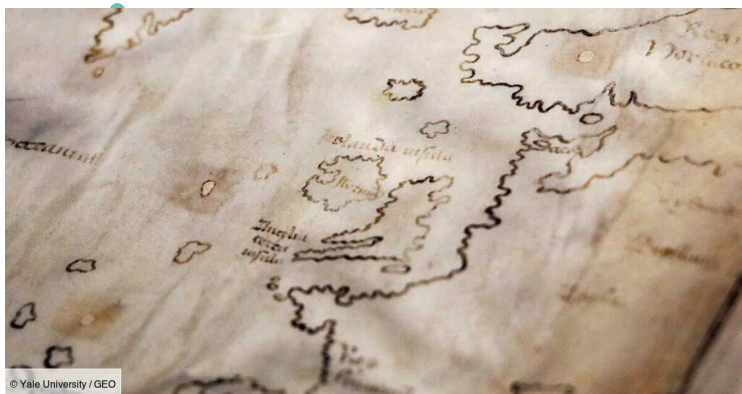
Comme nous venons de le voir, les chimistes ont permis aux peintres d'élargir sensiblement leur palette de couleurs au cours du temps. Les chimistes ont donc aussi rythmé l'histoire de l'art. Dès lors, l'analyse chimique d'un tableau, si possible sans prélèvement (méthode non invasive), permet de révéler si les pigments présents sont bien ceux qui étaient à la disposition du peintre présumé et ainsi de découvrir des contrefaçons... grâce à ces traceurs chronologiques !

Des exemples de faux tableaux jonchent l'actualité de l'art. En voici quelques-uns démasqués avec leurs pigments...

- Han van Meegeren (1889-1947) avait réussi à faire croire au musée de Rotterdam que *Les disciples d'Emmaüs* ci-contre, qu'il avait peint lui-même, était l'œuvre de Johannes Vermeer, célèbre peintre néerlandais du XVII^e siècle. Et il le lui avait vendu pour 540 000 florins, soit environ 4,5 millions d'euros. Il extorqua aux nazis des millions de dollars en leur vendant des contrefaçons de célèbres peintures. Pour éviter la peine de mort après-guerre, il a prouvé à la justice qu'il était bien capable de faire des faux. Quelques années plus tard, les chimistes l'ont confirmé car il a peint avec du bleu de cobalt, synthétisé à partir de 1804, ne pouvant être utilisé par Vermeer...

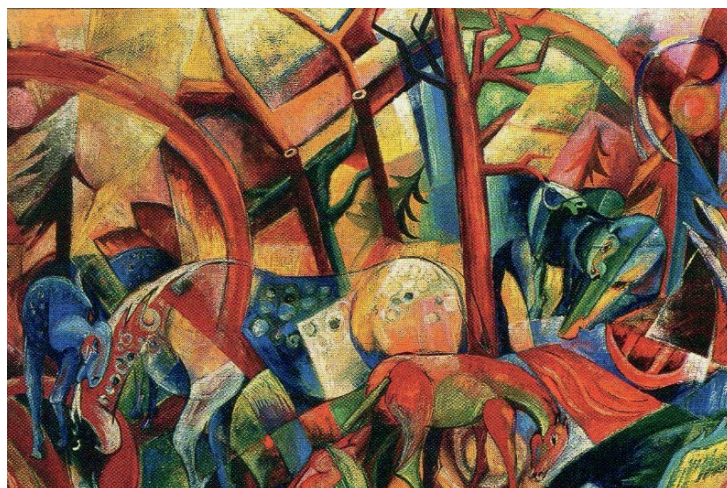


Les disciples d'Emmaüs (1937) copie de Han van Meegeren, par James Gemmill. © Cultea



La carte du Vinland © Yale University Press (dr)

- La carte du Vinland, conservée à l'Université de Yale aux États-Unis, est un objet qui a suscité beaucoup d'émotions car elle représentait un bout des côtes de l'Amérique du Nord alors qu'elle serait antérieure à la découverte de l'Amérique par Christophe Colomb. La datation au carbone 14 du support, un parchemin, le confirmait car il a été fabriqué entre 1423 et 1445. Mais les analyses des encres ont montré qu'il ne contenait ni fer, ni soufre, ni cuivre qui étaient pourtant répandus dans les encres médiévales. En revanche, l'encre contient du dioxyde de titane sous sa forme anatase alors que cette synthèse chimique n'a pas été utilisée sous sa forme industrielle avant les années 1920... Donc c'est un faux sur un « vrai » parchemin !



La toile *Tableau rouge avec chevaux* a été créée dans le style de l'artiste Heinrich Campendonk par le faussaire Wolfgang Beltracchi au musée d'art de Moritzburg de Halle © dpa Picture-Alliance / Simon Vogel.

- Le *Tableau rouge avec chevaux* supposé peint par Heinrich Campendonk en 1914 est en fait l'œuvre d'un des plus grands faussaires, Wolfgang Beltracchi. Après analyse demandée par son propriétaire, les chimistes ont révélé que des traces de dioxyde de titane, pigment apparu dans les années 1950, étaient présentes alors que Wolfgang Beltracchi pensait avoir utilisé, comme l'indiquait son étiquette, un tube de blanc de zinc dont la synthèse débuta en 1780. Un faussaire doit donc être sur ses gardes !

Source : [Conférence de M. Walter « Fraude et objets d'art »](#) – Colloque « Chimie et Expertise » – 12/02/2014

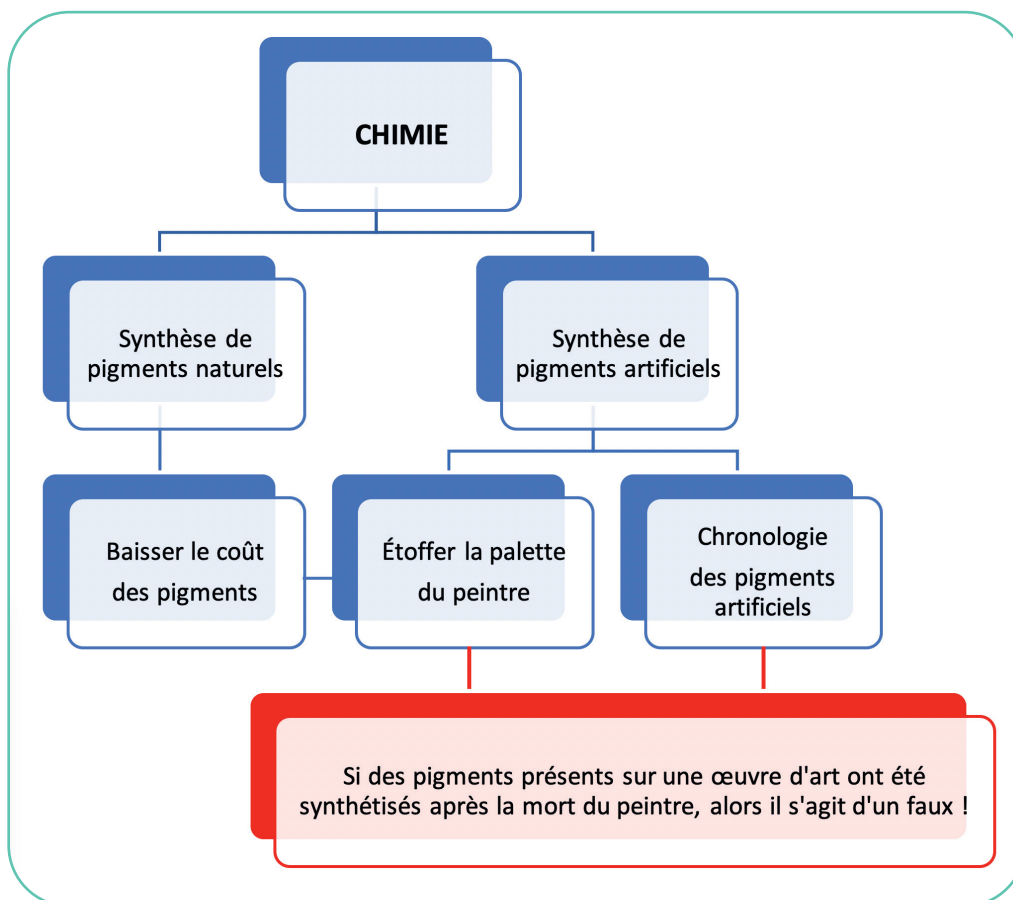
Conclusion

Les histoires de la chimie et des œuvres d'art sont liées. Il est donc très difficile actuellement pour un faussaire de piéger un acquéreur désireux de faire authentifier son bien par analyse des pigments ou toute autre technique (U.V., radiographie, etc.), non abordée dans ce dossier. **Il faut bien avoir en tête que les analyses chimiques permettent de déceler des faux, mais en aucun cas elles ne garantissent l'authenticité des œuvres d'art.** Mais ceci ne s'arrête pas aux seules œuvres d'art, car tout objet de valeur risque d'être copié. Par exemple, il est inutile d'ouvrir une bouteille de grand vin pour savoir s'il est authentique ou non car l'analyse de la composition du verre de la bouteille suffit ! Une bouteille en verre de 1945 ne peut pas contenir un vin de 1914...

Pour aller plus loin

- [La Joconde a moins de secrets](#) – M. Walter
- [Aglaré ou la beauté vue par la science](#) – M. Walter
- [Zoom sur les pigments](#) – M. Foulon
- [L'expert, l'œuvre d'art et la chimie](#) – M. Sousi
- [Zoom sur la spectroscopie Raman](#) – M. Foulon
- [Léonard De Vinci : Science et art de la couleur](#) – M. Valeur
- [Encres et pigments des papyrus de l'Antiquité](#) – Mme Martinetto
- Vidéos du colloque « [Chimie et expertise](#) » – Février 2014 – Maison de la Chimie
- [In vitrum veritas](#) – CNRS (analyse du verre des bouteilles de grands vins)
- Lectures :
 - Clément Chéroux, *De main de maître : l'artiste et le faux.*
 - Arturo Pérez-Reverte, *Le tableau du maître flamand.*

EN RÉSUMÉ



LE PROJET PROFESSIONNEL

Au-delà des œuvres d'art, de nombreux produits, qu'ils soient à usage industriel ou grand public, peuvent faire l'objet de contrefaçons et de fraudes, avec à la clef la recherche d'un gain financier. La fausse monnaie en est l'un des exemples les plus classiques. Cela a des conséquences économiques notables pour de nombreuses entreprises, mais peut aussi dans certains cas présenter un risque pour la santé.

Citons quelques exemples :

- Des médicaments vendus sur Internet sans information sur leur origine et dont la qualité, la nature et la proportion de ses différents composants ne sont pas conformes à l'original.
- Des parfums et des produits cosmétiques contrefaits et non conformes vendus frauduleusement sous un nom prestigieux.

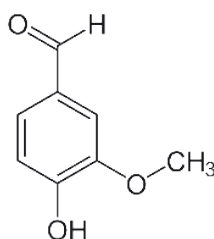


Saisie de parfums contrefaits. ©PBN

- Des produits alimentaires dont certains ont fait la une des journaux comme le faux miel qui n'est rien d'autre qu'un sirop de sucre, des huiles d'olives « vierge extra » parfois coupées, avec de l'huile de colza de mauvaise qualité, des produits auxquels on ajoute de l'eau pour en augmenter le poids, la substitution d'ingrédients, des produits périmés ou dégradés qui sont traités pour essayer de leur redonner l'apparence du frais, ...

La chimie a un mot clef pour lutter contre cette fraude : c'est l'analyse. En raison de ses progrès constants, elle permet d'aller toujours plus loin dans la traque de la fraude.

Par exemple, la vanilline, responsable de l'odeur et du goût vanille, correspond à la molécule :



Qu'elle soit synthétisée industriellement ou extraite des gousses de vanille, il s'agit évidemment de la même molécule, qui ajoutée à du sucre conduit à deux qualités de sucre vanillé. Celle extraite conduisant au sucre vanillé dite « à l'extrait naturel de vanille » nécessite un long processus de préparation, le rendant beaucoup plus cher ! Comment faire la différence ? Et bien il s'agit de faire une analyse des traces des impuretés présentes. Évidemment celles provenant de la plante ne sont pas les mêmes que celles accompagnant la molécule synthétisée et tout mélange de ces deux produits pourra être immédiatement détecté par analyse, même à l'état de traces.

Pour connaître les métiers associés, on consultera :

La fiche synthétique Les chimistes dans : [La traque de l'infiniment petit](#) et le domaine [Analyse laboratoire et Contrôle qualité](#) sur l'espace métiers de Media-chimie où trois métiers incontournables de ce domaine sont décrits

- [Responsable de laboratoire d'analyses / contrôle qualité \(H/F\)](#)
- [Technicien d'analyse chimie / physico-chimie \(H/F\)](#)
- [Technicien chimiste \(H/F\)](#)

Des vidéos présentent différentes techniques d'analyse :

- [Réfractométrie](#)
- [Identification d'une molécule organique par IR et RMN](#)
- Quelques vidéos en anglais (source Royal Society of Chemistry)
 - [Spectrométrie UV / Visible](#)
 - [Spectrophotométrie IR à Transformée de Fourier](#)
 - [Spectrométrie de masse](#)
 - [Chromatographie en phase gazeuse](#)
 - [Chromatographie liquide à haute performance \(HPLC\)](#)

Et des exemples d'application d'analyse sont traités dans la Médiathèque espace [Analyses et imagerie, contrôle qualité, identifier et mesurer et toxicologie](#). Parmi eux citons :

- [Réglementation de l'évaluation des risques alimentaires : la place de la chimie](#)
- [Alimentation : les différentes facettes de la qualité](#)
- [Quand la chimie a du nez](#) (vidéo CNRS)
- [Caractérisation de nanoparticules inorganiques dans les produits du quotidien : les méthodes d'analyse et les applications](#)
- [Techniques analytiques et chimie de l'environnement](#)

La police scientifique et les services de la DGCRF (Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes) opèrent aussi à repérer ces fraudes.



Analyse de traces prélevées sur les scènes de crime. La police scientifique cherche à établir des rapports de vraisemblance et à donner le plus de force possible à la preuve décelée. ©MiniTab

Pour en savoir plus :

- [Fiche orientation : secteur de la police scientifique](#)
- [Outils et techniques de profilage des drogues](#)
- [La face cachée de la chimie analytique](#)



Reconstitution du laboratoire d'analyse de Lavoisier © Futura-Sciences

Ressources proposées en collaboration avec les équipes métiers/orientation de la Maison de la Chimie : Françoise Brénon et Gérard Roussel.