

Photogravure sur cuivre au citrate

Introduction : principe théorique de l'utilisation du système Chiba la réaction de Fenton pour la photogravure sur cuivre

Mais qu'est-ce que c'est vraiment ?

La réaction de Fenton est une réaction d'oxydation qui consiste à initier des réactions de décomposition de molécules peroxydées par des sels métalliques, afin de générer des radicaux libres. Ces molécules peroxydées sont variables : il peut s'agir de peroxyde d'hydrogène, de persulfate de sodium, de persulfate d'ammonium, etc. En présence de certains sels métalliques, les molécules peroxydées (ici le peroxyde d'hydrogène H_2O_2) produisent un radical libre très réactif et instable, l'hydroxyle HO° (dû à un électron libre sur une couche externe).

C'est ce radical très réactif qui servira à initier la réaction de polymérisation de la gélatine dans l'application qui nous intéresse.

Dans ce cas, nous utilisons un citrate d'ammonium ferrique (FAC), qui est réduit en sel ferreux (II) sous l'effet de la lumière UV. Ce sel ferreux (II) dissocie la molécule H_2O_2 , créant des radicaux hydroxyles libres HO° . Ces derniers vont initier la polymérisation en chaîne de la molécule de gélatine organique, augmentant ainsi son point de fusion. C'est cette propriété que nous utiliserons pour développer les images dans l'eau chaude.

Sources :

[pour en savoir plus sur la réaction de Fenton](#)

[pour en savoir plus sur les radicaux libres](#)

[pour en savoir plus sur le Chiba System](#)

La molécule utilisée est le citrate ferrique d'ammonium vert CAS No. 1185-57-5

(citrate de fer) $[2Fe^{3+} + C_6H_6O_7]^{2-}$ ---- Lumière UV -----> $2Fe^{2+} + C_5H_6O_5 + CO_2$ (des sels ferreux (II) sont créés)

(peroxyde d'hydrogène) $[H_2O_2] + Fe^{2+}$ -----> $HO^\circ + OH + Fe^{3+}$ (apparition de radicaux libres HO°)

les radicaux libres initient la polymérisation de la molécule de gélatine M = Monomère (mer)

$HO^\circ + M$ -----> HOM°

$HOM^\circ + M$ -----> HOM_2°

$HOM_2^\circ + nM$ -----> $HO(M)_nM^\circ$

C'est une réaction en chaîne qui se produit là où se trouvent les ions Fe^{II} , dans les zones exposées aux UV.

Et le pouvoir de polymérisation est proportionnel à la quantité de radicaux libres, qui dépend elle-même de la dose de rayons UV reçue.

Première étape / Réalisation d'une solution aqueuse de FAC forme verte (citrate de fer ammoniacal)

Le même numéro CAS indique qu'il existe deux formes de ce produit : une forme brune et une forme verte.

La forme brune contient 65% d'acide citrique, 17 à 18% de fer et environ 9% d'ammoniaque : elle est extrêmement soluble dans l'eau, voire déliquescence. La lumière la réduit en sel ferreux.

La forme verte contient 75 % d'acide citrique, 15 à 16 % de fer et 7,5 % d'ammoniaque. Elle est également soluble dans l'eau. Elle est plus rapidement réduite en sel ferreux par la lumière que la variété brune.

Nous allons utiliser cette forme verte car elle est plus sensible à la lumière.

Solution de 500 ml avec 20% de FAC vert et PH 3 :

Peser 100 gr de poudre de FAC vert

Dissoudre dans environ 300 ml d'eau déminéralisée à température ambiante. En cas de formation de mousse après agitation, de l'alcool isopropylique peut être légèrement vaporisé à la surface du liquide.

Corriger le PH en ajoutant progressivement une solution d'acide chlorhydrique à 11 % jusqu'au PH 3 (11 ml à 11 % ont été nécessaires au total).

Compléter à 500 ml avec de l'eau déminéralisée. Contrôle final du PH et étiquetage de la bouteille, conserver dans un endroit sombre au réfrigérateur.

La nécessité d'un PH acide d'environ 3 est justifiée par le fait que la gélatine polymérisée par des radicaux libres est beaucoup plus fragile que la gélatine exposée aux bichromates ou au DAS. Divers articles scientifiques observent et notent un PH optimal pour la réaction de Fenton entre 2,5 et 3,5 . L'objectif principal est d'obtenir une couche de gélatine (+ ou - polymérisée en fonction de la lumière UV transmise à travers le film positif) suffisamment solide pour résister à des temps de gravure au perchlore compris en moyenne entre 23 et 28 min.

Deuxième étape : Sensibilisation d'une feuille de papier gélatine

La sensibilisation a été réalisée sur du papier Phoenix (à l'avenir, nous essaierons de faire la sensibilisation avec du papier gélatineux fait maison).

Il y a deux façons de procéder : soit dans un bac, soit avec un pinceau. Cette dernière méthode, qui consiste à utiliser un pinceau, présente plusieurs avantages.

Comme on ne prélève que la quantité nécessaire à l'aide d'une seringue, la solution de FAC à 20 % n'est pas altérée et reste toujours à la même concentration, sans jamais recevoir de poussière ou de fibres de papier.

Pour une plaque de cuivre de 15x20 cm, on sensibilisera un papier gélatine un peu plus grand (environ 16x21 cm). À l'aide d'un système magnétique, nous maintenons le papier gélatine immobile dans un plateau. À l'aide d'un pinceau doux de haute qualité sans parties métalliques (comme ceux utilisés dans le processus de cyanotype) et d'environ 20 ml de FAC 20%, nous appliquons la solution de sensibilisation pendant 2 min 45 sec.

Le séchage s'effectue ensuite en transférant le papier gélatinisé, face gélatinisée vers le bas, sur une plaque de plexiglas propre et dégraissée.

En fonction des conditions climatiques, de la température et de l'humidité, le temps de séchage peut durer plusieurs heures. Ce temps de séchage peut être considérablement réduit si vous disposez d'une armoire fermée équipée d'un ventilateur et d'un déshydratant, tel que le chlorure de calcium.

Troisième étape : l'exposition aux UV

Le processus est le même que pour les sels de chrome ou les Das.

Mais pour des images de même densité, imprimées avec le même matériau, le temps d'exposition est ici multiplié par plus de 2.

Avec le bichromate, il fallait 2 min, avec le Das 2 min 30 sec, et ici avec le FAC, il faut 5 min 35 sec.

Ces temps ont été spécifiés par des méthodes d'exposition successives avec des temps différents, toujours avec la même imprimante et la même unité d'exposition UV.

Quatrième étape / étape supplémentaire : polymérisation de la gélatine

L'objectif de cette étape est de produire des radicaux libres pour provoquer la polymérisation de la molécule de gélatine au point de modifier son point de fusion. Nous devons utiliser une solution de peroxyde d'hydrogène à 0,3 %.

Après de nombreux essais négatifs, je me suis rendu compte que la solution de peroxyde d'hydrogène perdait rapidement son efficacité après quelques utilisations.

En effet, avec le temps et l'usage répété, elle se charge en ions Fe III, ce qui ralentit fortement la production de radicaux libres.

Une nouvelle solution de peroxyde d'hydrogène à 0,3 % est donc nécessaire pour chaque héliogravure.

Pour cette raison, j'utilise une solution concentrée de H₂O₂ à 12% et, avec un volume de 12,5 ml dilué dans 500 ml d'eau déminéralisée, j'obtiens un demi-litre à 0,3%.

La solution peut être portée à 25/30°C pour renforcer son action.

Le bain de polymérisation nécessite 25 à 30 sec.

Cinquième étape : transfert sur le cuivre

Le transfert de la gélatine sur la plaque de cuivre ne diffère pas beaucoup de celui effectué dans la photogravure conventionnelle sur plaque de cuivre avec d'autres sensibilisateurs.

Le processus de durcissement de la gélatine est surtout moins puissant d'où une plus grande fragilité de la membrane de cuivre à déposer sur le cuivre.

Pour améliorer ce transfert, l'adhérence de la gélatine sur le cuivre, il faut soit pratiquer la double exposition en exposant un écran d'aquatinte, puis le film positif, soit placer un aquatinte sur la plaque de cuivre dès le début du processus.

Pour améliorer cette adhésion au transfert, j'ai constaté l'effet positif d'un film d'alcool sur le cuivre juste avant le transfert. Dans ce cas, il faut trouver une aquatinte qui ne soit pas incompatible avec l'alcool.

C'est pourquoi j'utilise de l'asphalte pour cette aquatinte.

Dans tous les cas, la plaque de cuivre doit être complètement dégraissée auparavant.

Après le transfert, la plaque de cuivre et le papier gélatiné sont laissés au repos pendant environ 12 minutes sous un poids modéré, environ 1,5 kg pour une plaque de 15x20 cm.

Sixième étape : Développement et séchage

Cette étape est assez classique, et très similaire au développement avec d'autres sensibilisateurs. Le seul véritable changement réside dans la fragilité de la couche de gélatine à déposer sur le cuivre.

Avec ce sensibilisateur, moins puissant que ses prédécesseurs (sels de chrome, Das), la gélatine polymérisée est plus fragile, et il faut en tenir compte lors de cette opération. Tout d'abord, il faut trouver la température idéale de l'eau qui fera fondre les parties non insolées sans abîmer les zones plus claires.

Avec les bichromates, la température idéale de l'eau de développement se situe autour de 56°C. Avec les Das, il faut rester autour de 42°C. Avec les citrates, une température de 40°C semble suffisante.

Une fois toute l'image développée, placer la plaque dans un bain d'alcool éthylique à 75% pendant 1 minute et 30 secondes, en remuant constamment. L'alcool absorbe l'eau contenue dans la couche de gélatine et la rend plus solide.

Séchez ensuite soigneusement la plaque devant un ventilateur puissant et froid pour faire évaporer l'alcool restant sur la plaque.

Cette option suivante n'est pas obligatoire, mais il est possible de durcir encore un peu plus la couche de gélatine. Pour ce faire, placez la plaque gélatineuse séchée dans un four électrique à une température constante de 80°C pendant 15 minutes. De cette manière, la gélatine sera encore plus résistante et il sera possible de prolonger le temps de gravure de quelques minutes si nécessaire.

Étape finale : Gravure au perchlorure de fer

Ici, nous faisons exactement ce que nous faisons dans toutes les héliogravures : nous utilisons des bains de gravure successifs avec des concentrations de perchlorure de plus en plus diluées (°B degré Baumé).

Le premier bain, plus concentré, grave lentement les zones les plus noires ou les plus foncées, puis on passe aux gris moyens, en réduisant le °B jusqu'à atteindre les hautes lumières.

La durée moyenne d'une gravure se situe entre 23 et 30 minutes, mais il n'y a pas de règle absolue. Le facteur le plus important qui influence la gravure est la température des bains de mordant, qui peut également être influencée par la température de l'atelier.

Atelier Héliopse Décembre 2023

Conclusion et observations :

Ce nouveau sensibilisateur présente un certain nombre d'avantages indéniables lorsqu'il est utilisé en photogravure sur cuivre.

Tout d'abord, la non-toxicité du citrate de fer par rapport aux sels de bichromate. Sur ce point, il n'y a aucun doute. Les composants entrant dans la formule chimique du citrate, l'acide citrique et l'hydroxyde de fer, sont connus pour ne pas être dangereux, et la solution d'ammoniaque utilisée

pour la fabrication du FAC est en très faible quantité.

Il convient également de noter que ce produit est utilisé dans l'industrie alimentaire sous le nom de E381, comme correcteur d'acidité, régulateur de pH, anti-agglomérant et complément en fer dans les céréales pour petit-déjeuner. (On le trouve également dans certaines boissons et préparations pour nourrissons).

Le Das (diazidostilben), un autre sensibilisateur sur lequel j'ai travaillé, est également considéré comme non toxique, mais sa formule chimique plus complexe rend plus difficile toute certitude, surtout à long terme.

Le deuxième avantage de ce produit est son prix raisonnable, comparé à celui du Das.

Le troisième point positif de ce sel de fer est qu'il est très facile à trouver sur le marché. En effet, outre son utilisation dans l'alimentation, il est également utilisé dans plusieurs procédés photographiques alternatifs, notamment le cyanotype. On peut donc supposer que ce produit restera disponible encore longtemps.

De plus, il existe une méthode assez simple pour le fabriquer soi-même, mais je ne l'ai pas encore testée.

Remarque importante : bien que ce produit ne soit pas très dangereux, il convient de respecter les mesures de sécurité habituelles inhérentes à la manipulation de tout produit chimique (gants, lunettes, etc.) et de suivre les règles énoncées dans les fiches de données de sécurité des produits chimiques en question.

Ce document est le résultat de plusieurs semaines de tentatives diverses avec ce nouveau sensibilisateur de photogravure. Il y a eu de nombreux essais et un certain nombre d'échecs.

Il a fallu rechercher et ajuster tous les nombreux paramètres variables qui peuvent influencer le succès ou l'échec d'un processus comportant de nombreuses étapes successives.

Progressivement, les résultats se sont améliorés et surtout sont devenus de plus en plus reproductibles. Pour moi, c'est prometteur.

C'est pourquoi ce document reste ouvert à d'autres modifications, dans le but ultime de rendre le procédé plus accessible aux imprimeurs en photogravure, en particulier à ceux qui ne peuvent plus utiliser les bichromates ou le diazidostilbène, trop coûteux.

Après plus de 11 ans d'expérience en photogravure sur cuivre, je sais qu'il est important d'être modeste, et que chaque photogravure sur cuivre à venir est toujours un défi, un champ d'expérimentation et/ou de découverte.

Atelier Héliopse Décembre 2023
Pont St Esprit / France
www.heliogravure.fr

Toute reproduction ou utilisation de ce texte, en tout ou en partie, sans l'autorisation de l'auteur, sera sévèrement punie. sans recours possible : le contrevenant sera fouetté sur la place publique par une personne de son choix.

La personne choisie pour exécuter la sentence aura toute latitude pour faire durer le châtement aussi longtemps qu'elle le jugera bon. A bon entendeur !