

Conférence :

« Le bleu maya comme source d'inspiration pour l'obtention de pigments naturels nanostructurés »

Animé par Gérard Vilarem

Gérard Vilarem du *CRITT agroressources* de Toulouse, provient d'une équipe qui associe deux structures : un laboratoire de recherche fondamentale et appliquée, le laboratoire de chimie agroindustrielle, créé en 1975, qui est associé à un centre de transfert, le CRITT-CATAR, créé en 1994, et qui emploie actuellement 9 personnes.

Pour ce qui est de la recherche fondamentale, nous appartenons au pôle « Etudes fondamentales polytechniques », tandis que le CRITT fait partie du groupe inter-CRITT Midi-Pyrénées, qui comporte 9 centres de transfert spécialisés dans des secteurs très divers (collage, bois, mécanique, agro-alimentaire).

Le CATAR se consacre à la valorisation non alimentaire des produits agricoles par voie chimique. Par exemple, à partir de graines, nous mettons au point des additifs carburants, des lubrifiants, pour peinture. Nous travaillons à deux niveaux :

- Echelle laboratoire, pour les tests préliminaires et les essais
- Echelle pilote, pour la mise au point des équipements pour la production d'échantillons de taille significative pour les industriels.

La logique du fractionnement « séquentiel » est appliquée à partir d'une culture industrielle, on va chercher les différentes molécules qui sont présentes dans une plante.

Notre objectif : Essayer de valoriser à la fois la fraction fine et la fraction structurale de la plante, pour en valoriser toutes les parties.

Cette démarche s'applique à la recherche de divers composants végétaux : teintures, arômes, protéines, cellulose. On déshabille graduellement la plante sans abîmer le reste, de façon également à ne pas laisser dans l'environnement des co-produits polluants.

Différents secteurs d'application sont concernés : cosmétiques, parfumerie, lubrifiants, tensioactifs...

De la plante au matériau, le tournesol :

Notre 1^{er} objectif fut de mettre au point un produit qui soit stockable toute l'année, que l'on puisse travailler comme du plastique, avec tous les instruments utilisés en agro-plasturgie : nous intéressions d'une part les coopératives agricoles, mais aussi les PME de l'agro - plasturgie, du bâtiment, de la pyrotechnie, etc.

Les 2 moyens de transformation sont les 2 moyens utilisés classiquement en agro-industrie : le thermo- pressage et l'injection moulage.

On a mis au point un protocole pour obtenir des produits destinés à être moulés, à partir de la moëlle centrale du tournesol, et nous avons obtenu un produit très léger, assez dur pour y faire un pas de vis (applications en pyrotechnie).

L'exemple des pots horticoles : soit trois types de pots : respectivement en plastique, en tourbe, et en tourteau de tournesol. En comparant les plantes qui poussent dans les mêmes conditions on voit que la plante qui pousse dans le pot fait de tourteau est plus belle car le pot

lui même est nourrissant (riche en azote) contrairement au deux autres pots et de plus, tout comme le pot de tourbe, le pot de tourteau est biodégradable.

Pour ce projet, il a fallu s'entourer d'entreprises partenaires : Nous projetons de construire une halle de démonstration, qui sera mise à disposition des industriels pour y faire les tests de faisabilité, au stade de la pré-série. Cet espace sera inauguré en mai 2006.

De la plante au colorant, Le pastel :

Nous nous sommes intéressés au pastel à la demande de la société Bleu de Lecture, puis du fait des demandes agricoles de diversifications, nous avons travaillé sur la production de bleu de pastel à l'échelle industrielle.

Rien n'a été facile. Au terme de 10 ans de travail, nous développons aujourd'hui des peintures pour le bâtiment et des peintures pour artistes, ainsi que des applications pour le textile industriel. Plus récemment, nous avons développé une gamme de produits cosmétiques à partir de cette plante au travers d'une PME Midi -Pyrénées, *Cocagne et compagnie*, qui a développé une gamme nommée « *graine de pastel* ». Les produits développés tiennent compte du processus de valorisation séquencé : dans ce secteur en effet, on peut valoriser le côté pigment et le côté huile (pour les savons notamment.)

Le bleu Maya :

Je vais vous présenter à présent le fruit du travail de Daniela Cristea, qui fait partie de sa thèse de doctorat, et je remercie Cathy Vieillescazes, qui la première nous en avait parlé du Pigment bleu Maya.

La structure de ce pigment fut étudiée pour la première fois en 1962. Le bleu Maya fut traditionnellement utilisé dans toute la Mésoamérique, dans les siècles passés, et encore de nos jours, on le trouve sur les poteries, les fresques, etc.

Le bleu Maya résulte de l'association entre l'indigo et la palygorskyte, argile spécifique que l'on trouve dans la région du Yucatan. Le pigment est caractérisé par une exceptionnelle résistance aux agents climatiques et chimiques. Différentes modélisations du bleu Maya ont été proposées par divers auteurs.

Pour le fabriquer, il y a différentes méthodes : certaines nécessitent le mélange de poudres entre elles et un chauffage, d'autres consistent à teindre de l'argile en cuve d'indigo.

Diverses argiles comme la montmorillonite ont également été testées pour améliorer les caractéristiques de fabrication et de résistance.

A l'origine, il semblerait que le bleu Maya était récupéré à partir des dépôts des cuves des teinturiers. La boue résiduelle était chauffée dans des fours et donnait différentes catégories de bleu Maya.

Au CATAR, les premiers essais menés avec de l'eau distillée ont donné des résultats aberrants ; nous en avons conclu que l'eau utilisée par mayas, probablement argileuse, favorisait l'apparition du bleu Maya. Le véritable bleu Maya provient d'*Indigofera suffruticosa*, tandis qu'au CATAR on a travaillé à partir de la plante qu'on avait à disposition : le pastel. Pour la fabrication du bleu Maya, la tradition préconise la palygorskyte, mais au CATAR, nous avons utilisé aussi d'autres argiles : kaolinite, montmorillonite.

La palygorskyte est un phyllosilicate fibreux, contenant des canaux permettant le passage de l'eau et favorisant l'emprisonnement des colorants. Les molécules d'eau sont également supposées entrer en interaction avec le pigment. La montmorillonite ou bentonite a une structure en lamelles, dans ce cas, le pigment se fixerait entre les lamelles.

Le pastel contient de l'indigo localisé dans la feuille sous forme de précurseurs. En laboratoire, nous avons travaillé sur les 2 modes de fixation du colorant sur l'argile :

- Le mode « colorants de cuve » : la leucoforme de l'indigo, qui est le sel de sodium de l'indigo, va pénétrer l'argile et s'y fixer par réoxydation. On a pris le bleu de la coopérative agricole d'Ariège, la CAPA, le produit a été micronisé, réduit en cuve, mis au contact de l'argile, et le dépôt filtré a été réoxygéné avec l'eau oxygénée : des tests de résistance ont montré que la palygorskite et la bentonite donnent les meilleurs résultats.
- Le mode par « voie sèche » : on a pris du bleu micronisé, mêlé à l'argile et on l'a mis dans un four, en faisant varier temps et température, pour rechercher les meilleures conditions d'obtention du bleu Maya : les résultats sont les suivants : après 180°, le composé se dégrade ; à partir de 3h de chauffage, il se dégrade également.

Depuis 1962, deux hypothèses ont été formulées quand à la nature de l'association argile/indigo : pour certains, il s'agissait d'un système de surface, alors que nos travaux prouvent que l'indigo pénètre bien à l'intérieur des canaux (palygorskyte) ou entre les feuillets (bentonite).

Cette recherche a été étendue à d'autres pigments végétaux. Pour les essais, une partie des colorants a été fournie par le CRITT horticole de Rochefort.

L'objectif de ce travail est d'améliorer les propriétés technologiques des pigments naturels.

Parmi les 400 essais testés, 50 ont été considérés comme recevables et 5 ont été conservés pour le développement du projet :

Pour la sélection, des tests de photodégradation ont été effectués, selon deux méthodes :

- Avec Réca peinture : exposition directe, en plein soleil de juillet (méthode spécifique à cette entreprise).
- En laboratoire, exposition en Suntest durant 69h : l'assemblage bentonite-pastel a une meilleure résistance que l'assemblage palygorskyte-pastel.

Pour améliorer ces pigments, nous avons testé l'effet de deux types de produits :

- Des antioxydants (naturels) : vitamine C et acide gallique.
- Des absorbants U.V (non naturels) : phénylesalicylate et benzophénone.

Le produit bentonite-pastel a été pris comme référence de base.

Lors des essais, la vitamine C a eu un effet destructeur tandis que l'acide gallique a donné de bons résultats, les anti U.V se sont montrés plus efficaces.

Pour le développement du projet de peinture décorative, d'autres plantes tinctoriales ont été travaillées : gaude, garance et genêt.

L'objectif était d'adapter les conditions du bleu Maya à d'autres molécules beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse, et de trouver des conditions de température et de temps qui rendent l'opération faisable.

Le projet consiste à fabriquer des peintures pour poteries, bois, murs. Pour cette dernière utilisation, au vu des critères de solidité des pigments obtenus, il s'agit de peintures d'intérieur.