CultureSciences-Chimie | Article

Histoire des colorants rouges et mise en évidence de leur photodégradation

Publié le 22.06.26 | Par Thanh Huyen Linh TRAN

Cet article est le premier du dossier À la recherche des couleurs perdues, qui traite de la photodégradation des hydroxyanthraquinones, famille de colorants naturels, parmi lesquelles figure l'alizarine. Le « rouge garance » contient notamment des composés de cette famille. Ce premier article propose un historique des colorants rouges et met en évidence leur sensibilité à la lumière.

1. Histoire des colorants rouges

Depuis la Préhistoire jusqu'à aujourd'hui, le rouge n'a jamais quitté la scène de l'art. Symbole de passion, de pouvoir ou de sacré, il s'impose comme la reine des couleurs. [1] Mais d'où viennent ces éclats qui traversent le temps ?

Derrière cette beauté naturelle se cache la science : la chimie des colorants, et plus particulièrement celle des hydroxyanthraquinones. De quoi parle-t-on exactement ? Les hydroxyanthraquinones forment une famille de molécules caractérisées par un squelette anthraquinone, commun à toutes, auquel viennent s'ajouter un ou plusieurs groupes hydroxyles (Figure 1).

En particulier, elles sont connues et étudiées pour leur utilisation comme colorants. [2,3] Elles offrent une large palette de couleurs riches et variées, allant de l'orange au rose, du rouge au violet.

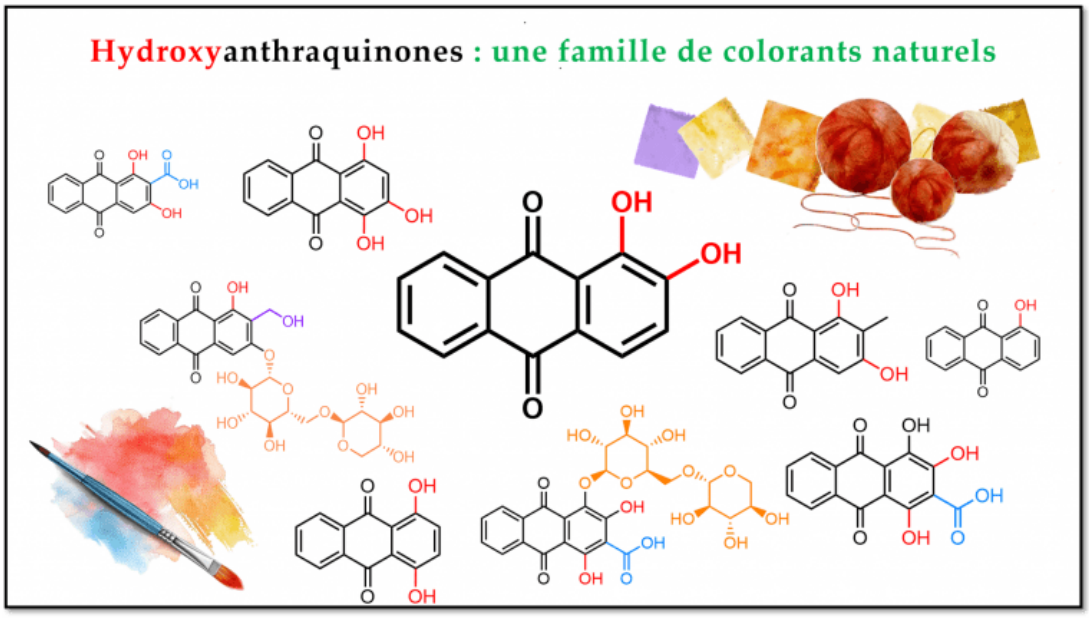


Figure 1 - Exemples d'hydroxyanthraquinones

Auteur(s)/Autrice(s) : TRAN Thanh Huyen Linh – Licence : CC-BY-NC-ND

Les hydroxyanthraquinones ont suscité un grand intérêt, tant dans le milieu académique qu'industriel, principalement pour leurs

teintes rouges. L'histoire des colorants rouges en témoigne : cette nuance a été l'une des premières que l'Homme a su maîtriser. Le rouge est présent dans les représentations picturales de nombreuses civilisations. La maîtrise de cette couleur relève d'un savoir-faire ancestral, transmis au fil du temps, dont l'origine exacte demeure inconnue. (Figure 2) [4]

Dans l'Antiquité, les Grecs et les Romains admirent la couleur rouge. C'est pour cela qu'on la retrouve dans certaines représentations de dieux, comme le dieu Mars. Au Moyen Âge, la couleur rouge prend une importance particulière : elle acquiert une dimension religieuse, comme on le voit sur certaines représentations de la Vierge Marie. Mais elle reste aussi la couleur de l'amour, de la gloire et de la beauté. Au XVI^{ème} siècle, les protestants la jugent immorale (car elle représente la luxure, les désirs interdits, l'enfer, le danger, etc.), et son utilisation recule. Pourtant, le rouge reste un symbole associé au pouvoir, comme on peut le voir sur les représentations de Napoléon I^{er} lors de ses couronnements.

Chargée de sens et de contradictions, cette teinte s'est ensuite dotée d'une portée politique durable : d'abord couleur de la Révolution et des droits de l'homme, elle est devenue celle du socialisme, du communisme, voire de l'extrémisme. Aujourd'hui, le rouge est plus associé aux festivités comme Noël ou le Nouvel An chinois.

L'extraction et l'utilisation des colorants naturels relèvent d'un véritable savoir-faire acquis au fil du temps. Avant le XVIII^{ème} siècle, leur fabrication était complexe, difficile, longue et demandait une maîtrise de procédés techniques car les matières premières étaient rares. Parmi ces sources figurent des minéraux comme l'hématite ou le cinabre, ce dernier étant toxique en raison de sa composition, contenant essentiellement du sulfure de mercure. Certains colorants provenaient d'insectes ou d'animaux, comme la cochenille ou encore le murex, qu'il fallait écraser pour en obtenir le précieux pigment. Pour toutes ces raisons, le rouge est alors un pigment de luxe réservé aux habits nobles. À partir de la fin du XVIII^{ème} siècle, la culture de la garance (plante tinctoriale, source végétale naturelle de rouge) connaît un essor spectaculaire car elle est plus aisée à obtenir que le rouge d'origine animale ou minéral. En particulier, en France, la garance n'était pas seulement une culture importante : elle jouait un rôle majeur dans l'économie. [5] Pendant près d'un siècle, le fameux « rouge garance » illumina les pantalons des fantassins sur les champs de bataille, mêlant éclats et tragédies. Cette couleur rouge, tellement voyante que l'ennemi ne pouvait pas la rater, a provoqué la mort de milliers de soldats. Au milieu du XIX^{ème} siècle, avec l'apparition des colorants synthétiques, la culture de la garance connaît un déclin progressif. L'industrialisation rend possible une utilisation massive des colorants rouges synthétiques dans la population, comme on peut le voir de nos jours. [6]

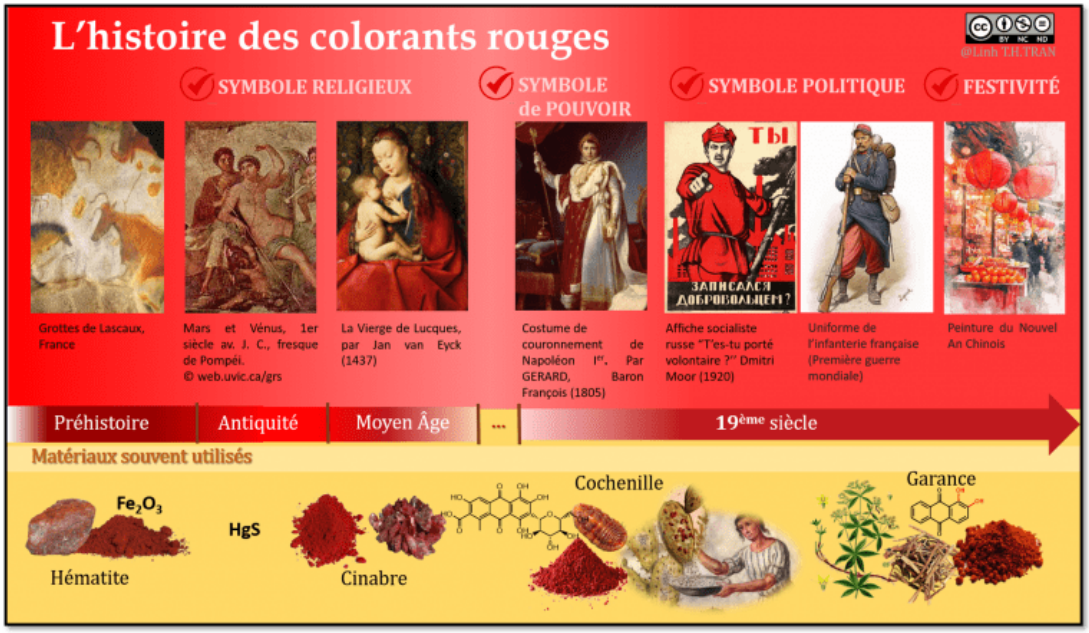


Figure 2 - Évolution des matériaux utilisés pour obtenir des colorants naturels rouges et leur symbolique à travers les âges.

Auteur(s)/Autrice(s) : TRAN Thanh Huyen Linh – Licence : CC-BY-NC-ND

2. La garance

Même si la garance n'est plus cultivée à grande échelle aujourd'hui, elle a laissé une empreinte durable dans le patrimoine local.

Cet héritage est encore visible actuellement et attire l'attention de beaucoup de chercheurs. Nous nous sommes également attachés à analyser ce rouge garance. La garance est une plante vivace, relativement facile à cultiver. On peut en retrouver plusieurs espèces dans le monde et plus particulièrement en Europe, Asie et Amérique. [7,8] En France, on retrouve notamment l'espèce *Rubia tinctorum* (L.) (appelée aussi *garance des teinturiers*). Les fleurs sont jaunes et les feuilles sont vertes, comme on peut le voir sur la Figure 3. Et tout au long de l'année, on ne voit jamais de rouge. Mais alors, d'où vient ce rouge si caractéristique ? Il ne se voit pas à la surface : il faut aller chercher sous terre. Ce sont en effet les racines de la garance qui renferment les précieux colorants. Après 3 ans de croissance, celles-ci sont lavées, séchées puis broyées, et donnent une poudre servant à fabriquer des pigments et des laques, ou à teindre des tissus, des tapisseries et des objets décoratifs. Il existe plusieurs recettes historiques pour fabriquer les pigments et les teintures, qui sont détaillés dans ces références [5,8,9].



Figure 3 - Les racines de la garance renferment des colorants rouges de la famille des hydroxyanthraquinones. Elles sont lavées, séchées puis broyées, pour obtenir une poudre. Celle-ci peut servir à teindre des tissus, tapisseries, objets décoratifs ou encore à fabriquer des laques et pigments pour les peintures.

Auteur(s)/Autrice(s) : TRAN Thanh Huyen Linh – Licence : CC-BY-NC-ND

La France a joué un rôle important dans l'histoire de la garance. En 1826, deux chimistes français, Jean-Pierre Robiquet et Jean-Jacques Colin, découvrent dans sa racine la molécule responsable de cette couleur : l'alizarine. [10] Ce composé a fait la renommée de la famille des hydroxyanthraquinones à laquelle il appartient. Cette découverte a révolutionné l'histoire de cette fameuse couleur.

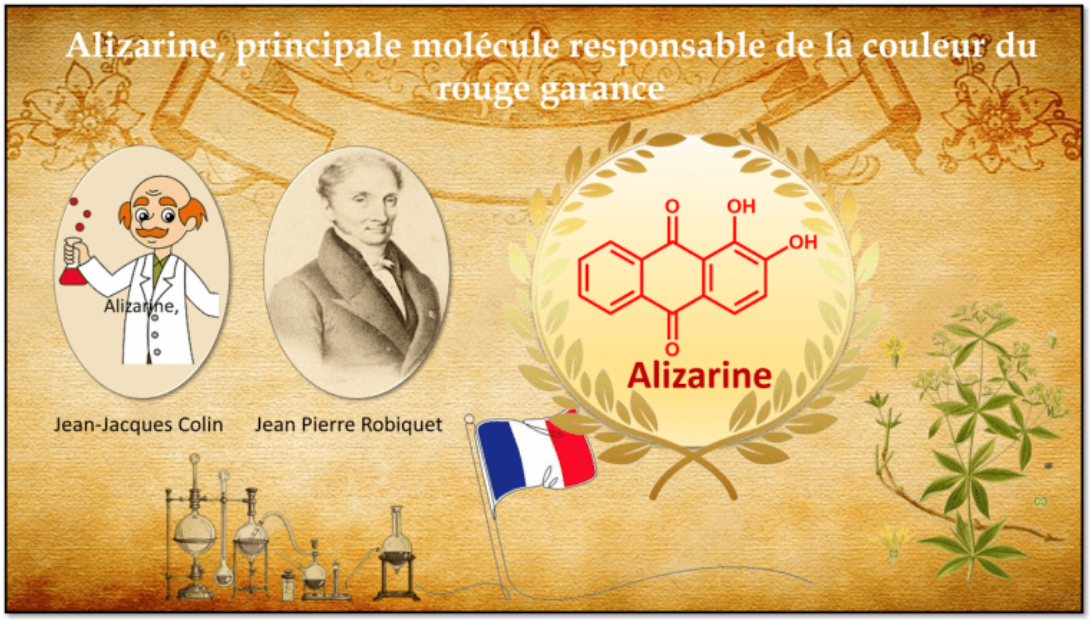


Figure 4 - Alizarine, principale molécule responsable de la couleur du rouge garance

Auteur(s)/Autrice(s) : TRAN Thanh Huyen Linh – Licence : CC-BY-NC-ND

3. L'alizarine à l'épreuve de la lumière : photodégradation et couleurs éphémères

Depuis cette découverte, l'alizarine a traversé les âges pour enrichir la palette des artistes. Elle incarne à la fois la splendeur et la fragilité des couleurs, car elle est sensible à la lumière, un phénomène appelé photodégradation. La Figure 5 illustre cette photodégradation, sur une teinture : la tapisserie de Bayeux.

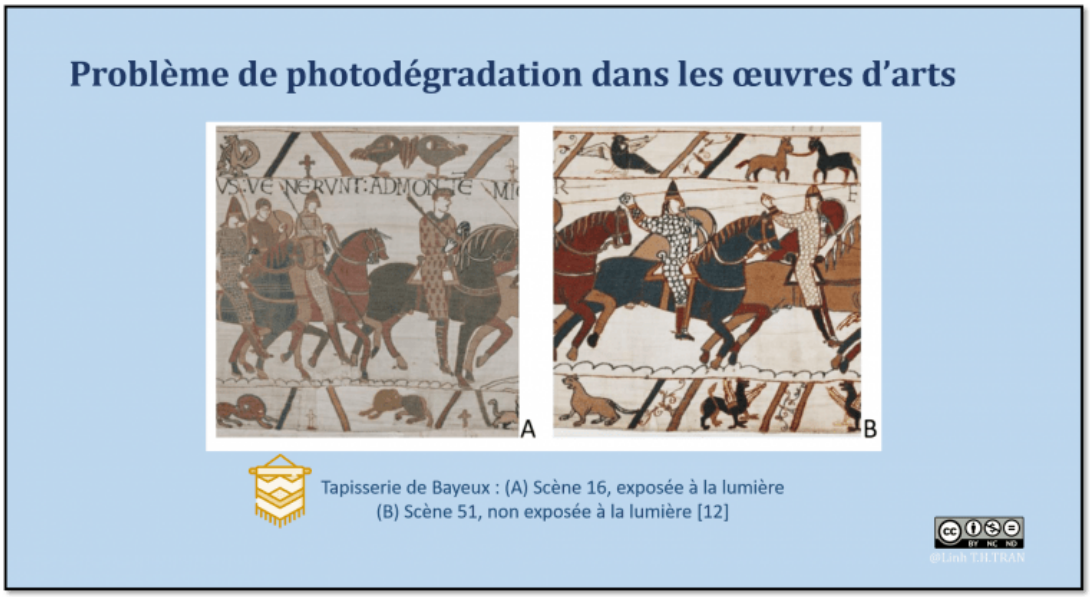


Figure 5 - Exemple de photodégradation dans les œuvres d'art : la Tapisserie de Bayeux. Images extraites de [12]

Auteur(s)/Autrice(s) : TRAN Thanh Huyen Linh – Licence : CC-BY-NC-ND

Ce phénomène est observé pour de nombreux autres pigments et colorants naturels. C'est pour cette raison que, dans les musées, comme au Petit Palais, dans la chambre des icônes, les salles sont maintenues très sombres, afin de protéger les œuvres de la lumière. Au château de Fontainebleau, les fenêtres sont recouvertes d'une couche de film anti-UV. Ils protègent les meubles et les œuvres d'art contre la décoloration causée par les rayons UV.

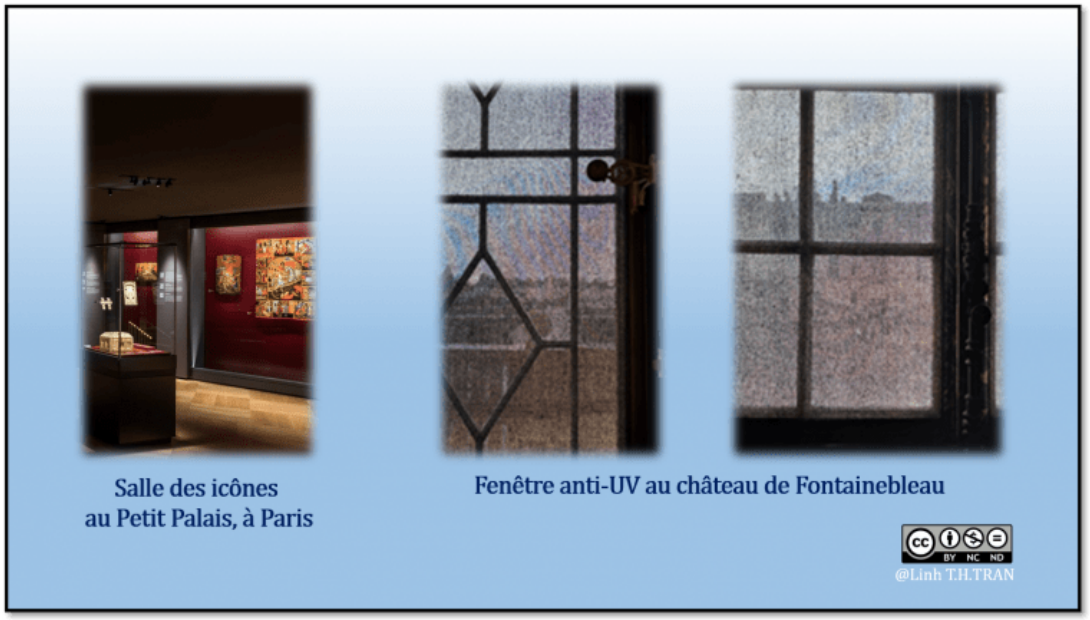


Figure 6 - Dans les musées, des dispositifs sont mis en place pour réduire les effets de la photodégradation sur les œuvres d'art. Par exemple, la salle des icônes, située au Petit Palais, à Paris, est sombre. Au Château de Fontainebleau, les vitres sont revêtues d'un filtre anti-UV.

Auteur(s)/Autrice(s) : TRAN Thanh Huyen Linh – Licence : CC-BY-NC-ND

Ce phénomène a éveillé la curiosité de multiples esprits venus de différents mondes : chimistes, physiciens, historiens de l'art, conservateurs, tous unis par le même désir de percer ses mystères. Mieux comprendre ces processus permet non seulement

d'améliorer la conservation des œuvres d'art historiques, mais aussi d'ouvrir la voie à des applications dans les industries textiles, cosmétiques, pharmaceutiques ou alimentaires. Les chimistes ont découvert que plusieurs facteurs influencent la photodégradation, comme la lumière, le pH ou l'oxygène. [13] Malgré ces efforts, à ce jour, la recherche progresse encore lentement, freinée par la grande complexité des molécules des colorants naturels. En particulier, le mécanisme de photodégradation des colorants de la garance est encore non élucidé. [14,15] C'est aussi notre sujet de recherche. Nous souhaitons, à travers cet article, vous entraîner dans notre aventure scientifique afin de montrer comment nous avons tenté d'en éclaircir les mécanismes et comment nous avons contribué, à notre manière, à en soulever un coin du voile.

Pour s'attaquer à cette énigme, nous avons choisi une approche reposant sur la puissance des supercalculateurs, qui reste encore relativement rare dans ce domaine : combiner la chimie computationnelle et la chimie expérimentale. Cette synergie permet une compréhension plus fine des mécanismes régissant la stabilité des colorants, tout en offrant la possibilité de prédire les propriétés de composés difficilement accessibles par des voies expérimentales.

Ce projet s'inscrit dans un véritable dialogue entre science et art, que nous espérons enrichissant et inspirant pour tous ceux qui s'intéressent à la redécouverte des couleurs oubliées, car l'étude de la garance n'a rien de simple. À la différence des colorants synthétiques, la garance, comme les autres colorants naturels, recèle une mosaïque de composés aux propriétés multiples. Certaines de ces molécules ne sont pas disponibles dans le commerce, leur synthèse étant coûteuse ou complexe. D'autres composés sont instables. [16] Elles se décarboxylent (perte d'un groupe -CO_2) ou s'hydrolysent (perte d'un groupe sucre) facilement. [8,17] De plus, les spectres expérimentaux sont parfois difficiles à interpréter, surtout en présence d'impuretés ou de colorants inconnus ou dégradés. [18] L'ensemble de ces difficultés constitue un frein à l'approche expérimentale. La chimie computationnelle offre des outils capables de pallier ces difficultés, en permettant de prédire les spectres manquants, les propriétés colorimétriques ainsi que la réactivité des molécules. Cependant, la tâche demeure complexe : plus le système étudié est volumineux, plus sa modélisation devient délicate, nécessitant alors le recours à diverses approximations. Nous avons donc choisi de nous concentrer sur l'alizarine seule, en milieu aqueux, car c'est la molécule qui est la plus utilisée dans le domaine du patrimoine culturel.

4. Références

[1] Pastoureau M., *Rouge, Histoire d'une couleur*, Editions Seuil, 2016.

[2] Caro Y, Anamale L, Fouillaud M, Laurent P, Petit T, Dufosse L. *Natural hydroxyanthraquinoid pigments as potent food grade colorants: an overview.* Nat Prod Bioprospect 2012;2:174–93.

[3] Berenbeim JA, Boldissar S, Owens S, Haggmark MR, Gate G, Siouri FM, et al. *Excited state intramolecular proton transfer in hydroxyanthraquinones: Toward predicting fading of organic red colorants in art.* Science Advances 2019;5:eaaw5227.

[4] Pastoureau M. Red: The History of a Color. Princeton University Press; 2017.

[5] Chenciner R. Madder Red: A History of Luxury and Trade. Routledge; 2003.

[6] Alegbe EO, Uthman TO. *A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes.* Heliyon 2024;10:e33646.

[7] Mouri C, Laursen R. *Identification of anthraquinone markers for distinguishing Rubia species in madder-dyed textiles by HPLC.* Microchim Acta 2012;179:105–13.

[8] Blackburn RS. Natural dyes in madder (Rubia spp.) and their extraction and analysis in historical textiles. Coloration Technology 2017;133:449–62.

[9] Comment les humains ont volé le rouge aux plantes | CultureSciences-Chimie n.d.

[10] R. van Bommel M, de Keijzer M. *Copying Nature: Synthetic Alizarin. Bright Colours from the Past: The History, Chemistry, Characterisation and Application of Synthetic Dyes Between 1856 and 1914*, Cham: Springer Nature Switzerland; 2025, p. 379–98. https://doi.org/10.1007/978-3-031-88664-5_20.

[11] Casadio F, Leona M, Lombardi JR, Van Duyne R. *Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints, and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy.* Acc Chem Res 2010;43:782–91.

[12] Chavanne C., *Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux, t*hèse, Sorbonne Université, 2022.

[13] Groeneveld I, Kanelli M, Ariese F, Van Bommel MR. *Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview.* Dyes and Pigments 2023;210:110999.

[14] Berenbeim JA, Boldissar S, Owens S, Haggmark MR, Gate G, Siouri FM, et al. *Excited state intramolecular proton transfer in*

*hydroxyanthraquinones: Toward predicting fading of organic red colorants in ar*t. Sci Adv 2019;5:eaaw5227.

[15] Cuoco G, Mathe C, Archier P, Vieillescazes C. *Characterization of madder and garancine in historic French red materials by liquid chromatography-photodiode array detection.* Journal of Cultural Heritage 2011;12:98–104.

[16] Chavanne C, Troalen LG, Fronty IB, Buléon P, Walter P. *Noninvasive Characterization and Quantification of Anthraquinones in Dyed Woolen Threads by Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy.* Anal Chem 2022;94:7674–82.

[17] Ford L, Rayner CM, Blackburn RS. *Degradation of lucidin: New insights into the fate of this natural pigment present in Dyer's madder (Rubia tinctorum L.) during the extraction of textile artefacts.* Dyes and Pigments 2018;154:290–5.

[18] Tissier R-C, Rigaud B, Thureau P, Huix-Rotllant M, Jaber M, Ferré N. *Stressing the differences in alizarin and purpurin dyes through UV-visible light absorption and* ^{1} *H-NMR spectroscopies.* Phys Chem Chem Phys 2022;24:19452–62.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

Thanh Huyen Linh TRAN

Linh T.H. TRAN est ingénieure ESPCI et docteure en physique et chimie des matériaux. Ses méthodes combinent chimie quantique et approches pluridisciplinaires. Elle mène actuellement ses recherches à CentraleSupélec et y enseigne en cycle ingénieur.

RELECTURE SCIENTIFIQUE

Jean-Bernard Baudin

Professeur à l'Ecole Normale Supérieure

MISE EN LIGNE

Morgane Gomes Lopes

Stagiaire au sein de l'équipe éditoriale du site CultureSciences-Chimie

RELECTURE SCIENTIFIQUE, RELECTURE ÉDITORIALE ET MISE EN LIGNE

Claire Vilain

Responsable éditoriale de CultureSciences-Chimie

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE

Creative Commons - Attribution - Pas d'utilisation commerciale - Pas de modifications