

PhD candidates sought for the

Candidat·e·s doctorants recherché·e·s pour le

Projet EEHOP Project

Exploring metal carboxylate-related electrical properties and ionic processes in oil paint films: fundamental insights into historical oil paintings' degradation processes

Explorer les propriétés électriques et processus ioniques liés aux carboxylates métalliques dans les films de peinture à l'huile historiques: un éclairage fondamental sur leur processus de dégradation

PROMOTORS / PROMOTEURS

Prof. Isabelle **HUYNEN**

Institute for Information and Communication
Technologies, Electronics and Applied
Mathematics (ICTEAM)

Dr. Francisco **MEDEROS-HENRY**

Polychromed artifacts laboratory
Laboratoire des polychromies

Catholic University of Louvain (UCLouvain)
Université Catholique de Louvain (UCLouvain)

Royal institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA)
Institut Royal du Patrimoine Artistique (KIK-IRPA)



ABSTRACT

Historical oil paintings undergo complex chemical transformations as they age, triggering the production of a wide variety of metal carboxylates within the paint films. Metal soaps and oxalates are two metal carboxylate types known to irreversibly modify an oil painting's physical, chemical, and aesthetic properties, often threatening its long-term conservation. Fundamental aspects of the metal carboxylate-mediated degradation of such paintings are still poorly understood. For instance, certain ionic phenomena involving metal soaps and oxalates, suspected to alter oil paint films, have not been explored.

The EEHOP project (Electromagnetic Exploration of Historical Oil Paintings) is an interdisciplinary research project that will investigate how ionic dissociation, exchange, and migration processes occurring between metal soaps and oxalates are correlated to a film's electrical properties, chemical composition and ambient relative humidity. To do so, we will innovatively introduce a wideband electromagnetic characterization methodology in the heritage oil paint research field. We aim to determine how an oil film's electrical complex permittivity evolves with aging and changes in chemical composition, or water content due to relative humidity fluctuations. By such an approach we hope to be able to probe the ionic exchange and migration processes between metal soaps and oxalates via the detected variation of the film's electrical properties at various humidity rates.

The EEHOP project will push forward the boundaries of the current knowledge on historical oil paint degradation mechanisms. These advancements will help improving oil painting preventive conservation and restoration policies to minimize the carboxylate-induced causes of their degradation and thus strongly contribute to the long-term stability and conservation of the vast cultural heritage constituted by historical oil painting collections, both in Belgium and abroad.

MOTIVATION

Historical oil paintings are highly complex chemical systems composed of mixtures of inorganic and organic materials such as pigments, fillers, driers, and drying oil-based binders. During ageing, these materials undergo numerous chemical transformations influenced by the material composition of the artwork itself but also by environmental factors such as light, temperature, air-borne pollutants, and relative humidity. Some of these transformations threaten the long-term stability and conservation of the paint materials and, consequently, of the aesthetic, historic, social, and technological values that are embodied in the materiality of these artworks. It is however essential to preserve the visual and material aspects of these artworks as unchanged as possible for future generations.

Accordingly, for more than two decades, heritage science has striven to describe the complex physicochemical mechanisms governing oil binder and pigment transformations as paintings age through time. As research advances, the perception of an oil paint layer has shifted from that of a dispersion of pigment particles in a relatively stable, predominantly covalently bound, cross-linked oil network towards a reactive, metastable mixture of oxidized and ionic compounds in which complex pigment-binder interactions continuously occur. Such an ionic nature has been proven to be of fundamental importance to explain the mechanical properties of an oil pictorial layer, its sensitivity to solvents or some of its alteration processes.

Of the various ionic species formed during the ageing of the paint layer, metal soaps and oxalates are the most abundantly described. Both species are conformed of one or two carboxylate moieties respectively which coordinate a metal cation derived from paint materials such as pigments, driers, or extenders. The formation of these carboxylate species within the paint film responds to complex chemical reactions which have been intensively studied in the past 20 years and which involve elevated or fluctuating relative humidity and/or photochemical oxidation processes occurring as the oil binder ages in the presence of specific paint materials. Metal soap and oxalate formation pose an important threat to the long-term conservation of historical paintings as they modify these artifacts' physical, chemical, and aesthetic properties. An increase in a painting's brittleness, transparency, or delamination, the appearance of highly disfiguring efflorescent hazes or crusts or pustule-like protrusions have all been related to the formation of metal soaps and/or oxalates. Considering these unwanted alterations are irreversible, the international heritage community has been actively engaged in understanding the pigment-binder alteration mechanisms as well as the environmentally induced or conservation-related factors that promote their formation within pictorial films as they age. Nonetheless, other fundamental aspects of the metal carboxylate phenomena remain largely understudied. For instance, our investigations of degraded historical paintings and mock-up samples systematically show chemical speciation and spatial distribution patterns of metal soaps and oxalates within oil paint films. We suspect such patterns are related to yet unveiled ionic dissociation, exchange and migration processes occurring between these metal carboxylates, similar to what has been observed amongst metal soaps in model systems.

It is known that such ionic phenomena's equilibrium and reaction rate constants are impacted by the reaction medium's relative dielectric constant (ϵ_r) and conductivity (σ). For instance, it has been shown that the extent of ionic dissociation and migration depend on the medium's ϵ_r and are triggered as its value increases. Characterizing EM properties over a wide frequency range allows to unveil novel interactions such as related to a material's ionic-related properties or transformation processes. Characterizing such electromagnetic (EM) properties is thus required to explain a material's ionic-related properties or transformation processes.

Yet, to the best of our knowledge, the EM characterization of an oil paint film's ϵ_r and σ values remains an unsolved challenge. Indeed, only few EM characterization reports exist for bulk vegetable oil but none of them has dealt with dry oil paint films nor allows direct extraction of the complex permittivity with associated ϵ_r and σ . This body of research has nonetheless shown that a vegetable oil's ϵ_r value increases as its moisture content or oxidation degree increases. Thus, one can only suspect similar trends to occur in oil paint films as they transform throughout the lifetime of a historical painting, for instance when it (1) is created (e.g. as the siccative oils auto-oxidize and dry to form a film); (2) ages with time (e.g. as the oil films undergoes photooxidation and hydrolysis, gradually becoming more polar and ionic); and (3) is exposed, stored or restored in museal collections (e.g. as it is exposed to different relative humidity values or water-based conservation treatments).

Thus, to refine our understanding of the carboxylate-related ionic dissociation, exchange and migration processes underlying the alteration patterns found in historical oil paintings, the EEHOP project aims at boldly opening a new venue of investigation in the heritage oil paint research field in manifold ways. Firstly, by developing an EM characterization technique allowing to precisely determine an oil paint film's ϵ_r and σ values over a wide frequency range. Secondly, by correlating such EM properties to both, the chemical state of the oil film (e.g. degree of oxidation and hydrolysis) and the environmental factors to which the oil film is exposed (e.g. relative humidity).

And lastly, by exploring how these EM properties influence the extent and rates of the ionic exchange and migration processes occurring between metal oxalates and soaps. The EEHOP project will address the question of the interdependence between dielectric permittivity and the ionic processes; are such processes favored by the increase of dielectric constant, are the ionic phenomena modifying the medium's EM properties, or is there a mix of the two effects? The combination of EM measurements and models developed during the project will aim to give an answer. Probing EM properties of oil's films is a non-destructive way to monitor ionic exchanges and will ultimately help to predict and prevent the degradation of historical oil paintings.

SOUGHT AFTER PROFILE

To achieve its research objectives, the EEHOP project is looking for a doctoral researcher with the following profile:

- You have a Master's degree in science or engineering (120 credits) with a specialization in physics-chemistry of materials;
- You are scientifically curious and have a keen interest in research;
- You have in-depth knowledge of organic and coordination chemistry;
- Basic knowledge of electromagnetism and/or high-frequency measurement techniques (from MHz to GHz) will be an important asset;
- You have theoretical and practical knowledge of the analytical methods used for the micro-characterization of organic and inorganic materials, such as microscopic (OM-POL/UV and SEM-EDX), elemental (e.g. XRF and ICP), molecular (μ -FTIR and MRS) and chromatographic (HPLC and GC-MS) analysis methods;
- Knowledge of heritage chemistry, with particular emphasis on drying oil-based paint systems, pigment-oil binder interactions and the various types of metal carboxylates found in oil-based paint layers is desirable;
- You have practical experience in the use of simulation and data processing software such as MatLab or Python;
- You are able to carry out high-quality work in interdisciplinary research projects;
- You work in a structured way, taking into account priorities and deadlines;
- You are able to work both independently and as part of a team;
- You are willing to take the initiative and invest yourself in your work;
- You have excellent writing and oral communication skills in English;

CONDITIONS OF APPOINTMENT

The appointment is subject to the candidate completing a doctoral thesis under the co-supervision of the two EEHOP project co-promoters. To this end, the candidate will be awarded a doctoral scholarship. At the end of a 4-year thesis, a doctorate in engineering sciences may be awarded by the Université catholique de Louvain.

HOW TO APPLY ?

Applications must be emailed to Prof. Isabelle Huynen (isabelle.huynen@uclouvain.be) and Dr. Francisco Mederos-Henry (francisco.mederos@kikirpa.be) before May the 15th 2024 at midnight. They must include a motivation and a recommendation letter as well as a detailed CV demonstrating the presence of the required skills.



RÉSUMÉ

Les peintures à l'huile historiques subissent des transformations chimiques complexes lorsqu'elles vieillissent, déclenchant la production d'une grande variété de carboxylates métalliques dans les films de peinture. Les savons métalliques et les oxalates sont deux types de carboxylates métalliques qui modifient de manière irréversible les propriétés physiques, chimiques et esthétiques d'une peinture à l'huile, menaçant sa conservation à long terme. Les aspects fondamentaux de leur dégradation médiée par les carboxylates métalliques sont encore mal compris, tels certains phénomènes ioniques impliquant des savons métalliques et des oxalates.

Le projet EEHOP va étudier comment les processus de dissociation, d'échange et de migration ioniques se produisant entre les savons métalliques et les oxalates sont corrélés aux propriétés électriques, à la composition chimique et à l'humidité relative ambiante d'un film. Nous introduirons une méthodologie de caractérisation électromagnétique à large bande dans le domaine de la recherche sur les peintures à l'huile patrimoniales. Notre objectif est de déterminer comment la permittivité électrique complexe d'un film d'huile évolue avec le vieillissement et les changements de composition chimique ou de teneur en eau dus aux fluctuations de l'humidité relative. Par une telle approche, nous espérons sonder les processus d'échange et de migration ioniques entre les savons et les oxalates métalliques via la variation détectée des propriétés électriques du film à différents taux d'humidité.

Le projet EEHOP repoussera les limites des connaissances sur la dégradation des peintures à l'huile historiques. Il contribuera ainsi à améliorer les politiques de conservation préventive et de restauration afin de minimiser les dégradations dues aux carboxylates métalliques, assurant la conservation à long terme du vaste patrimoine culturel constitué par les collections de peintures à l'huile, tant en Belgique qu'à l'étranger.

MOTIVATION

Les peintures à l'huile historiques sont des systèmes chimiques très complexes composés de mélanges de matériaux inorganiques et organiques tels que des pigments, des charges, des siccatifs et des liants siccatifs à base d'huile. Au cours du vieillissement, ces matériaux subissent de nombreuses transformations chimiques influencées par la composition matérielle de l'œuvre elle-même, mais aussi par des facteurs environnementaux tels que la lumière, la température, les polluants atmosphériques et l'humidité relative. Certaines de ces transformations menacent la stabilité à long terme et la conservation des matériaux picturaux et, par conséquent, des valeurs esthétiques, historiques, sociales et technologiques qui sont incarnées dans la matérialité de ces œuvres d'art. Il est cependant essentiel de préserver les aspects visuels et matériels de ces œuvres d'art aussi inchangés que possible pour les générations futures.

En conséquence, depuis plus de vingt ans, les sciences du patrimoine s'efforcent de décrire les mécanismes physico-chimiques complexes qui régissent les transformations des liants à l'huile et des pigments au fur et à mesure que les peintures vieillissent dans le temps. Grâce à ces recherches, notre conceptualisation d'une couche de peinture à l'huile est passée d'une dispersion de particules de pigments dans un réseau huileux relativement stable, principalement lié de manière covalente et réticulé, à un mélange réactif et métastable de composés oxydés et ioniques dans lequel des interactions complexes entre les pigments et les liants se produisent en permanence. Il a été prouvé que cette nature ionique est d'une importance fondamentale pour

expliquer les propriétés mécaniques d'une couche picturale, sa sensibilité aux solvants ou certains de ses processus d'altération, entre autres propriétés.

Parmi les diverses espèces ioniques formées pendant le vieillissement de la couche picturale, les savons et les oxalates métalliques sont les plus abondamment décrits. Ces deux espèces sont constituées respectivement d'un ou deux groupements carboxylate qui coordonnent un cation métallique dérivé de matériaux picturaux tels que des pigments, des siccatifs ou des charges. La formation de ces carboxylates dans le film de peinture répond à des réactions chimiques complexes qui ont été intensivement étudiées au cours des 20 dernières années et qui impliquent une humidité relative élevée ou fluctuante et/ou des processus d'oxydation photochimique se produisant à mesure que le liant huileux vieillit en présence de certains matériaux picturaux. La formation de savons et d'oxalate métalliques constitue une menace importante pour la conservation à long terme des peintures historiques, car elle modifie les propriétés physiques, chimiques et esthétiques de ces objets patrimoniaux. L'augmentation de la fragilité, de la transparence ou de la délamination d'une peinture, l'apparition d'efflorescences, de croûtes ou de protubérances pustuleuses très défigurantes ont toutes été liées à la formation de savons et/ou d'oxalates.

Considérant que ces altérations indésirables sont irréversibles, la communauté internationale dédiée à la conservation du patrimoine s'est activement engagée à comprendre les mécanismes d'altération des pigments et des liants ainsi que les facteurs liés à l'environnement ou à la conservation-restauration qui favorisent leur formation dans les films picturaux au fur et à mesure de leur vieillissement. Néanmoins, d'autres aspects fondamentaux du phénomène des carboxylates métalliques restent largement sous-étudiés. Par exemple, nos recherches sur des peintures historiques et des échantillons modèle montrent systématiquement des tendances de spéciation chimique et de distribution spatiale de ces carboxylates métalliques dans les films de peinture à l'huile. Nous pensons que ces tendances sont liées à des processus de dissociation ionique, d'échange et de migration entre ces carboxylates métalliques, similaires à ce qui a été observé auparavant entre différents types de savons métalliques dans des systèmes modèles.

On sait que les constantes d'équilibre et de vitesse de réaction de ces phénomènes ioniques sont influencées par la constante diélectrique relative (ϵ_r) et la conductivité (σ) du milieu réactionnel. Par exemple, il a été démontré que la dissociation et la migration ioniques dépendent de la constante diélectrique du milieu réactionnel (ϵ_r) et que ces processus sont favorisés lorsque la valeur de ϵ_r augmente. De ce fait, la caractérisation des propriétés électromagnétiques (EM) d'un matériau donné sur une large gamme de fréquences permet de mettre en évidence les propriétés ioniques ou les processus de transformation d'un matériau.

Pourtant, à notre connaissance, la caractérisation électromagnétique des valeurs ϵ_r et σ d'un film de peinture à l'huile reste un défi non résolu. Si bien il y a des rapports scientifiques portant sur la caractérisation EM de différentes huiles végétales, aucun ne considère des films de peinture à l'huile secs ou s'occupe d'extraire directement la permittivité complexe de ces matériaux, avec les valeurs associées ϵ_r et σ . Ce corpus de recherche a néanmoins montré que la valeur ϵ_r d'une huile végétale augmente avec sa teneur en humidité ou son degré d'oxydation. On peut donc supposer que des tendances similaires se produisent dans les films de peinture à l'huile au fur et à mesure qu'ils se transforment au cours de la vie d'une peinture historique, par exemple lorsqu'elle (1) est créée (e.g. lorsque les huiles siccatives s'auto-oxydent et sèchent pour former un film) ; (2) vieillit avec le temps (e.g. lorsque les films d'huile subissent une photo-oxydation et une hydrolyse, devenant progressivement plus polaires et ioniques) ; et (3) est exposée, stockée

ou restaurée dans des collections muséales (*e.g.* lorsqu'elle est exposée à différentes valeurs d'humidité relative ou à des traitements de conservation à base d'eau).

Ainsi, pour affiner notre compréhension des processus de dissociation, d'échange et de migration ioniques liés aux carboxylates métalliques et donc des modèles d'altération des peintures à l'huile historiques, le projet EEHOP vise à ouvrir audacieusement un nouveau champ d'investigation dans le domaine de la recherche sur les peintures à l'huile patrimoniales, et ce de plusieurs manières. Premièrement, en développant une technique de caractérisation EM permettant de déterminer avec précision les valeurs ϵ' et σ d'un film de peinture à l'huile sur une large gamme de fréquences. Deuxièmement, en établissant une corrélation entre ces propriétés EM et l'état chimique du film d'huile (par exemple, le degré d'oxydation et d'hydrolyse) et les facteurs environnementaux auxquels le film d'huile est exposé (par exemple, l'humidité relative). Et enfin, en explorant comment ces propriétés EM influencent l'étendue et les taux des processus d'échange ionique et de migration qui se produisent entre les oxalates métalliques et les savons. Le projet EEHOP abordera la question de l'interdépendance entre la permittivité diélectrique et les processus ioniques ; ces processus sont-ils favorisés par l'augmentation de la constante diélectrique, les phénomènes ioniques modifient-ils les propriétés EM du milieu, ou existe-t-il un mélange des deux effets ? La combinaison des mesures EM et des modèles développés au cours du projet visera à apporter une réponse. La mesure des propriétés EM des films d'huile est un moyen non destructif de comprendre et de surveiller ces processus ioniques et permettra à terme de prédire et de prévenir la dégradation des peintures historiques à l'huile.

PROFIL RECHERCHÉ

Pour mener à bien ses objectifs de recherche, le projet EEHOP recherche un·e chercheur·se doctorant·e avec le profil suivant :

- Vous êtes titulaire d'un diplôme de master en sciences ou sciences de l'ingénieur (120 crédits) avec une spécialité en physique-chimie des matériaux ;
- Vous êtes doté.e de curiosité scientifique avec un grand intérêt pour la recherche ;
- Vous possédez des connaissances approfondies de chimie organique et de coordination ;
- Des connaissances de base en électromagnétisme et/ou techniques de mesures à hautes fréquences (du MHz au GHz) seront un atout important ;
- Vous possédez une connaissance théorique et pratique des méthodes analytiques utilisées pour la micro-caractérisation des matériaux organiques et inorganiques tels que : des méthodes d'analyse microscopiques (OM-POL/UV et SEM-EDX), élémentaires (*e.g.* XRF et ICP), moléculaires (μ -FTIR et MRS) et chromatographiques (HPLC et GC-MS) ;
- Des connaissances sur la chimie du patrimoine et plus particulièrement des systèmes picturaux à base d'huile siccatives, des interactions pigment-liant huileux et des différents types de carboxylates métalliques se retrouvant dans les couches picturales à l'huile est souhaitable ;
- Vous avez de l'expérience pratique dans l'utilisation de logiciels de simulation et traitement de données tels que MatLab ou Python ;
- Vous êtes à même de réaliser un travail de haute qualité au sein de projets de recherche interdisciplinaires ;
- Vous travaillez de façon structurée et en tenant compte des priorités et des délais fixés ;
- Vous êtes capable de travailler en équipe et de manière autonome ;
- Vous êtes prêt à prendre des initiatives et à vous investir dans votre travail ;
- Vous avez d'excellentes capacités rédactionnelles et de communication orale en anglais ;

CONDITIONS D'ENGAGEMENT

L'engagement se fera sous la condition que le/la candidate réalisera une thèse de doctorat sous la co-supervision des deux co-promoteurs du projet EEHOP. A cette fin le/la candidate se verra octroyer une bourse de doctorat. A l'issue d'un travail de thèse de 4 ans, le diplôme de docteur en sciences de l'ingénieur pourra être délivré par l'Université catholique de Louvain.

COMMENT POSER SA CANDIDATURE?

Les candidatures doivent être envoyées par courrier électronique au Prof. Isabelle Huynen (isabelle.huynen@uclouvain.be) et au Dr. Francisco Mederos-Henry (francisco.mederos@kikirpa.be) avant le 15 mai 2024 à minuit. Elles doivent inclure une lettre de motivation et de recommandation ainsi qu'un CV détaillé démontrant la présence des compétences requises.