



HAL
open science

Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux : objets du patrimoine de la fin du 19ème au début du 20ème siècle

Céline Paris

► **To cite this version:**

Céline Paris. Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux : objets du patrimoine de la fin du 19ème au début du 20ème siècle. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00711236

HAL Id: tel-00711236

<https://theses.hal.science/tel-00711236>

Submitted on 22 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité
CHIMIE-PHYSIQUE

présentée par
Céline PARIS

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse

**Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux :
objets du patrimoine de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle.**

Soutenue le 17 décembre 2004

Devant le jury composé de

**Mme F. Bechtel
Mme S. Turrel
Mme F. Falluel
M. P. Baraldi
M. J.-M. Valéry
Mme N. Lacome
Mme C. Couprie**

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

TABLE DES MATIERES

<i>INTRODUCTION</i>	2
CHAPITRE I : LES MATERIAUX	5
PARTIE A : les matières naturelles	8
1. Nacre	8
2. Bois	10
3. Corne et écaille	13
4. Ivoire et os	17
PARTIE B : les matières artificielles	27
1. Matériau artificiel protéique : la galalithe	27
2. Matériaux artificiels cellulosiques	30
3. Mise en forme et ravail des matériaux artificiels	38
CHAPITRE II : LES METHODES EXPERIMENTALES	42
PARTIE A : la spectroscopie Raman	48
PARTIE B : la spectroscopie infrarouge	52
PARTIE C : analyse des spectres	57
CHAPITRE III : PROCEDE D'IDENTIFICATION DES MATERIAUX	63
PARTIE A : PREMIERE CLASSIFICATION	65
PARTIE B : NACRE ET BOIS	70
PARTIE C : CELLULOÏD ET ACETOCELLULOSE	73
1. Méthodologie	73
2. Spectres des éventails	75
3. Utilisations particulières du celluloïd et de l'acétocellulose	85
PARTIE D : ECAILLE, CORNE ET GALALITHE	88
1. Méthodologie	88
2. Analyses des échantillons de référence	91
3. Identification des échantillons inconnus	97
PARTIE E : IVOIRE ET OS	109
1. Matériaux de référence	109
2. Technique d'analyse	110
3. Premières approches de l'étude des spectres IR-ATR	111
4. Etude des spectres par analyse en composantes principales	115
5. Application à des échantillons inconnus	129
CONCLUSION	136
ANNEXES	141

INTRODUCTION

La connaissance des objets du patrimoine a été principalement développée en histoire de l'art et en histoire des techniques mais l'approche analytique de ces objets renouvelle leur étude. En effet, l'identification de leurs matériaux constitutifs apporte des informations dans de multiples domaines.

La première information est d'ordre chronologique. En effet, l'identification du matériau d'un objet permet de proposer une datation ou du moins une estimation de datation ou, inversement, elle peut montrer une contradiction avec la date présumée pour l'objet. De plus, les matériaux utilisés témoignent du mode de fabrication et mettent en évidence des caractérisations technologiques qui peuvent être fonction du lieu et de l'époque de production. Parfois une origine géographique peut être proposée à partir de la présence d'un produit spécifique, naturel ou artificiel.

La connaissance de la composition et de la structure des matériaux des objets du patrimoine est également essentielle pour proposer des stratégies de conservation et de restauration. En effet, les conditions de conservation idéales (température, humidité, intensité lumineuse) peuvent varier selon le type de matériau considéré. De même, les techniques de restauration employées doivent être adaptées au matériau de l'objet.

Dans l'étude d'objets du patrimoine, nous nous sommes intéressés à une période charnière pour l'histoire des matériaux. A la fin du 19^{ème} siècle, des matériaux naturels tels la nacre, le bois, l'écaille, la corne, l'ivoire et l'os sont employés pour la fabrication de divers objets de la vie quotidienne. A la même époque, les premiers matériaux plastiques artificiels sont mis au point et introduits dans la fabrication des mêmes objets à un niveau de production industrielle. Ces nouveaux matériaux sont d'abord utilisés dans le but d'imiter et de remplacer les matériaux naturels. Puis, très rapidement, les fabricants réalisent que ces matériaux artificiels permettent aussi de proposer des objets pouvant être déclinés en plusieurs aspects et différentes couleurs et avec des formes nouvelles ou plus complexes.

Cette période de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle (1880-1920) est une période clé dans l'histoire des matériaux, puisque les deux types de matériaux, naturels et artificiels, sont utilisés simultanément pour la production d'objets. Les objets fabriqués durant cette période sont également d'un intérêt majeur pour les historiens des techniques et les conservateurs, car ils sont les témoins des premières utilisations d'un nouveau type de matériaux

Les objets que nous avons étudiés sont des **éventails** provenant essentiellement des collections du musée Galliera, musée de la Mode et du Costume, à Paris. Ces objets ont été choisis parce qu'ils présentent des caractéristiques particulières qui vont permettre de répondre à

notre problématique. En effet, les éventails sont bien datés par les conservateurs, ce qui garantit leur appartenance à la période d'intérêt. De plus, ces accessoires de mode ont été produits en quantités importantes durant cette période, avec une grande diversité de matériaux et de couleurs, ainsi qu'une grande diversité de qualités.

Un siècle après la fabrication de ces objets, l'enjeu est non seulement de reconnaître les matériaux naturels de leur imitations en matériaux artificiels parce qu'il est souvent impossible pour un œil non averti de les différencier visuellement, mais aussi de caractériser et d'identifier tous ces matériaux, naturels et artificiels.

Il est donc nécessaire de recourir à des méthodes analytiques qui présentent—l'avantage d'être complètement objectives par rapport à une expertise visuelle. La procédure d'identification sera faite en deux étapes. La première consiste à établir une banque de référence à partir d'objets dont le matériau est identifié de façon irréfutable. Puis, l'identification d'objets de nature inconnue sera effectuée par comparaison avec la banque de référence.

Les objets que nous avons étudiés présentent une grande valeur historique et muséographique. A ce titre, le critère essentiel dans le choix de la technique est qu'elle soit totalement **non-destructive** : ni prélèvements, ni détérioration ou modification du matériau lors de l'analyse ne sont autorisés. Deux techniques complémentaires répondent à ces exigences : la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge.

Dans un premier chapitre, nous présentons les matériaux, naturels et artificiels, susceptibles d'avoir été utilisés pour la fabrication des éventails entre la fin du 19^{ème} et le début du 20^{ème} siècle. Les techniques d'analyse que nous avons utilisées sont décrites dans le chapitre 2. Le troisième chapitre détaille les stratégies d'analyse que nous avons établies pour étudier successivement l'ensemble des matériaux, et présente les identifications que nous avons réalisées sur des éventails conservés au Musée Galliera.

CHAPITRE I :
LES MATERIAUX

INTRODUCTION	7
PARTIE A : les matières naturelles	8
1. Nacre.	8
1.1. Structure et étude de la nacre	8
1.2. Origines, aspects et utilisations	9
1.3. Travail de la nacre	10
2. Bois.	10
2.1. Structure et étude du bois	10
2.2. Origines et utilisations du bois	12
3. Corne et écaille.	13
3.1. Origines et aspects	13
3.2. Travail et utilisations de la corne et de l'écaille	15
3.3. Structure et composition chimique	16
3.4. Etude et différenciation des kératines	18
4. Ivoire et os.	18
4.1. Origines et aspects	18
4.2. Travail de l'ivoire et de l'os	20
4.3. Structure et composition chimique	20
4.4. Etude et différenciation de l'ivoire et de l'os	23
PARTIE B : les matières artificielles	27
1. Matériau artificiel protéique : la galalithe.	27
1.1. Origines	27
1.2. Propriétés et utilisations	28
1.3. Structure et procédé de fabrication	29
2. Matériaux artificiels cellulosiques.	30
2.1. Le celluloïd	31
2.2. L'acétocellulose	34
3. Mise en forme et travail des matériaux artificiels	38
CONCLUSION	39
Références bibliographiques	40

INTRODUCTION

La fin du 19^{ème} et le début du 20^{ème} siècle est une époque charnière pour la fabrication d'objets et accessoires de mode, dont les matériaux se diversifient considérablement. Deux classes de matériaux sont alors utilisées. Les premiers sont des matériaux naturels, employés depuis toujours, comme la nacre, le bois, ainsi que l'écaille, la corne, l'ivoire et l'os. La deuxième classe de matériaux est constituée par des matériaux artificiels : le celluloïd, l'acétocellulose et la galalithe. Ces matériaux sont définis comme plastiques artificiels, par opposition aux matériaux synthétiques, parce qu'ils sont fabriqués à partir d'une macromolécule naturelle et non par synthèse. Le celluloïd et l'acétocellulose sont fabriqués à partir de la cellulose et la galalithe est obtenue à partir de la caséine du lait. Les macromolécules naturelles sont transformées ou non, et un agent plastifiant est ajouté ou non pour obtenir une masse plastique moulable. Le celluloïd, l'acétocellulose et la galalithe ont été initialement utilisés pour imiter et remplacer les matières naturelles, devenues parfois trop rares ou trop chères. Plus tard, ils permettront la fabrication d'objets, dont des accessoires de mode, avec une plus grande variété de formes et de couleurs que celles permises par les matières naturelles.

Notons aussi qu'à la même période deux autres matériaux étaient utilisés : en 1860, l'ébonite (caoutchouc vulcanisé à forte proportion en soufre) et en 1909, la bakélite (résine résultant de la réaction du formol sur le phénol) est mise au point. Cependant nous ne considérerons pas ces deux matériaux dans la suite de notre travail, puisque tous deux ont été très peu utilisés pour la fabrication d'accessoires de mode tels les éventails. En effet, leur principale application a été la production de matériel électrique (tableau, bobines, câblage de fils électriques, ...) en raison de leur grande qualité d'isolation.

Ce chapitre présente les neuf matériaux, naturels et artificiels, susceptibles d'avoir été utilisés pour la fabrication des éventails et boutons entre la fin du 19^{ème} et le début du 20^{ème} siècle. Nous décrirons d'une part, les origines des matières naturelles et les procédés de fabrication des matériaux artificiels et, d'autre part, les méthodes de façonnage et de mise en forme pour obtenir des objets.

PARTIE A :

les matières naturelles

1. Nacre.

1.1. Structure et étude de la nacre

La **nacre** est sécrétée par les coquillages, une classe des mollusques, en couches superposées et d'épaisseurs régulières à l'intérieur des coquilles.

Elle est constituée de carbonate de calcium sous forme aragonite (90%) et de conchioline (5%), plus des traces d'eau et de différents ions. La conchioline est constituée de différentes protéines dont la composition et la structure ne sont pas totalement connues. Il a été montré que ces protéines induisent la formation de la partie minérale de la nacre et déterminent sa structuration. Les protéines présentes dans la nacre produisent du carbonate de calcium sous forme aragonite, bien que cette structure soit moins stable que celle de la calcite, dans les conditions normales de température et de pression [Bowen et Tang, 1996 ; Feng *et al.*, 2000]. Selon les hypothèses avancées, la partie soluble des protéines est responsable de la formation du cristal dans une morphologie caractéristique de la protéine, alors que la partie insoluble détermine la densité, la taille et la quantité des cristaux.

La conchioline contient aussi les pigments organiques, de type caroténoïde, qui donnent leur couleur aux nacres. Dans les mollusques, ils sont complexés à des protéines pour former des caroténoprotéines. Cette complexation peut modifier la couleur initiale du pigment et donner des teintes allant du jaune au violet.

La nacre ainsi que les composants dont elle est constituée ont fait l'objet d'études analytiques par différentes techniques, notamment par spectroscopies Raman et infrarouge [Bédouet *et al.*, 2001 ; Bowen, 1996 ; Checa et Rodriguez-Navarro, 2004 ; Feng, 2000], pour ne citer que quelques références récentes.

Deux des constituants des nacres sont identifiables par spectroscopie Raman. Le carbonate de calcium sous forme aragonite présente des bandes caractéristiques à 207, 703 et 1087 cm^{-1} . La présence de caroténoïde a été révélée dans des nacres et coraux de couleur rose par l'observation de bandes caractéristiques à 1150 et 1520 cm^{-1} [Délé-Dubois et Merlin, 1981]. L'identification

de la nacre est donc aisée, bien que l'espèce animale par laquelle elle est produite ne puisse pas être précisée.

1.2. Origines, aspects et utilisations

On compte actuellement plus de 100 000 espèces de coquillages. Leurs tailles, formes et couleurs sont extrêmement diversifiées. Cependant seuls quelques-uns sont utilisés pour la manufacture d'objets en nacre.

Les nacres dites franches, produites par certains coquillages, sont très prisées dans le milieu de la mode. Elles sont d'un blanc profond, on les trouve en Australie, en Indonésie, aux Philippines, aux environs de Djibouti, à Madagascar, sur les côtes occidentales indiennes ou encore en mer d'Oman. Les trocas (*Trochus niloticus*) produisent une nacre de couleur blanche. Ils proviennent d'Indonésie, de Nouvelle-Calédonie, de Polynésie, des Philippines et de Birmanie et sont principalement utilisés pour la boutonnerie. Les burgaus (*Turbo marmoratus*), proviennent aussi d'Indonésie, des Philippines et de Birmanie, mais également de Madagascar, de l'océan Pacifique et de la mer de Chine. Ils donnent des nacres de tons très irisés, destinées principalement à la fabrication de boutons, ainsi qu'à la décoration d'objets de luxe, comme les éventails et les paravents (**Figure 1**).

Les nacres de couleurs, produites par les haliotides (*Haliotis kamtschatkana*), sont classées selon leur couleur. Les nacres verte (*Rufescens*) (**Figure 1**) et rouge (*Corrugata*) proviennent du Mexique. Elles sont utilisées en marqueterie, en panneaux décoratifs et pour la boutonnerie de luxe. La nacre rouge possède une grande variété de tonalités et se présente en plaques plus épaisses que la nacre verte. L'ormeau des mers de Chine (*Littorina Littorea*) donne des tons extrêmement variés : rosés, violines, verts ou bleus selon l'incidence de la lumière. Ses usages sont multiples, depuis des incrustations dans les instruments de musique jusqu'aux décors de coffrets à bijoux, en passant par la boutonnerie de luxe et les décors de panneaux. Enfin, l'ormeau bleu des Tonga (*Paua blue ear shell*) est essentiellement destiné à la production de petites pièces, pour des applications les plus diverses. Il est de couleur bleu, avec des irisations roses, vertes et violines.

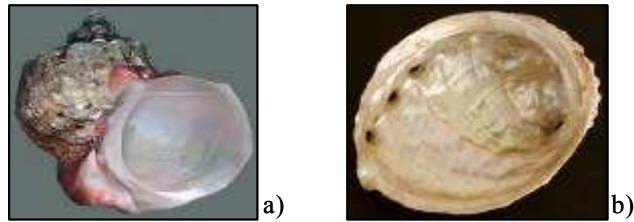


Figure 1: Photographies de coquillages : a) *Turbo marmoratus* et b) *Haliotis Rufescens*.

1.3. Travail de la nacre

Pour la manufacture des objets, les morceaux de nacre sont ramollis dans l'eau bouillante, puis aplatis. Les formes sont ensuite découpées à l'emporte-pièce pendant que les plaques sont encore molles. La nacre, le plus souvent blanche, peut être facilement teintée par des colorants organiques en gris, vert ou rose [Delorme, 1958]. La plus grande utilisation de la nacre est la fabrication de boutons, mais elle a aussi été présente dans la tabletterie et dans les objets plus conséquents, comme les éventails et divers accessoires de toilette et de mode.

2. Bois.

2.1. Structure et étude du bois

Les différents **bois** présentent des caractéristiques structurales communes. Tous sont constitués de trois composants glucidiques, des polysaccharides dits de structure : la cellulose (40 à 50%) et l'hémicellulose (20 à 30%) qui forment l'hollocellulose, et la lignine (~25%) (**Figure 2**).

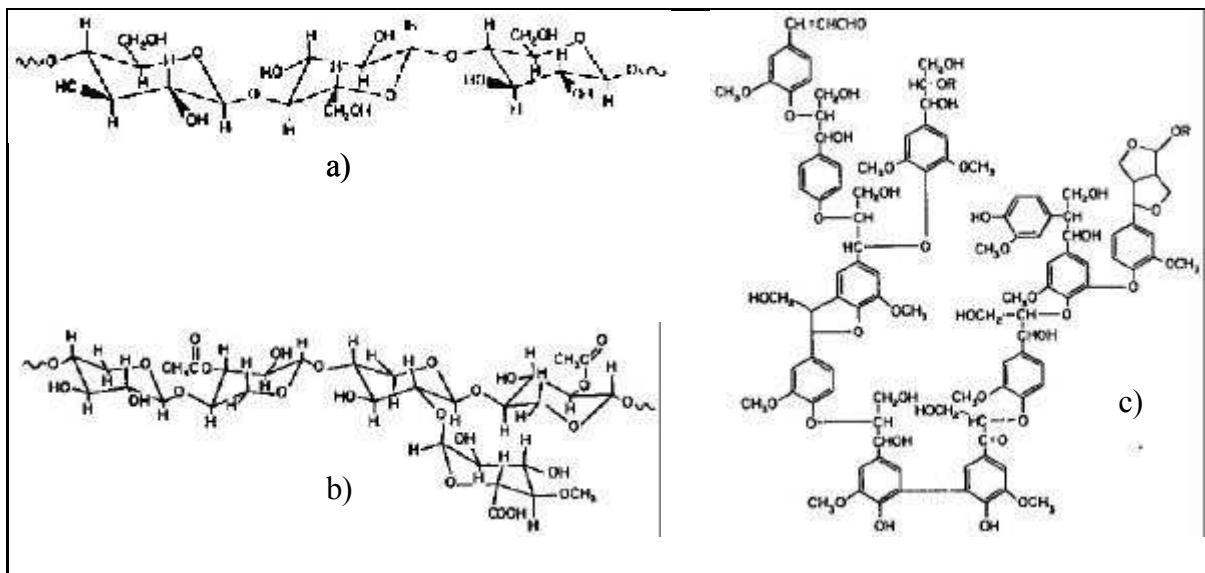


Figure 2 : Structures des trois principaux composants du bois : a) la cellulose, b) l'hémicellulose et c) la lignine des bois mous (structures partielles) [Banks et Owen, 1987].

D'autres composés, minéraux et organiques, sont présents en faible concentration. La cellulose forme des fibres qui constituent l'armature des parois végétales du bois. L'hémicellulose et la lignine consolident cette armature, lui donnant rigidité et résistance.

Les molécules de cellulose sont de longues chaînes linéaires de 5 à 15 000 monomères de D glucose en configuration β pyranose. Le plus généralement, la cellulose est décrite comme un polysaccharide formé d'unités β D glucopyranose. Chaque unité, en conformation chaise, est en configuration β , donnant la possibilité de stabiliser la chaîne par des liaisons hydrogène. De plus, une unité sur deux ayant subi une rotation de 180° , la chaîne reste droite et étirée. Ces macromolécules linéaires s'associent ensuite par des liaisons hydrogène faibles entre groupements hydroxyles pour former un réseau tridimensionnel. La structure du réseau est différente suivant l'origine végétale des celluloses, mais il existe un schéma général valable pour toutes : quelque dizaines de chaînes se collent latéralement pour former une structure en feuilles. Ces feuilles s'empilent parallèlement avec un décalage constant pour former des microfibrilles (**Figure 3**). Enfin, les microfibrilles s'associent en fibres ou couches croisées.

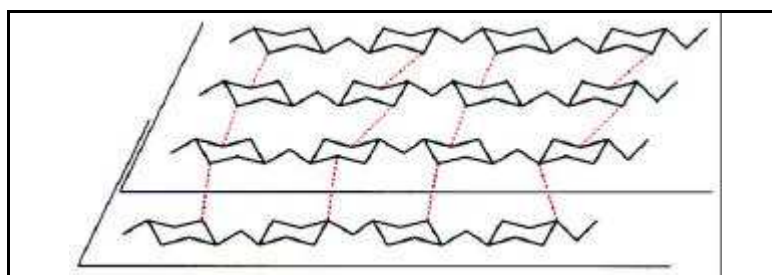


Figure 3 : Schéma proposé pour la structure d'une microfibrille de cellulose [Durliat, 1997].

Les hémicelluloses sont également des polysaccharides, de poids moléculaire plus faible que celui de la cellulose. Elles sont constituées de carbohydrates, pentoses et hexoses [Saunders, 1988]. Le type et le nombre de carbohydrates dépendent du bois considéré.

La lignine est un polyphénol dont la base est une unité de propylbenzène [Saunders, 1988]. Le type de lignine détermine deux classes de bois. La classe des bois 'durs', les angiospermes, comprend tous les bois à grandes feuilles et celle des bois 'mous', les gymnospermes, comprend tous les conifères.

Comme la nacre, le bois et ses composants ont fait l'objet d'études analytiques, notamment par spectroscopies Raman et infrarouge [Banks, 1987 ; Schultz *et al.*, 1985].

Le bois et la classe à laquelle il appartient (dur ou mou) peuvent être identifiés par ces spectroscopies. Les nombres d'ondes et les rapports d'intensité de bandes caractéristiques de ses constituants définissent la classe du bois (524 et 2890 cm^{-1} , 1273 et 3070 cm^{-1} pour les bandes les plus intenses de la cellulose et de la lignine, respectivement) [Evans, 1991 ; Kihara *et al.*, 2002 ; Lewis *et al.*, 1994 ; Owen et Thomas, 1989 ; Takayama *et al.*, 1997 ; Yang *et al.*, 1999]. Il n'est cependant pas possible de déterminer l'espèce dont provient le bois à partir de son spectre Raman ou infrarouge.

2.2. Origines et utilisations du bois

Dans le domaine de la mode et de l'accessoire, en France, les principaux utilisateurs du bois sont les tabletiers et les ébénistes. Ils emploient des bois locaux, comme le buis, le houx ou le sycomore. Au 18^{ème} siècle, l'introduction de bois exotiques est bien documentée (ébènes, gaïac, palissandres, acajou, ...). Elle a permis ainsi de diversifier les couleurs de bois disponibles, les qualités mécaniques, et ainsi les applications possibles. Citons, par exemple, les

accessoires de toilettes (peignes et brosses) et de mode (boutons et éventails), les objets de décoration, les manches de cannes et de parapluies et les accessoires pour fumeurs.

3. Corne et écaille.

La **corne** et l'**écaille** sont des kératines, tissus protéiques rigides, que l'on trouve respectivement chez les mammifères et les reptiles. Souvent les termes corne et écaille sont aussi utilisés pour définir soit une excroissance du crâne des mammifères, soit les lames qui recouvrent le corps de certains animaux. Nous utilisons ici ces termes pour désigner les matériaux kératinisés. Ces deux matériaux ont été très employés dans la fabrication d'objets du patrimoine. Ils présentent tous deux des facilités de mises en forme, ainsi qu'un panel de couleurs important.

3.1. Origines et aspects

Les **cornes** sont caractéristiques des mammifères ongulés (cervidés, bovidés, ...). Chez les cervidés, les cornes sont faites exclusivement d'une composante osseuse. Chez les bovidés, elles sont formées d'un prolongement osseux, le cornillon, fourni par l'os frontal et recouvert par un étui corné (**Figure 4**).

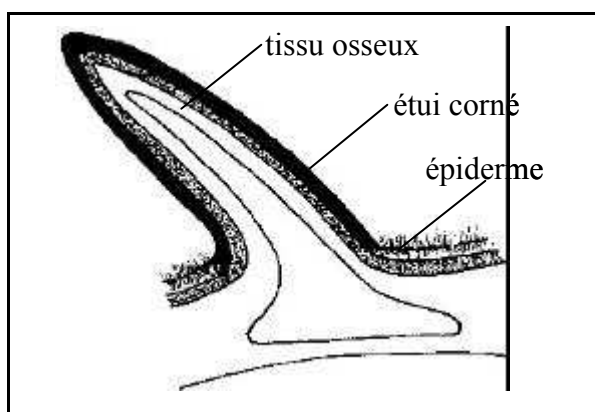


Figure 4 : Coupe transversale d'une corne de bovidé [MacGregor, 1985].

C'est l'étui corné, majoritairement utilisé pour la fabrication d'objets, qui correspond au matériau kératinisé. L'étui corné a les bords taillés en un mince biseau, au bord duquel se fait la poussée

de corne. A partir de l'extrémité libre, il est compact sur un tiers de la longueur totale [Delorme, 1958]. La surface de la corne à l'état brut est caractérisée par une structure de lignes fines et parallèles, dues au processus de formation de la kératine.

Pour la fabrication d'objets, on privilégie toujours le même type de cornes : elles proviennent d'animaux d'âges moyens, vivant dans des régions tempérées. Ces conditions garantissent des qualités mécaniques et esthétiques optimales aux cornes et assurent une certaine homogénéité du matériau utilisé dans la fabrication des objets que nous étudions.

Les cornes de bovidés peuvent présenter une grande variété de couleurs : de blanc à jaune clair, de gris à noir en passant par divers tons de brun. Souvent le fond est clair, veiné de couleurs plus foncées, ou inversement. La longueur moyenne d'une corne est de l'ordre de 40 cm, mais elle dépend de la race de bovidé.

La corne peut être modifiée au moyen de colorants d'aniline pour lui donner l'aspect de l'ambre ou de l'écaille de tortue.

L'**écaille** provient des tortues marines. Elle se présente sous forme de plaques. La carapace de la tortue comporte, en moyenne, 13 plaques de 2 à 6 mm d'épaisseur et le plastron (ventre) 9 plaques de 0,75 à 3 mm d'épaisseur. Le nombre de plaques peut varier d'une espèce de tortue à l'autre. Les sertissures qui réunissent la carapace et le plastron ainsi que les onglons qui constituent l'armature des pattes sont aussi faits d'écaille.

Il existe trois variétés d'écaille définies selon la race de la tortue :

- l'écaille caret (*Eretmochelys imbricata*), provient d'une tortue pêchée dans l'Atlantique. Elle est classée en deux sous-variétés : la grande écaille transparente, noire avec des taches variant du jaune pâle au brun rouge et l'écaille jaspée, dont le fond opaque est brun noir et les jaspes claires et transparents. Les plaques de la carapace de cette tortue, pouvant mesurer jusqu'à 115 cm de longueur, se superposent l'une sur l'autre comme les tuiles d'un toit. Cette espèce est aussi connue sous le nom de "tortue imbriquée" ou "tortue à écailles".

- l'écaille franche est produite par la tortue verte (*Chelonia mydas*), de 110 à 130 cm de longueur, vivant dans la mer Rouge, les mers du Sud et dans l'Atlantique (Antilles, Amérique du Sud). Elle est de couleur verdâtre à noirâtre avec de larges taches rouges brunâtre à jaune paille. Les plaques d'écaille de cette espèce ne se superposent pas.

- l'écaille caouanne (*Caretta caretta*), provenant de l'Atlantique et de la Méditerranée et de plus petites dimensions que les précédentes, est de fond brun rouge à brun noir avec des taches variées, les unes grandes et transparentes et les autres petites et opaques. La carapace de cette tortue, de 75 à 100 cm de longueur, présente une particularité : une des plaques est entièrement

transparente et jaune paille, c'est l'écaille blonde. Ce type d'écaille est le plus apprécié dans la confection d'accessoire de mode.

L'écaille la plus utilisée pour la confection d'objets est celle de la tortue caret. Durant le 19^{ème} siècle, on utilise aussi l'écaille caouanne et celle provenant de la tortue verte dont les plaques sont plus minces et de même aspect.

3.2. Travail et utilisations de la corne et de l'écaille

Corne : Le cornillon est détaché de la corne par macération dans l'eau de chaux pendant 2 à 4 semaines. L'étui corné est ensuite découpé en trois parties. La partie la plus proche de la tête de l'animal, la gorge, de 10 cm de longueur environ, peut être utilisée pour la manufacture de peignes de petites dimensions. La partie centrale, le biscage, mesure 15 à 20 cm de longueur. C'est un morceau creux de forme conique. Le haut de la corne, la pointe, est un morceau plein de 10 à 15 cm de longueur. Les morceaux de corne sont amollis dans l'eau bouillante, coupés dans la longueur et aplatis à l'aide d'une presse pour être enfin dédoublés en feuilles. Les feuilles sont ensuite usinées (grattées, poncées, recoupées) pour obtenir les plaques aux dimensions voulues. Enfin les plaques sont chauffées et mises sous presse dans des moules de la forme désirée.

La corne a été beaucoup utilisée pour la coutellerie, les manches et poignées de cannes, de parapluies et d'ombrelles. On trouve la corne dans les articles pour fumeurs (fume-cigarettes, tuyaux de pipes) mais également en quantités relativement importantes, pour la tableterie, et les accessoires de toilettes (brosses, peignes, manches de blaireaux, ...) et de mode (boutons, épingles à cheveux, éventails, ...) [Delorme, 1958 ; Fournier *et al.*, 2001 ; Métiers d'art, 1994-1995].

Ecaille : Les qualités mécaniques et l'élasticité naturelle de l'écaille en font un matériau relativement facile à travailler. Les plaques d'écaille, lorsqu'elles sont bombées et d'épaisseur irrégulière, peuvent être redressées en les trempant dans l'eau bouillante, qui les amollit, puis en les soumettant à l'action d'une presse chauffée. Une fois refroidies, elles peuvent être sciées, coupées aux dimensions voulues.

Une caractéristique importante du travail de l'écaille est la possibilité de greffer et de souder plusieurs morceaux d'écaille. L'action conjuguée de la pression et de la chaleur permet de les réunir en un bloc homogène et solide, sans utiliser d'agent extérieur. Il est alors possible d'obtenir des morceaux d'écaille de la dimension voulue, et ce, même à partir de rognures. Le morceau peut alors être mis en forme, avant polissage, par moulage entre des plaques chauffées, dans de l'eau bouillante.

L'écaïlle a toujours été considérée comme un matériau noble, par la diversité de couleurs et de nuances et les possibilités de mise en forme qu'elle offre. Sa principale utilisation est la lunetterie et la tabletterie. L'écaïlle a aussi été très utilisée, comme la corne, pour la fabrication de peignes, de brosses et autres articles de toilettes, et de nombreux articles de mode (boutons, éventails, ...) [Delorme, 1958 ; Fournier, 2001 ; Métiers d'art, 1994-1995]. Enfin, dans le domaine du décor mobilier, nous ne pouvons ignorer les meubles que réalisa Boulle, ébéniste de Louis XIV, qui les enrichit avec des incrustations d'écaïlle.

3.3. Structure et composition chimique

Les kératines, constituants principaux de l'écaïlle et la corne, sont synthétisées par l'épiderme dans sa couche interne. Les cellules migrent graduellement à partir de cette couche jusqu'à la couche cornée dont la partie supérieure est formée par ces mêmes cellules mortes. Les kératines sont constituées de deux types de protéines. Les premières ont une structure filamenteuse. Leur élément de base est constitué de deux polypeptides formant chacun une structure compacte avec une conformation en hélice α . Ces deux hélices s'enroulent l'une sur l'autre pour former une superhélice, stabilisée par des liaisons covalentes (ponts disulfures), formant des résidus cystines (**Figure 5**). La rigidité de ces protéines est due à la présence des ponts disulfures.

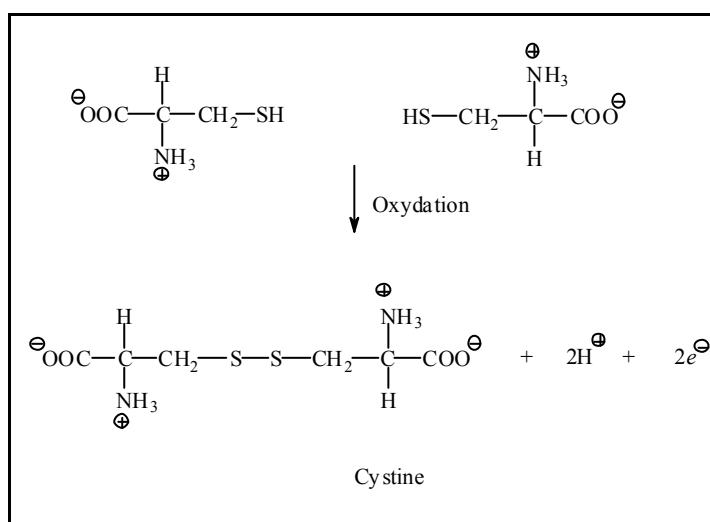


Figure 5 : Oxydation de deux résidus cystéines formant un disulfure, la cystine [Rawn, 1989].

Selon le type de kératine, la formation de fibres à partir des superhélices se fait de façon différente, mais avec des étapes comparables. Les dimères enroulés en une torsade de deux

superhélices forment une photofibrille. Ces torsades s'accolent latéralement, avec une réticulation plus ou moins importante selon la kératine, par des ponts disulfures pour former des microfibrilles. Les microfibrilles sont cimentées entre elles par une protéine amorphe, le deuxième type de protéine présent dans la kératine, pour donner des macrofibrilles qui seront à leur tour empaquetées pour former un faisceau de fibres longues et résistantes (**Figure 6**).

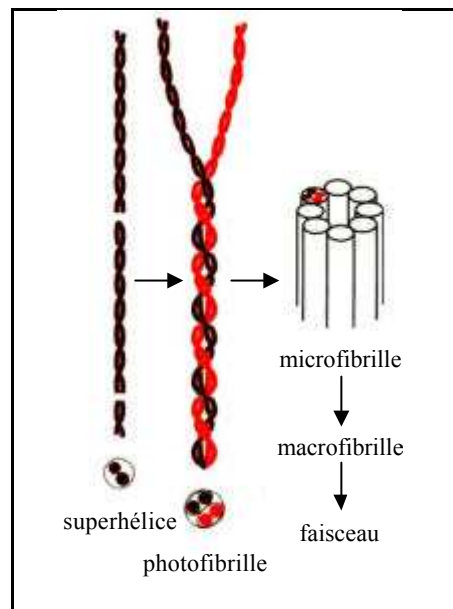


Figure 6 : Structure de la kératine α [Durliat, 1997].

La protéine amorphe est également formée de microfibrilles majoritairement constituées de glycine et tyrosine (**Figure 7**). L'association de leurs résidus, de tailles différentes, donne à la protéine une structure non compacte qui forme un réseau tandis que la présence de cystéine rigidifie le réseau par la formation de ponts disulfures [Bereiter-Hahn *et al.*, 1986 ; Durliat, 1997 ; Fraser et MacRae, 1973].

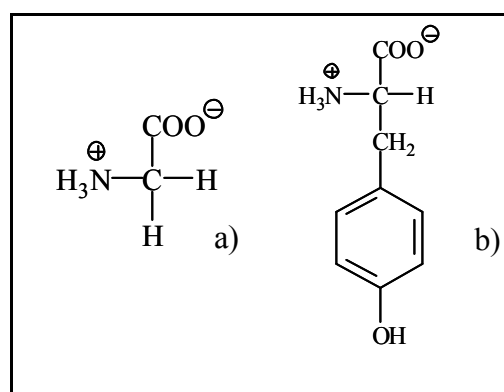


Figure 7 : Structure des acides aminés a) glycine et b) tyrosine.

Les deux classes de kératines, les kératines dures et les kératines molles, possèdent des propriétés mécaniques différentes. Leur plus ou moins grande résistance à la déformation est due à la densité des ponts disulfures et donc à la richesse en résidus cystéine [Fraser et MacRae, 1973 ; Ward et Lundgren, 1954]. Les cornes et écailles font partie de la classe des kératines dures. Dans ce type de kératine, les cellules sont maintenues en place jusqu'au niveau de la dernière zone de la couche cornée alors que pour les kératines molles, les cellules mortes se détachent petit à petit.

3.4. Etude et différenciation des kératines

Des kératines dures de différents mammifères et reptiles ont été étudiées par spectroscopie Raman [Akhtar et Edwards, 1997 ; Edwards *et al.*, 1998a]. Leurs spectres se différencient dans la région de la bande de vibration amide I, caractéristique de la structure secondaire des protéines. La position du sommet de cette bande indique une conformation majoritairement en hélice α (bande centrée à 1655 cm^{-1}) avec une faible contribution en feuillet β (épaule à 1666 cm^{-1}) pour les kératines de mammifères. La kératine de reptile a une conformation en feuillet β dominante (bande amide I centrée à 1666 cm^{-1}). Les résultats de ces études nous montrent que des différences de structure entre les kératines de différentes espèces existent et qu'elles sont décelables par l'étude du profil de la bande amide I.

Néanmoins, pour pouvoir observer les spectres Raman, les auteurs ont parfois procédé à un nettoyage chimique préalable des échantillons. Ceci souligne les difficultés pour obtenir des spectres Raman d'échantillons de kératines ayant un rapport signal sur bruit permettant une étude fine de la bande amide I.

4. Ivoire et os.

4.1. Origines et aspects

L'**ivoire** est une substance dure, blanche et opaque, matière principale des dents et défenses des mammifères. Bien que le terme ivoire s'applique traditionnellement aux défenses des éléphants, il peut être utilisé pour désigner toute dent ou défense de mammifère suffisamment grande pour être sculptée ou creusée, qui présente ainsi un intérêt artistique et commercial. Les

dents ont des structures spécialisées, adaptées pour mastiquer la nourriture, et les défenses sont des dents de grande dimension projetées au delà du corps. Il est donc compréhensible que les dents et les défenses aient la même structure : une cavité pulpaire au centre, entourée de dentine, elle-même recouverte de ciment à la base, ou d'émail, dans la partie supérieure [MacGregor, 1985] (**Figure 8**). La partie principalement utilisée pour la fabrication d'objets est la dentine des défenses [Espinoza et Mann, 1991].

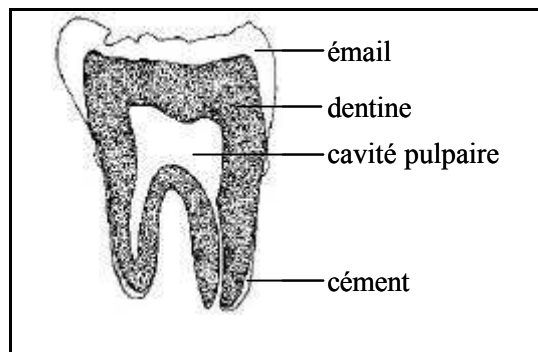


Figure 8 : Coupe transversale d'une dent [MacGregor, 1985].

L'os est également une substance dure, blanche et opaque. Un système de classification des os est basé sur leurs formes : long (fémur), court (phalanges), plat (omoplates) ou irrégulier (vertèbres). L'os long est constitué de deux épiphyses (faites d'os spongieux), situées aux extrémités, et d'un corps central appelé diaphyse (os compact) (**Figure 9**). L'os spongieux est poreux, riche en vaisseaux sanguins, tandis que l'os compact est dense. A cause de ses caractéristiques particulières (dimension et dureté), c'est la diaphyse des os longs, qui a été le plus souvent utilisée pour la sculpture et la taille d'objets.

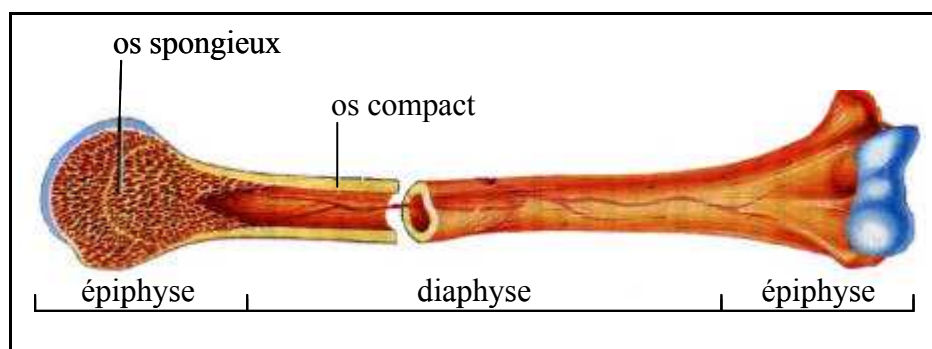


Figure 9 : Coupe transversale d'un os long.

4.2. Travail de l'ivoire et de l'os

L'ivoire de différents animaux, hippopotame, morse, phacochère, cachalot, a été utilisé au même titre que l'ivoire d'éléphant pour la fabrication de divers objets. La taille des dents et des défenses dépend de l'âge et du sexe de l'animal. Les défenses des éléphants, incisives supérieures, peuvent atteindre 3,5 m de long. L'ivoire d'hippopotame, parfois considéré de qualité supérieure à l'ivoire d'éléphant pour la finesse de son grain, provient des canines supérieures et inférieures, de forme courbe, et des incisives supérieures, plus droites. Leur longueur peut atteindre 70 cm. Les canines supérieures et inférieures des phacochères, de formes courbes, mesurent jusqu'à 60 cm. L'ivoire des défenses de morse provient de deux canines supérieures, qui peuvent atteindre 1 m de long. Les dents de cachalot ont une longueur moyenne d'environ 20 cm [Fournier, 2001 ; Nowak, 1991].

L'ivoire ne pouvant pas, comme l'écaille et la corne, être ramollis, son travail consiste principalement en un travail de sculpture ou de taille et sans qu'un quelconque traitement préalable ait besoin d'être appliqué.

L'os utilisé pour la production d'objets provient principalement des bovins adultes. Seuls les os de fémurs et éventuellement de tibias, os longs, présentent un intérêt pour la fabrication d'objets. Les os sont préalablement dégraissés dans l'eau bouillante et nettoyés. Les épiphyses sont découpées pour ne garder que la partie longue et pleine de l'os, la diaphyse, dont on retire la moelle. Les morceaux d'os sont, si besoin, passés dans un second bain d'eau bouillante. Les os plus vieux subissent le même traitement ou sont simplement dégraissés avec du benzène. Les os sont ensuite blanchis par un bain d'eau oxygénée. Une fois séchés, ils sont découpés à la scie en plaques, filets ou morceaux de différentes épaisseurs dans lesquels les objets seront découpés, percés et enfin polis [Delorme, 1958 ; Fournier, 2001 ; Métiers d'art, 1994-1995].

4.3. Structure et composition chimique

D'un point de vue chimique, la dentine de l'ivoire et l'os sont similaires et sont constitués des mêmes composants : une matrice organique, sous forme de lamelles, dans laquelle s'insère une phase minérale, sous forme de cristaux. La matière organique est principalement constituée d'une protéine, le collagène. Il donne au matériau son élasticité et sa résistance à l'élongation. La partie minérale, constituée d'hydroxyapatite carbonatée, lui confère sa dureté et sa résistance à la compression. La réunion de ces caractéristiques fait de l'ivoire et de l'os des matières parfaitement adaptées à la gravure et à la sculpture.

La différence majeure entre l'ivoire et l'os est la différence de proportion de ces deux principaux constituants : la phase organique et la phase minérale. L'ivoire contient plus de collagène, ce qui le rend plus souple et plus élastique que l'os.

4.3.1. La phase organique

La partie organique de ces matériaux est constituée à 95% de collagène. Les 5% restants comprennent essentiellement des protéines, comme l'albumine, l'ostéonectine et l'ostéocalcine (responsables du développement du matériau), des lipides et des polysaccharides [Ingram *et al.*, 1993 ; Matienzo et Snow, 1986 ; Triffitt, 1980].

Le collagène est une protéine fibreuse. L'unité structurale de base du collagène est constituée de trois chaînes polypeptidiques enroulées en hélice pour former le tropocollagène (ou superhélice) (**Figure 10**). Les superhélices s'associent en microfibrilles qui s'agrègent en fibrilles puis en fibres, associées à des polysaccharides qui assurent leur cohésion.

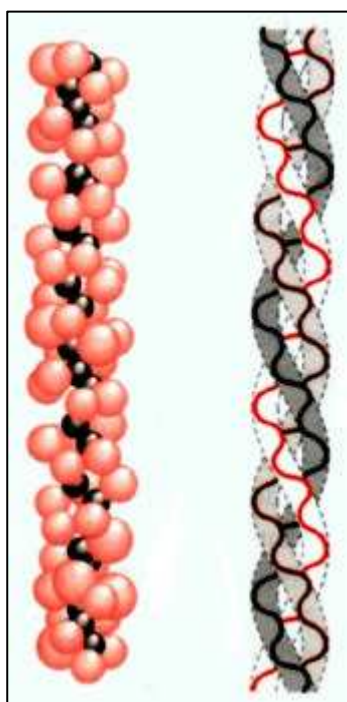


Figure 10 : Deux représentations de la triple hélice du collagène (tropocollagène) [Durliat, 1997].

La structure primaire des chaînes polypeptidiques est la répétition régulière d'un tri-peptide Gly-X-Y, avec X et Y en majorité proline et hydroxyproline [Durliat, 1997 ; Miller et Gay, 1982 ; Stryer, 1975]. Les faibles dimensions de la chaîne latérale du résidu glycine permettent des interactions intra et inter molécules le long des fibrilles. Ces interactions sont responsables de l'enroulement des fibres de collagène [Armstrong et Singer, 1965]. De la même façon, la proline

force la chaîne à s'enrouler en une spirale, différemment de l'hélice α de la kératine. Enfin, l'hydroxyproline stabilise les hélices par des liaisons hydrogène entre les chaînes polypeptidiques.

Il existe 13 types de collagène, qui diffèrent par la composition de leur chaîne et par leur séquence en acides aminés [Veis et Sabsay, 1987]. Le collagène présent dans l'os et l'ivoire est de type I : il comprend deux chaînes de même composition $\alpha 1(I)$, et une troisième chaîne de composition différente, $\alpha 2(I)$ (**Figure 11**).

Acides aminés	Collagène	Chaîne $\alpha 1$	Chaîne $\alpha 2$
Alanine	10.7	11.0	10.3
Arginine	5.0	4.9	5.1
Aspartic acid	4.5	4.7	4.4
Glutamic acid	7.1	7.4	6.8
Glycine	33.1	32.9	33.5
Histidine	0.4	0.2	0.7
Hydroxylysine	0.7	0.5	1.0
Hydroxyproline	9.4	9.7	8.6
Isoleucine	1.0	0.6	1.5
Leucine	2.4	1.8	3.1
Lysine	2.7	3.0	2.1
Methionine	0.8	0.9	0.7
Phenylalanine	1.2	1.2	1.1
Proline	12.2	12.9	11.5
Serine	4.3	4.1	4.3
Threonine	2.0	2.0	2.0
Tyrosine	0.4	0.4	0.4
Valine	2-3	1.9	3.0
Gly	33.1	32.9	33.5
Pro + Hyp	21.6	22.6	20.1
Autre	45.3	44.5	46.4

Figure 11 : Composition en acides aminés du collagène de tendon de rat et de ses chaînes $\alpha 1$ et $\alpha 2$ [Fraser et MacRae, 1973].
Données en nombre de résidus/100 résidus [Piez *et al.*, 1963].

Dans l'ivoire et l'os, les fibrilles ou fibres de collagène sont organisées les unes par rapport aux autres en couches ou en lamelles de façon à former une trame de base.

Dans l'ivoire, cet arrangement est caractérisé par deux jeux de couches de fibrilles distribuées radialement par rapport à l'axe des dents ou défenses et entrelacées pour former un réseau. Sur une coupe transversale à l'axe de la dent ou de la défense, la surface de l'ivoire montre un

schéma géométrique fait de deux systèmes de lignes incurvées claires et plus sombres (stries de Schreger), qui commencent au centre et vont jusqu'à la périphérie.

Dans l'os, les fibrilles de collagène, formées par les ostéoblastes, cellules présentes à la surface de l'os près du canal médullaire, sont disposées en lamelles concentriques, leur direction étant parallèle à l'axe principal de la diaphyse. Au centre de ces lamelles, les canaux de Havers, ou ostéons, renferment les nerfs et vaisseaux sanguins.

4.3.2. La phase minérale

La phase inorganique de l'ivoire et de l'os est constituée de phosphate de calcium carbonaté, souvent assimilé à une hydroxyapatite. Une étude en diffraction X [MacDonnell, 1965] a montré que sa structure est proche de celle d'un minéral carbonaté, la dahlite, de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Cependant, la phase inorganique de l'ivoire et de l'os est un matériau hétérogène et complexe qui ne peut être décrit complètement par un seul composé inorganique. Ainsi, dans un os d'âge adulte (entièrement minéralisé), par opposition à un os d'âge jeune ou en formation, le phosphate de calcium contient de petites quantités d'ions HPO_4^{2-} , ainsi que des ions F et Cl qui peuvent se substituer à OH⁻ ou PO_4^{3-} . On note, de plus, la présence d'ions Mg^{2+} en pourcentage relativement important dans l'ivoire par rapport à l'os.

4.4. Etude et différenciation de l'ivoire et de l'os

4.4.1. Etude des ivoires, des os et de leurs constituants

Un grand nombre d'études des ivoires et des os concerne les problèmes d'altérations de ces matériaux, soit dans le domaine archéologique, où les altérations sont dues aux conditions d'enfouissement et à la fossilisation [Child, 1995 ; Reiche, 2000], soit dans le domaine de la muséologie, qui traite des problèmes d'altérations dues à des agents nettoyants [Chen *et al.*, 2002 ; Cristoferi et Fiori, 1992 ; Matienzo, 1986].

Les deux constituants de ces matériaux ont fait également l'objet d'études.

Il a été montré que deux types de collagène peuvent être différenciés par l'étude de leurs spectres infrarouge [Ozaki *et al.*, 1992]. Il est également possible, grâce à cette même technique, d'identifier le collagène dans un mélange complexe de protéines [Jackson *et al.*, 1995].

La maturation de tissus calcifiés a été caractérisée par l'étude de massifs des spectres infrarouge : modes d'élongations antisymétriques ν_1 et ν_3 des groupements PO_4^{3-} autour de $810\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$, et modes d'élongations ν_2 des groupements CO_3^{2-} autour de $850\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ [Bohic *et al.*, 1998]. Cette approche a été appliquée à l'étude d'os d'espèces et d'âges différents [Miller *et al.*, 2001].

Les auteurs montrent que le rapport d'intensité des composantes à 603 et 563 cm^{-1} , attribuées à des modes d'élongation des groupements PO_4^{3-} , est directement relié à la cristallinité du minéral. Plus l'os est jeune, plus la cristallinité est importante. De plus, une large bande centrée autour de 530-540 cm^{-1} , attribuée aux modes d'élongations des hydrogène-phosphates, est intense sur les spectres des os jeunes. Ainsi la maturité des os provoque des modifications de la structure de la partie minérale, observables sur les spectres infrarouge.

La zone située autour des ostéons des os (où se forme l'os neuf) a été analysée en micro-spectroscopie Raman [Timlin *et al.*, 1999]. La cartographie (60 par 60 μm^2) d'une coupe d'os cortical autour d'un ostéon montre que le rapport protéine/minéral diminue lorsque l'on s'éloigne du centre de l'ostéon, de même que la quantité de phosphate acide. Cette étude qui confirme que la composition de la partie minérale de l'os varie selon qu'il s'agit d'os jeune ou d'os plus mature, met en évidence l'inhomogénéité de l'os.

Ces études montrent que les spectroscopies Raman et infrarouge sont des outils adaptés pour la caractérisation du collagène et de l'hydroxyapatite, les deux principaux composants de l'ivoire et de l'os. Leurs signatures spectrales sont connues et ils peuvent être identifiés dans des tissus calcifiés ou biologiques. Enfin, ces analyses ont permis la mise en évidence de l'inhomogénéité de ces matériaux.

4.4.2. Identification visuelle des ivoires et des os

Les premières méthodes proposées pour l'identification des ivoires et des os sont basées sur l'observation de caractéristiques visuelles, soit sur des dents ou des défenses entières, soit sur des coupes brutes des dents et des défenses. La toute première étape de l'identification tient compte des critères de dimensions de l'objet à étudier [Krzyszowska, 1990]. En effet, un grand objet ne peut pas provenir d'une dent de phacochère. La seconde étape est l'identification de caractéristiques de surface ou de structure. Par exemple, la présence de stries de Schreger sont des signatures des ivoires d'éléphant et de mammoth. Les intersections de ces stries forment des angles concaves ou convexes dont les valeurs sont connues (120° et 70° en moyenne, respectivement pour l'éléphant et le mammoth) [Espinoza, 1991]. Dans son ouvrage sur la description des ivoires [Penniman, 1952], Penniman décrit les caractéristiques structurales de différents ivoires, sur des coupes transversales ou longitudinales des dents et défenses. L'ivoire d'hippopotame présente des lignes fines et concentriques sur une coupe transversale alors qu'elles sont parallèles sur une coupe longitudinale. Une coupe similaire d'une dent de morse montre la présence de deux types de dentines d'aspect visuel différent. Un anneau de dentine primaire, identique à de l'ivoire classique, entoure le noyau de dentine secondaire qui montre un aspect marbré ou granuleux. La présence ou non d'émail autour de la dentine, ainsi que son

épaisseur, est aussi un indice pour l'identification. Ainsi, les canines inférieures de l'hippopotame sont recouvertes d'émail aux deux-tiers, environ, et les zones non recouvertes d'émail présentent une fine couche de ciment. Une autre caractéristique permettant de différencier l'ivoire de l'éléphant d'Afrique ou d'Asie, serait la couleur du matériau.

Ces critères d'identification sont uniquement utilisables sur des dents et défenses entières, ou sur des coupes, et ne sont pas adaptés pour un objet qui a été taillé, sculpté. De plus, ces méthodologies, basées sur une reconnaissance visuelle des matériaux, demandent un œil averti [Caubet et Gaborit-Chopin, 2004]. Elles nécessitent une grande expérience dans l'identification des ivoires et os, particulièrement dans le cadre de l'étude d'accessoires de mode comme les éventail ou les boutons, de tailles généralement inférieures à celles de la majorité des dents et défenses possibles, et dont les décors, souvent obtenus par gravure, ne laissent plus entrevoir de caractéristiques structurales.

4.4.3. Identification par analyses spectroscopiques

Plusieurs études ont été publiées sur l'identification des ivoires par spectroscopie Raman. Edwards *et al.* [Edwards *et al.*, 1997b ; 1998b] proposent une méthode pour différencier les ivoires d'éléphant d'Afrique et d'Asie ainsi que l'ivoire de mammoth, en utilisant des rapports des bandes les plus intenses du collagène et de l'hydroxyapatite. Les auteurs établissent que ce rapport prend des valeurs caractéristiques selon les ivoires (0,45 pour l'ivoire d'éléphant d'Afrique, 0,35 pour l'ivoire d'éléphant d'Asie et 0,09 pour l'ivoire de mammoth). De même, les bandes attribuées au collagène autour de 815, 870 et 890 cm^{-1} présentent des différences dans leurs rapports d'intensité entre les spectres des trois ivoires. Ces différences, visibles sur les spectres présentés dans les articles, sont très faibles, et on peut penser que si un fond de fluorescence vient se superposer au spectre Raman, elles seront difficilement décelables. De même, l'utilisation du rapport d'intensité collagène/hydroxyapatite peut être sujet à caution pour une identification, puisque les conditions de conservation des objets ont pu altérer leur composition, au vu de ce que nous avons rapporté précédemment.

Edwards *et al.* [Edwards *et al.*, 1997a] ont étendu leur étude des ivoires d'éléphants à d'autres animaux producteurs d'ivoire ou de matériaux analogues. Ainsi à l'ivoire d'éléphant d'Afrique s'ajoutent les ivoires de morse, de narval, de phacochère, d'hippopotame, ainsi que celui du cochon domestique et l'os de baleine. Les auteurs proposent un protocole d'identification basé sur le calcul de rapports d'intensité de bandes, ainsi que sur l'observation des profils de bandes, caractéristiques pour chaque type d'ivoire. L'application de ce protocole soulève un certain nombre de difficultés : les bandes utilisées sont de faibles intensité, difficiles à identifier dans le spectre.

Une autre méthode proposée pour différencier les ivoires de différentes espèces, a été l'utilisation d'une analyse chimiométrique des spectres Raman [Brody *et al.*, 2001 ; Shimoyama *et al.*, 1997]. Les auteurs différencient soit les ivoires d'éléphant, d'hippopotame, de morse, de cachalot et de mammoth, bien que les groupes formés par ces ivoires se recoupent parfois, soit les ivoires d'éléphant d'Afrique provenant de régions différentes.

Toutes ces identifications des ivoires sont faites par spectroscopie Raman. Une grande limitation de cette méthode est la présence de fluorescence qui peut masquer complètement le spectre Raman. Même avec une excitation dans le proche-infrarouge, la fluorescence peut gêner l'analyse du spectre. Différentes méthodes sont proposées pour réduire la fluorescence provenant essentiellement de la présence d'impuretés [Shea et Morris, 2002]. Certaines consistent à utiliser un processus photochimique, d'autres à traiter chimiquement les échantillons. Mais quelle que soit la méthode, photochimique ou chimique, elle présente un risque de dégradation pour l'objet analysé. Dans les articles cités, les spectres d'ivoires ont parfois été obtenus sur des coupes fraîches, et plusieurs échantillons ont été nettoyés avec de l'alcool avant d'enregistrer le spectre.

PARTIE B : **les matières artificielles**

1. Matériau artificiel protéique : la galalithe.

1.1. Origines

La **galalithe** est une matière plastique artificielle fabriquée à partir d'une macromolécule naturelle : la caséine du lait. La caséine est un agglutinant de toute première qualité. Aussi a-t-elle été utilisée dans de nombreux mélanges, avec le papier ou la sciure de bois, en tant que liant ou comme matière de base de matériau [Fritsch, 1926a]. Mais ce type de produits a rapidement été rejeté au profit de la galalithe. Le principe de fabrication de cette matière plastique est essentiellement fondé sur l'insolubilisation de la caséine par le formol, réalisée par un ensemble d'opérations délicates, dont beaucoup de détails ne sont pas mentionnés avec précision dans les brevets. A ce propos, Fritsch écrit : "Les puissantes sociétés qui exploitent ces brevets ont travaillé pendant de longues années pour amener leurs produits au degré actuel de perfectionnement, et il n'est nullement de leur intérêt de révéler au public les voies et moyens qu'elles ont employés pour arriver au succès".

Le formol est produit à un niveau industriel dès 1891 par le chimiste français M. Trillat, mais, bien qu'il ait réalisé en 1893 des plaques de caséine durcie par le formol, les applications se limitent alors à la production de paillettes. C'est A. Spitteler, l'inventeur de la galalithe qui, le premier, propose d'utiliser de la caséine déminéralisée, c'est-à-dire débarrassée des phosphates qu'elle contient, pour obtenir un plastique transparent (brevet allemand daté de 1891). En 1904, la firme Schering produit les premiers objets en caséine insolubilisée par le formol, mais le matériau obtenu alors manque de transparence et imite mal les matières naturelles.

La galalithe est le nom générique donné à une masse plastique à base de caséine déminéralisée fabriquée industriellement, notamment par la Compagnie Française de la Galalithe (brevet français n°332.554, présenté en **annexe 1**). C'est le terme que nous utiliserons par la suite. Cependant, d'autres noms ont été employés. L'*érinoïd* est une galalithe d'origine anglaise (Erinoïd Ltd), et la *sicalithe* a été produite par la Société Industrielle du Celluloïd, en France (brevet anglais n°224.672). La *casoïde* est aussi une sorte de galalithe dont on ignore l'origine. Il existe un très grand nombre de brevets français ou étrangers qui ont décrit des masses plastiques

à base de caséine à laquelle sont ajoutés des matières minérales ou divers produits organiques comme le borax, le marbre en poudre, l'alun de potassium, la potasse caustique, les silicate de soude, l'albumine de sang, l'huile de lin, ... Tous ces brevets ont laissé autant de matériaux à base de caséine comme la *lactite*, la *lactite-lactoïde*, la *lactitis*, la *cornalithe*, la *casélith* (Le Casélith National), la *casolith* (Hollandsche Casolithwerken, Pays-Bas) et la *zoolite* (Polenghi & Lombardi, Italie). A Oyonnax, en France, site de production de peignes et brosses, une *matière plastique caséineuse* additionnée d'urée a été brevetée en 1914 (brevet français n°472.192, 14 mai 1914). D'autres brevets, américains et français, datés de 1890 à 1902, proposent des masses plastiques à base de caséine, additionnées de borax, ou de matières cellulosiques. Tous ces matériaux décrits par brevets ne semblent pas avoir été produits à un niveau industriel. Par contre, on trouve dans des catalogues de vente des grands magasins parisiens des objets tels des peignes et lunettes, de la broserie, tableterie ou bijouterie (bracelets, colliers, boucles d'oreille) fabriqués en *héliogalith* ou *lactolithe* (catalogues Aux Galeries Lafayette et Au Louvre, 1921, 1922, 1923). Souvent un autre terme est utilisé pour désigner le matériau des objets : *gala*. Enfin, on retrouve aussi dans ces catalogues l'appellation *galalith* plutôt que galalithe (**Figure 12**).



Figure 12 : Bracelet en *gala* et onglie en *galalith*, proposés dans un catalogue de vente [Aux Galeries Lafayette, 1933].

1.2. Propriétés et utilisations

La galalithe possède des propriétés remarquables. Elle est insoluble dans de nombreux réactifs, tels l'alcool et l'éther. Elle est ininflammable et possède une grande résistance à la chaleur : une température de plus de 150°C maintenue pendant plusieurs heures ne l'altère pas. De plus, son prix de revient peu élevé en fait une matière rentable pour diverses applications industrielles. Elle imite la corne et surtout l'écaille, plus chère. Bien que la véritable galalithe

soit faite avec de la caséine déminéralisée, la caséine brute a néanmoins été employée pour certains articles opaques et bon marché. En France, c'est à partir de 1905 que l'on trouve quelques objets fabriqués en galalithe, comme des éventails ou des accessoires de bureau (coupe-papier, porte-plume). Puis, à partir de 1910, la galalithe est principalement utilisée en mercerie pour la fabrication de boutons. Elle imite encore l'écaille, mais un large panel de couleurs est aussi proposé. Plus tard, à partir de 1918, les applications de la galalithe se diversifient. Il est possible d'acheter des épingles à chapeaux dans toutes les nuances de couleurs, des anneaux de bourses, des fermoirs de sacs et des garnitures de dragonne sont proposés en galalithe, ainsi que des manches de parapluie et des bracelets (catalogues Bon Marché, 1905 à 1920).

1.3. Structure et procédé de fabrication

La caséine se trouve dans le lait (environ 30 grammes de caséine par litre de lait). C'est une phosphoprotéine de petite taille (environ 200 acides aminés), qui constitue une forme de réserve de phosphore et d'acides aminés. Pour extraire la caséine du lait, il faut la précipiter. Pour ce faire, trois techniques sont possibles. La première méthode consiste à ajouter au lait un ferment provenant de la présure présente dans l'estomac des jeunes ruminants. La caséine obtenue, appelée caséine-présure ou caséine brute, contient les phosphates naturels du lait sous forme de complexe (caséine-phosphate de calcium). La présence de ces sels minéraux assure la plasticité de la future galalithe. Les deux autres méthodes de précipitation conduisent à une caséine sans phosphates, dite déminéralisée. Elles consistent à augmenter l'acidité dans le lait, soit en le laissant fermenter naturellement, soit en ajoutant un acide. On obtient alors de la caséine-lactique qui ne contient pas de phosphates. La galalithe préparée avec cette caséine est plus cassante qu'avec la caséine-présure, quelle que soit la technique d'extraction utilisée. La caséine est ensuite broyée, séchée et commercialisée sous forme de poudre.

La préparation de la galalithe peut s'effectuer par voie humide ou par voie sèche. La production par voie humide était utilisée aux débuts de la fabrication de la galalithe, mais les produits obtenus étaient particulièrement cassants. C'est donc la voie sèche qui a été adoptée par la suite. Dans ce procédé, la poudre est préalablement triée pour la débarrasser des corps étrangers, et tamisée pour ne garder que des grains de taille moyenne. On forme ensuite une pâte en ajoutant de l'eau à la poudre de caséine. C'est à cette étape de la fabrication que l'on ajoute les colorants ou les charges. La plastification et la mise en forme de cette pâte se fait à une température de 50°C en moyenne, soit par boudineuse (production de bâtons, jones ou tubes), soit par pressage ou laminage (production de plaques), suivant la forme du produit final désiré. Une fois cette mise

en forme terminée, la matière est rendue insoluble à l'eau en trempant la caséine dans un bain de formol. Le formol réagit avec les groupements amine de la liaison peptidique de la caséine et forme ainsi des liaisons intra et inter moléculaire entre les chaînes polypeptidiques de caséine (**Figure 13**).

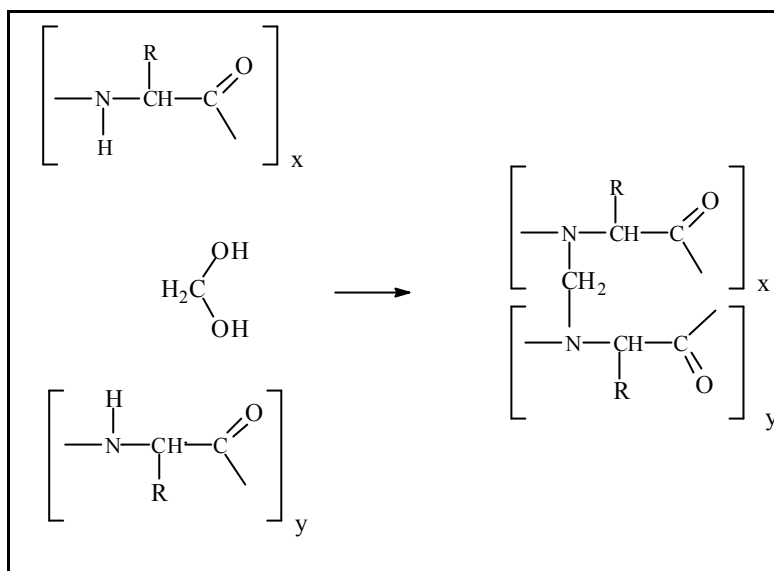


Figure 13 : Schéma réactionnel de l'action du formol sur le groupement amide des acides aminés [Stephanis *et al.*, 1998].

Suivant la concentration en formol dans le bain, la matière sera plus ou moins lente à durcir : plus le bain est dilué, plus la matière est lente à durcir, mais elle durcit alors uniformément. C'est l'étape la plus importante et la plus délicate de la fabrication de la galalithe. La moindre variation de concentration du bain de formol ou de temps de trempage peut influencer sur le résultat final. Après le formolage, la galalithe est séchée [Fritsch, 1926a ; Pinel, 1953].

2. Matériaux artificiels celluloseux.

Les deux matériaux artificiels suivants, le celluloïd et l'acétocellulose, sont fabriqués à partir de la même macromolécule naturelle, la cellulose. Dans les deux cas, la cellulose est estérifiée, mais avec des acides différents.

2.1. Le celluloïd

2.1.1. Origines

Le **celluloïd** est le premier plastique artificiel. Dès 1862, en Angleterre, A. Parkes présente des objets moulés fabriqués avec un nouveau matériau qu'il brevète et appelle Parkésine. Cette nouvelle matière est fabriquée à partir de cellulose, provenant du coton ou du bois. La cellulose est transformée en nitrate de cellulose auquel sont ajoutés des agents plastifiants pour obtenir une masse moulable.

Cependant, la production de ce matériau a été très délicate, particulièrement à un niveau industriel, et la fabrique de Parkes a fait faillite en 1868 après deux ans d'activité. Le procédé est repris par J.-W. Hyatt, aux Etats-Unis, qui l'a amélioré et a mis au point la fabrication industrielle de ce matériau. Son but initial était de produire un nouveau matériau pour remplacer l'ivoire des boules de billard. Il développe alors un nitrate de cellulose auquel il ajoute du camphre comme agent plastifiant, et qu'il nomme celluloïd. Ce matériau possède des qualités thermoplastiques qui permettent le moulage à chaud par compression. Beaucoup d'objets sont alors fabriqués en celluloïd : manches de brosses à dents, peignes et boules de billard, mais une grande innovation à cette époque est la production de cols et poignets de chemises en celluloïd qui sont importés en Europe dès 1885. En France, des manchettes de chemises en celluloïd sont vendues sous le nom de "linge américain" dans le catalogue du Grand Bazar de l'Hôtel de Ville, à Paris, en 1904.

D'autres industriels ont essayé de produire un matériau à base de nitrate de cellulose, comme la *xylonite* (B.X. Plastics) et la *xyloïnide*. Ce sont des matériaux analogues au celluloïd, fabriqués avec les mêmes composés, mais leur fabrication a été abandonnée très peu de temps après leur mise au point. Seule la masse plastique nommée celluloïd sera largement produite et utilisée.

2.1.2. Propriétés et utilisations

Si le celluloïd a été très utilisé à ses débuts, sa production a, plus tard, été limitée à cause de sa grande inflammabilité et il a été peu à peu remplacé par d'autres matières plastiques. Cependant, pour la fabrication de certains types d'objets (accessoires de mode tel que les éventails, les boutons, les bijoux, et de coiffure, tels les peignes et brosses), aucune de ces matières plastiques n'a atteint les qualités du celluloïd : solidité et légèreté, stabilité à la lumière, facilité de fabrication, de façonnage. Une autre grande qualité de ce plastique est sa facilité de coloration. Il a ainsi été un matériau privilégié pour l'imitation des matières naturelles telles que l'ivoire, l'os, la corne, l'écaille, la nacre...

Le celluloïd est tout d'abord utilisé pour la fabrication de peignes et éventails, dès 1897. Il est alors uniquement utilisé pour l'imitation de l'écaille blonde ou jaspée et de l'ivoire, permettant ainsi de proposer sur le marché des produits beaucoup moins chers (jusqu'à un facteur 10). Dès 1905, les applications du celluloïd se diversifient considérablement. Il sera utilisé aussi bien pour fabriquer des poignées et des pompes de bicyclettes que pour fabriquer des aiguilles à tricoter. A partir de 1910, son utilisation en mercerie et broserie est étendue aux crochets, navettes, démêloirs et barrettes, toujours sous la forme d'imitation de matières naturelles pour ces derniers. A la même période, une autre application du celluloïd apparaît dans les journaux de médecine (*The Lancet*, *The Journal of Franklin Institute*), mettant en avant les nouvelles applications que permet ce plastique, principalement en chirurgie (matériel d'intervention chirurgicale) et en orthopédie (prothèses).

Le domaine d'application du celluloïd est très étendu. Il a été utilisé, entre autres, pour la fabrication de poignées de cannes, jouets, balles et ballons, stylos, instruments de chirurgie, touches de clavier, etc...

Une autre application du celluloïd dans un domaine totalement différent est la production de supports de films cinématographiques et photographiques.

Aujourd'hui, le celluloïd est toujours utilisé pour la fabrication des balles de ping-pong.

2.1.3. Structure et procédé de fabrication

La cellulose, macromolécule naturelle, est la matière première de la fabrication du celluloïd (**Figure 14**). La cellulose du coton est la plus adaptée pour la fabrication de matière plastique, parce qu'elle est plus pure que celle du bois, utilisée néanmoins pour des celluloïds de moindre qualité. La cellulose est modifiée en nitrate de cellulose par action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique. Il faut conduire la nitration jusqu'à une teneur en azote de 11% environ dans la cellulose [Fritsch, 1926b]. Cette teneur correspond à un degré d'estérification égal à deux, correspondant au nombre moyen de groupements nitrate par unité cellulosique (**Figure 14**). On obtient ainsi la cellulose sous forme de laine de collodion, solution très épaisse, soluble dans l'alcool et l'éther [Saunders, 1988]. Cette opération est délicate, car pour arriver à cette teneur en azote, les proportions du mélange d'acides nitrique et sulfurique dépendent de la qualité de la cellulose, difficile à évaluer, ainsi que de l'humidité et de la température de l'air ambiant.

Le nitrate de cellulose est ensuite lavé à l'eau pour éliminer l'acide restant et ainsi stabiliser le produit et éviter sa modification avec le temps. Un tel lavage est souvent insuffisant, on le soumet alors à un déchiquetage, et on fait bouillir la masse obtenue dans l'eau [Fritsch, 1926b].

Le nitrate de cellulose est ensuite totalement séché avant de procéder à la fabrication du celluloïd.

On procède à la plastification du dinitrate de cellulose par ajout d'un autre composé défini comme plastifiant ou agent de ramollissement. Il existe plusieurs plastifiants possibles pour le nitrate de cellulose, mais le plus utilisé, en particulier pour la fabrication d'objets moulés, est le camphre (**Figure 14**). Après l'ajout du camphre, on obtient une pâte très épaisse qui est filtrée pour éliminer les impuretés ou les fragments de dinitrate de cellulose mal gélatinisés. Cette pâte peut alors être mise en forme.

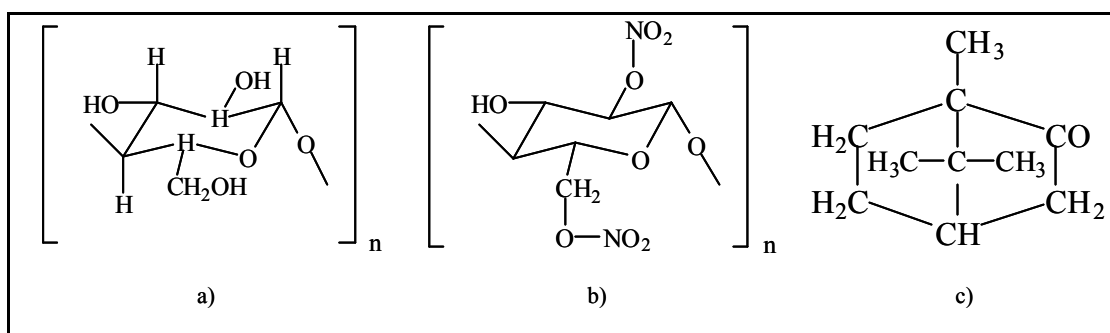


Figure 14 : Structure chimique a) de la cellulose, b) du dinitrate de cellulose et c) du camphre.

Les conditions de fabrication du celluloïd pour obtenir un matériau de qualité ont été rapidement mises au point. Cependant, de nombreuses tentatives ont eu pour objectif de trouver un succédané du camphre, dans le but de réaliser une économie dans la fabrication. Ainsi, de nombreux brevets ont proposé de remplacer le camphre par de l'huile de ricin, des phtalates de diméthyle ou de butyle, de la triacétine, ou du tricrésyl-phosphate [Fritsch, 1926b ; Williamson et VanOosten, 1999]. Mais la matière plastique obtenue avait toujours des propriétés en particulier mécaniques, inférieures à celles du celluloïd. Un autre but était d'améliorer les qualités du celluloïd, comme d'augmenter sa dureté, mais il s'est avéré plus aisé de varier les quantités de camphre lors de la préparation que de lui trouver un substituant. En effet, suivant la proportion de camphre utilisée, on obtient des duretés différentes de celluloïd, la dureté étant proportionnelle à la quantité de camphre utilisée.

Outre son prix de revient élevé, un autre inconvénient du celluloïd est son inflammabilité. Le celluloïd a d'ailleurs fait l'objet, dès ses débuts, d'études sur son inflammabilité et sa stabilité à la chaleur. Dès 1897, et pendant près de 20 ans, une série d'articles est publiée dans un journal de médecine, *The Lancet*, et dans *The Journal of Franklin Institute* sur les dangers du celluloïd. Un nombre considérable de brevets a été déposé, proposant l'ajout de composés ou de nouveaux procédés pour réduire l'inflammabilité. Les brevets proposent, par exemple, d'ajouter de la silice

(brevet français n°325.336, 16 octobre 1902, présenté en **annexe 1**) ou du chlorure de calcium (brevet français n°322.457, 24 juin 1902, présenté en **annexe 1**). Mais souvent, si l'inflammabilité du matériau est amoindrie, ses qualités mécaniques aussi sont réduites.

2.1.4. Caractérisation de la structure

Lewis *et al.* [Lewis *et al.*, 1997] ont enregistré des spectres Raman, avec une excitation dans le proche-infrarouge, sur des matériaux explosifs à base de nitrates, parmi lesquels le trinitrate de cellulose. Les bandes d'élongations antisymétriques et symétriques des groupements NO₂ des esters de nitrate apparaissent dans les zones 1660-1610 cm⁻¹ et 1300-1270 cm⁻¹, et pour le trinitrate de cellulose, plus précisément, à 1667 et 1287 cm⁻¹. Les spectres de ce type de composés présentent une bande à 860 cm⁻¹, attribuée au mode d'élongation des groupements O-N. Ces résultats nous donnent ainsi quelques bandes caractéristiques du spectre Raman du trinitrate de cellulose, qui peuvent amener à une identification de ce composé dans un matériau plastique.

2.2. L'acétocellulose

2.2.1. Origines

L'inflammabilité du celluloïd a poussé les chercheurs à mettre au point une autre matière plastique possédant des qualités comparables à celles du celluloïd mais moins inflammable. Après les succès connus lors de la mise au point du celluloïd, il était alors naturel d'utiliser la même matière première et de l'estérifier, comme pour le celluloïd, mais avec d'autres acides. L'absence de groupements nitrés laissait présumer que le produit serait moins inflammable que le celluloïd. Dès 1862, Schutzenberger avait proposé une méthode d'acétylation de la cellulose, permettant d'obtenir un triacétate de cellulose. Mais le procédé était difficile à mettre en oeuvre et donnait des produits inégalement acétylés. De plus, les solvants utilisés, comme le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, étaient des produits de prix élevé et toxiques. Divers objets furent fabriqués à base de triacétate de cellulose mais la qualité du matériau était bien inférieure à celle du celluloïd. Très peu d'industriels ont tenté de palier ce problème de qualité, aussi la production d'objets à base de triacétate de cellulose à un niveau commercial semble avoir été peu développée.

Un progrès sensible n'apparaîtra qu'en utilisant le diacétate de cellulose, ou hydroacétate de cellulose, soluble dans des produits plus usuels et moins toxiques comme l'acétone. Enfin, pour arriver à produire un objet moulable, il est préférable, comme pour le celluloïd, d'ajouter un

plastifiant à la masse d'acétate de cellulose. Les succédanés du camphre, testés lors de la mise au point du celluloïd, sont de bons agents de ramollissement des diacétates de cellulose, alors qu'ils donnaient avec les triacétates de cellulose des produits durs et cassants.

Parce que la mise au point du procédé de fabrication de masse plastique à base d'acétates de cellulose a été difficile, de très nombreux brevets ont été déposés pour chacune des étapes de fabrication. Mais pour la majorité d'entre eux, si la réalisation du produit à l'échelle du laboratoire est aisée, les essais se traduisent par des échecs au niveau industriel. On peut nommer quelques-unes des matières plastiques à base de diacétate de cellulose, produites à un niveau industriel à partir des années 1920. La *cellite* (Bayer & Co), a principalement été utilisée pour la fabrication de films. L'acétate est dissous par les solvants appropriés et utilisé sans ajouts. La *cellone* (procédé Eichengrün) a donné des produits de qualité, sous forme de films et d'objets moulés, par ajout de succédanés du camphre comme agents de ramollissement. Le *rhodoïd* (Rhône-Poulenc), le *sicoïd* (Nobel), le *similoïd* et le *sinur* sont des produits analogues à la cellone. Rhodoïd est un nom qui est passé, en France, dans le langage courant (**Figure 15**). Par la suite, nous utiliserons le terme **acétocellulose**, plus approprié à sa nature. Du fait des motivations de sa mise au point, l'acétocellulose a longtemps été appelé celluloïd non-inflammable.



Figure 15 : Lunettes et poudrier en *rhodoïd* proposés dans un catalogue de vente [Aux Galeries Lafayette, 1933].

2.2.2. Propriétés et utilisations

Le celluloïd était encore largement employé au moment de l'apparition de l'acétocellulose et, bien que celui-ci ne présente pas des qualités plastiques et mécaniques supérieures à celles du celluloïd, il l'a peu à peu remplacé dès les années 1910 pour la production de films cinématographiques. Notons cependant que pour cette production, le triacétate de cellulose a souvent été préféré au diacétate de cellulose en raison de sa meilleure résistance à l'humidité. Ce n'est qu'après la première guerre mondiale que des objets moulés à base d'acétate de cellulose sont fabriqués régulièrement et à un niveau industriel. Si l'acétocellulose est ininflammable, il a

une plus faible résistance à l'humidité que le celluloïd, aussi a-t-il plutôt été utilisé pour la fabrication de divers objets de fantaisie : accessoires de mode, peignes et brosse à dents, lunetterie, coutellerie, aiguilles à tricoter, stylos, boîtes, balles à jouer, poupées, ... Le triacétate de cellulose a pu être utilisé pour ce type d'applications, mais en assez faibles quantités. C'est le diacétate qui présentait les meilleures propriétés mécaniques. Les masses plastiques à base d'acétate de cellulose sont de bons isolants électriques et thermiques, elles ont été utilisées en remplacement des verres de sécurité. L'acétocellulose peut être translucide ou opaque, incolore ou coloré. Il a aussi été utilisé, mais dans une moindre mesure, pour imiter les matières naturelles.

2.2.3. Structure et procédé de fabrication

La fabrication de l'acétocellulose se fait en plusieurs étapes. La première consiste en l'acétylation de la cellulose de coton par un mélange d'anhydride acétique, d'acide acétique glacial et d'une plus petite quantité d'acide sulfurique pour obtenir le triacétate de cellulose (**Figure 16**). Les conditions d'acétylation sont très précises (quantités d'acides, température, ...). La cellulose passe par différents états intermédiaires d'acétates de cellulose qui donnent tous des produits cassants, avant d'être transformée en triacétate de cellulose. Le triacétate est ensuite transformé en diacétate de cellulose (**Figure 16**) en le traitant avec des agents hydrolysants comme l'eau ou divers acides dilués. Le diacétate est alors séparé du reste du mélange par précipitation.

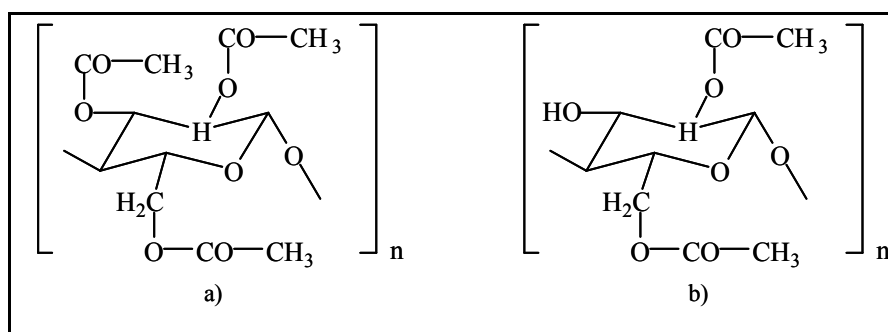


Figure 16 : Structure chimique a) du triacétate de cellulose et b) du diacétate de cellulose.

Les agents de précipitation les plus employés sont des hydrocarbures. Le diacétate de cellulose est dissous par des mélanges de composés choisis pour leurs bas prix de revient, d'une part, et parce qu'ils permettent d'agir à froid, d'autre part. Pour obtenir une masse plastique moulable, l'ajout d'un agent de ramollissement est préconisé. Tous les succédanés du camphre proposés

pour la fabrication du celluloïd sont des candidats potentiels. Enfin, l'acétocellulose est mis sous forme de blocs, jones et tubes, ainsi que sous forme de feuilles, plaques et poudre à mouler.

2.2.4. Etude des acétates de cellulose

Les études menées sur les masses plastiques à base d'acétate de cellulose concernent les phénomènes de dégradation plutôt que l'identification et la caractérisation du matériau lui-même.

Vu le nombre de brevets déposés, la mise au point de masses plastiques à base d'acétate de cellulose a suscité beaucoup d'interrogations. Le problème majeur concernait le type d'acétate à utiliser (mono, di ou triacétate). Patel *et al.* [Patel *et al.*, 1970] ont étudié les dégradations de dérivés de cellulose, y compris l'acétate de cellulose, à différents degrés de substitution. Ils ont montré que les composés les plus substitués (comme les triacétates) sont thermiquement les plus stables. Ces résultats expliquent l'évolution des recherches de production d'objets en acétate de cellulose. Les premiers essais produisaient des objets en triacétate de cellulose qui devait montrer une plus grande stabilité. Ce n'est que plus tard que l'on a vu l'utilité des plastifiants et donc l'usage d'un diacétate de cellulose, d'un degré de substitution encore élevé, mais plus stable que le triacétate de cellulose lorsqu'il est associé à un plastifiant.

Tungol *et al.* [Tungol *et al.*, 1990 ; 1991] ont développé une base de données de spectres infrarouge de fibres synthétiques et artificielles, parmi lesquelles des fibres d'acétate et de triacétate de cellulose. Des algorithmes d'identification basés, soit sur les différences entre les spectres, soit sur les différences entre leurs dérivées premières, ont été mis au point afin de différencier et d'identifier une fibre inconnue. Les résultats montrent que les algorithmes sont efficaces pour la plupart des fibres mais qu'il reste des difficultés pour identifier les sous-classes d'acétate et de triacétate de cellulose, selon la qualité des spectres infrarouge et en dépit des performances de l'algorithme le plus élaboré. On voit ainsi qu'il est très difficile de différencier les spectres des acétates de cellulose, qu'ils soient diacétate ou triacétate.

Une des applications de masses plastiques en acétate de cellulose a été la production de films cinématographiques ou photographiques. Quelques études ont été faites sur ces films et plus précisément sur leurs dégradations [Allen *et al.*, 1990 ; Edge *et al.*, 1989]. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge ont montré que la principale cause de dégradation est une oxydation de la cellulose par le fer, souvent présent dans les boîtes de rangement des bobines de film. Une autre forme de dégradation est une désestérification qui entraîne la formation d'une cellulose de structure insoluble, devenue alors incompatible avec le plastifiant qui migre vers la surface.

Un tout autre domaine d'application a conduit à une avancée intéressante dans la caractérisation des acétates de cellulose. Des poupées, supposées fabriquées en triacétate de cellulose et

produites dans les années 1940 par une société anglaise, ont été étudiées par spectroscopie Raman, avec une excitation dans le proche-infrarouge [Edwards *et al.*, 1993]. Ces poupées montraient d'importants signes de dégradations sur certaines zones (taches blanches, déformation du plastique, présence de cristaux brillants blancs à la surface du plastique). Les auteurs ont identifié les bandes du triacétate de cellulose dans les spectres obtenus sur des zones non dégradées des poupées ainsi que plusieurs autres bandes n'appartenant pas au spectre du triacétate de cellulose. Ces bandes supplémentaires ont été attribuées à des traces de produit de dégradation du plastique, non visible à l'œil nu. L'hypothèse est que les traces de dégradation visibles (cristaux) sont liées au plastifiant, mais selon les auteurs, ce résultat ne peut être confirmé par spectroscopie Raman.

3. Mise en forme et travail des matériaux artificiels

A la fin du procédé de fabrication, les trois matériaux galalithe, celluloïd et acétocellulose, se présentent sous la forme d'une pâte épaisse. Ils sont alors transformés en feuilles, bâtons, blocs, joncs, tubes ou plaques par pressage. Dans le cas de la galalithe, les bâtons, joncs et tubes sont obtenus au moyen de boudineuses (vis tournant dans un cylindre, entraînant la matière jusqu'à une extrémité conique à laquelle est fixée une filière qui donne la forme). Dans le cas du celluloïd, la pâte est pétrie pour être homogénéisée avant d'être laminée et pour ressortir sous forme de plaques qui sont pressées pour faire un bloc.

Pour tous les matériaux, les plaques, blocs, tubes, etc, une fois refroidis, ils sont travaillés comme le bois dur ou la corne. Ils peuvent être de nouveau découpés, sciés, façonnés à la lime, tournés, percés, fraisés, meulés, poncés, polis et lissés pour obtenir la forme de l'objet désiré. Le celluloïd et l'acétocellulose ont des propriétés thermoplastiques importantes, aussi peut-on les mouler ou les mettre en forme par courbage, emboutissage ou étirage. Par contre, la galalithe est un matériau faiblement thermoplastique. Lorsqu'elle est soumise à la chaleur, on peut exécuter certaines mises en forme ne nécessitant que de faibles déformations, mais on ne peut pas la mouler.

Une autre méthode de mise en forme pour le celluloïd est le soufflage. C'est le seul matériau plastique qui permette l'usage de cette méthode : des plaques de celluloïd ramollies sont disposées dans des demi-moules chauffés que l'on referme l'un sur l'autre. Enfin, l'acétocellulose peut être préparé sous forme de poudres à mouler, permettant d'obtenir une multitude d'objets par injection (un cylindre chauffé transforme la poudre en pâte et la projette dans un moule froid au moyen d'un piston).

CONCLUSION

Les neuf matériaux susceptibles d'avoir été utilisés à l'époque de la fabrication des éventails que nous étudions sont à présent définis. Leurs origines, pour les matériaux naturels, et leurs procédés de fabrication, pour les matériaux artificiels, ainsi que leurs structures sont caractérisés. Ceci nous permet de classer ces matériaux en 4 groupes, selon leurs natures chimiques :

Groupe 1 : matériaux naturels, bois et nacre.

Groupe 2 : matériaux cellulosiques artificiels, cellulöid et acéto-cellulose.

Groupe 3 : matériaux protéiques naturels, écaille et corne, et artificiel, galalithe.

Groupe 4 : matériaux naturels composés de protéines et de minéral, ivoire et os.

La suite de notre travail va donc consister à mettre au point une méthodologie permettant de différencier les matériaux appartenant à un même groupe. Les méthodes qui seront utilisées sont présentées dans le chapitre II, et leurs applications illustrées dans le chapitre III.

Références bibliographiques

- * **Akhtar W. et Edwards H.G.M.**, "FT-Raman spectroscopy of mammalian and avian keratotic biopolymers", *Spectrochim. Acta, Part A* **53**, (1997), 81-90.
- * **Allen N.S., Edge M., Jewitt T.S. et Horie C.V.**, "Initiation of the degradation of cellulose triacetate base motion picture film." *The Journal of Photographic Science* **38**, (1990), 54-59.
- * **Armstrong W.D. et Singer L.**, "Composition and constitution of the mineral phase of bone." *Clin. Orthop.* **38**, (1965), 179-190.
- * **Banks W.B. et Owen N.L.**, "FTIR studies of hydrophobic layers on wood", *Spectrochim. Acta* **43A**, (1987), 1527-1533.
- * **Bédouet L., Schuller M.J., Marin F., Milet C., Lopez E. et Giraud M.**, "Soluble proteins of the nacre of the giant oyster *Pinctada maxima* and of the abalone *Haliotis tuberculata*: extraction and partial analysis of nacre proteins." *Comp. Biochem. and Physiol. Part B* **128**, (2001), 389-400.
- * **Bereiter-Hahn J., Matoltsy A.G. et Richards K.S.**, *Biology of the integument. 2. Vertebrates.* Springer-Verlag, Berlin, (1986).
- * **Bohic S., Heymann D., Pouëzat J.A., Gauthier O. et Daculsi G.**, "Transmission FT-IR microspectroscopy of mineral phases in calcified tissues", *Comptes rendus de l'Académie des Sciences - Séries III - Sciences de la Vie* **321**, (1998), 865-876.
- * **Bowen C.E. et Tang H.**, "Conchiolin-protein in aragonite shells of mollusks", *Comp. Biochem. Physiol.* **115A**, (1996), 269-275.
- * **Brody R.H., Edwards H.G.M. et Pollard A.M.**, "Chemometric methods applied to the differentiation of fourier transform Raman spectra of ivories", *Analyt. Chim. Acta* **427**, (2001), 223-232.
- * **Caubet A. et Gaborit-Chopin D.**, *Ivoires : de l'Orient Ancien aux Temps Modernes.* Catalogue d'exposition, Réunion des Musées Nationaux, Paris, (2004).
- * **Checa A.G. et Rodriguez-Navarro A.B.**, "Self-organisation of nacre in the shells of Pterioda (Bivaldia: Mollusca)." *Biomaterials in press*, (2004),
- * **Chen T.-C., Shea D.A. et Morris M.D.**, "Effect of hydrogen peroxide bleaching on bone mineral/matrix ratio", *Appl. Spectrosc.* **56**, (2002), 1035-1037.
- * **Child A.M.**, "Microbial taphonomy of archeological bone", *Studies in conservation* **40**, (1995), 19-30.
- * **Cristoferi E. et Fiori C.**, "Polishing treatments on ivory materials in the national museum in Ravenna", *Studies in conservation* **37**, (1992), 259-266.
- * **Délé-Dubois M.-L. et Merlin J.-C.**, "Etude par spectroscopie Raman de la pigmentation du squelette calcaire du corail", *Rev. de gemm. a.f.g.* (1981), 10-13.

- * **Delorme J.**, *Dictionnaire des matières plastiques et de leurs applications* Amphora E., Paris, (1958).
- * **Durliat G.**, *Biochimie structurale* Bibliothèque des sciences, Diderot éditeur, Arts et Sciences, Paris, (1997).
- * **Edge M., Allen N.S., Jewitt T.S. et Horie C.V.**, "Fundamental aspects of the degradation of cellulose triacetate base cinematograph film", *Polym. Degrad. Stab.* **25**, (1989), 345-362.
- * **Edwards H.G.M., Johnson A.F. et Lewis I.R.**, "Raman spectroscopic studies of 'Pedigree Doll Disease'", *Polym. Degrad. Stab.* **41**, (1993), 257-264.
- * **Edwards H.G.M., Farwell D.W., Holder J.M. et Lawson E.E.**, "FT Raman spectra of ivory III : identification of mammalian specimens", *Spectrochim. Acta Part A* **53**, (1997a), 2403-2409.
- * **Edwards H.G.M., Farwell D.W., Holder J.M. et Lawson E.E.**, "Fourier transform Raman spectroscopy of ivory II: spectroscopic analysis and assignments", *J.Mol. Struct.* **435**, (1997b), 49-58.
- * **Edwards H.G.M., Hunt D.E. et Sibley M.G.**, "FT-Raman spectroscopic study of keratotic materials : horn, hoof and tortoiseshell", *Spectrochim. Acta, Part A* **54**, (1998a), 745-757.
- * **Edwards H.G.M., Farwell D.W., Holder J.M. et Lawson E.E.**, "FT-Raman spectroscopy of ivory : a non-destructive diagnostic technique", *Studies in conservation* **43**, (1998b), 9-16.
- * **Espinoza E.O. et Mann M.J.**, *Guide d'identification de l'ivoire et de ses substituts* Fund. W.W.W., Washington, D.C., (1991).
- * **Evans P.A.**, "Differentiating "hard" from "soft" woods using Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy", *Spectrochim. Acta* **47A**, (1991), 1441-1447.
- * **Feng Q.L., Pu G., Pei Y., Cui F.Z., Li H.D. et Kim T.N.**, "Polymorph and morphology of calcium carbonate crystals induced by proteins extracted from mollusk shell." *J. of Cristal Growth* **216**, (2000), 459-465.
- * **Fournier B., Frichet-Colzy H. et Plouvier M.**, *Le bois, l'os, la corne, l'ivoire, la nacre.* AGIR-PIC, Amiens, (2001).
- * **Fraser R.D.B. et MacRae T.P.**, "Conformation in fibrous proteins and related synthetic polypeptides.", *Molecular biology*, Horecker B., Kaplan N.O., Marmur J. et Scheraga H.A., New-York, (1973).
- * **Fritsch J.**, "Galalithe", *Fabrication des matières plastiques. Origine, transformations, applications*, Chap. 9, Librairie Centrale des Sciences D., Girardot & Cie, Paris, (1926a).
- * **Fritsch J.**, "Matières plastiques en nitrocellulose", *Fabrication des matières plastiques. Origine, transformations, applications*, Chap. 5, Librairie Centrale des Sciences D., Girardot & Cie, Paris, (1926b).
- * **Ingram R.T., Clarke B.L., Fischer L.W. et Fitzpatrick L.A.**, "Distribution of noncollageneous proteins in the matrix of adult human bone." *J. of Bone and Mineral research* **8**, (1993), 1019-1029.

- * **Jackson M., Choo L.P., Watson P.H., Halliday W.C. et Mantsch H.H.**, "Baware of connective tissue proteins: assignment and implications of collagen absorptions in infrared spectra of human tissues." *Biochim. and Biophys. Acta* **1270**, (1995), 1-6.
- * **Kihara M., Takayama M., Wariishi H. et Takana H.**, "Determination of the carbonyl groups in native lignin utilizing Fourier transform Raman spectroscopy." *Spectrochim. Acta Part A* **58**, (2002), 2213-2221.
- * **Krzyszowska O.**, "Chap. 3: Ivory and broar's tusk", *Ivory and related materials*, London, (1990).
- * **Lewis I.R., Daniel N.W. et Griffiths P.R.**, "Interpretation of Raman spectra of nitro-containing explosive materials. Part I: group frequency and structural class membership", *Appl. Spectrosc.* **51**, (1997), 1854-1867.
- * **Lewis I.R., Daniel N.W., Chaffin N.C. et Griffiths P.R.**, "Raman spectrometry and neural networks for the classification of wood types. I", *Spectrochim. Acta* **50A**, (1994), 1943-1958.
- * **MacDonnell D.**, "Cristal chemistry of hydroxyapatite: its relation to bone mineral." *Arch. Oral. Biol.* **10**, (1965), 421-431.
- * **MacGregor A.**, *Bone antler ivory and horn. The technology of skeletal materials since the Roman period* Helm C., London, (1985).
- * **Matienzo L.J. et Snow C.E.**, "The chemical effects of hydrochloric acid and organic solvents on the surface of ivory", *Studies in conservation* **31**, (1986), 133-139.
- * **Métiers d'art**, "La tabletterie", Société d'Encouragement aux Métiers d'Arts, Paris, (1994-1995).
- * **Miller E.J. et Gay S.**, "Collagen: an overview", *Methods in enzymology* **82**, (1982), 33-64.
- * **Miller L.M., Vairavamurthy V., Chance M.R., Mendelsohn R., Paschalis E.P., Betts F. et Boskey A.L.**, "In situ analysis of mineral content and cristallinity in bone using infrared micro-spectroscopy of the ν_4 PO_4^{3-} vibration", *Biochim. and Biophys. Acta* **1527**, (2001), 11-19.
- * **Nowak R.M.**, *Walker's manuals of the world 2*, Baltimore and London, (1991).
- * **Owen N.L. et Thomas D.W.**, "Infrared studies of "hard" and "soft" woods", *Appl. Spectrosc.* **43**, (1989), 451-455.
- * **Ozaki Y., Mizuno A. et Kaneuchi F.**, "Structural differences between type I and type IV collagen in biological tissues studied in vivo by attenuated total reflection / FT IR spectroscopy", *Appl. Spectros.* **46**, (1992), 626-630.
- * **Patel K.S., Patel K.C. et Patel R.D.**, "Study on the pyrolysis of cellulose and its derivatives." *Die Makromolekulare Chemie* **132**, (1970), 7-22.
- * **Penniman T.K.**, *Pictures of ivory and other animal teeth, bone and antler* Penniman T.K. et Blackwood B.M., Oxford, (1952).

- * **Piez K.A., Eigner E. et Lewis M.S.**, *Biochem.* **2**, (1963),
- * **Pinel R.**, "La Galalithe", *Matières plastiques : Les principales matières plastiques, caractéristiques et utilisations*, Chap. 3, Jacqué L., Paris, (1953).
- * **Rawn J.D.**, "Acides aminés et structure primaire des protéines", *Traité de biochimie*, Eds. Universitaires, (1989).
- * **Reiche I.**, "Processus physico-chimiques d'altération d'ossements et d'ivoires anciens." Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, section Sciences des matériaux, Paris, (2000).
- * **Saunders K.J.**, "Cellulose and related polymers", *Organic polymer chemistry*, Chap. 13, New-york, (1988).
- * **Schultz T.P., Templeton M.C. et McGinnis G.D.**, "Rapid determination of lignocellulose by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectrometry." *Analyt. Chem.* **57**, (1985), 2867-2869.
- * **Shea D.A. et Morris M.D.**, "Bone tissue fluorescence reduction for visible laser Raman spectroscopy", *Appl. Spectrosc.* **56**, (2002), 182-186.
- * **Shimoyama M., Maeda H., Sato H., Ninomiya T. et Ozaki Y.**, "Nondestructive discrimination of biological materials by near-infrared FT Raman spectroscopy and chemometrics : discrimination among hard and soft ivories of african elephants and mammoth tusks and prediction of specific gravity of the ivories", *Appl. Spectrosc.* **51**, (1997), 1154-1158.
- * **Stephanis C.G., Hatiris J.G. et Mourmouras D.E.**, "Acceleration of formaldehyde reactions with proteins due to ultrasound." *Ultrasonics Sonochemistry* **5**, (1998), 33-35.
- * **Stryer L.**, *Biochemistry* Co W.H.F.a., San Fransisco, (1975).
- * **Takayama M., Johjima T., Yamanaka T., Wariishi H. et Tanaka H.**, "Fourier transform Raman assignment of guaiacyl and syringyl markers bands for lignin determination." *Spectrochim. Acta Part A* **53**, (1997), 1621-1628.
- * **Timlin J.A., Carden A. et Morris M.D.**, "Chemical microstructure of cortical bone probed by Raman transects", *Appl. Spectrosc.* **53**, (1999), 1429-1435.
- * **Triffitt J.T.**, "The organic matrix of bone" *Fundamental and clinical bone physiology*, Lipincott and Toronto, (1980).
- * **Tungol M.W., Bartick E.G. et Montaser A.**, "The development of a spectral data base for the identification of fibers by infrared microscopy", *Appl. Spectrosc.* **44**, (1990), 543-549.
- * **Tungol M.W., Bartick E.G. et Montaser A.**, "Spectral data base for the identification of fibers by infrared microscopy", *Spectrochim. Acta* **46B**, (1991), 1535-1544.
- * **Veis A. et Sabsay B.**, "The collagen of mineralised matrices", *Bone and mineral research*, **5**, Amsterdam, (1987).
- * **Ward W.H. et Lundgren H.P.**, "The formation, composition and properties of the keratins." *Advances in protein chemistry*, Anson M.L., Bailey K. et Adsall J.T., (1954).

* **Williamson C. et VanOosten T.**, "Identifying plastics", *Plastics collecting and conserving*, Quye A. et Williamson C., Edinburgh, (1999).

* **Yang H., Lewis I.R. et Griffiths P.R.**, "Raman spectrometry and neural networks for the classification of wood types. 2. Hohonen self-organizing maps." *Spectrochim. Acta Part A* **55**, (1999), 2783-2791.

CHAPITRE II :
LES METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION	47
<i>PARTIE A : la spectroscopie Raman</i>	48
<i>1. Rappel du principe</i>	48
<i>2. Analyse d'objets du patrimoine</i>	49
<i>3. Protocoles expérimentaux</i>	50
<i>PARTIE B : la spectroscopie infrarouge</i>	52
<i>1. Rappel du principe</i>	52
<i>2. Analyse d'objets du patrimoine</i>	52
<i>3. Protocoles expérimentaux</i>	54
<i>PARTIE C : analyse des spectres</i>	57
<i>1. Marqueurs spécifiques (Raman)</i>	57
<i>2. Décomposition spectrale (infrarouge)</i>	57
<i>3. Analyse en composantes principales (infrarouge)</i>	58
CONCLUSION	61
<i>Références bibliographiques</i>	62

INTRODUCTION

Notre objectif est de mettre au point des méthodologies d'analyse afin d'identifier des matériaux de natures chimiques très différentes. Les approches proposées doivent avoir des caractéristiques adaptées à l'étude d'objets du patrimoine, dont la principale est l'aspect totalement non-destructif de la technique, afin de préserver l'intégrité d'objets conservés dans des collections de musées. L'analyse elle-même ne doit pas engendrer d'altération de l'objet analysé. Elle ne doit pas demander de prélèvement, même microscopique, ou de préparation préalable de l'objet, telle que mise en solution, broyage, ou dépôt de surface. Une autre caractéristique de ces méthodes est qu'elles doivent être adaptées à l'étude d'objets de tailles et formes variées. Enfin, certains des matériaux susceptibles d'être rencontrés ont des structures chimiques très proches, aussi toute la difficulté va résider dans la mise au point des méthodes d'analyse devant permettre de les différencier ou de les identifier sans ambiguïté.

Parmi les techniques répondant à ces critères, deux sont particulièrement performantes et complémentaires : la spectroscopie Raman et un type de spectroscopie infrarouge.

PARTIE A : la spectroscopie Raman

1. Rappel du principe.

La spectroscopie Raman exploite l'interaction entre l'échantillon à analyser et une onde électromagnétique. Lors de cette irradiation, la majorité de la lumière est transmise ou réfléchi par le matériau de l'échantillon tandis qu'une faible partie est diffusée (**Figure 1**).

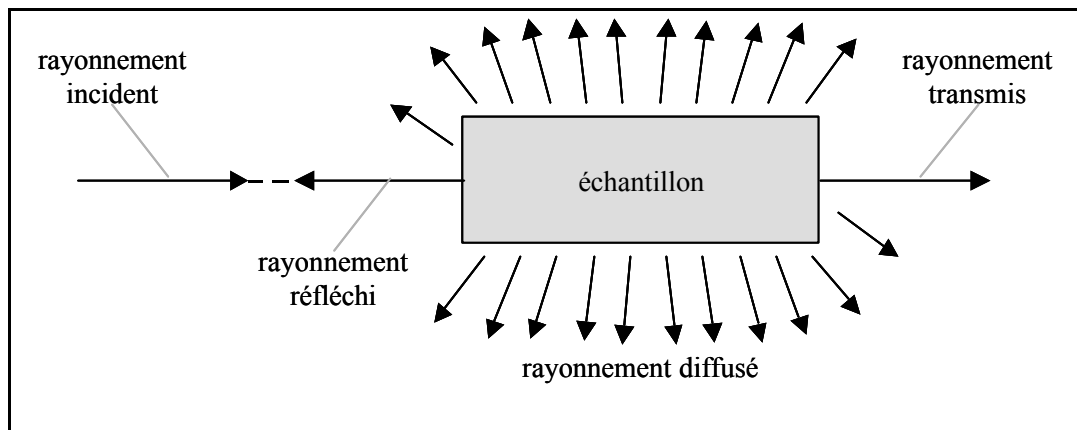


Figure 1 : Interaction d'un rayonnement monochromatique avec un échantillon.

C'est la lumière diffusée qui est analysée en spectroscopie Raman. Le champ électromagnétique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t)$ crée dans la molécule un dipôle induit \vec{p} tel que $\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E}$ où $\vec{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule. Une vibration est active en diffusion Raman s'il y a une variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition vibrationnelle. Les molécules du matériau sont portées à un niveau d'énergie virtuel par absorption des photons incidents et émettent une radiation en revenant à un état stable. Deux groupes de photons sont émis. Le premier correspond à une diffusion élastique de la lumière, la diffusion Rayleigh. Les photons sont réémis à la même longueur d'onde que les photons incidents. Le second groupe de photons correspond à la diffusion Raman, diffusion inélastique de la lumière, les molécules absorbant ou émettant de l'énergie. Si les molécules réémettent des photons d'énergie inférieure à celle des photons incidents, c'est la diffusion Raman Stokes, dans le cas d'une énergie supérieure, c'est la diffusion Raman anti-Stokes (**Figure 2**).

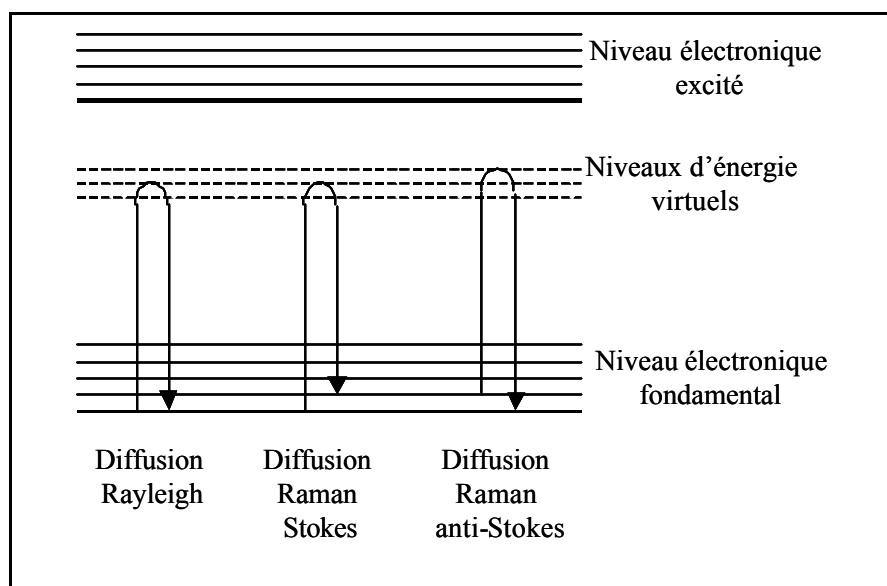


Figure 2 : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusions Rayleigh et Raman.

Le spectre Raman se présente comme un ensemble de bandes, d'intensité variable, dont les décalages par rapport à la longueur d'onde d'excitation correspondent aux fréquences de vibration des molécules. Les bandes Stokes et anti-Stokes sont symétriques par rapport à celle de la diffusion Rayleigh, et beaucoup moins intenses. Les transitions Stokes étant de plus forte intensité que les anti-Stokes, seul leur spectre est enregistré.

2. Analyse d'objets du patrimoine.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse totalement non-destructive, elle ne demande aucune préparation de l'échantillon et n'implique pas de contact avec l'objet lors de l'analyse. Elle est facile à mettre en œuvre puisque aucune mise en forme particulière de l'échantillon n'est demandée. N'importe quel type d'objet peut être analysé, quels que soient sa forme, son état, amorphe ou cristallin, sa nature, minérale ou organique.

Les informations extraites des spectres Raman renseignent tant sur la composition chimique que sur la structure et les interactions moléculaires dans le matériau. Il est ainsi possible de caractériser un matériau mais aussi d'identifier les composés dont il est constitué.

Le signal Raman est de faible intensité, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-12} fois seulement de l'intensité de la lumière incidente. On peut l'augmenter en utilisant une puissance de laser plus grande mais au risque de détériorer l'échantillon par échauffement et/ou photo décomposition.

La limitation principale de la spectroscopie Raman est que le signal Raman se superpose au signal de fluorescence (émission de photons du niveau électronique excité). Ce phénomène est beaucoup plus intense que la diffusion Raman et peut complètement la masquer. Il se produit lorsque l'énergie des photons incidents permet d'atteindre un niveau électronique excité.

La fluorescence est un phénomène fréquent dans le cadre de l'analyse d'objets du patrimoine. Cette fluorescence peut être due au matériau lui-même. Par exemple, la corne et l'écaïlle sont souvent de couleurs foncées et donc absorbent dans le spectre visible. De même, les matériaux artificiels contiennent des colorants qui absorbent les longueurs d'onde du visible. Ils contiennent aussi des additifs, comme les plastifiants et agents de ramollissement, des restes de solvants utilisés pour leur élaboration ou des impuretés, qui modifient les énergies des états vibrationnels et donc rendent plus probable le processus de fluorescence.

Plusieurs techniques permettent de s'abstraire du phénomène de fluorescence. Si la fluorescence est due au composé lui-même ou à l'un de ses constituants, on peut saturer la fluorescence en exposant le point analysé au faisceau laser pendant un temps long. Mais cette méthode peu rapide n'est pas toujours efficace. La méthode la plus efficace est de changer la longueur d'onde d'excitation. Dans le cadre de l'étude de matériaux organiques, on observe une diminution de la fluorescence lorsque l'on utilise une longueur d'onde d'excitation de plus faible énergie, d'où l'utilisation d'un spectromètre avec une excitation dans le proche-infrarouge (à 1064 nm). Si l'utilisation de ce type de spectromètre diminue les probabilités de fluorescence, l'intensité du signal Raman est, elle aussi, fortement diminuée. En effet l'intensité diffusée est proportionnelle à $1/\lambda^4$. Cependant, cette diminution d'intensité est compensée par l'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier lorsque l'on utilise une raie excitatrice dans le proche-infrarouge. En effet, tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément, ce qui, pour un temps d'analyse donné, permet d'accroître le nombre d'accumulations et donc d'augmenter le rapport signal sur bruit.

3. Protocoles expérimentaux.

La majorité des spectres Raman a été enregistrée sur un spectromètre PE 2000 FT-IR (Perkin Elmer). La source excitatrice est un laser Nd-YAG (grenat d'aluminium et d'yttrium dopé au néodyme) fournissant une raie excitatrice dans le proche infrarouge, d'une longueur d'onde de 1064 nm. La puissance du laser peut atteindre quelques Watts. La surface de l'échantillon éclairée par le laser est d'environ 1 mm². L'information obtenue est macroscopique.

Le signal inélastique est mesuré par un détecteur InGaAs (arséniure d'indium et de gallium) sur la gamme spectrale de 200 à 3600 cm^{-1} , avec une résolution choisie égale à 4 cm^{-1} . Les échantillons sont placés entiers, directement dans le compartiment, fermé durant l'analyse (**Figure 3**). Typiquement, les objets ont été analysés avec un nombre d'accumulation de 400 et une puissance de 100 mW reçue par l'échantillon.



Figure 3 : Eventail positionné dans le compartiment d'analyse du spectromètre PE 2000.

Certains des spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre LabRam, (Jobin-Yvon) avec une longueur d'onde d'excitation à 633 nm (laser hélium-néon). Cet appareil, équipé d'un microscope, permet une analyse microscopique. L'analyse spectrale est faite grâce à un système dispersif et le signal est mesuré par un détecteur CCD refroidi par effet Peltier.

La spectroscopie Raman avec une excitation dans le proche infrarouge répond à tous les impératifs requis pour l'étude d'objets du patrimoine, par son aspect totalement non-destructif et sa facilité de mise en œuvre sur tous types d'objets. C'est une technique adaptée aussi bien à l'étude de composés inorganiques qu'aux composés organiques. Les informations auxquelles elle permet d'accéder, comme la composition et la nature chimique de l'échantillon, sont essentielles dans le cadre de l'étude de matériaux artificiels.

PARTIE B :

la spectroscopie infrarouge

1. Rappel du principe.

Le matériau est éclairé par un rayonnement électromagnétique polychromatique dans le domaine du moyen infrarouge (200-4000 cm^{-1}). Le champ électromagnétique provoque une modification du moment dipolaire. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut que cette vibration entraîne une variation du moment dipolaire de la molécule. Il y a absorption lorsque l'énergie des photons incidents correspond à celle d'une transition permise entre deux niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules du matériau.

2. Analyse d'objets du patrimoine.

Il existe plusieurs types de spectroscopie infrarouge d'absorption : la transmission ou la réflexion.

En transmission, l'analyse est limitée par l'épaisseur des échantillons. S'ils sont trop épais, l'intensité lumineuse est totalement absorbée. Aussi, les composés à l'état solide sont le plus souvent étudiés sous forme de films ou de poudre diluée dans une matrice non absorbante.

L'analyse en réflexion spéculaire nécessite des caractéristiques de surface et donc une préparation particulière de l'échantillon. Il doit se comporter comme un miroir vis-à-vis du rayonnement incident : sa surface doit être polie et les défauts qu'elle présente doivent être négligeables, en dimension, par rapport à la longueur d'onde incidente.

La réflexion diffuse ne demande pas de conditions de surface particulières. Le rayonnement pénètre à l'intérieur du matériau, subit différents effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption, et est réémis dans toutes les directions de l'espace. Le signal collecté est ainsi constitué de différentes composantes, résultants des différents phénomènes qui se produisent lorsque le rayonnement atteint l'échantillon. Pour obtenir un spectre d'absorption, il faut donc procéder à un traitement des spectres de réflexion diffuse, délicat à mettre en œuvre. En effet, pour traiter le signal obtenu, il faut utiliser les constantes optiques qui sont peu connues pour les matériaux que nous étudions. Nous serions ainsi obligés de procéder à des approximations trop

importantes pour des matériaux très proches en structure, ce qui ne permettrait pas de tirer des conclusions valables pour leur différenciation.

Ainsi, ces techniques ne sont pas applicables dans le cadre d'une étude d'objets du patrimoine à cause soit par la mise en forme des échantillons, qui n'est pas envisageable, soit des difficultés de traitement du signal.

Il existe une autre technique d'application de la spectroscopie infrarouge, en réflexion spéculaire interne : **la réflexion totale atténuée ou ATR** (*Attenuated Total Reflexion*). Le principe de l'ATR consiste à faire propager le rayonnement infrarouge dans un cristal d'indice élevé dont les parois sont en contact avec l'échantillon analysé, d'indice plus faible, et à observer les modifications du rayonnement. Lorsque le rayonnement arrive à l'interface cristal/échantillon, une infime partie du signal, appelée l'onde évanescente, est transmise dans l'échantillon, ce qui donne lieu à des absorptions de l'énergie par les molécules du matériau (**Figure 4**).

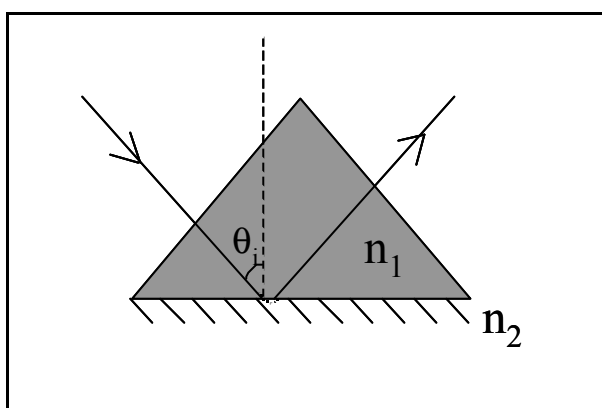


Figure 4 : Schéma de la réflexion totale atténuée. $n_1 > n_2$, $\theta_i > \theta_c$ avec $\sin \theta_c = n_2/n_1$.

Il y a réflexion totale atténuée lorsque $n_1 > n_2$ et $\theta_i > \theta_c$, avec $\sin \theta_c = n_2/n_1$, où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction, ici, du cristal et de l'échantillon, θ_i est l'angle d'incidence défini par rapport à la normale à l'interface cristal/échantillon, et θ_c est l'angle critique défini par les indices de réfraction. Les spectres obtenus sont équivalents à des spectres d'absorption lorsque les conditions ci-dessus sont respectées et lorsque l'on a un contact parfait entre le cristal et l'échantillon.

Les systèmes ATR classiques utilisent des cristaux en plaques (de 5 cm de longueur par 1 cm de largeur, environ) de section parallélépipédiques ou trapézoïdales (**Figure 5a**). Ces systèmes permettent des multi-réflexions à l'interface cristal/échantillon, dans le but d'augmenter le signal. Ils sont particulièrement efficaces pour l'étude de poudres ou de solutions avec lesquelles il est aisé d'obtenir un contact intime sur toute la surface de l'échantillon. Cependant, il est difficile

d'obtenir un bon contact entre le cristal et des objets de formes diverses, comme les éventails et les boutons qui ne présentent généralement pas de surfaces parfaitement planes de la taille du cristal. Pour surmonter ce problème, nous avons choisi d'utiliser un système de mono-ATR. Le cristal, de 0,5 cm de côté, se présente sous forme d'un prisme et permet une unique réflexion à l'interface cristal/échantillon (**Figure 5b**). La surface de l'échantillon qui doit se trouver en contact avec le cristal est considérablement réduite. L'utilisation de ce système permet ainsi d'obtenir des spectres ayant un bon rapport signal sur bruit, même sur des objets de surfaces non planes. [Mirabella, 1993]

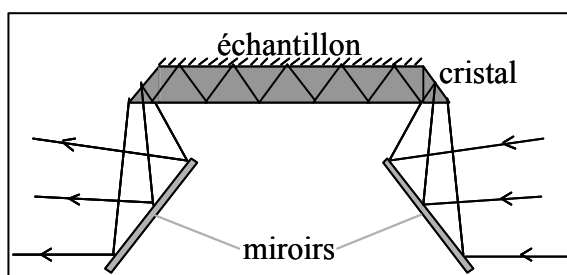


Figure 5a : Système ATR multiréflexion
(Montage de Messerschmidt)

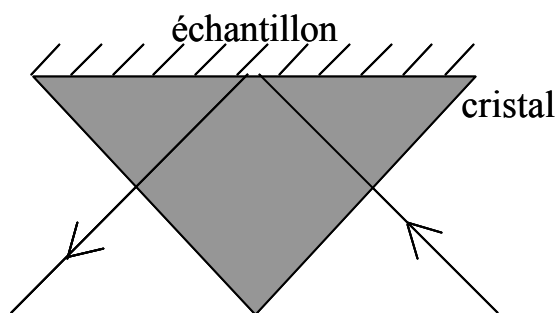


Figure 5b : Système ATR monoréflexion

3. Protocoles expérimentaux.

Les spectres infrarouge obtenus par ATR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Equinox 55 (Bruker) à transformée de Fourier. La source infrarouge de cet appareil est un filament de carbure de silicium chauffé qui émet un rayonnement dans le moyen infrarouge. Le dispositif ATR est un Golden Gate (Specac) équipé d'un cristal de diamant (indice de réfraction de 2,4 à 1000 cm^{-1}), avec $\theta_i = 45^\circ$. Tous les matériaux analysés dans cette étude ont un indice de réfraction de l'ordre de 1,5 [Tardy et Level, 1980]. Ainsi les conditions pour avoir une réflexion totale atténuée sont satisfaites : on a $n_1 (=2,4) > n_2 (\sim 1,5)$ et $\theta_i (=45^\circ) > \theta_c (=38,7^\circ)$. Un système de miroirs et de lentilles en sélénure de zinc (ZnSe) focalise le faisceau infrarouge sur le cristal sur lequel est maintenu l'échantillon (**Figure 6**).

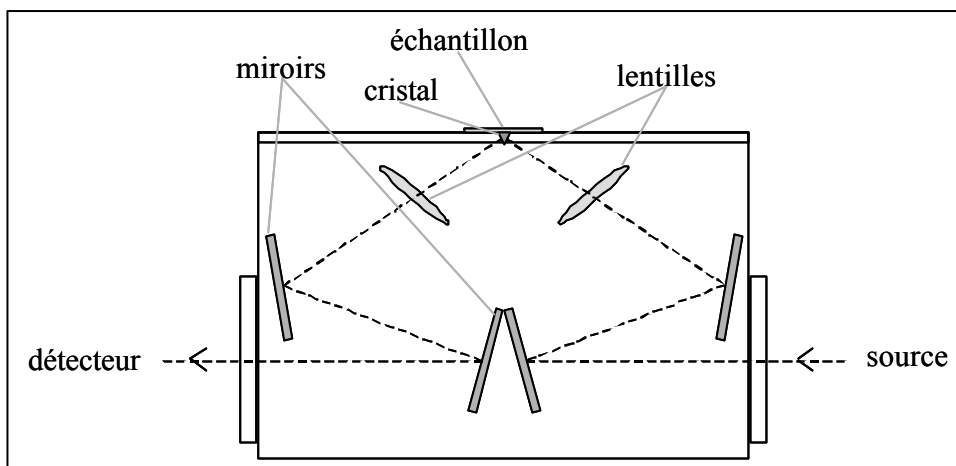


Figure 6 : Trajet optique du faisceau dans le GoldenGate

Le faisceau se propage dans le cristal jusqu'à l'interface cristal/échantillon où il subit une réflexion/absorption et ressort du cristal. Il est de nouveau focalisé par un jeu de miroirs et lentilles vers le détecteur. Le détecteur utilisé est un DTGS (sulfate acide de triglycine deutéré). L'échantillon est maintenu en contact avec le cristal par une enclume en saphir, sur laquelle est exercée une pression de 0,1 GPa au maximum (**Figure 7a**). L'espace entre la platine d'analyse, dans laquelle est incrusté le cristal, et la pointe de l'enclume ne permet d'analyser des échantillons que de 0,5 cm d'épaisseur au maximum. Les objets que nous voulons analyser pouvant être plus épais, nous avons conçu un système de cales qui, placées entre la platine d'analyse et le pont, permettent d'analyser des échantillons d'épaisseurs diverses (**Figure 7b**). La zone d'analyse étant de 0,8 mm de diamètre, les informations obtenues sont d'ordre macroscopique. Le signal est mesuré sur la gamme spectrale de 600 à 6500 cm^{-1} (gamme spectrale réduite vers les faibles nombres d'ondes à cause des lentilles en ZnSe du Golden Gate), avec une résolution standard de 4 cm^{-1} et le nombre d'acquisition généralement accumulé est de 16.



Figure 7a : Branche d'éventail positionnée sur le cristal de diamant, maintenue par l'enclume.

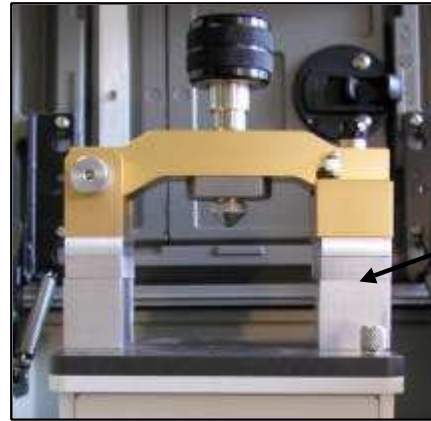


Figure 7b : Golden Gate avec les cales permettant ici d'analyser un objet de 5 cm d'épaisseur.

PARTIE C :

analyse des spectres

1. Marqueurs spécifiques (Raman).

En spectroscopie Raman, l'identification de matériaux a été faite par comparaison des spectres obtenus avec des spectres de référence. Le choix et la qualité des spectres de référence sont déterminants pour l'identification. Il a fallu créer notre propre base de données de spectres de référence dont le choix sera développé dans le chapitre suivant.

Les matériaux dont les spectres Raman présentent une forte fluorescence, empêchant toute lecture et identification, ont été analysés par spectroscopie infrarouge-ATR. Quand les spectres obtenus sont très proches et qu'ils ne peuvent être différenciés et identifiés par une comparaison directe avec des spectres de référence, ils ont été analysés suivant deux méthodes : soit par une décomposition spectrale de certains massifs susceptibles de mettre en évidence des différences selon le matériau, soit par une analyse chimiométrique, l'analyse en composantes principales, d'un plus grand nombre de massifs des spectres.

2. Décomposition spectrale (infrarouge).

Cette méthode sera adoptée lorsqu'un ou plusieurs massifs du spectre sont susceptibles de contenir l'information utile pour identifier le matériau. La décomposition spectrale permet d'évaluer la contribution des différentes composantes qui constituent un massif. La zone spectrale des massifs à étudier est préalablement analysée par la méthode des courbures, un algorithme basé sur la dérivée seconde, afin de déterminer le nombre et les positions approximatives des composantes du massif (logiciel WinTRAV, LADIR) [Baron, 1991] (**Figure 8**).

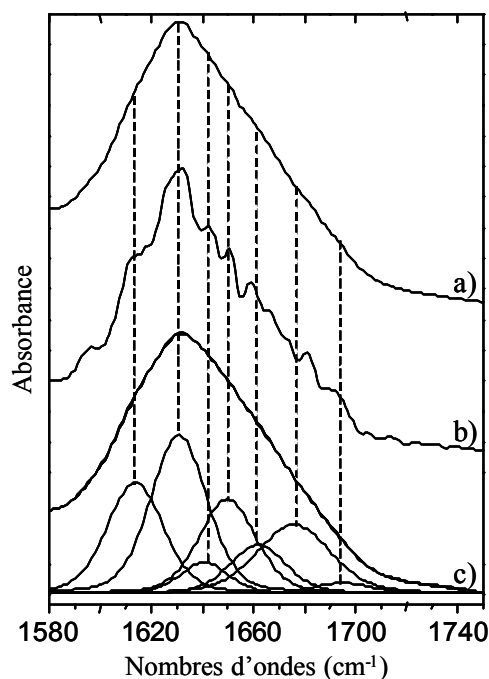


Figure 8 : a) spectre expérimental, b) bandes composantes obtenues par la méthode des courbures et c) spectre ajusté et composantes du massif.

Une procédure de décomposition, procédant par itérations successives (logiciel ASREL, LADIR¹), permet d'affiner les paramètres des composantes afin de reproduire au mieux le profil des spectres expérimentaux. La contribution de chaque composante d'un massif est ensuite calculée en aire relative, en divisant l'aire de cette composante par l'aire totale de toutes les composantes du massif.

Chaque composante est définie par quatre paramètres : position, largeur à mi-hauteur, profil et aire. Lors de la décomposition, les positions, largeurs à mi-hauteur et profils des composantes sont gardés constants, seules les aires relatives de chaque composante varient.

Ainsi, un modèle de décomposition spectrale propre à chaque matériau peut être défini et appliqué à tous les spectres de ce même matériau.

3. Analyse en composantes principales (infrarouge).

Les informations fournies par un spectre de vibration sont non seulement nombreuses mais aussi corrélées entre elles, ce qui rend leur interprétation difficile. Aussi il devient nécessaire d'utiliser des méthodes chimiométriques qui permettent d'extraire de données en

¹ Logiciel écrit par D. Baron, LADIR.

nombre trop important, l'information nécessaire au but recherché. Cette méthode sera utilisée lorsque aucune zone particulière du spectre ne permet de différencier et caractériser un matériau, et qu'il est alors nécessaire d'utiliser des zones spectrales plus étendues ou un plus grand nombre de zones.

Plusieurs méthodes d'analyses de données multivariées auraient pu être utilisées pour cette recherche, comme l'analyse en composantes principales, l'analyse factorielle, l'analyse canonique, l'analyse des correspondances et l'analyse discriminante.

Parmi toutes ces méthodes, c'est l'analyse en composantes principales (ACP) que nous avons choisie parce qu'elle est celle qui nous permettra au mieux d'atteindre nos objectifs. De plus, cette méthode a déjà été utilisée avec succès dans le cadre d'études de matériaux du patrimoine (pigments organiques) ou naturels (papiers, aiguilles de sapins) [Dale et Klatt, 1989 ; Pleserova *et al.*, 2001 ; Vandenabeele *et al.*, 2001].

L'ACP est une méthode de traitement des données qui permet de réduire une information expérimentale très importante en un nombre minimum de variables. Ces variables, dénommées composantes principales, sont des combinaisons linéaires des variables initiales, non corrélées entre elles, et qui contiennent toute l'information expérimentale.

Les données fournies à l'ACP se présentent sous la forme d'un tableau dont les lignes sont les individus ou échantillons et dont les colonnes sont les variables. Dans le cadre de notre recherche, les données expérimentales sont fournies par les spectres de vibrations. La construction du tableau de données sera expliquée dans le chapitre III.

L'ACP permet de déterminer les relations de proximité entre des individus, ou échantillons. L'objectif de l'ACP est de représenter graphiquement ces relations entre les variables et, en même temps, les individus qui sont en relation avec ces variables.

Pour ce faire, les individus, ou dans notre cas, les spectres, sont projetés dans un espace de dimension égale au nombre de variables. Ils forment un nuage de points, au sein duquel l'ACP va calculer des axes définissant un nouvel espace, dont l'origine correspond au centre de gravité du nuage de points. Le premier axe, ou première composante principale, déterminé est celui qui contient la plus grande variance lorsque les individus sont projetés sur cet axe. Le second axe déterminé, orthogonal au premier, contient sur son axe le maximum de variance laissée par la première, et ainsi de suite pour les composantes suivantes.

Ce choix des nouveaux axes équivaut à obtenir une séparation la plus importante possible entre les individus le long de ces axes. On a donc une réduction des variables initiales en condensant l'information discriminante sur ces axes.

Les variables d'origine peuvent être hétérogènes par rapport à leur moyenne et par rapport à leur dispersion (lorsqu'elles sont comptées dans des unités de mesure différentes). Pour éviter ces hétérogénéités il faut effectuer un pré-traitement de ces données. Les valeurs du tableau de données sont centrées (on soustrait la moyenne d'une colonne de valeurs à chaque valeur de la colonne) pour éviter les hétérogénéités de moyennes et réduites (on divise chaque valeur d'une colonne par l'écart type de cette colonne) pour éviter les hétérogénéités de dispersion. Ces nouvelles valeurs constituent une matrice, désignée par X .

D'un point de vue mathématique, l'ACP est basée sur l'exploitation de la matrice des coefficients de corrélation des variables. Il faut donc diagonaliser la matrice $X'X$, qui est la matrice des coefficients de corrélation. Les vecteurs propres ainsi calculés définissent le nouvel espace dans lequel sont projetés les individus. La part de variance représentée par chacun des vecteurs est calculée pour définir la première composante principale, puis la deuxième, etc.

Le but étant de réduire le nombre de variables, seules les premières composantes contiennent le maximum de l'information. Il existe plusieurs méthodes pour définir le nombre de composantes significatives. Dans le cas où les variables sont centrées-réduites, on utilise les composantes principales dont les valeurs propres sont supérieures à 1 [Jambu, 1991 ; 1999].

Les analyses ACP ont été effectuées grâce au logiciel Statistica 6 (Statsoft).

CONCLUSION

L'utilisation de deux spectroscopies, la spectroscopie Raman, avec une excitation dans le proche infrarouge, et la spectroscopie infrarouge, avec la technique de l'ATR, a permis l'étude des divers matériaux susceptibles d'être rencontrés lors de l'étude des éventails et boutons.

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des spectres ayant un bon rapport signal sur bruit sur des matériaux naturels (nacre et bois) et artificiels (celluloïd et acétocellulose) et donne accès à la composition de ces matériaux.

La spectroscopie infrarouge est un outil adapté à l'étude des matériaux protéiques (corne, écaille et galalithe), parce qu'elle permet d'accéder à une caractérisation fine de la structure des protéines, par l'étude du profil de la bande amide I. Enfin, la spectroscopie infrarouge couplée à l'analyse en composante principale permet de différencier et caractériser des matériaux de compositions extrêmement proches comme les ivoires et os.

[Bacci, 2000 ; Cariati et Bruni, 2000]

Références bibliographiques

- * **Bacci M.**, "UV-VIS-NIR, FT-IR and FORS spectroscopies", *Chemical analysis. Modern analytical methods in art and archeology.*, 155, Ciliberto E. et Spoto G., New-York, (2000).
- * **Baron D.**, "Logiciels pour la chimie", *Société Française de Chimie*, Paris, (1991).
- * **Cariati F. et Bruni S.**, "Raman spectroscopy." *Chemical analysis. Modern analytical methods in art and archeology.*, 155, Ciliberto E. et Spoto G., New-York, (2000).
- * **Dale J.M. et Klatt L.N.**, "Principal component analysis of diffuse near-infrared reflectance data from paper currency", *Appl. Spectrosc.* **43**, (1989), 1399-1405.
- * **Jambu M.**, *Exploratory and multivariate data analysis* Academic Press Inc., Boston, (1991).
- * **Jambu M.**, *Méthodes de base de l'analyse de données.* France-Télécom-CNET Eds.Eyrolles, Paris, (1999).
- * **Mirabella F.M.**, *Internal reflection spectroscopy* Practical Spectroscopy, Eds. E.G. Brames Jr., New-York, (1993).
- * **Pleserova L., Budinova G., Havirova K., Matejka P., Skacel F. et Volka K.**, "Multivariate analysis of attenuated total reflection spectra of Norway spruce needles", *J. Mol. Struct.* **565-566** (2001), 311-315.
- * **Tardy et Level D.**, *Les pierres précieuses : les pierres fines d'ornementation, les perles, l'ambre, le corail, l'écaille, l'ivoire et leur imitations.* 5ème édition. Lengellé-Tardy, Paris, (1980).
- * **Vandenabeele P., Hardy A., Edwards H.G.M. et Moens L.**, "Evaluation of a principal components-based searching algorithm for Raman spectroscopic identification of organic pigments in 20th century artwork", *Appl. Spectrosc.* **55**, (2001), 525-533.

CHAPITRE III :
PROCEDE D'IDENTIFICATION DES
MATERIAUX

<i>PARTIE A : Première classification des matériaux</i>	65
1. <i>Introduction.</i>	65
2. <i>Première classification.</i>	66
3. <i>Conclusion.</i>	69
<i>PARTIE B : nacre et bois</i>	70
1. <i>Identification des objets en nacre.</i>	70
2. <i>Identification des objets en bois.</i>	71
3. <i>Conclusion.</i>	72
<i>PARTIE C : celluloïd et acétocellulose</i>	73
1. <i>Méthodologie.</i>	73
2. <i>Spectres des éventails.</i>	75
2.1. <i>Analyse des spectres du sous-groupe A</i>	76
2.2. <i>Analyse des spectres du sous-groupe B</i>	80
2.3. <i>Spectre du sous-groupe C</i>	84
3. <i>Utilisations particulières du celluloïd et de l'acétocellulose.</i>	85
4. <i>Conclusion.</i>	87
<i>PARTIE D : écaille, corne et galalithe</i>	88
1. <i>Méthodologie.</i>	88
2. <i>Analyses et traitements des échantillons de référence.</i>	91
2.1. <i>Reproductibilité des mesures</i>	92
2.2. <i>Analyse des structures secondaires</i>	93
3. <i>Identification des échantillons inconnus.</i>	97
3.1. <i>Eventails</i>	98
3.2. <i>Boutons</i>	105
4. <i>Conclusion.</i>	108
<i>PARTIE E : ivoire et os</i>	109
1. <i>Matériaux de référence.</i>	109
2. <i>Technique d'analyse.</i>	110
3. <i>Premières approches de l'étude des spectres IR-ATR.</i>	111
3.1. <i>Rapport d'intensité de bandes</i>	111
3.2. <i>Décomposition spectrale</i>	113
4. <i>Etude des spectres par analyse en composantes principales.</i>	115
4.1. <i>Traitement des spectres, tableau de données</i>	115
4.2. <i>Procédé d'identification</i>	117
5. <i>Application à des objets inconnus.</i>	129
6. <i>Conclusion.</i>	132

PARTIE A :

Première classification des matériaux

1. Introduction.

Les objets étudiés sont principalement des éventails car ces objets présentent des caractéristiques d'un intérêt particulier dans le cadre de notre recherche. En effet, certains de ces accessoires peuvent être datés par les conservateurs et fourniront ainsi une base chronologique sûre pour l'utilisation des matériaux. D'autres sont datés en fonction de leurs formes ou de leurs décors permettant simplement d'établir une estimation de datation. De plus, durant la période d'intérêt de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle, les éventails sont des accessoires à la mode et donc produits en grandes quantités. Ils sont aussi très représentatifs de leur époque. En effet, les dernières innovations, comme l'apparition de nouveaux matériaux, ont été utilisées pour les fabriquer, comme en témoignent les catalogues commerciaux de l'époque. Les éventails y sont proposés et décrits comme étant fabriqués dans les matériaux naturels, mais aussi en matériaux artificiels et ce, peu de temps après leurs premières productions. Ainsi, les deux types de matériaux, naturels et artificiels, étaient proposés simultanément.

Les éventails que nous avons sélectionnés sont datés entre 1885 et 1920. Durant cette période, les matériaux naturels, tels la nacre, le bois, l'écaille, la corne, l'ivoire et l'os sont toujours utilisés. Cette période correspond aussi à l'apparition et l'utilisation des matériaux artificiels, celluloïd, acétocellulose et galalithe. Afin que l'étude soit la plus représentative possible, des éventails d'aspects, de couleurs, et de qualités divers ont été choisis. Ainsi, tous les aspects de matériaux naturels sont représentés et, les matériaux artificiels n'ayant pas été utilisés uniquement pour imiter les matières naturelles, des objets de différentes couleurs ont aussi été sélectionnés. Des éventails de qualité ont été sélectionnés, richement décorés de tissus de grande qualité, de dentelle, de plumes et avec des brins percés ou gravés de dessins. Souvent ces éventails, lorsqu'ils sont de grande taille, étaient fabriqués pour être assortis aux robes de bal. Des éventails moins prestigieux ont aussi été choisis, de plus petite taille et présentant des formes simples, décorés avec des matériaux moins nobles, avec des feuilles en papier au lieu d'être en tissu. Certains d'entre eux, de très petite taille, étaient destinés à des enfants ou à des poupées. D'autres éventails de notre sélection, sont appelés éventail à "système curiosité". Au lieu d'être classiquement constitués de plusieurs brins, reliés entre eux et recouverts d'une

feuille, ce type d'éventail présente des formes particulières. Ils peuvent être en forme de ventilateur, avec un système mécanique qui actionne des ailes, ou présentent un nécessaire à maquillage, dissimulé dans la base.

Des boutons, ainsi que divers objets de décoration ont aussi été étudiés. Les boutons sont difficiles à dater, aussi avons nous sélectionné des boutons avec une particularité précisant une date ou une matière. Parfois, ils sont cousus à une plaque de mercerie sur laquelle figure une date ou le nom du matériau du bouton, ils peuvent aussi présenter des formes ou des tailles singulières. La mise au point expérimentale des méthodes d'identification a été faite sur des boutons. Les objets de décoration de notre sélection sont des objets fabriqués en corne, écaille, ivoire ou os. Ces objets provenant du commerce sont certifiés par la présence d'une étiquette indiquant le matériau qui les constitue.

La majorité des objets étudiés proviennent des collections du musée Galliera, musée de la Mode et du Costume, à Paris. D'autres nous ont été confiés par des collectionneurs privés.

Au total, **48 éventails**, ont été sélectionnés et seront étudiés. Les photos et les descriptions d'une partie des éventails sont présentés en **annexe 2**.

2. Première classification.

Les matériaux susceptibles d'être rencontrés lors de l'étude des éventails et boutons datés de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle, sont extrêmement variés, comme nous l'avons vu précédemment. Ils peuvent être naturels, comme le bois et la nacre, artificiels, comme le celluloïd et l'acétocellulose, protéiques naturels comme l'écaille et la corne ou artificiel comme la galalithe et enfin composés d'une partie protéique et d'une partie minérale comme l'ivoire et l'os. Ainsi les compositions chimiques auxquelles nous sommes confronté sont très diversifiées. Une unique procédure expérimentale n'a pu être utilisée pour l'identification de l'ensemble des matériaux, d'autant plus que les critères d'identification seront plus ou moins complexes et que l'identification elle-même sera plus ou moins approfondie selon le type de matériaux.

Pour les matériaux naturels comme la nacre et le bois, leur identification a pu être faite sans interprétation détaillée de leurs spectres, en mettant à profit les résultats d'études antérieures.

Les matériaux artificiels à base de cellulose, le celluloïd et l'acétocellulose, doivent être différenciés des matériaux naturels qu'ils imitent. Nous souhaitons aussi identifier les différents composants dont ils sont constitués afin de pouvoir mettre en évidence différents procédés de fabrication.

Pour les matériaux protéiques, écaille, corne et galalithe, le but principal est d'arriver à les différencier. En effet, l'écaille et la corne présentent parfois le même aspect, de couleur très sombre, et une grande application de la galalithe, pour la fabrication d'accessoires de mode, était l'imitation de l'écaille et de la corne. Enfin, l'étude de l'ivoire et de l'os a pour but de les différencier, mais également d'évaluer s'il est possible de discriminer les différentes espèces d'ivoires et d'os.

Nous avons mis au point des techniques et méthodologies spécifiques selon la nature chimique des matériaux. La première étape est donc de définir la nature chimique du matériau de l'objet analysé.

Pour ce faire, tous les objets sont analysés par spectroscopie Raman, avec une excitation dans le proche infrarouge. Bien que les spectres Raman de certains des matériaux présentent de la fluorescence, certaines bandes caractéristiques de chaque type de structure chimique ont une intensité assez importante pour ne pas être complètement masquées et permettent la classification du type de matériau.

Les objets fabriqués en bois ou en nacre seront analysés de la même manière. En effet, bien que la nature chimique de ces matériaux soit radicalement différente, ils sont tous deux aisément identifiables par comparaison directe de leurs spectres à des spectres de référence. L'observation des bandes caractéristiques du carbonate de calcium sous forme aragonite, ou des principales bandes de vibration de la lignine et de l'hollocellulose, permet d'identifier la nacre ou le bois, respectivement (**Figure 1a**).

Les spectres des objets fabriqués en celluloïd ou en acétocellulose ne présentent pas les bandes caractéristiques de la nacre ou du bois, ni les bandes caractéristiques de protéines. Pour identifier l'un ou l'autre matériau, celluloïd ou acétocellulose, les spectres des objets seront comparés aux spectres de référence que nous avons établis (**Figure 1b**).

La présence des bandes de vibration caractéristiques de protéines permet de reconnaître l'écaille, la corne et la galalithe. En spectroscopie Raman, il s'agit de la bande amide I, centrée autour de 1640 cm^{-1} , attribuée aux modes d'élongation des groupements C=O des chaînes polypeptidiques, et de la bande amide III, centrée autour de 1270 cm^{-1} , attribuée aux modes de déformation des groupements NH de la liaison peptidique (**Figure 1c**).

Enfin, l'ivoire et l'os sont caractérisés par la présence simultanée dans leurs spectres Raman, des bandes amide I et amide III, et d'une bande de forte intensité, autour de 960 cm^{-1} , attribuée aux élongations des groupements phosphate de leur partie minérale (**Figure 1d**).

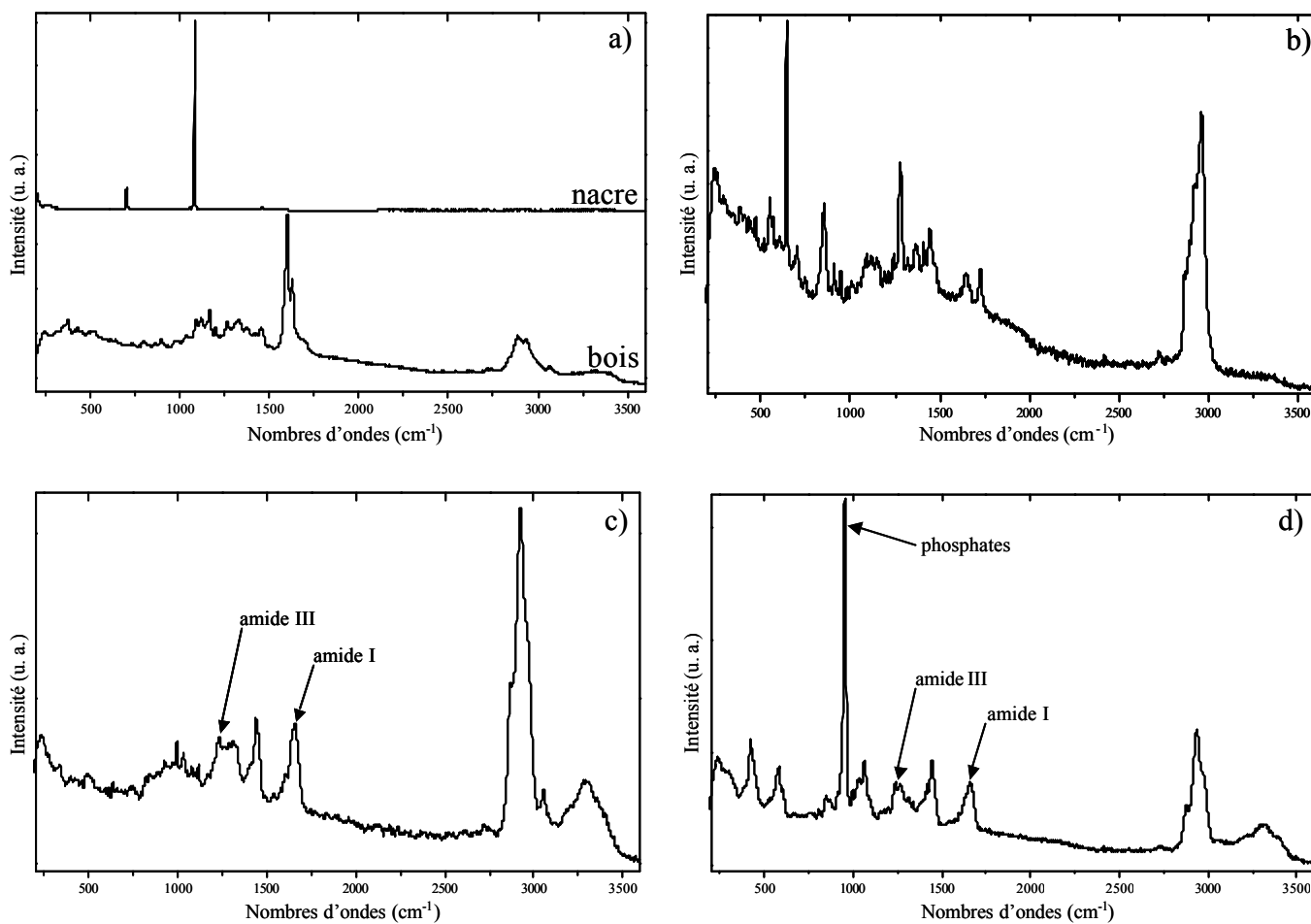


Figure 1 : Spectres Raman présentant les bandes caractéristiques a) de la nacre et du bois, b) du celluloid ou de l'acétocellulose, c) des matériaux protéiques et d) de l'ivoire ou de l'os.

3. Conclusion.

Nous avons montré qu'il est possible de distinguer 4 groupes de matériaux, définis selon leurs constituants chimiques et spectralement identifiables.

Groupe 1 : nacre et bois.

Groupe 2 : matériaux non protéiques, celluloïd et acétocellulose.

Groupe 3 : matériaux purement protéiques, écaille, corne et galalithe.

Groupe 4 : matériaux protéiques avec phosphates, ivoires et os.

Nous allons donc présenter les méthodes d'identification proposées pour ces matériaux par groupes successifs.

PARTIE B : nacre et bois

Les matériaux de ce groupe peuvent être identifiés par comparaison directe des spectres Raman des objets à des spectres de référence.

1. Identification des objets en nacre.

L'échantillon de référence est un coquillage. Le spectre Raman de sa coquille interne est identique aux spectres publiés [Délé-Dubois et Merlin, 1981], identifiant clairement la nacre.

Deux éventails ont ainsi pu être identifiés comme étant fabriqués en nacre. En effet, ils présentent les bandes de la nacre à 207, 703 et 1087 cm^{-1} , caractéristiques du carbonate de calcium naturel sous la forme cristallographique aragonite (Figure 1). Les bandes de vibration de la partie protéique de la nacre ne sont pas détectées sur les spectres.

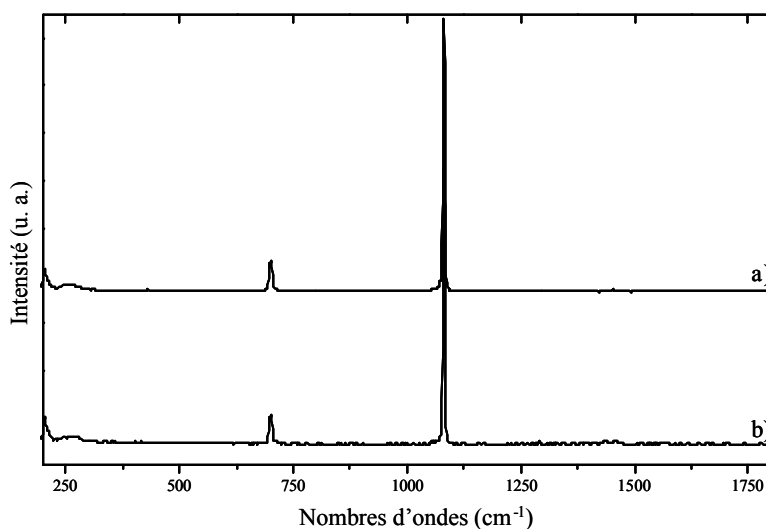


Figure 1 : Spectres Raman a) de la coquille interne d'un coquillage et b) de l'un des éventails identifiés en nacre ($\lambda_{\text{exc}}=1064 \text{ nm}$, 400 scans et $P=100 \text{ mW}$).

Bien que les spectres des deux éventails soient identiques, l'aspect des éventails diffère : l'un est en nacre blanche et l'autre en nacre d'Orient, de couleur rosée. Les nacres sont colorées par des caroténoïdes. On attendait donc des bandes de vibration du caroténoïde responsable de la couleur

dans le spectre de l'éventail en nacre d'Orient, dans les zones spectrales 1100-1200 cm^{-1} , domaine du mode d'élongation ν_3 des liaisons C-C, et 1400-1600 cm^{-1} , domaine du mode d'élongation ν_1 des liaisons C=C. Les positions exactes de ces deux modes de vibration dépendent de la longueur de la chaîne carbonée du caroténoïde [Withnall *et al.*, 2003]. Mais ces bandes de vibration n'ont pas été exploitables avec une excitation à 1064 nm.

2. Identification des objets en bois.

Le bois peut être identifié par la reconnaissance des bandes de vibration de la cellulose et de la lignine, ses principaux constituants. Les bandes caractéristiques de la cellulose sont à 375, 524, 899, 1100, 1122, 1380, et 2890 cm^{-1} , et les principales bandes de la lignine à 1273, 1332, 1600, 2938 et 3070 cm^{-1} [Evans, 1991 ; Lewis *et al.*, 1994 ; Takayama *et al.*, 1997]. Dans les spectres de différents bois publiés dans la littérature, les principales bandes de vibration ont été attribuées, et le type de bois, selon qu'il appartient à la classe des bois mous ou des bois durs, a été déterminé grâce à certaines caractéristiques de son spectre, montrant un pourcentage de lignine plus important pour le premier groupe. La différence la plus importante est la présence d'une bande relativement intense à 1273 cm^{-1} , attribuée à la lignine, dans le spectre des bois mous, qui apparaît seulement comme une épaule dans le spectre des bois durs. Le rapport d'intensité des bandes à 1600 et 2890 cm^{-1} est plus important dans les bois mous. Des bandes à 1740 et 524 cm^{-1} , attribuées à l'hollocellulose, sont présentes dans le spectre des bois durs et non dans celui des bois mous.

Le spectre de l'un des éventails (**Figure 2**) présente les bandes de vibration caractéristiques du bois (observation des bandes à 524, 1273, 1600, 2896 et 3068 cm^{-1}). Cependant, il n'a pas été possible de déterminer le type du bois de cet éventail : son spectre présente les caractéristiques des deux types de bois. L'intensité de la bande à 1273 cm^{-1} indiquerait l'utilisation d'un bois mou, de même que le rapport d'intensité des bandes à 1600 et 2890 cm^{-1} . Inversement, la bande à 524 cm^{-1} , caractéristique des bois durs, est présente dans le spectre de l'éventail. Mais les caractéristiques des bois durs et mous ont été établies sur des échantillons bruts, alors que le bois utilisé pour fabriquer l'éventail a dû recevoir des traitements pour que chacun des brins, bien que très fin, puisse rester à la fois souple et rigide.

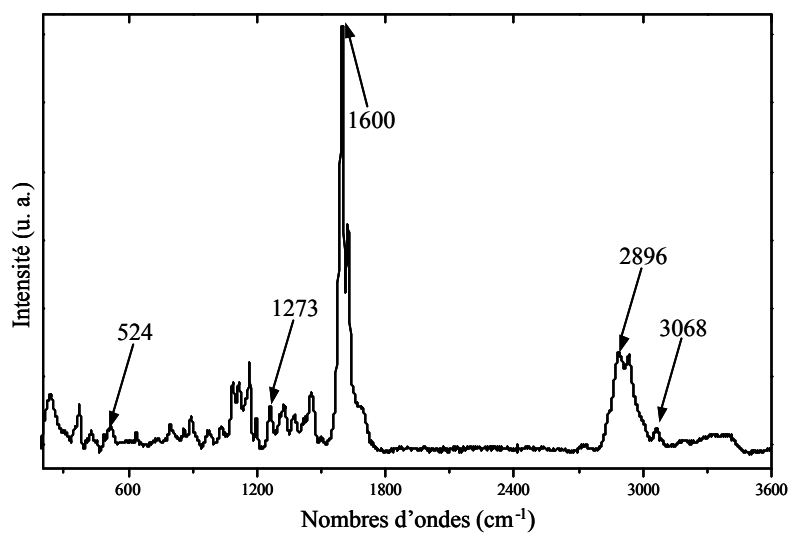


Figure 2 : Spectre Raman de l'éventail identifié en bois ($\lambda_{exc}=1064$ nm, 400 scans et $P=100$ mW).

3. Conclusion.

Ainsi, nous avons montré que les deux matériaux nacre et bois sont aisément identifiables par comparaison directe de leurs spectres Raman à des spectres de référence. Pour la nacre, une étude plus poussée pour identifier le colorant nécessite d'autres longueurs d'onde d'excitation, et pour le bois, l'identification de l'espèce est limitée par l'utilisation de traitements pour la fabrication d'objets.

PARTIE C : **celluloïd et acétocellulose**

Comme nous l'avons introduit précédemment, les objets qui appartiennent au groupe 2 sont ceux dont les spectres Raman ne présentent ni les bandes caractéristiques de la nacre ou du bois, ni celles des protéines. Il s'agit de matériaux artificiels fabriqués à partir d'une macromolécule naturelle, la cellulose, modifiée différemment pour obtenir du celluloïd ou de l'acétocellulose, à laquelle est ajouté un plastifiant, composé organique, différent selon le matériau que l'on veut obtenir ou les qualités que l'on veut donner au matériau.

1. Méthodologie.

Ces deux matériaux seront identifiés par spectroscopie Raman, en comparant leurs spectres à des spectres de référence. Les spectres de référence de l'un ou l'autre des matériaux étant mal définis, nous avons choisi d'utiliser comme spectres de référence, les spectres des principaux constituants des deux matériaux. Ce choix, qui sera justifié par la suite, suppose qu'il n'y a pas d'interaction spécifique entre la macromolécule et le plastifiant, interaction qui induirait des modifications dans les spectres.

Choix des spectres de référence

Acétocellulose : Un spectre de référence de l'acétocellulose a été publié [Edwards *et al.*, 1993]. Ce spectre a été obtenu sur des poupées, un type d'objet particulier de forme creuse. Les procédés de fabrication de l'acétocellulose ont subi des modifications au fil du temps et, aujourd'hui encore, il y a des imprécisions sur les méthodes de fabrication de l'acétocellulose suivant l'utilisation à laquelle il est destiné. L'imprécision majeure porte sur le type d'acétate de cellulose, diacétate ou triacétate, utilisé. Ainsi, un acétate différemment substitué a pu être utilisé pour les poupées et les éventails (d'épaisseur plus importante que les poupées). Il importait donc de s'interroger sur le rôle de la substitution pour l'établissement des spectres de référence.

Deux types d'acétate de cellulose sont disponibles commercialement, le triacétate et l'acétate de cellulose (Aldrich, Etats-Unis). Ce dernier composé titre un pourcentage en groupement acétyle

de 39,7% en poids, ce qui correspond, en moyenne, à deux groupements hydroxyles substitués sur trois, par unité cellulosique, c'est-à-dire un diacétate de cellulose.

Les spectres du triacétate et de l'acétate de cellulose commerciaux, présentés **Figure 1**, ne montrent pas de différence. Nous avons aussi analysé une fibre textile (S.D.C. Multifibre Test Fabric) (**Figure 1**), fabriquée en diacétate de cellulose, dont le spectre est identique à ceux des acétates précédents.

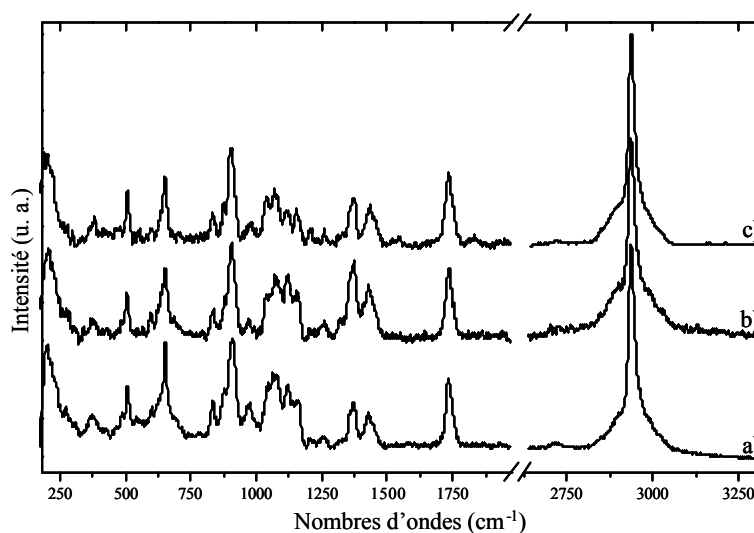


Figure 1 : Spectres Raman a) du triacétate de cellulose commercial, b) de l'acétate de cellulose commercial et c) de la fibre textile en diacétate de cellulose (S.D.C. Multifibre Test Fabric) ($\lambda_{exc}=633$ nm, $t=120$ s et $P=0.5$ mW).

Ce résultat indique que les spectres Raman d'acéto cellulose ne fourniront pas d'informations sur le degré de substitution des dérivés utilisés pour fabriquer l'objet analysé.

En première approximation, l'un ou l'autre des composés peut être utilisé pour l'identification de l'acéto cellulose.

Nous avons choisi, de façon arbitraire, d'utiliser le spectre du **triacétate de cellulose**.

La question du plastifiant de l'acéto cellulose sera discutée ultérieurement.

Celluloïd : Pour l'identification du celluloïd, nous utiliserons comme spectres de référence, les spectres de ses principaux constituants, le nitrate de cellulose et le camphre. Le nitrate de cellulose est commercialisé mais sans précision indiquant s'il s'agit du dinitrate ou du trinitrate de cellulose, seule une teneur en azote, égale à 11% en poids, est donnée. D'après les données de la littérature technique, cette teneur correspond au dinitrate de cellulose, le dérivé utilisé pour la fabrication de masses plastiques. Mais les nitrates de cellulose sont des produits

dangereux, particulièrement à l'état sec et nous n'avons pas voulu risquer d'échauffer ce produit en enregistrant son spectre Raman. C'est pourquoi nous avons étendu l'approximation des acétates de cellulose aux nitrates de cellulose et avons utilisé, comme spectre de référence, le spectre du **trinitrate de cellulose**, publié dans la littérature [Lewis *et al.*, 1997] (**Figure 2a**), enregistré dans des conditions similaires à celles que nous utilisons pour analyser nos objets, et ce, bien que la littérature technique indique l'utilisation de dinitrate de cellulose dans la fabrication du celluloïd pour objets moulés, comme les éventails.

Le second spectre de référence, le spectre du **camphre**, a été obtenu sur du camphre commercial (Prolabo) (**Figure 2b**).

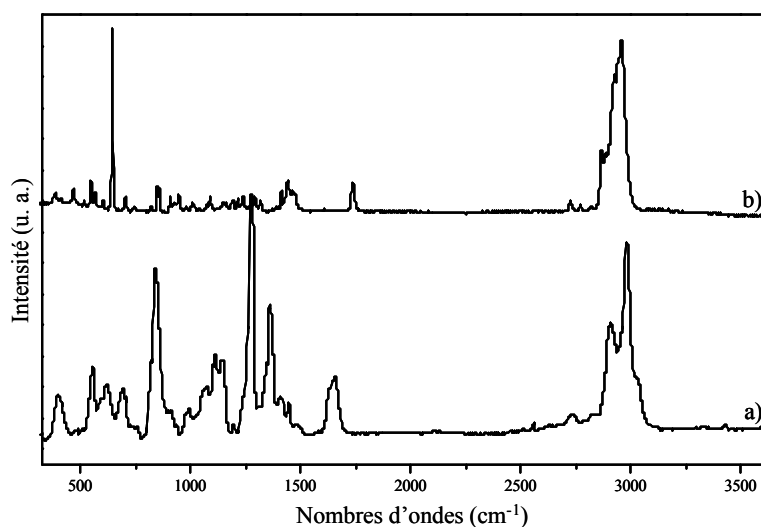


Figure 2 : Spectres Raman a) du trinitrate de cellulose [Lewis *et al.*, 1997] et b) du camphre commercial ($\lambda_{exc}=1064$ nm, 300 scans et $P=200$ mW).

2. Spectres des éventails.

Après étude et comparaison des spectres Raman des éventails appartenant théoriquement au groupe 2 (celluloïd et acétocellulose), il apparaît en fait 3 sous-groupes de spectres, notés sous-groupe A (26 éventails), B (4 éventails) et C (1 éventail) (**Figure 3**).

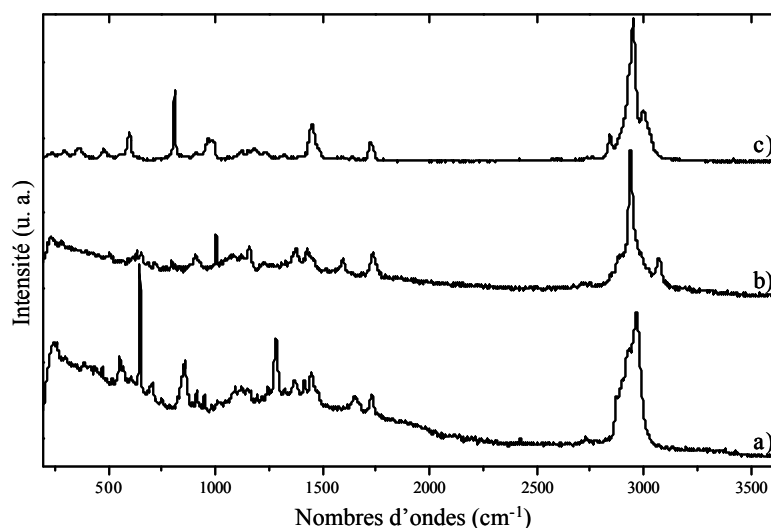


Figure 3 : Spectres Raman a) du sous-groupe A, b) du sous-groupe B et c) du sous-groupe C ($\lambda_{exc}=1064$ nm, 400 scans et P=100 mW).

2.1. Analyse des spectres du sous-groupe A

La comparaison des spectres de référence du **celluloïd** avec ceux des 26 éventails du sous-groupe A montre que les principales bandes de vibration des spectres du trinitrate de cellulose et du camphre sont présentes dans les spectres de ces éventails (**Figure 4**).

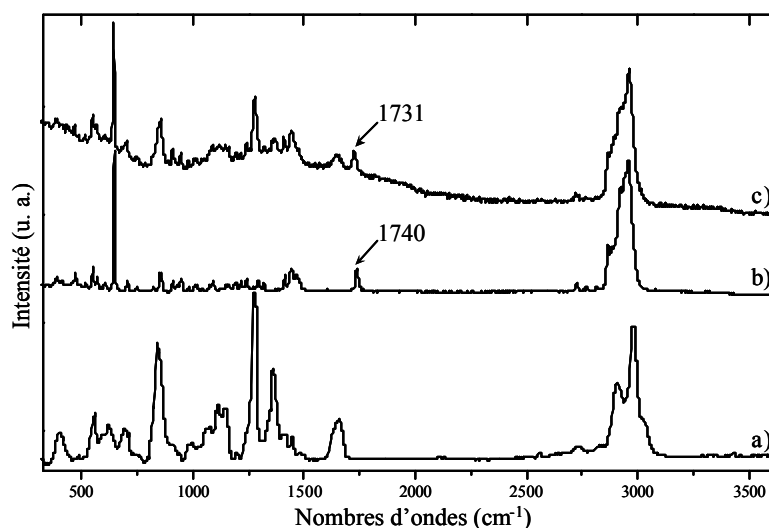


Figure 4 : Spectres Raman a) du trinitrate de cellulose [Lewis *et al.*, 1997], b) du camphre commercial et c) d'un éventail identifié en celluloid ($\lambda_{exc}=1064$ nm, 400 scans et P=100mW).

Les bandes attribuées aux modes d'élongations symétriques et anti-symétriques des groupements NO_2 , sont présentes dans les spectres des éventails, ce qui valide notre approximation de

l'utilisation, d'une part, du trinitrate de cellulose comme spectre de référence du nitrate de cellulose, et, d'autre part, de la superposition du spectre de chaque constituant pour le mélange.

Néanmoins, une bande du camphre, à 1740 cm^{-1} , montre un déplacement vers les plus faibles nombres d'onde, à 1731 cm^{-1} , dans les spectres des éventails. Cette bande est attribuée au mode d'élongation du groupement carbonyle du camphre. Un tel déplacement prouve que l'environnement du groupement carbonyle a été modifié. Le groupement carbonyle du camphre joue probablement un rôle dans l'interaction entre le camphre et le nitrate de cellulose.

Afin d'évaluer la nature de cette interaction, nous avons étudié les spectres du camphre dissous dans 4 solvants, avec des fonctions chimiques différentes : le chloroforme, l'acétone, le benzène et le méthanol.

Le déplacement de la bande de vibration du groupement carbonyle du camphre dans les 4 solvants est le suivant :

Dans le chloroforme : -2 cm^{-1}

Dans le benzène : $+2\text{ cm}^{-1}$

Dans l'acétone : $+1\text{ cm}^{-1}$

Dans le méthanol : -12 cm^{-1}

Ainsi, un déplacement de même ordre de grandeur est observé dans le celluloïd et dans le mélange camphre/méthanol. La seule interaction possible entre les deux composés dans ce mélange est une liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle du méthanol et le groupement carbonyle du camphre. On en déduit une interaction similaire entre le camphre et le nitrate de cellulose. Il ne semble pas y avoir de liaison chimique proprement dite entre la macromolécule et le plastifiant, mais une liaison hydrogène faible entre les groupements hydroxyle et carbonyle du nitrate de cellulose et du camphre.

Bien que nous ne puissions la mettre en évidence directement à cause de la similitude des spectres des différents nitrates de cellulose, ce résultat confirme l'utilisation, pour la fabrication de ces objets, d'un nitrate de cellulose partiellement nitré, avec des groupements hydroxyles non substitués, tel un dinitrate de cellulose.

Notons que le choix que nous avons fait d'utiliser le spectre du trinitrate de cellulose comme spectre de référence nous a permis d'identifier le celluloïd, et ce, bien que ce dernier résultat montre l'utilisation de dinitrate de cellulose dans la fabrication de ce matériau.

Les spectres des éventails identifiés comme étant en celluloïd montrent pour certains d'entre eux des bandes supplémentaires, à 3070 , 1600 , 1580 , 1040 et 820 cm^{-1} , (**Figure 5**) pour lesquelles nous suggérons une attribution (**Tableau 1**).

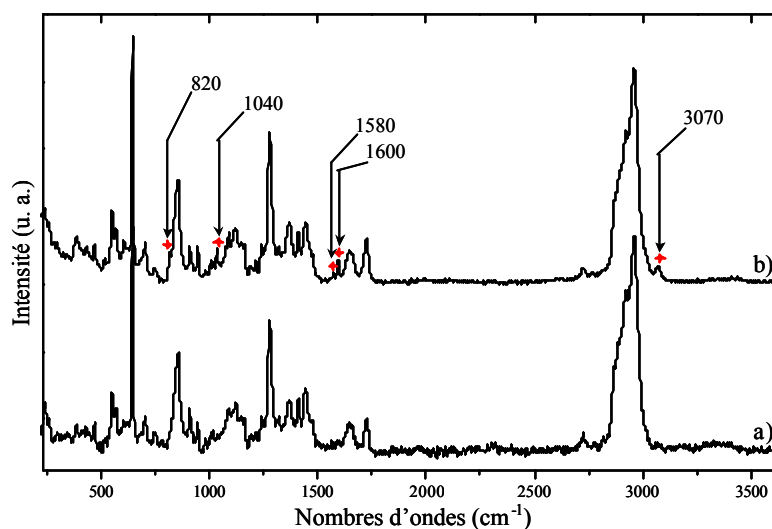


Figure 5 : Spectres Raman a) d'un éventail identifié en celluloïd et b) d'un éventail identifié en celluloïd présentant des bandes supplémentaires (→) ($\lambda_{exc}=1064$ nm, 400 scans et P=100 mW).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Proposition d'attribution
3070 m/f	$\nu_{aro} =CH$
1600 m	$\nu_{aro} C=C$
1580 f	$\nu_{aro} C=C$
1040 m	ν_{C-O-C}
820 ep	ν_{C-O-C}
Intensité des bandes m: moyenne f: faible ep: épaule	Modes de vibration: v: élongation aro: cycle aromatique

Tableau 1 : Nombres d'onde et proposition d'attribution des bandes supplémentaires observées dans les spectres de certains éventails identifiés en celluloïd.

Ces éventails sont des éventails de petite taille et/ou aux formes simples qui, tous, imitent l'ivoire. Ces bandes supplémentaires ne peuvent être attribuées au pigment utilisé pour donner leur couleur, car d'autres éventails en celluloïd imitant aussi l'ivoire ne présentent pas ces bandes. Elles proviennent plus probablement d'un additif, qui, comme l'indique la littérature technique [Delorme, 1958; Industrie des plastiques modernes, 1948], était souvent ajouté pour rendre le celluloïd plus souple et plus mou, et faciliter la mise en forme de l'objet.

L'additif le plus souvent cité est l'huile de ricin, mais sont également proposés des composés tels la triacétine, le lactate d'éthyle, le tricrésyl-phosphate, et les phtalates de dibutyle et de diéthyle. Leurs formules chimiques sont présentées **Figure 6**.

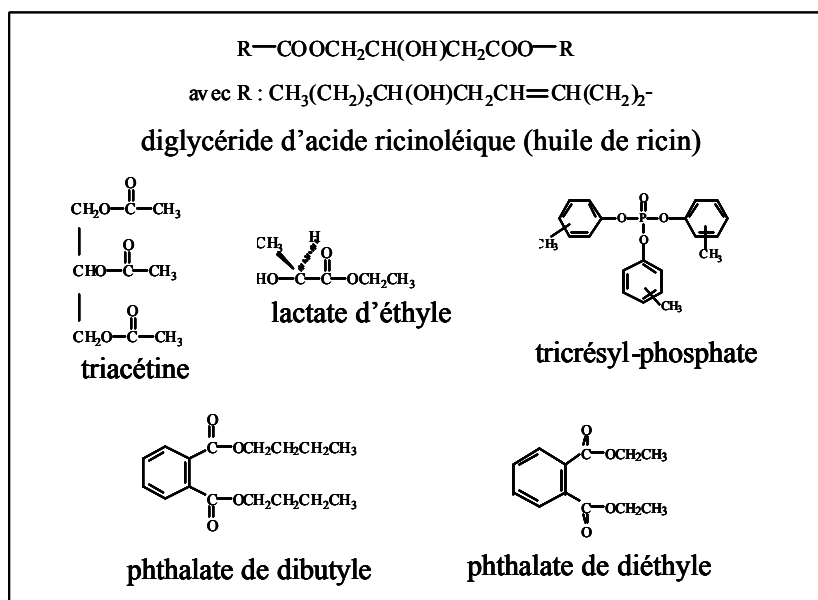


Figure 6 : Formules chimiques des différents additifs utilisés dans la fabrication du celluloïd.

L'huile de ricin est composée majoritairement de diglycérades d'acide ricinoléique, dont les bandes caractéristiques (à 1305, 1440, 1660 et 2900 cm^{-1}) ne correspondent pas aux bandes supplémentaires du celluloïd. Elle peut donc être écartée. Les bandes à 3070, 1600, et 1580 cm^{-1} suggèrent la présence d'un composé aromatique, excluant la triacétine et le lactate d'éthyle. Enfin, les bandes à 1040 et 820 cm^{-1} peuvent être attribuées à un mode d'élongation COC, ce qui exclut le tricrésyl-phosphate. Les seuls composés dont les formules chimiques sont en accord avec les bandes supplémentaires sont les phthalates de dibutyle et de diéthyle. En effet, les spectres Raman que nous avons obtenus pour ces deux composés (Aldrich) correspondent aux bandes supplémentaires des spectres de celluloïd (**Figure 7**). Cependant, les spectres de ces deux phthalates sont trop proches et les bandes supplémentaires dans les éventails sont trop peu nombreuses et trop peu intenses pour que l'on puisse déterminer sans ambiguïté celui des deux composés qui a été utilisé dans la fabrication des éventails.

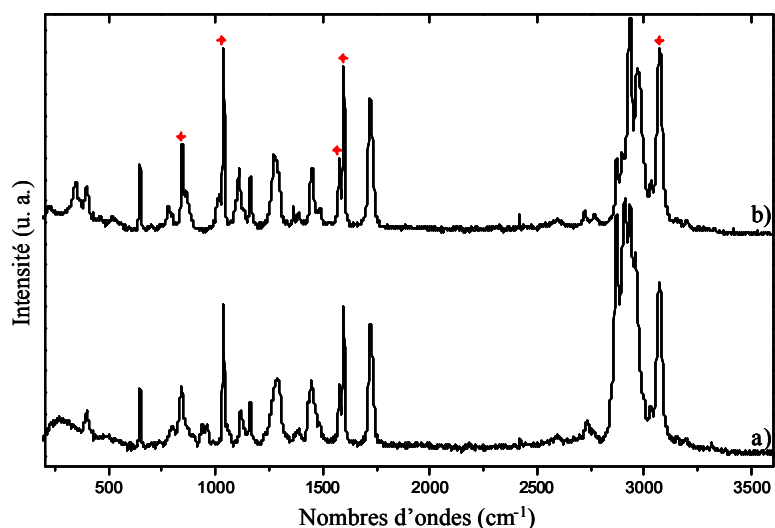


Figure 7 : Spectres Raman a) du phthalate de dibutyle et b) du phthalate de diéthyle commerciaux, les bandes supplémentaires observées dans le spectre du celluloïd sont indiquées par (◆) ($?_{exc}=1064$ nm, 300 scans et $P=150$ mW).

2.2. Analyse des spectres du sous-groupe B

En comparant le spectre du triacétate de cellulose aux spectres des autres éventails, nous avons identifié les principales bandes de vibration du triacétate de cellulose dans les spectres des 4 éventails du sous-groupe B (**Figure 8**).

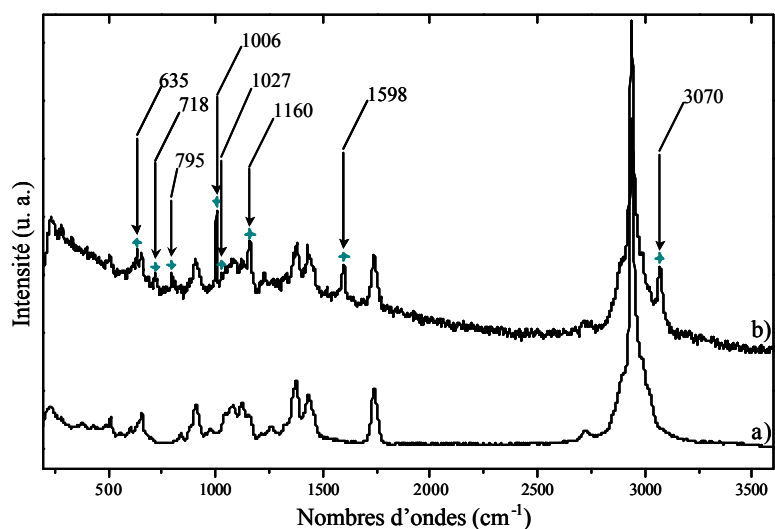


Figure 8 : Spectres Raman a) du triacétate de cellulose commercial et b) d'un éventail identifié en acétocellulose présentant des bandes supplémentaires (◆) ($?_{exc}=1064$ nm, 400 scans et $P=100$ mW).

Ainsi, ce sous-groupe est constitué d'éventails fabriqués en **acétocellulose**. Des bandes supplémentaires sont présentes dans les spectres des éventails, à 3070, 1598, 1160, 1027, 1006, 795, 718 et 635 cm^{-1} , pour lesquelles nous suggérons l'attribution suivante (**Tableau 2**).

Nombres d'onde (cm^{-1})	Proposition d'attribution
3070 m/f	$\nu_{\text{aro}} =\text{CH}$
1598 m	$\nu_{\text{aro}} \text{C}=\text{C}$
1160 f	$\nu_{\text{C-O}}$
1027 tf	$\nu_{\text{a}} \text{P-O}$
1006 m/F	$\nu_1 \text{C}=\text{C}$ (mono-substitué)
795 f	$\nu_{\text{as}} \text{P-O}$
718 f	?
635 f	?

Tableau 2 : Nombres d'onde et proposition d'attribution des bandes supplémentaires observées dans les spectres des éventails identifiés en acétocellulose.

La littérature technique [Industrie des plastiques modernes, 1948 ; Delorme, 1958 ; Fritsch, 1926] cite plusieurs composés possibles en tant que plastifiants : le camphre, le lactate de butyle, les phtalates, la triacétine, le tricrésyl-phosphate et le triphényl-phosphate, les toluène-sulfamides, dont l'élastol, mélange de mono et diéthyl toluène-sulfamide. En comparant leurs formules chimiques (**Figure 9**) avec les bandes supplémentaires observées, on en déduit que le triphényl-phosphate est le composé le plus vraisemblable comme plastifiant pour l'acétocellulose des éventails étudiés.

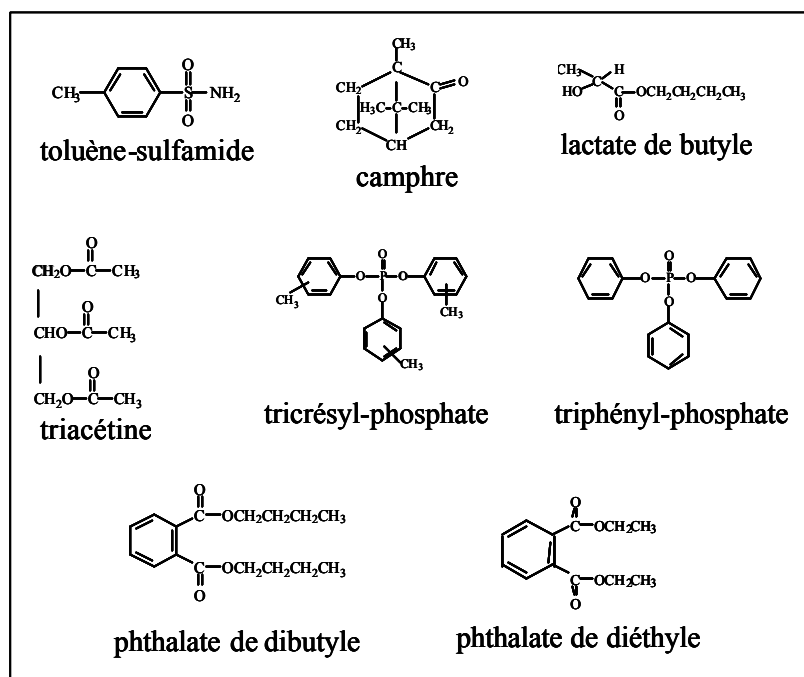


Figure 9 : Formules chimiques des différents plastifiants utilisés dans la fabrication de l'acétocellulose.

En effet, nous avons éliminé le camphre, dont les principales bandes de vibrations ne correspondent pas aux bandes supplémentaires. Les bandes à 3070 et 1598 cm^{-1} suggèrent un cycle aromatique, excluant la triacétine et le lactate de butyle. Enfin, la bande à 1006 cm^{-1} peut être attribuée à un cycle aromatique mono-substitué, alors que les toluène-sulfamides, y compris l'élastol, le tricrésyl-phosphate et les phtalates ont des cycles aromatiques bi-substitués.

Nous avons mis en évidence l'utilisation du triphényl-phosphate comme plastifiant dans l'acétocellulose par l'étude d'une poupée, fabriquée par Raynal (modèle Florence), vers 1953-1958, provenant d'une collection privée (Mme E. Cheveau). Les principales bandes de vibration du triacétate de cellulose sont présentes dans le spectre de cette poupée, ce qui nous permet de l'identifier en acétocellulose. Par ailleurs, plusieurs zones de la poupée sont dégradées : des cristaux blancs apparaissent à la surface (**Figure 10**).



Figure 10 : Détail du pied d'une poupée identifiée en acétocellulose. Des cristaux blancs apparaissent à la surface des zones dégradées.

Ce phénomène de dégradation est typique des objets en acétocellulose [Quye et Keneghan, 1999]. Il résulte de la migration du plastifiant à la surface du plastique. Il a été possible de prélever quelques cristaux de ce dépôt et de les analyser. Leur spectre Raman est similaire au spectre du triphényl-phosphate commercial (Aldrich) (**Figure 11**).

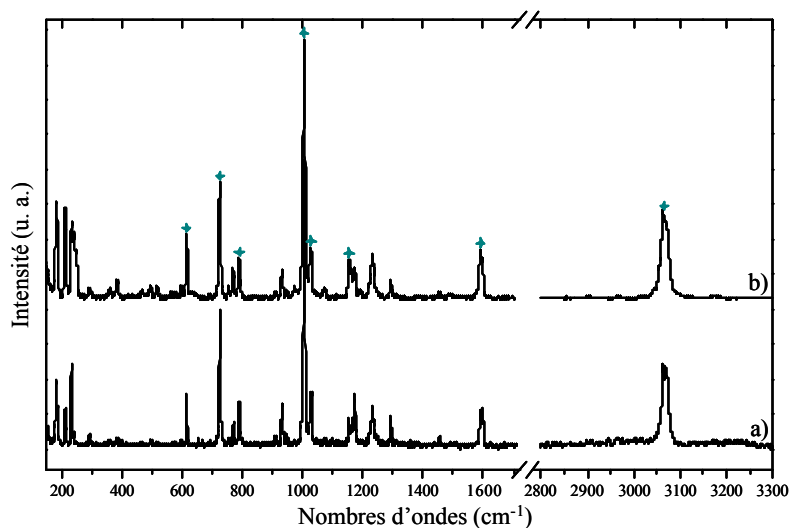


Figure 11 : Spectres Raman a) des cristaux blancs prélevés sur les zones dégradées de la poupée et b) du triphényl-phosphate commercial, les bandes supplémentaires observées dans les spectres de l'acétocellulose sont indiquées par (✦) ($\lambda_{exc}=633$ nm, $t=600$ s et $P=0,5$ mW).

Contrairement au celluloid, les spectres Raman des éventails en acétocellulose sont la superposition exacte des spectres du triacétate de cellulose et du triphényl-phosphate. Il ne

semble pas y avoir d'interaction entre la macromolécule et le plastifiant, du moins décelable par spectroscopie Raman.

L'un des éventails en acétocellulose montre des bandes supplémentaires à celles du triacétate de cellulose et du triphényl-phosphate à 839, 826, 357, 343 et 323 cm^{-1} (Figure 12).

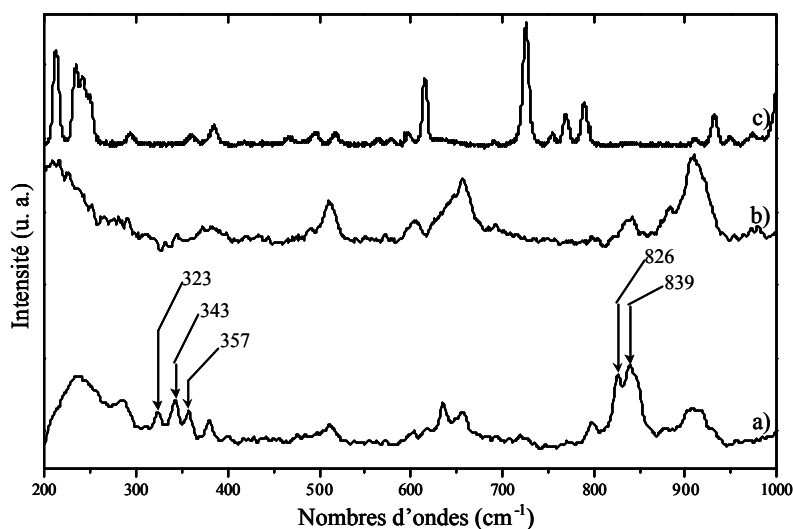


Figure 12 : Spectres Raman a) de l'éventail en acétocellulose présentant des bandes supplémentaires ($\lambda_{\text{exc}}=1064 \text{ nm}$, 400 scans et $P=100 \text{ mW}$), b) du diacétate de cellulose et c) du triphényl-phosphate commerciaux ($\lambda_{\text{exc}}=633 \text{ nm}$, $t=600 \text{ s}$ et $P=0,5 \text{ mW}$).

Cet éventail est de couleur orange vif, alors que les autres éventails identifiés en acétocellulose imitent soit la nacre blanche soit l'écaïlle. L'origine de ces bandes supplémentaires doit être recherchée dans le composé qui donne sa couleur à l'éventail. En effet, les bandes autour de 830 cm^{-1} sont dans la région des modes d'élongation ν_{CrO} des ions chromates $(\text{CrO}_4)^{2-}$, et il existe un pigment synthétique fabriqué à partir de 1820, de couleur orangée, composé d'un mélange de chromates basiques [Dufilho, 1997 ; Guineau, 1986], $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCrO}_4$ et $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$, obtenu en précipitant à l'ébullition un sel de plomb par un chromate alcalin.

2.3. Spectre du sous-groupe C

Un éventail, provenant d'une collection privée, ne présente sur son spectre Raman ni les bandes caractéristiques des groupes de matériaux 1, 3 et 4 précédemment définis, ni les bandes caractéristiques du nitrate ou de l'acétate de cellulose. Par comparaison avec des spectres de

référence de polymères, nous avons pu identifier que cet éventail a été réalisé en plexiglas (**Figure 13**). Ce matériau synthétique a été fabriqué à partir de 1925.

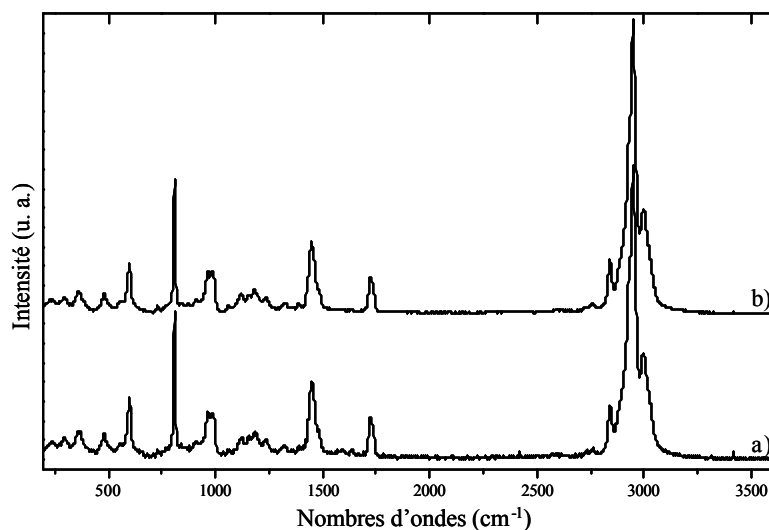


Figure 13 : Spectres Raman a) de l'éventail appartenant au sous-groupe C et b) de plexiglas commercial ($\lambda_{exc}=1064$ nm, 400 scans et $P=100$ mW).

Cet éventail est de couleur rouge bordeaux translucide. Néanmoins, les bandes de vibrations du composé donnant sa couleur à l'éventail ne sont pas observables sur le spectre Raman.

3. Utilisations particulières du celluloïd et de l'acétocellulose.

Sur l'un des éventails en acétate de cellulose, la rivure est en celluloïd. Bien que le celluloïd soit plus ancien que l'acétocellulose, il est toujours utilisé au moment de l'apparition de l'acétocellulose, et ce, jusque dans les années 1950. Ce mélange de matériau semble volontaire. Il peut être le résultat d'une réparation de la rivure, mais il peut aussi être plus facile de mettre en forme, avec du celluloïd, des pièces de très petites tailles, comme une rivure d'éventail.

Enfin, un éventail *La Brise* en forme de ventilateur, identifié en celluloïd, montre une réparation visible à l'œil : l'une des trois ailes est de couleur différente. L'étude de son spectre Raman montre qu'elle est fabriquée en polystyrène (**Figure 14**).

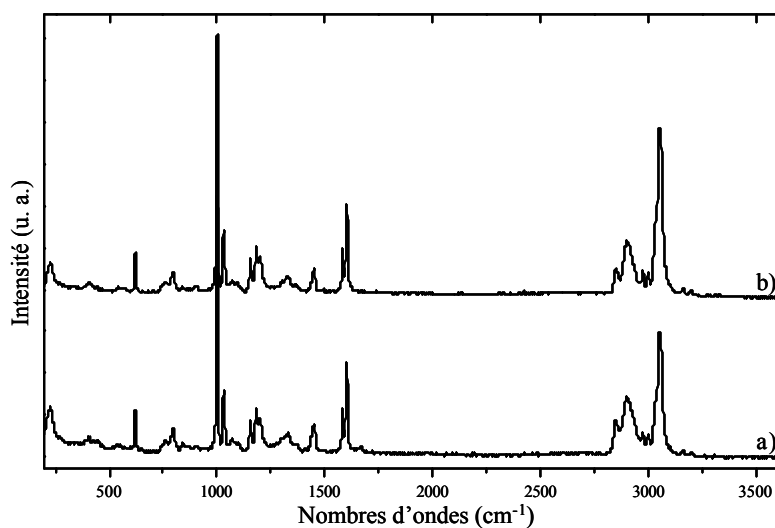


Figure 14 : Spectres Raman a) de l'aile de l'éventail de couleur différente et b) du polystyrène ($\lambda_{exc}=1064$ nm, 400 scans et $P=100$ mW).

La présence de ce matériau synthétique, fabriqué à partir des années 1930, sur un éventail breveté en 1901 est la preuve d'une réparation tardive de cet éventail.

Ces deux derniers exemples prouvent que l'on ne peut confondre le celluloid et l'acétocellulose avec d'autres matériaux synthétiques.

4. Conclusion.

La méthodologie que nous avons proposée reposant sur la comparaison des spectres Raman des éventails avec des spectres de référence que nous avons établis a permis d'identifier sans ambiguïté les deux matériaux artificiels cellulosiques utilisés à partir de la fin du 19^{ème} siècle. Il n'est, de plus, pas possible de confondre les spectres de ces matériaux avec un autre matériau artificiel ou synthétique, puisque deux des éventails fabriqués ou réparés plus tardivement ont été identifiés en plexiglas ou en polyéthylène.

Un examen plus approfondi des spectres des éventails identifiés en celluloïd nous a aussi permis de révéler l'interaction entre la macromolécule et le plastifiant de ce matériau.

De même, le plastifiant (triphényl-phosphate) utilisé pour l'acétocellulose, dont la nature n'est pas précisée par la littérature technique, a été identifié grâce à l'étude des spectres des éventails.

Enfin, des composés, présents en faible quantité dans les deux matériaux, tels l'adjuvant utilisé pour la production de certains objets en celluloïd et le colorant d'un éventail en acétocellulose, ont eux aussi été identifiés.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication (*Journal of Raman Spectroscopy*, sous presse).

Tous les éventails identifiés en celluloïd imitent une matière naturelle, le plus souvent l'ivoire. Ceci illustre bien le désir des fabricants de l'époque de mettre au point une matière artificielle pour remplacer cette matière naturelle. De façon similaire, l'acétocellulose a été utilisé pour imiter une matière naturelle puisque nous l'avons identifié dans deux éventails à l'aspect de nacre, mais il a aussi été utilisé dans la production d'objets de couleurs vives, pour suivre les exigences de la mode.

L'apparition de matériaux artificiels a aussi permis le développement d'un nouveau style d'éventail, sous la forme de ventilateurs par exemple (*Zéphyr, Brise, Aéro, Nécessaire*). En effet, les possibilités de mise en forme du celluloïd et de l'acétocellulose sont plus importantes et plus aisées qu'avec les matières naturelles. De plus, grâce à l'ajout d'adjuvants, ces matériaux peuvent être rendus plus durs ou, au contraire, plus souples, selon l'utilisation à laquelle ils sont destinés. Par contre, la présence d'additif a été décelée dans les éventails de petite taille, alors que l'on pourrait penser que la mise en forme de ces derniers est plus aisée que celle des éventails-ventilateurs.

PARTIE D : **écaille, corne et galalithe**

Les matériaux qui constituent ce groupe, présentent dans leurs spectres Raman, deux massifs, centrés à 1640 et 1270 cm^{-1} , caractéristiques des bandes amide I et amide III des protéines. Dans le cadre de notre étude, parmi tous les matériaux utilisés entre la fin du 19^{ème} et le début du 20^{ème} siècle, seules l'écaille, la corne et la galalithe peuvent présenter ces bandes caractéristiques. Notre objectif est de mettre au point une méthodologie permettant de les identifier, sachant qu'il est difficile de les différencier à l'œil. En effet, la galalithe est un matériau artificiel dont une application importante a été d'imiter l'écaille, mais aussi la corne.

1. Méthodologie.

En spectroscopie Raman, les bandes caractéristiques permettant de reconnaître la nature protéique de l'écaille, la corne et la galalithe comme matériaux protéiques sont observables. Bien que leurs compositions chimiques soient très proches, les spectres Raman présentent des différences, mais trop faibles pour pouvoir les différencier et les identifier. De plus, l'écaille, la corne, et la galalithe, lorsqu'elle imite l'un ou l'autre, sont souvent de couleurs sombre. Aussi, leurs spectres Raman, même avec une excitation dans le proche infrarouge, présentent une fluorescence importante.

Chaque protéine a une structure secondaire caractéristique. Puisque l'écaille, la corne et la galalithe sont des matériaux protéiques, ils peuvent être identifiés grâce à l'étude de leurs structures secondaires. On accède à la structure secondaire par l'étude du profil du massif amide I des spectres des protéines. Nous avons décidé d'analyser ce massif amide I, par décomposition spectrale, à partir des spectres infrarouge-ATR des matériaux, parce que cette bande est plus intense en spectroscopie infrarouge qu'en spectroscopie Raman. Les profils de bandes amide I des trois matériaux, présentées **Figure 1**, montrent en effet de légères différences que nous attribuons à des différences de structures secondaires de ces protéines.

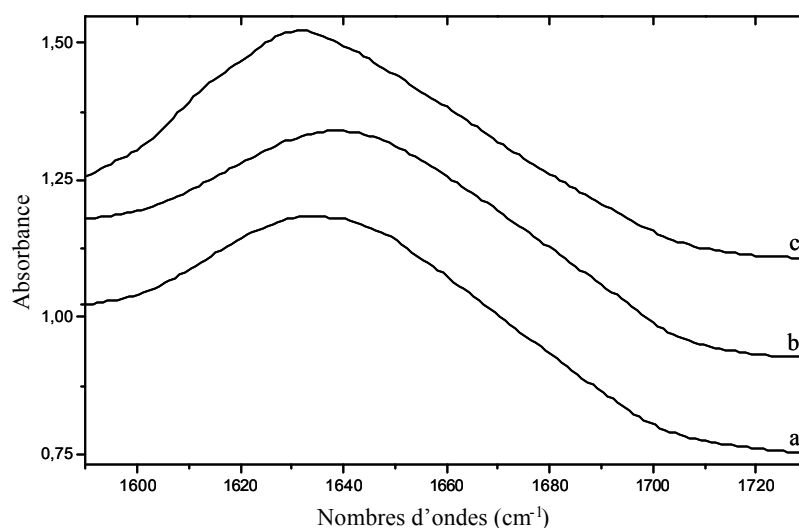


Figure 1 : Massifs amide I a) de la galalithe, b) de la corne et c) de l'écaille, observés par ATR-FTIR (t=16 scans).

Nous avons adopté une démarche similaire à celle employée en spectroscopie Raman : l'utilisation de spectres de référence. Nous avons donc besoin d'échantillons de référence certifiés en écaille, corne ou galalithe. La première étape pour l'identification de ces trois matériaux consiste à déterminer les structures secondaires de l'écaille, la corne et la galalithe en étudiant, par décomposition spectrale, le profil de leur bande amide I. Ensuite, l'identification d'un matériau caractérisé comme étant de nature protéique, se fera en établissant sa structure secondaire et en la comparant aux structures déterminées sur les échantillons de référence.

La procédure de décomposition spectrale, détaillée dans le chapitre II, a été appliquée aux deux massifs amides I et amide II.

Pour notre étude, seules les composantes du massif amide I représentatives de la structure secondaire sont utilisées. Cependant, étant donné la proximité du massif amide II et afin de caractériser convenablement les structures secondaires, nous ne pouvons ignorer sa contribution dans la procédure de décomposition spectrale.

Le massif amide I, centré autour de 1640 cm^{-1} , est caractéristique des modes d'élongation $\nu_{\text{C=O}}$ des groupements peptidiques CONH. Il est constitué de sept composantes, chacune représentant les liaisons C=O peptidique de la protéine dans un environnement particulier.

Le massif amide II, centré autour de 1530 cm^{-1} , correspond aux modes de déformation δ_{NH} des groupements CONH des liaisons peptidiques de la protéine. Il comprend deux composantes selon que les liaisons NH sont impliquées dans des liaisons hydrogènes faibles ou fortes.

En plus des composantes des massifs amide II et amide I, des composantes supplémentaires sont prises en compte. Elles sont attribuées aux modes d'élongations des chaînes latérales de certains acides aminés, ν_{aCOO^-} et ν_{CC} , présents dans la zone spectrale étudiée.

Les caractéristiques (demi-largeur à mi-hauteur, profil de bande, position) des différentes composantes des massifs amide I et amide II du spectre d'une protéine, ainsi que les contributions des chaînes latérales des acides aminés, ont été déterminées lors de précédentes recherches et ont fait l'objet de nombreuses études [Baron *et al.*, 1999 ; Heimburg et Marsh, 1993 ; Lecomte *et al.*, 2001 ; Muga *et al.*, 1991]. Ainsi, il a été établi que toutes les composantes ont une demi-largeur moyenne, comprise entre 8 et 17 cm^{-1} et que leur profil moyen correspond à un mélange de profil gaussien (75%) et lorentzien (25%). Le **Tableau 1** présente les positions moyennes et les attributions de toutes les composantes des massifs amide I et II.

	Nombres d'onde (cm^{-1})	Éléments de structure
Acides aminés	1515	? _{C=C} Tyr
	1565	? _{COO-} Glu
	1583	? _{COO-} Asp
	1598	? _{C=C} Trp, His
Amide II	1530	NH faible
	1546	NH forte
Amide I	1612	Liaison hydrogène entre molécules de protéines auto associées
	1630	Liaison hydrogène dans feuillet ou repliement β
	1638	Domaine non structuré hydraté
	1646	Liaison hydrogène dans hélice α externe/régulière
	1660	Liaison hydrogène dans hélice α interne/irrégulière
	1676	Cœur de protéine sans liaison H
	1697	Feuillet β dans le domaine apolaire

Tableau 1 : Positions et attributions des éléments de structure des massifs amide I et amide II de la protéine cytochrome C₅₅₂ [Lecomte *et al.*, 2001].

Par la suite, seules les contributions des composantes du massif amide I seront calculées et discutées.

2. Analyses et traitements des échantillons de référence.

Les premiers échantillons qui serviront à établir des décompositions de référence sont des échantillons bruts des matériaux, c'est-à-dire des fragments d'écaille de tortue (3) et de corne de vache (3) non travaillés, et de caséine de lait commerciale (Avocado), le principal constituant de la galalithe.

La région spectrale de 1580 à 1750 cm^{-1} des spectres IR-ATR d'un échantillon de chaque matériau a été analysée par un calcul de dérivée seconde afin de déterminer les nombres d'onde exacts des différentes composantes des deux massifs amide I et amide II.

Les nombres d'onde étant déterminés, les spectres sont décomposés afin d'ajuster les demi-largeurs de chaque composante. Les résultats de ce calcul sont présentés dans le **Tableau 2**.

Eléments de structure secondaire	Caséine		Ecaille brute		Corne brute	
	$\bar{\nu}$	$\nu_{1/2}$	$\bar{\nu}$	$\nu_{1/2}$	$\bar{\nu}$	$\nu_{1/2}$
protéine auto associée	1614	12	1614	13	1614	13
feuillet ou repliement β	1629	14	1631	13	1630	13
Domaine non structuré hydraté	1639	10	1641	11	1642	11
hélice a externe/régulière	1649	12	1650	13	1651	9
hélice a interne/irrégulière	1663	10	1662	13	1661	12
Cœur de protéine	1678	13	1676	15	1678	15
Feuillet β dans le domaine apolaire	1697	10	1695	13	1695	9

Tableau 2 : Positions ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) et demi-largeurs ($\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$) des composantes de la bande amide I obtenues après décomposition spectrale pour la caséine, l'écaille brute et la corne brute.

Les différentes composantes n'ont ni les mêmes positions, ni les mêmes demi-largeurs d'un matériau à l'autre. Cependant, pour chaque matériau, chaque composante est centrée à 1 ou 2 cm^{-1} près autour des fréquences précédemment indiquées (Tableau 1), et les demi-largeurs restent comprises entre 8 et 17 cm^{-1} . Ainsi, les spectres de chaque matériau peuvent être décomposés avec leur propre jeu de paramètres, qui comprend les fréquences, les demi-largeurs et les profils des composantes. Après décomposition et ajustement à partir de ces paramètres, les aires de chaque composante de la bande amide I sont calculées pour chacun des matériaux (**Tableau 3**) afin d'obtenir une description de leur structure secondaire.

Eléments de structure secondaire	Contributions relatives (%)		
	Caséine	Ecaille brute	Corne brute
protéine auto associée	17,0	23,6	18,4
feuillet ou repliement β	31,0	23,8	27,0
Domaine non structuré hydraté	3,6	4,6	15,2
hélice a externe/régulière	21,0	17,8	7,7
hélice a interne/irrégulière	9,7	8,7	14,8
Cœur de protéine	15,0	18,6	15,3
Feuillet β dans le domaine apolaire	2,7	2,9	1,6

Tableau 3 : Contributions relatives moyennes des 7 composantes de la bande amide I obtenues pour les échantillons de caséine, d'écaille et de corne brutes.

2.1. Reproductibilité des mesures

Pour un échantillon donné, le processus de décomposition et d'ajustement a été appliqué sur plusieurs spectres obtenus sur un même point, afin d'évaluer la dispersion des résultats due à la méthode. Pour chacun des matériaux, la dispersion des aires calculées pour chaque composante est inférieure à ± 1 .

Puis, afin d'évaluer la dispersion des résultats due aux matériaux eux-mêmes, le même test a été effectué sur des spectres obtenus en différents points d'un échantillon d'écaille ou d'un échantillon de corne. Pour ces échantillons, les points analysés sont de couleurs différentes. La dispersion des aires calculées est de ± 1 .

Ce résultat nous indique que les composés responsables de la couleur de l'écaille et de la corne ne présentent pas de bandes de vibration dans la gamme spectrale analysée ou sont en trop faible quantité pour être décelés en spectroscopie infrarouge.

Enfin, les paramètres de composantes obtenus pour l'écaille et la corne ont été appliqués aux spectres obtenus sur d'autres échantillons certifiés en écaille ou en corne brutes. La dispersion des aires obtenues est de ± 2 environ.

La dispersion des aires des composantes obtenues sur différents échantillons de caséine reste **égale à ± 1** Ceci est dû au fait que les échantillons de caséine analysés sont des échantillons commerciaux.

2.2. Analyse des structures secondaires

Dans un premier temps, nous avons étudié la structuration des protéines, représentée par les feuillets β (deux composantes autour de 1630 et 1697 cm^{-1}) et les hélices α (deux composantes autour de 1646 et 1660 cm^{-1}).

La caséine est la protéine la plus structurée, 64% des groupements CO de la fonction amide sont impliqués dans une structure feuillet β ou hélice α alors que cette contribution n'est que de 53% pour l'écaille et de 51% pour la corne.

Les contributions majoritaires de la partie structurée de la caséine sont celles des composantes en conformations feuillets β , à 1630 cm^{-1} , et hélices α externes, à 1646 cm^{-1} . Ces résultats sont en accord avec ceux de différentes études qui établissent la structure secondaire de la caséine par différentes techniques (spectroscopies infrarouge et Raman et dichroïsme circulaire), rassemblées par Horne [Horne, 2002] : ces résultats donnent également de fortes contributions pour les composantes en conformation feuillets β et en conformation hélices α .

La comparaison des structures calculées pour les deux kératines écaille et corne avec celles de la littérature [Akhtar et Edwards, 1997 ; Fraser et Parry, 1996] montre quelques différences.

Ainsi, pour l'écaille, la littérature indique une conformation majoritairement en feuillets β . Nous trouvons également une forte contribution des feuillets β (27%) mais avec une contribution presque égale en hélices α (26%).

Par contre, pour la corne, il a été établi que leur structure secondaire est majoritairement en hélices α et Marzec *et al.* [Marzec et Kubisz, 1997] évaluent cette contribution à 25/30% de l'aire totale de la bande amide I pour la kératine de la corne de vache. D'après les structures que nous avons calculées pour la corne, la contribution des hélices α n'atteint que 22%, et nous obtenons aussi une contribution de presque 30% de la conformation en feuillets β . Cependant la comparaison de nos résultats avec la littérature est difficile. Nous n'avons pas d'information sur les échantillons analysés, et les structures entières des deux kératines ne sont pas indiquées.

Les structures de nos trois matériaux étant établies, les contributions relatives seront par la suite utilisées uniquement par comparaison entre elles.

Ainsi, la décomposition de la bande amide I permet d'établir les structures secondaires des trois matériaux, écaille, corne et caséine, qui présentent des différences assez significatives pour pouvoir les différencier.

Ces différences de structure sont localisées sur certaines composantes. La composante à 1639 cm^{-1} , attribuée au domaine de la protéine non structuré hydraté, permet de différencier la

corne, de l'écaille et la caséine : la contribution de cette composante est de 15% pour la corne, et seulement de 4 à 5% pour l'écaille et la caséine. Deux autres composantes peuvent ensuite être utilisées pour différencier l'écaille et la caséine. La première est la bande à 1614 cm^{-1} , attribuée à la protéine en auto association, avec une contribution plus importante pour l'écaille (23,6%) que pour la caséine (17%). Inversement, la composante attribuée aux feuillet β , à 1629 cm^{-1} , présente une plus grande contribution pour la caséine (31%) que pour l'écaille de tortue (23,8%).

Pour obtenir une masse plastique, la caséine est hydratée et chauffée, puis pressée et/ou moulée pour être mise en forme. De même, l'écaille et la corne étaient rarement utilisés dans leur état brut pour la fabrication d'éventails ou d'accessoires de mode. La matière première est souvent plongée dans l'eau bouillante pour la ramollir, puis pressée et/ou moulée pour obtenir la forme de l'objet désiré.

Il est nécessaire d'évaluer les changements de structure secondaire induits par les processus de manufacture appliqués aux matériaux bruts.

Pour ce faire, nous avons analysé des objets manufacturés de nature certifiée, réalisés à partir des trois matériaux : deux branches d'éventails en écaille de tortue, deux objets décoratifs en corne et deux boutons en galalithe. Pour obtenir ces objets, les matériaux ont été travaillés et transformés.

Nous avons analysé les spectres de ces objets avec les jeux de paramètres correspondants, c'est-à-dire que les bandes amide I et amide II des deux branches d'éventails ont été décomposées et ajustées avec les paramètres de l'écaille brute, déterminés précédemment, celles des objets en corne, par les paramètres de la corne brute, et les bandes des deux boutons en galalithe ont été analysées avec les paramètres de la caséine. Les aires calculées sont présentées dans le **Tableau 4**, en comparaison avec les aires des matériaux bruts. La dispersion des aires calculées sur plusieurs points des échantillons ne dépasse pas ± 2 , comme dans le cas des matériaux bruts.

Eléments de structure secondaire	Contributions relatives (%)		
	Galalithe	Ecaille travaillée	Corne travaillée
protéines auto associée	12,6	26,5	17,3
feuillet ou repliement β	30,3	29,4	24,0
Domaine non structuré hydraté	4,3	4,9	15,5
hélice a externe/régulière	23,8	17,5	6,4
hélice a interne/irrégulière	10,4	9,0	17,0
Cœur de protéine	16,0	16,6	18,2
Feuillet β dans le domaine apolaire	2,6	2,9	1,6

Tableau 4 : Contributions relatives moyennes des 7 composantes de la bande amide I obtenues pour les échantillons de galalithe, d'écaille et de corne travaillées.

La comparaison des structures secondaires entre matériaux bruts et matériaux manufacturés montre des différences (**Figure 2**).

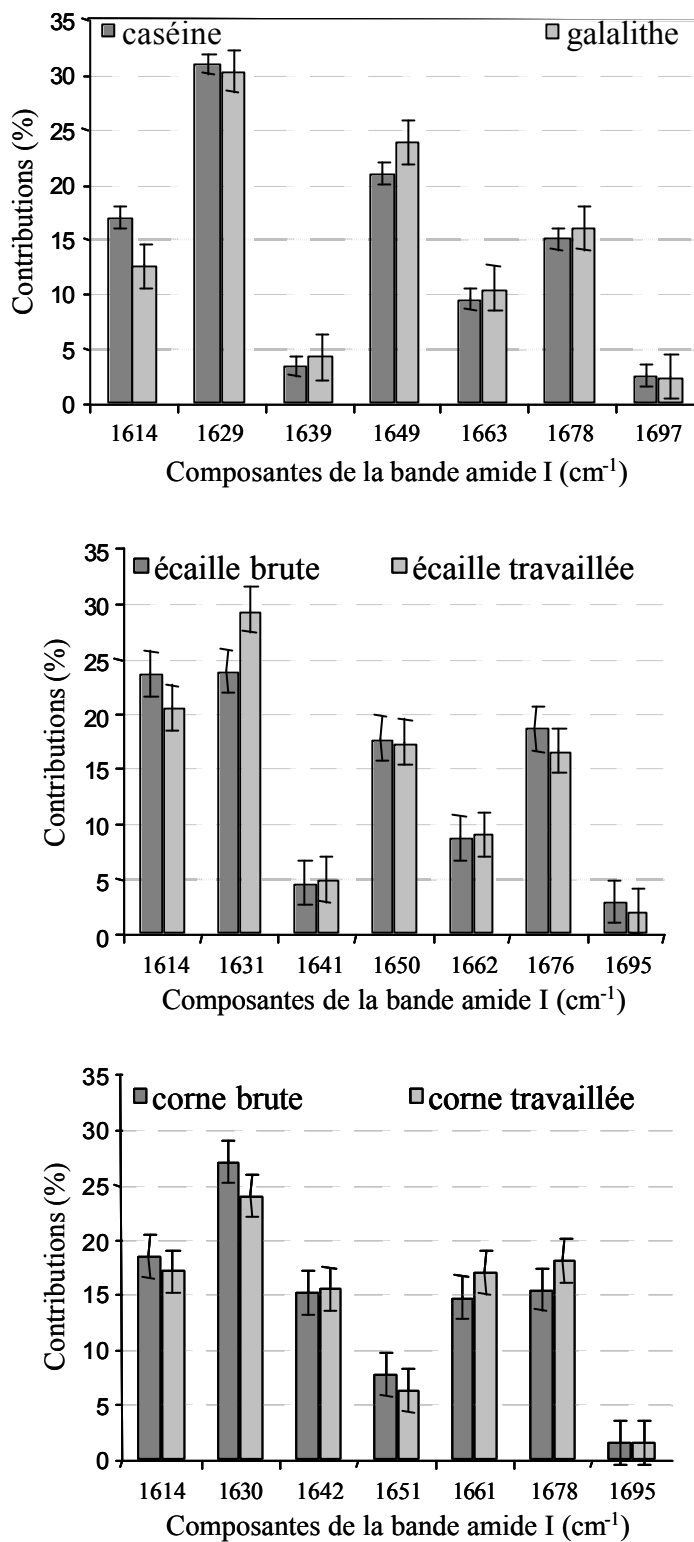


Figure 2 : Comparaison des contributions relatives des 7 composantes de la bande amide I entre a) caséine et galalithe, b) écaille brute et écaille manufacturée et c) corne brute et corne manufacturée.

Entre les structures de la caséine et de la galalithe, la contribution de la composante attribuée à la protéine en auto association (à 1614 cm^{-1}) diminue de 4%, avec une augmentation de la contribution de la composante à 1649 cm^{-1} , attribuée aux hélices α externes, traduisant ainsi l'influence du procédé de fabrication de la galalithe. Ce résultat est en accord avec ceux de Farrell *et al.* [Farrell *et al.*, 2001] : le suivi de la structure de la caséine bovine par dichroïsme circulaire et spectroscopie infrarouge montre une augmentation de contribution de la conformation en hélices α avec l'augmentation de la température.

Pour l'écaille de tortue, l'aire relative de la composante attribuée aux feuillets β (à 1631 cm^{-1}) passe de 24% pour le matériau brut, à 29% pour le matériau manufacturé. On voit donc que le processus de mise en forme a une influence sur la structure secondaire, c'est-à-dire sur l'organisation de la protéine, entraînant des changements sur le profil de la bande amide I. Ce résultat est en accord avec une étude de l'effet de la température sur la structure secondaire de kératine (crin de cheval) [Lyman *et al.*, 2001] : les auteurs ont également mis en évidence une augmentation de la contribution de la conformation en feuillets β .

Pour la corne, les différences observées sont plus faibles que pour les deux premiers matériaux et souvent proches de la déviation de 2%. Ceci est expliqué par la forme très simple des deux objets de décoration en corne : les cornes utilisées ont seulement été taillées, subissant ainsi peu de transformations, et la structure de la protéine a été peu modifiée.

Malgré l'influence des processus de manufacture sur les matériaux, les structures des trois matériaux à l'état manufacturé restent différentes. La comparaison des contributions de quelques composantes permet de les différencier, et ces composantes sont les mêmes que pour les matériaux bruts : la bande à 1639 cm^{-1} permet de différencier la corne de la galalithe et de l'écaille et la bande à 1614 cm^{-1} permet de distinguer la galalithe de l'écaille.

Le diagramme de la **Figure 3** présente la procédure permettant de différencier les matériaux bruts et les matériaux manufacturés à partir des contributions des composantes de la bande amide I.

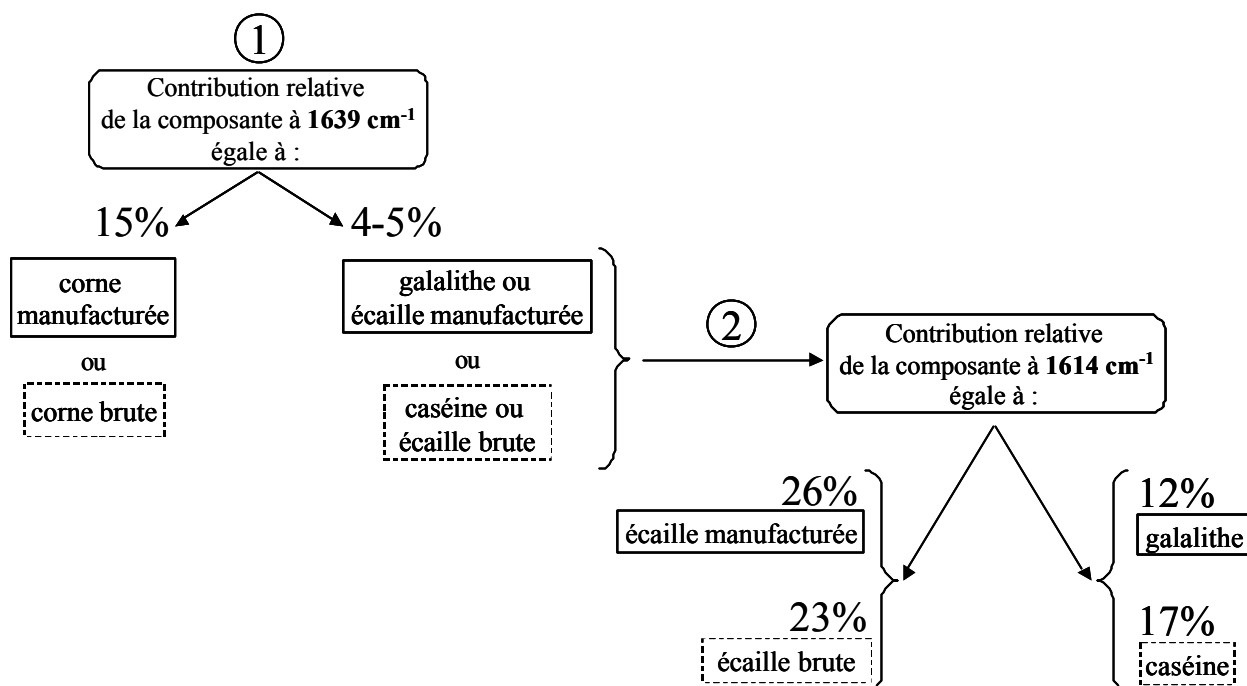


Figure 3 : Procédure de différenciation et d'identification de la galalithe, l'écaille et la corne, à l'état brut ou manufacturé, à partir des contributions des composantes de la bande amide I.

Les structures secondaires des trois matériaux à l'état manufacturé sont ainsi établies et vont être utilisées comme base de référence pour l'identification de matériaux protéiques d'objets de matière inconnue.

Les bandes amide des spectres obtenus sur ces objets seront décomposées et ajustées avec les trois jeux de paramètres modèles. Les aires calculées avec chacun des trois modèles seront comparées aux aires obtenues sur les échantillons de référence.

3. Identification des échantillons inconnus.

Plusieurs objets, éventails et boutons, dont les spectres Raman présentent les bandes caractéristiques des protéines, ont été analysés en spectroscopie infrarouge-ATR. Pour chacun de ces éventails, plusieurs spectres ont été enregistrés en différents points, sur le panache et le contre-panache, ainsi que sur les brins, afin que le matériau de toutes les parties soit identifié. Pour les boutons, plusieurs zones des deux faces ont été analysées. Les bandes amide de tous ces spectres ont été décomposées et ajustées avec les trois jeux de paramètres modèles de l'écaille, la corne et la galalithe.

L'observation et la comparaison du spectre expérimental, de la ligne de base, des aires des composantes et du spectre calculés permettent de vérifier la qualité de l'ajustement obtenu (exemple : Figure 4a).

Lors des ajustements, les intensités des composantes sont autorisées à varier afin de tenir compte de la variation de la ligne de base entre les spectres de différents échantillons, et les autres paramètres, établis sur les échantillons de référence, sont fixes. Pour identifier le matériau d'un échantillon inconnu, on calcule les contributions relatives des composantes de la bande amide I de cet échantillon, obtenues par ajustement avec les paramètres d'un des matériaux de référence, et on les compare aux contributions obtenues précédemment sur ce matériau de référence. Ces comparaisons seront illustrées sous forme de diagramme qui présente les différences de contribution pour chacune des 7 composantes (exemple : Figure 4b).

3.1. Eventails

Cinq des éventails étudiés, numérotés de 1 à 5, sont de couleurs vives. Deux d'entre eux sont jaunes (éventails 1 et 2), l'un est bleu/vert (éventail 3), un autre est rouge (éventail 4), et le dernier est de couleur mauve (éventail 5). Leurs photographies sont présentées en **annexe 2**. De par leur aspect, le matériau le plus probablement utilisé pour leur fabrication est la galalithe. Les premiers paramètres choisis pour étudier la bande amide I de leurs spectres sont donc ceux de la galalithe. Les spectres expérimentaux de chacun des éventails sont correctement ajustés avec ce jeu de paramètres (**Figure 4a**)². La **Figure 4b** montre les différences entre les contributions des 7 composantes de la bande amide I calculées sur les 5 éventails avec les paramètres de la galalithe.

² Pour les **figures 4a, 5, 8, 9 et 12** le spectre expérimental est en noir, le spectre calculé en rouge, la ligne de base calculée en vert, les 7 composantes de la bande amide I en bleu et les composantes attribuées aux chaînes latérales des acides aminés et à la bande amide II en noir.

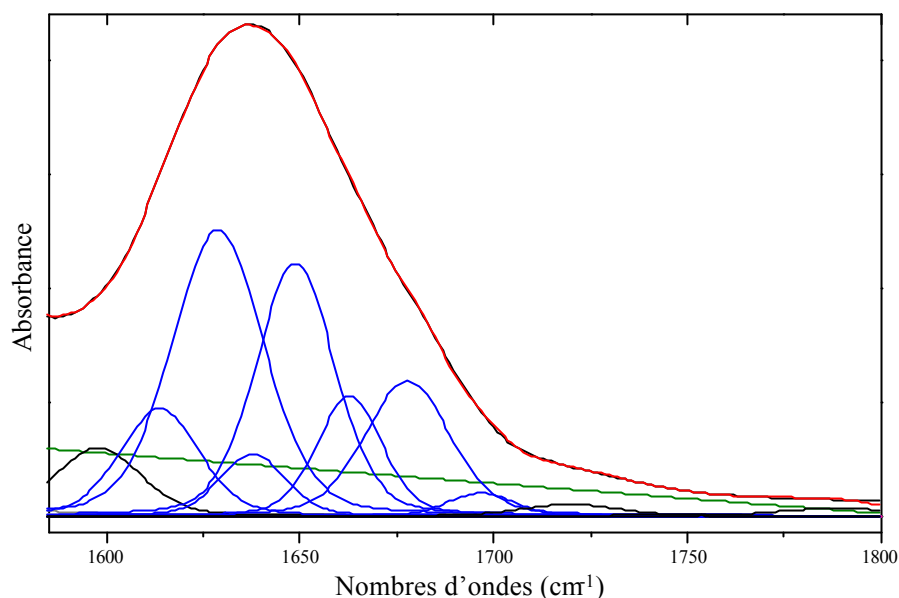


Figure 4a : Exemple d'ajustement d'un spectre d'un des 5 éventails de couleurs vives avec les paramètres de la galalithe.

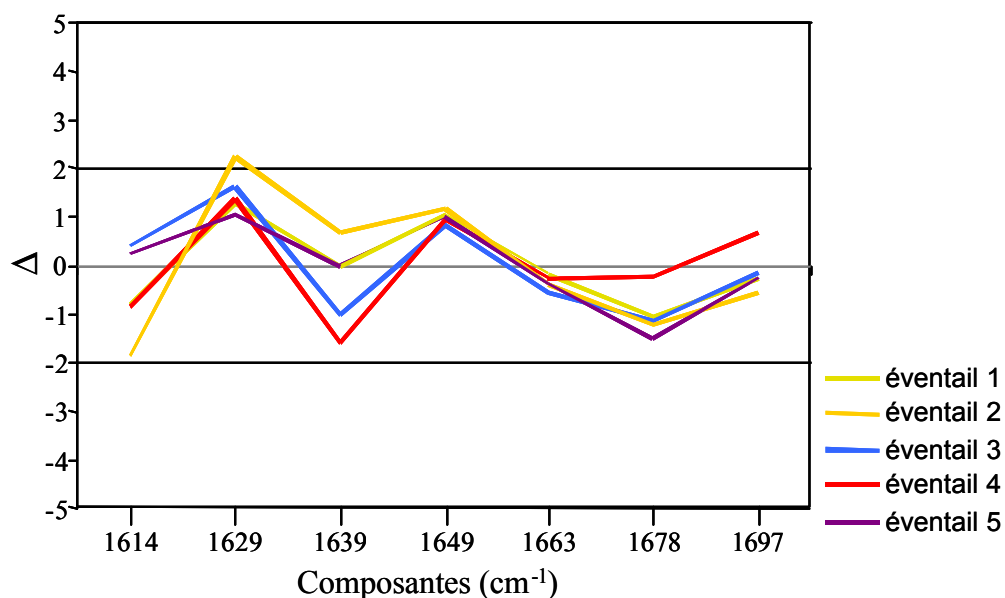


Figure 4b : Différences de contributions calculées pour les éventails 1 à 5 par rapport à la galalithe.

Pour 4 des éventails, les différences de contributions sont toutes inférieures à 2, ce qui permet de conclure qu'ils sont effectivement fabriqués en galalithe. Seul l'éventail de couleur jaune montre une différence d'aire faiblement supérieure à 2 (2,25) pour la composante à 1630 cm^{-1} .

Afin de vérifier que ces éventails, et plus particulièrement l'éventail 2, ne sont pas fabriqués avec un des autres matériaux, nous avons déconvolué les bandes amide de leurs spectres avec les

paramètres de l'écaïlle et de la corne, et calculé les différences des contributions des 7 composantes de la bande amide I (**Figure 5**).

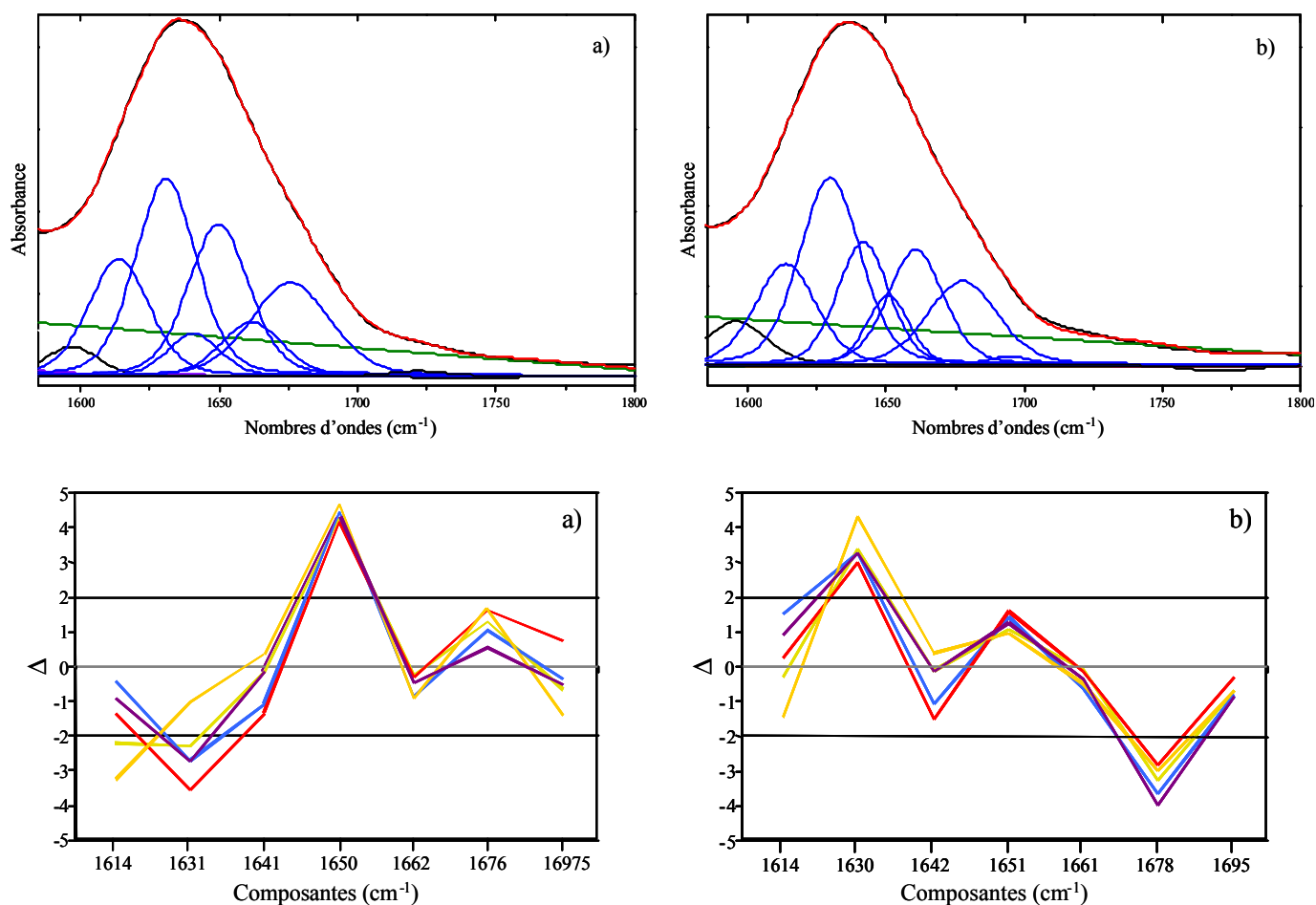


Figure 5 : Exemple d'ajustement d'un spectre d'un des 5 éventails et différences de contributions calculées pour les éventails 1 à 5 avec les paramètres a) de l'écaïlle et b) de la corne.

Cette figure montre nettement que tous les éventails, y compris l'éventail 2, n'ont pas été fabriqués en écaïlle ou en corne. Les spectres des éventails sont mal ajustés (composantes nulles ou négatives) et les différences de contributions pour plusieurs des composantes, entre l'éventail et le matériau de référence, atteignent ± 3 ou 4. Avec les paramètres de l'écaïlle, la composante à 1631 cm^{-1} des éventails varie jusqu'à -3 et la composante à 1650 cm^{-1} de plus de $+4,5$, et avec les paramètres de la corne, la composante à 1630 cm^{-1} varie de $+3$ à $+4$ et la composante à 1678 cm^{-1} de -3 à -4 .

Quatre autres éventails (numérotés de 6 à 9) présentent sur leurs spectres Raman les bandes caractéristiques des protéines. Trois de ces éventails (n°6, 7 et 8) présentent le même

aspect : leur panache, contre panache et brins sont translucides, de couleur unie brun-orangé, plus ou moins foncé selon l'épaisseur du panache ou contre-panache et des brins, et le quatrième (n°9) présente l'aspect de l'écaille jaspée (**Figure 6**). Ainsi, de part leur aspect, les trois premiers éventails peuvent aussi bien être faits de corne, d'écaille blonde ou de galalithe. Le quatrième éventail peut être fait soit de véritable écaille jaspée, soit de galalithe qui a souvent été utilisée pour imiter ce matériau.

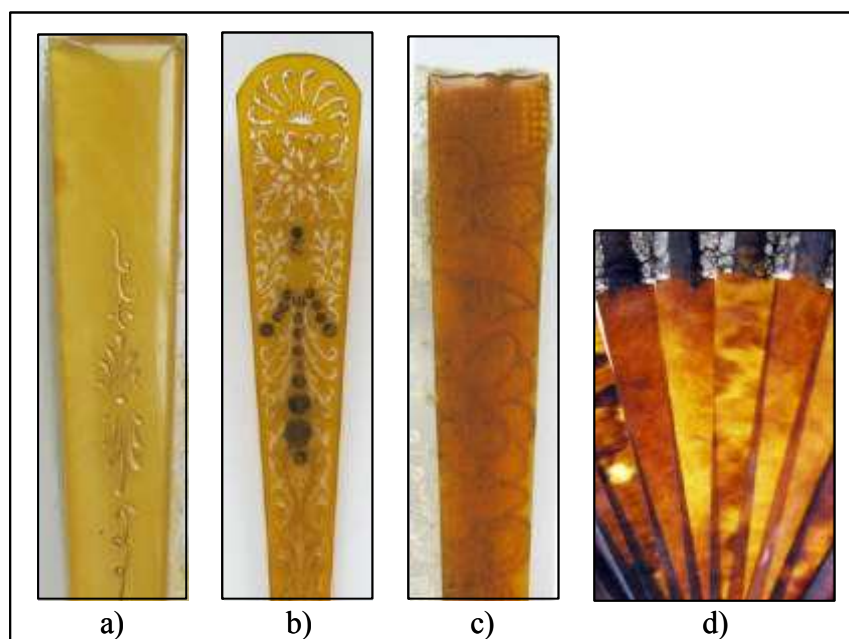


Figure 6 : Photographies des éventails a) n°6, b) n°7, c) n°8 (détails des panaches) et d) n°9 (détail des brins).

Les bandes amides de leurs spectres infrarouge-ATR, obtenus sur des zones différentes des éventails, ont été déconvoluées avec les trois jeux de paramètres de la corne, de l'écaille et de la galalithe. Les résultats obtenus sont présentés **Figure 7**.

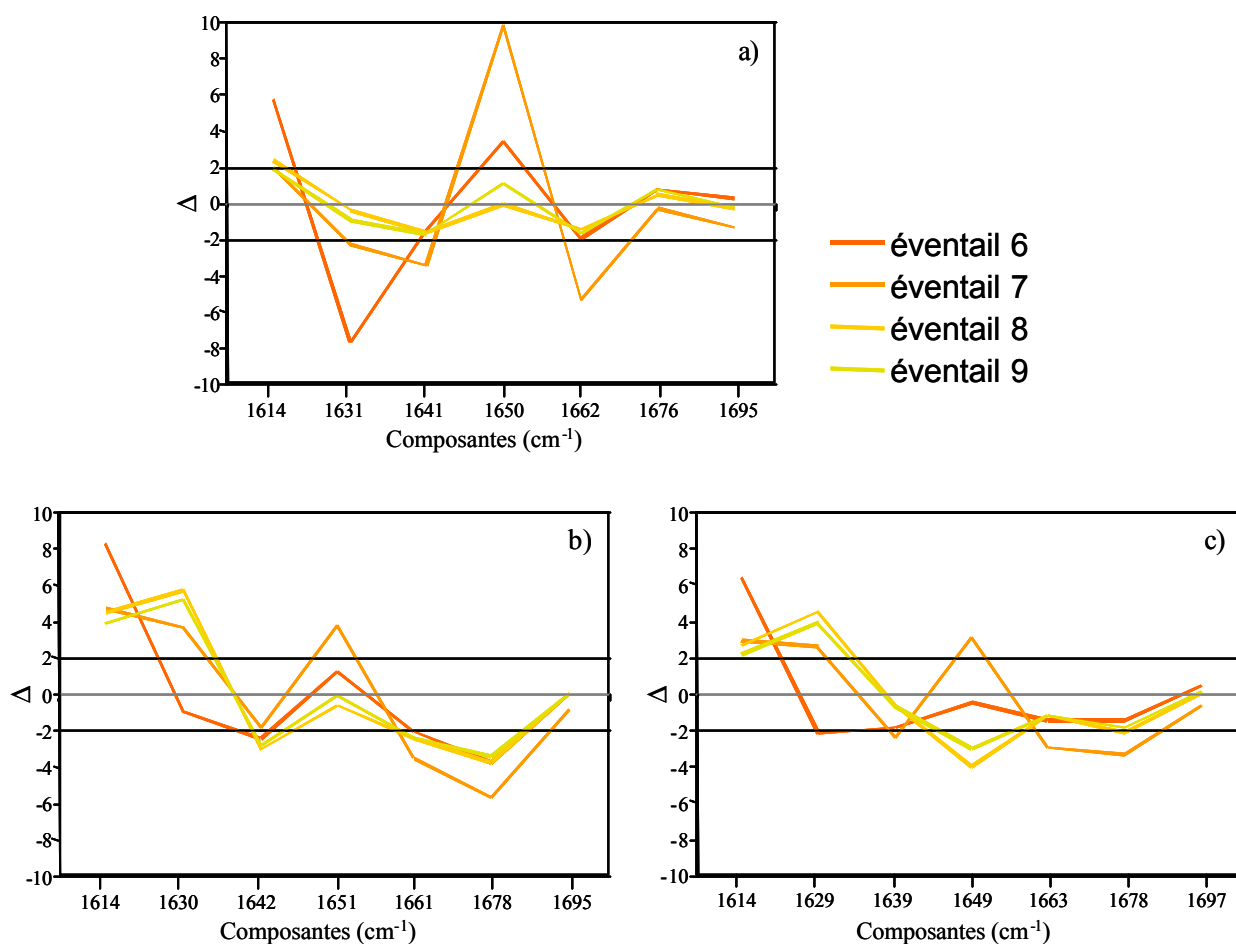


Figure 7 : Différences de contributions calculées pour les éventails 6 à 9 par rapport à a) l'écaille, b) la corne et c) la galalithe.

Pour les **éventails 8 et 9**, les différences de contribution obtenues par rapport aux paramètres de la corne et de la galalithe sont égales à 5 pour plusieurs composantes. Par contre, les différences de contributions sont inférieures ou égales à 2 lorsque l'on utilise le jeu de paramètres de l'écaille, ce qui permet de conclure que ces deux éventails sont fabriqués en **écaille**.

Les **éventails 6 et 7** présentent des différences de contributions très importantes lorsque leurs bandes amides sont déconvoluées avec les paramètres de l'écaille. Par exemple, la contribution de la composante à 1650 cm^{-1} , attribuée aux hélices régulières, est augmentée de 9%, dans les spectres de l'éventail 7 par rapport aux spectres de l'écaille. Ces résultats indiquent que, contrairement aux éventails 8 et 9, et bien qu'ils présentent le même aspect, les éventails 6 et 7 ne sont pas fabriqués en écaille.

Pour l'éventail 6, les différences de contributions calculées par rapport à la galalithe et à la corne sont inférieures à 2, sauf pour une composante, à 1614 cm^{-1} , qui présente une différence de contribution importante égale à 6 par rapport à la galalithe et à 7,5 par rapport à la corne.

Cette composante n'est pas seulement influencée par les autres composantes de la bande amide I, mais aussi par les composantes attribuées à des modes de vibration des chaînes latérales de certains acides aminés. En effet, les spectres de l'éventail 6 ajustés avec les paramètres de la galalithe et de la corne (**Figures 8a et 8c**) montrent que les composantes à 1565, 1580 et 1595 cm^{-1} (en noir, trait épais) proches de la composante à 1614 cm^{-1} (en bleu, trait épais) ont des intensités relatives plus faibles que dans les spectres de référence de la galalithe et de la corne (**Figures 8b et 8d**). Cette diminution d'intensité a été compensée par une augmentation de la première composante de la bande amide I, à 1614 cm^{-1} .

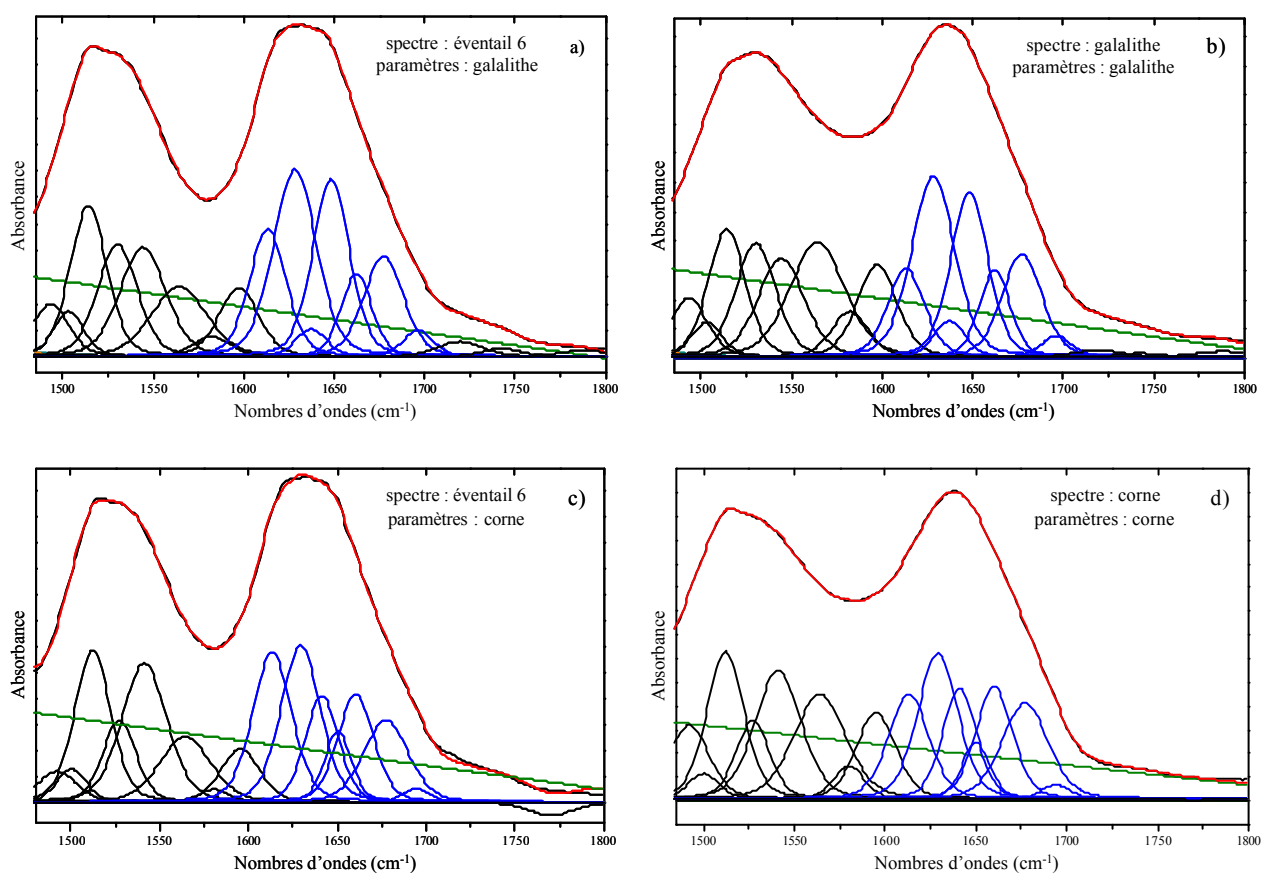


Figure 8 : Calculs du spectre ajusté et des composantes des bandes amide I et II avec les paramètres de la galalithe pour :
a) un spectre de l'éventail 6 et b) un spectre de référence de la galalithe ;
et avec les paramètres de la corne pour
c) un spectre de l'éventail 6 et d) un spectre de référence de la corne.

Sur cette même figure, on note que le spectre de l'éventail 6 est correctement ajusté lorsque l'on utilise les paramètres de la galalithe, et est mal ajusté lorsque l'on utilise les paramètres de la corne (contributions nulles ou négatives).

Ces résultats nous permettent de conclure que, malgré une différence de contribution importante sur une des composantes, l'éventail 6 a été très vraisemblablement fabriqué en **galalithe**.

Pour l'éventail 7, les différences de contributions des 7 composantes par rapport à la corne atteignent 5, pour certaines d'entre elles. Lorsque les spectres de cet éventail sont décomposés avec les paramètres de la galalithe, les différences d'aires des composantes sont égales, au maximum, à 3.

Ces résultats suggèrent l'utilisation de la **galalithe**, plutôt que la corne, pour la fabrication de l'éventail 7.

Ceci est confirmé par la comparaison des ajustements de l'un des spectres de cet éventail avec les paramètres de la galalithe et les paramètres de la corne (**Figure 9a**). Le spectre est correctement ajusté lorsque l'on utilise les paramètres de la galalithe, et toutes les aires des composantes, y compris celles attribuées à la bande amide II et aux chaînes latérales des acides aminés sont comparables à celles obtenues sur un spectre de référence de la galalithe (Figure 8b).

De plus, le même spectre n'est pas correctement ajusté lorsque l'on utilise les paramètres de la corne, et plusieurs des composantes ont des aires nulles ou négatives (**Figure 9b**).

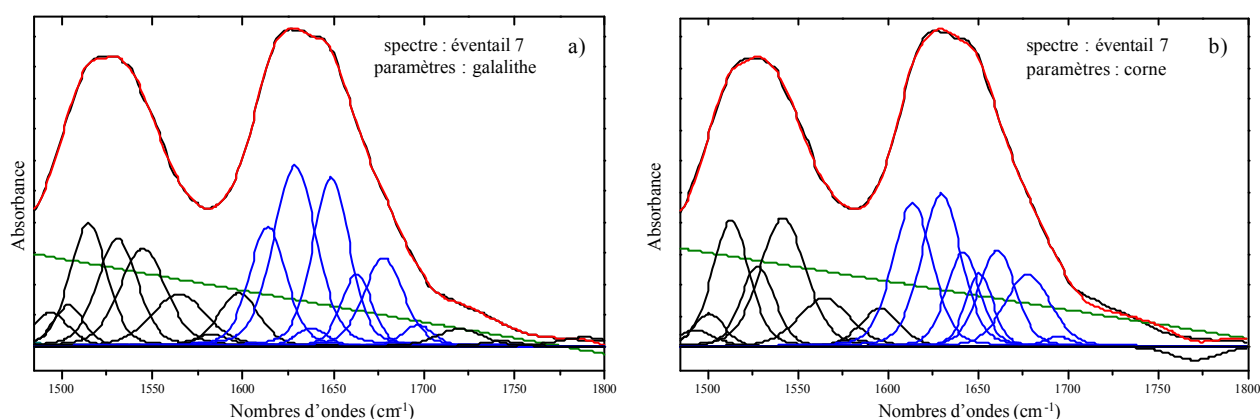


Figure 9 : Calculs du spectre ajusté et des composantes de la bande amide I d'un spectre de l'éventail 7 avec a) les paramètres de la galalithe et b) les paramètres de la corne.

Ainsi, nous pouvons en déduire que cet éventail a été fabriqué en galalithe, et ce, bien que les différences de contributions par rapport à la galalithe soient égales à 3.

Ces différences de contributions peuvent être attribuées à l'utilisation d'une caséine différente entre la galalithe de référence et la galalithe de l'éventail. De plus, comme le montrent de nombreux brevets, il y a eu beaucoup de procédés de fabrication de la galalithe mis au point et utilisés (voir chapitre I). Aussi, selon le procédé, la caséine a pu recevoir des traitements légèrement différents, tels une variation de température ou un temps de solubilisation différents, entraînant une modification de sa structure, qui expliquerait une variation de contribution des composantes supérieure à celle attendue.

3.2. Boutons

Ce travail a été étendu à l'étude de boutons. Les spectres Raman de certains d'entre eux présentent les bandes caractéristiques des protéines. Ces boutons, tous identiques de couleur blanche opaque, sont attachés à une plaque en carton sur laquelle est mentionné le terme "GalaMode" (Figure 10).



Figure 10 : Photographie de la plaque de boutons "GalaMode" (détail).

Les bandes amide des spectres infrarouge-ATR de ces boutons ont été décomposées en utilisant les paramètres des trois matériaux possibles, la galalithe, l'écaille et la corne, et ce, bien que l'aspect des boutons suggère l'utilisation de galalithe. Les différences de contributions moyennes obtenues pour la bande amide I, pour chaque analyse, sont données figure 11.

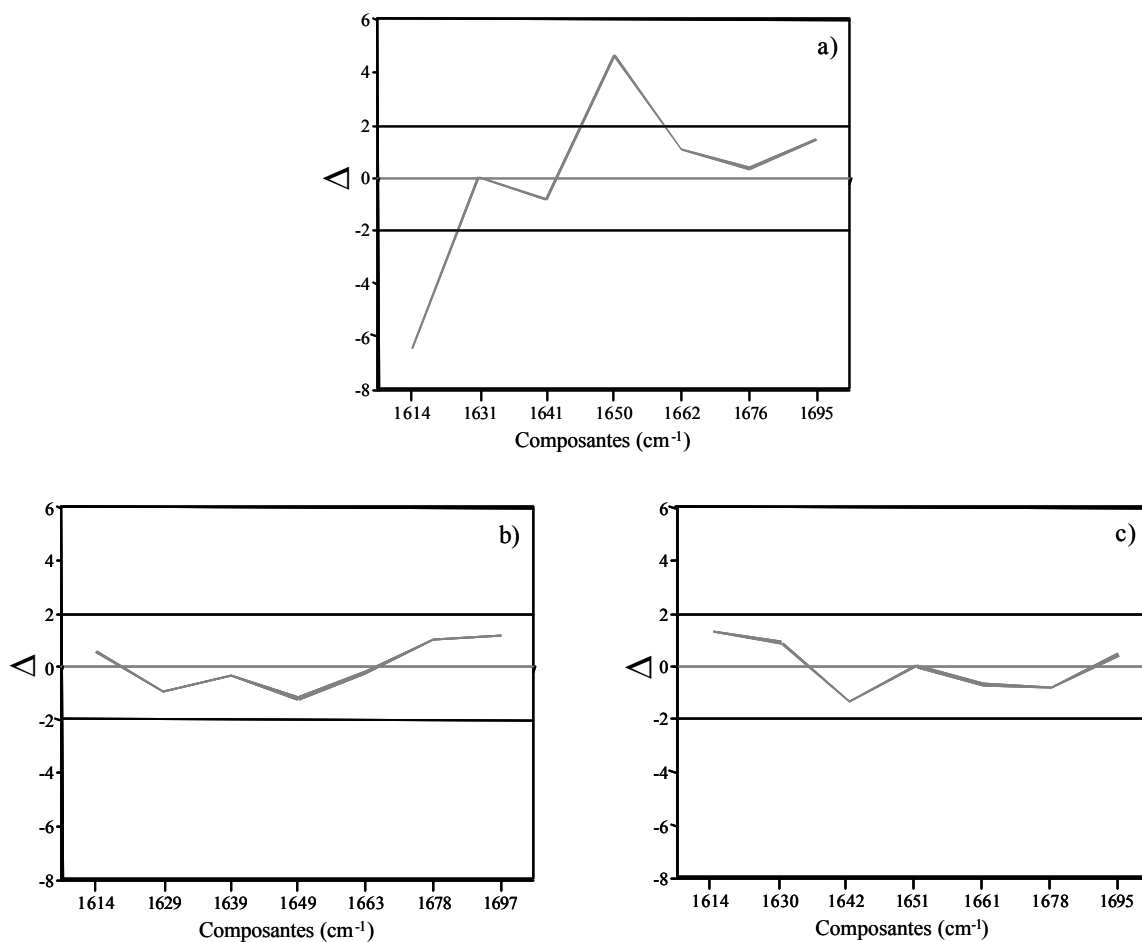


Figure 11 : Différences de contributions calculées pour les spectres des boutons "GalaMode" par rapport à a) l'écaille, b) la galalithe et c) la corne.

Les différences de contributions calculées par rapport à l'écaille sont égales à 5 ou 6 pour certaines des composantes, ce qui permet d'éliminer l'écaille.

Les différences de contributions calculées par rapport à la galalithe et la corne sont comparables et toutes sont inférieures à 2.

Cependant, la comparaison des ajustements avec les paramètres des deux matériaux (**Figure 12**) nous permet d'identifier la galalithe dans les boutons. En effet, les spectres des boutons sont parfaitement ajustés avec les paramètres de la galalithe. Par contre, si les différences d'aires des bandes par rapport à la corne sont faibles, les spectres ne sont pas ajustés, et quelques composantes, proches de celles de la bande amide I, ont des aires négatives

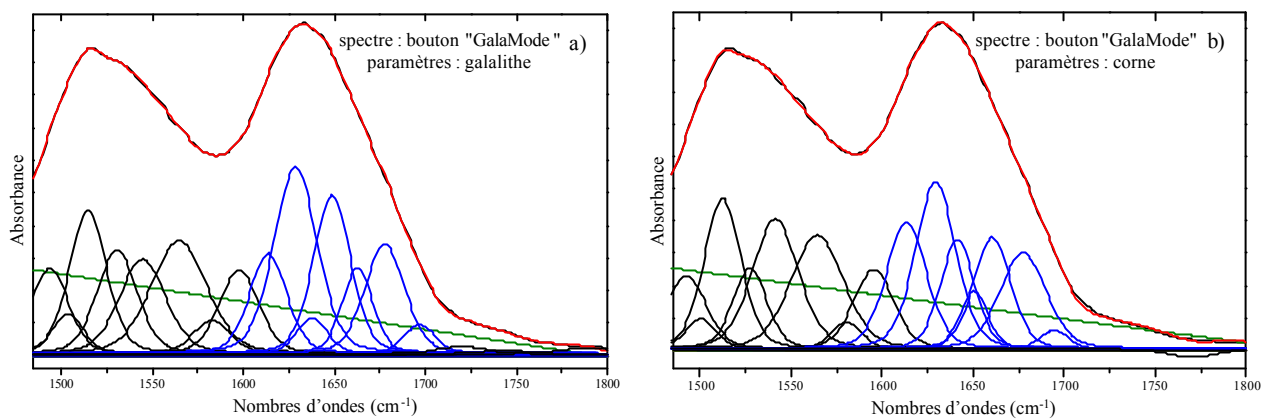


Figure 12 : Calculs du spectre ajusté et des composantes de la bande amide I d'un spectre des boutons "GalaMode" avec a) les paramètres de la galalithe et b) les paramètres de la corne.

Ainsi, nous pouvons conclure que les boutons de cette plaque "GalaMode" sont faits en galalithe. Le terme *Gala* est régulièrement utilisé dans les catalogues de vente pour décrire le matériau d'objets (cf. Chapitre I), aussi ce résultat apporte une information très importante, puisque le matériau de tous ces objets peut, à présent, être assimilé à de la galalithe.

4. Conclusion.

Nous avons déterminés les structures secondaires de matériaux protéiques galalithe, écaille et corne grâce à la méthodologie de décomposition de la bande amide I des spectres infrarouge obtenus sur des échantillons de référence de ses matériaux. De plus, l'étude de ses matériaux dans leur état brut ou dans leur état manufacturé a permis de montrer des différences de structure entre ces deux états de matériaux mettant ainsi en évidence les effets de la mise en forme des matériaux en objet. Les structures secondaires des trois matériaux, qu'ils soient dans leur état brut ou manufacturé, sont différenciables, ce qui nous a permis d'identifier les matériaux de tous les éventails caractérisés comme étant des matériaux protéiques.

L'écaille peut être immédiatement identifiée dans les objets ou inversement, immédiatement écartée des matériaux potentiellement utilisés pour la fabrication d'un objet. En effet, les différences entre les contributions des 7 composantes des spectres des objets analysés avec les paramètres de l'écaille, et les contributions calculées sur les spectre de référence de l'écaille sont soit inférieures ou égales à 2%, soit beaucoup plus importantes, atteignant 9%.

Bien que la galalithe soit un matériau artificiel et la corne un matériau naturel, et que les structures secondaires établies pour ces matériaux soient différentes, la seule comparaison des contributions relatives obtenues peut, dans certains cas, suggérer l'un ou l'autre des matériaux. C'est la comparaison des ajustements des spectres qui permet alors de lever l'ambiguïté et d'identifier formellement le matériau.

Une partie de ses résultats a fait l'objet d'une publication soumise à *Spectrochimica Acta Part A*.

PARTIE E : **ivoire et os**

Les objets qui constituent ce groupe présentent dans leurs spectres Raman, non seulement les bandes de vibration caractéristiques des protéines, mais aussi une bande intense, à 960 cm^{-1} , attribuée aux modes d'élongation des groupements phosphates de la partie minérale des os et ivoires.

Le but, pour l'étude de ces matériaux est, dans un premier temps, de différencier sans ambiguïté l'os de l'ivoire. En effet, certains objets en os, lorsqu'ils ont vieillis, laissent apparaître à leur surface de petites stries sombres caractéristiques. D'autres objets en os, lorsqu'ils ont été polis et protégés de l'extérieur, ne laissent pas apparaître ces signes distinctifs et seul un œil expert pourrait les différencier de l'ivoire [Caubet et Gaborit-Chopin, 2004].

Une fois la vérification ou la distinction os/ivoire effectuée, la seconde étape consiste à identifier l'espèce animale dont provient l'os ou l'ivoire. En effet, selon les lieux de provenance des objets et selon les périodes pendant lesquelles ils ont été fabriqués, plusieurs espèces d'os et d'ivoire ont pu être utilisées. Par exemple, dans l'Egypte Antique, l'ivoire d'hippopotame est un matériau privilégié, alors que durant le Moyen-Age, à Paris, l'ivoire de morse a été très utilisé. Plus tard, durant l'époque coloniale, en France, l'ivoire d'éléphant d'Afrique était importé et travaillé en grandes quantités.

1. Matériaux de référence.

Durant la fin du 19^{ème} siècle et jusqu'au début du 20^{ème} siècle, l'ivoire et l'os particulièrement utilisés pour la fabrication d'objet sont l'ivoire d'éléphant d'Afrique et l'os de vache. Par conséquent, nous avons sélectionné plusieurs échantillons de chacune de ces espèces.

Nous avons élargi cet échantillonnage à l'ivoire d'hippopotame, de phacochère, de morse et de cachalot, qui ont pu être utilisés durant cette période, mais en plus faible quantité, et pour les mêmes raisons, des os de cheval et de sanglier ont aussi été sélectionnés (**Tableau 1**).

Notre objectif n'est pas, pour l'instant, un examen exhaustif de toutes les espèces d'os et d'ivoire. Mais cette ouverture vers une plus large sélection d'espèces d'ivoire et d'os nous permet de tester la validité de la méthode mise au point.

<u>Espèces d'os ou d'ivoire</u>	Nombre d'échantillons
Os de vache	3
Os de sanglier	1
Os de cheval	1
Ivoire d'éléphant	5
Ivoire d'hippopotame	8
Ivoire de phacochère	8
Ivoire de cachalot	1
Ivoire de morse	1

Tableau 1 : Espèces d'os et d'ivoires, et nombre d'échantillons sélectionnés.

Notons que les échantillons d'os de vache et d'ivoires d'éléphant, d'hippopotame et de phacochère proviennent d'animaux jeunes et d'animaux adultes. Tous ces échantillons proviennent du laboratoire de Zoologie, Mammifères et oiseaux, au Muséum National d'Histoire Naturelle. Ce sont des défenses et os entiers dans lesquels nous avons prélevé des coupes transversales.

2. Technique d'analyse.

Les spectres Raman des ivoires et des os permettent l'observation des bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite et du collagène, permettant leur caractérisation en tant qu'ivoire ou en tant qu'os, mais ne permettent pas de les identifier formellement en ivoire ou en os.

Les compositions chimiques de l'ivoire et de l'os sont très proches, et encore plus proches lorsqu'il s'agit de comparer entre eux des ivoires ou des os d'espèces différentes. Ainsi, les différences observables sur les spectres Raman sont très faibles et parce que ces spectres sont souvent partiellement masqués par la fluorescence, ces différences ne peuvent être exploitées, comme le suggèrent des études présentées dans le chapitre I [Edwards *et al.*, 1997a ; 1998].

Il a été nécessaire pour étudier ce type de matériaux, d'utiliser la spectroscopie infrarouge-ATR. La comparaison des spectres obtenus sur les échantillons avec les spectres du collagène de type I, de même type que celui des ivoires et os, et d'hydroxyapatite³ (produits commerciaux, Aldrich) confirme qu'il s'agit d'ivoire ou d'os par la présence des principales bandes de vibrations des deux constituants majeurs dans les spectres de nos échantillons (**Figure 1**).

³ L'hydroxyapatite commerciale utilisée comme référence a la formule chimique la plus proche de celle de l'ivoire et de l'os.

Cependant la comparaison directe des spectres d'ivoire et d'os ne nous permet pas de différencier ces matériaux.

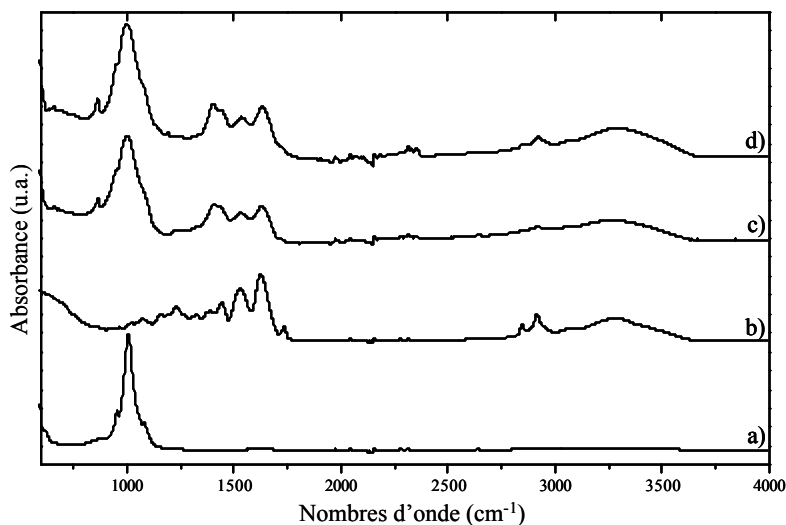


Figure 1 : Spectres IR-ATR a) de l'hydroxyapatite et b) du collagène type I commerciaux, c) d'ivoire d'éléphant et d) d'os de vache (16 scans).

Une première approche de l'identification des ivoires et des os, fut d'appliquer aux spectres infrarouge les méthodologies déjà utilisées en spectroscopie Raman et présentées dans le chapitre I.

3. Premières approches de l'étude des spectres IR-ATR.

3.1. Rapport d'intensité de bandes

La différence majeure entre les ivoires et les os étant une différence de proportion hydroxyapatite/collagène, on veut mettre en évidence cette différence sur les spectres infrarouge. Cette méthode a été utilisée en spectroscopie Raman [Edwards *et al.*, 1997a ; 1997b], elle s'appuie sur le calcul du rapport d'intensité des bandes à 2930 et 960 cm⁻¹, respectivement attribuées aux modes d'élongation ν_{CH_2} du collagène et ν_{PO} des groupements phosphates de l'hydroxyapatite. Les auteurs réussissaient ainsi à discriminer l'ivoire d'éléphant et l'os.

Nous avons donc adapté cette démarche aux spectres infrarouge en utilisant les bandes de vibration équivalentes : la bande de vibration attribuée au mode d'élongation des groupements

CH_2 à 2930 cm^{-1} , ainsi que le massif centré à 1010 cm^{-1} attribué aux modes d'élongation des groupements phosphates PO_4^{3-} dans les spectres IR-ATR.

Dans un premier temps, les mesures des rapports d'intensité sont effectuées en utilisant les hauteurs des bandes, en faisant l'approximation de demi-largeurs de bande égales pour les deux bandes de vibration considérées, et après correction d'une ligne de base linéaire entre les points extrêmes des deux bandes. Les rapports présentés dans la **Figure 2a** sont les moyennes des rapports calculés sur cinq échantillons soit d'ivoires d'éléphant d'Afrique, soit d'os de vache. Ils sont similaires et ne permettent pas de différencier les deux types de matériaux.

On peut expliquer ce résultat par le choix d'une bande (2930 cm^{-1}) très faible, ce qui diminue la précision de la mesure, mais également par l'introduction d'approximations incorrectes dans notre calcul. Dans un premier temps, nous avons donc appliqué la même démarche, en utilisant la bande centrée à 1640 cm^{-1} , attribuée la bande amide I. Les rapports de hauteurs obtenus étaient toujours similaires entre l'ivoire et l'os, et ne permettaient toujours pas de les différencier.

Nous avons donc mesuré les intensités (ou aires) des bandes utilisées précédemment (mesures effectués avec le logiciel *Compote*, LADIR⁴), les lignes de bases étant corrigées linéairement entre les points extrêmes de chaque bande. De nouveau, la variation des rapports d'intensité n'était pas significative (voir **Figure 2b**).

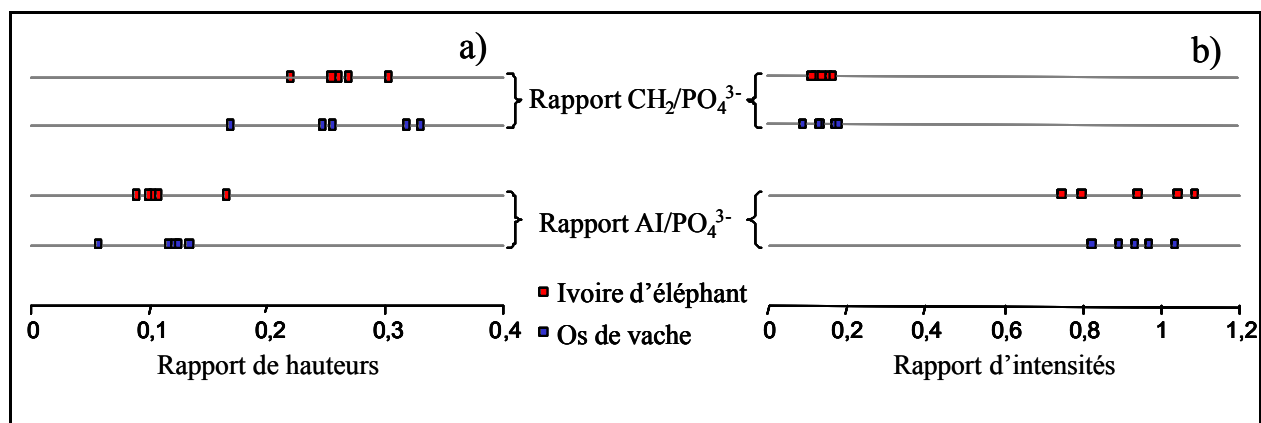


Figure 2 : Valeurs des rapports a) de hauteurs de bandes et b) d'intensités de bandes.

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un seul rapport de hauteur ou d'intensité de bandes ne suffit pas à différencier l'ivoire d'éléphant et l'os de vache. En effet, bien que les bandes choisies pour ces calculs présentent les meilleurs rapports signal sur bruit, la définition de la ligne de base à soustraire ainsi que la définition des bornes de chaque bande peuvent poser un problème qui devient crucial dans le cas de l'interprétation d'un unique rapport.

⁴ Logiciel écrit par D. Baron, LADIR.

3.2. Décomposition spectrale

Notre deuxième démarche, analogue à celle utilisée pour différencier l'écaille, la corne et la galalithe, a été d'utiliser la décomposition spectrale afin de calculer les contributions de la bande amide I du collagène dans l'ivoire et dans l'os. Le but est d'établir la structure secondaire du collagène dans l'ivoire et dans l'os pour caractériser et différencier ces deux matériaux.

Les spectres du collagène de cinq échantillons d'ivoire d'éléphant d'Afrique et de cinq échantillons d'os de vache ont été analysés par un calcul de dérivée seconde pour déterminer les positions des composantes des massifs amide I et amide II. Les spectres du collagène seul et du collagène dans l'ivoire et dans l'os ont été décomposés avec les mêmes paramètres de composantes (positions, demi-largeurs et profils, fixés à 75% Gaussien et 25% Lorentzien), pour la bande amide I. Les paramètres de chacune des composantes sont donnés dans le **Tableau 2** et leurs contributions représentées sur la **Figure 3**. Comme lors de l'étude des matériaux protéiques, la dispersion des aires calculées n'excède jamais ± 2 .

Eléments de structure secondaire	Position (cm ⁻¹)	Demi-largeur (cm ⁻¹)
protéines auto associées	1614	12
feuillet ou repliement β	1627	12
domaine non structuré hydraté	1638	10.5
hélice α externe/régulière	1647,5	13.5
hélice α interne/irrégulière	1661,5	12
cœur de protéine	1676	12
feuillet β apolaire	1695	12

Tableau 2 : Positions et demi-largeurs des éléments de structure secondaire du collagène seul et du collagène dans l'ivoire et dans l'os.

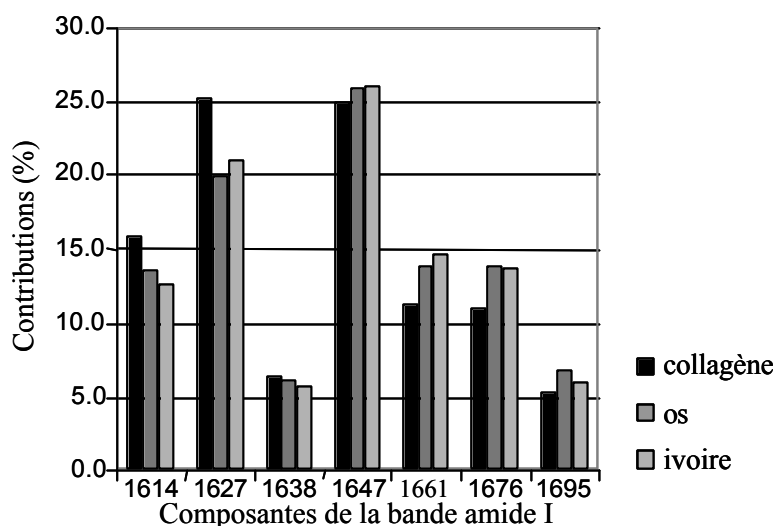


Figure 3 : Comparaison des contributions des éléments de structure secondaire du collagène, de l'os et de l'ivoire.

Les résultats montrent que le collagène a une structure secondaire différente selon qu'il est seul ou dans l'ivoire et l'os. La variation la plus importante intervient sur la composante à 1627 cm^{-1} attribuée aux feuillets β , qui est diminuée de 4 à 5% dans l'ivoire et l'os par rapport au collagène seul. Cette variation est compensée par une augmentation de l'ordre de 3% des bandes à 1614, 1661 et 1676 cm^{-1} attribuées, respectivement, aux groupements C=O de la liaison peptidique de la protéine auto-associée ou organisée en hélices α irrégulières, ou à la zone hydrophobe de la protéine.

Ce résultat paraît inattendu, étant donné que le type de collagène analysé est le même que celui de l'ivoire et de l'os. Cependant, ce collagène commercial a été extrait de tendons de bovins et non d'ivoire ou d'os, aussi la différence de structure secondaire observée peut être due à l'origine différente du collagène utilisé comme référence. Notons que cette différence de structure secondaire n'a pas empêché l'identification du collagène dans les spectres d'ivoire et d'os.

Entre l'ivoire et l'os, les variations des contributions de la bande amide I du collagène sont toutes inférieures à 2%, indiquant une structure secondaire du collagène identique dans les deux matériaux, ne permettant pas de différencier les deux matériaux.

Ainsi, toutes les méthodes utilisées, soit pour l'identification de ces mêmes matériaux en spectroscopie Raman, soit pour l'identification d'autres matériaux protéiques en spectroscopie infrarouge, sont inefficaces pour la différenciation de l'ivoire et de l'os.

Seules quelques bandes des spectres sont exploitées avec ces premières démarches, basées soit sur la différence de proportion collagène/hydroxyapatite, soit sur l'étude de la structure secondaire du collagène. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser la totalité de l'information disponible dans les spectres. Aussi, nous avons adopté une nouvelle démarche qui consiste à utiliser une méthode chimiométrique, l'analyse en composantes principales (ACP), dont le principe a été présenté dans le chapitre II.

4. Etude des spectres par analyse en composantes principales.

4.1. Traitement des spectres, tableau de données

Un mode simple d'utilisation des données expérimentales en ACP est d'employer comme variables pour l'analyse, les spectres entiers, après soustraction d'une ligne de base. Cependant, les spectres de l'ivoire et de l'os présentent des bandes de vibrations sur la gamme spectrale 600-3800 cm^{-1} , ce qui représente un nombre trop important de variables à traiter simultanément par l'ACP. Dans la littérature [Vandenabeele *et al.*, 2001], certains auteurs réduisent le nombre de variables par un facteur 10, en procédant à une interpolation linéaire, au risque de perdre des informations contenues dans les spectres.

Nous avons préféré un autre mode d'utilisation des données spectrales. Les spectres sont d'abord découpés en onze régions, représentant chacune un mode de vibration caractéristique du matériau. Ce mode d'utilisation des spectres a été appliqué à des spectres Raman [Brody *et al.*, 2001], et nous l'avons adapté aux spectres infrarouge-ATR. La **Figure 4** présente le découpage d'un des spectres. Le **Tableau 3** donne les fréquences qui définissent ces régions et les attributions que nous proposons pour chacune d'entre elles, établies par comparaison avec les spectres du collagène et de l'hydroxyapatite.

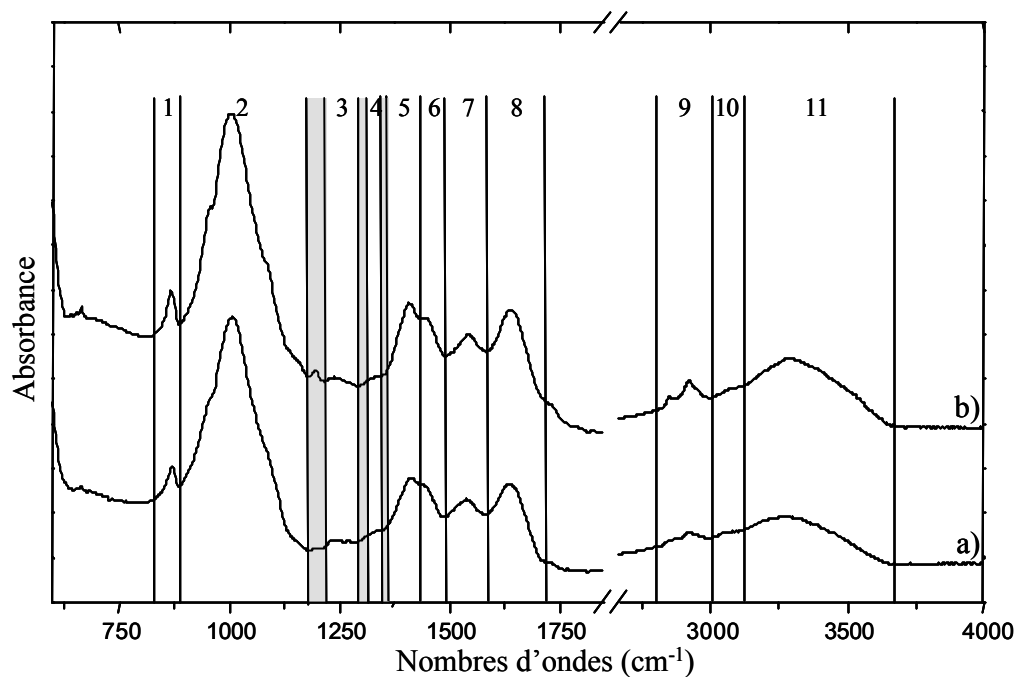


Figure 4 : Découpage en 11 régions des spectres a) d'ivoire d'éléphant et b) d'os de vache.

Numéro de la région spectrale	Gamme de fréquences (cm ⁻¹)	Attribution proposée
1	825-890	? ₂ CO ₃ ²⁻
2	890-1180	? ₁ / ₃ PO ₄ ³⁻ sym.
3	1215-1295	Amide III + ? PO ₄ ³⁻ asym.
4	1305-1350	d CH ₂
5	1365-1430	? ₃ CO ₃ ²⁻ + d NH
6	1430-1490	? ₃ CO ₃ ²⁻ + d NH
7	1490-1590	Amide II
8	1590-1720	Amide I
9	2800-3000	? CH ₂ + ? CH ₃
10	3015-3115	? CH
11	3115-3675	? NH

Tableau 3 : Fréquences limites définissant les 11 régions et attributions proposées.

Les aires des régions sont calculées par le logiciel *Compote*, en définissant, pour chaque région, une ligne de base linéaire entre fréquences extrêmes.

Ces aires sont ensuite normalisées par rapport à celle de la région n°2 (890-1215 cm⁻¹) prise comme référence parce qu'elle contient la bande de vibration la plus intense du spectre et donc présente le meilleur rapport signal sur bruit. De plus, cette bande est essentiellement composée des modes d'élongation ?₁ et ?₃ des groupements PO₄³⁻ de la partie minérale, les bandes de

vibrations de la partie organique de cette région étant beaucoup moins intenses. On peut donc considérer que la normalisation se fait par rapport à un seul des composants de l'ivoire et de l'os.

Les aires normalisées sont introduites directement dans le programme d'analyse en composante principale. Dans le tableau de données (**Tableau 4**), chaque ligne représente un spectre d'un échantillon et chaque colonne représente une variable de ces spectres, c'est-à-dire l'aire d'une région spectrale.

	Variable 1	Variable 3	Variable 4	Variable 5	Variable 6	Variable 11
Spectre 1	0.018493	0.010385	0.002612	0.013908	0.009385	0.330960
Spectre 2	0.018704	0.011182	0.002784	0.013265	0.009974	0.329386
Spectre 3	0.017433	0.011396	0.002768	0.013756	0.009855	0.316223
Spectre 4	0.020305	0.013017	0.003241	0.016485	0.011891	0.370178
.....

Valeurs des aires normalisées

Tableau 4 : Représentation d'un tableau de données type pour l'analyse en composantes principale.

4.2. Procédé d'identification

Le procédé d'identification des ivoires et des os proposé consiste, en premier lieu, à sélectionner les spectres de référence IR-ATR des matériaux. Ces spectres seront ensuite utilisés pour établir des bases ACP de référence dans lesquelles seront introduits les spectres d'échantillons non-identifiés.

4.2.1. Sélection des spectres de référence

Pour chaque échantillon de chaque type d'ivoire ou d'os, cinq spectres ont été enregistrés sur des points différents de la surface.

L'objectif est de tester l'homogénéité des spectres d'un même matériau obtenus sur des échantillons différents, afin de pouvoir valider un groupe de spectres représentatif de ce matériau. Ainsi, l'ensemble des spectres obtenus pour un type d'ivoire ou d'os donné, est analysé par ACP, en appliquant la méthodologie présentée précédemment.

La **Figure 5** montre le résultat de l'analyse pour les 40 spectres obtenus sur les 8 échantillons d'ivoire d'hippopotame.

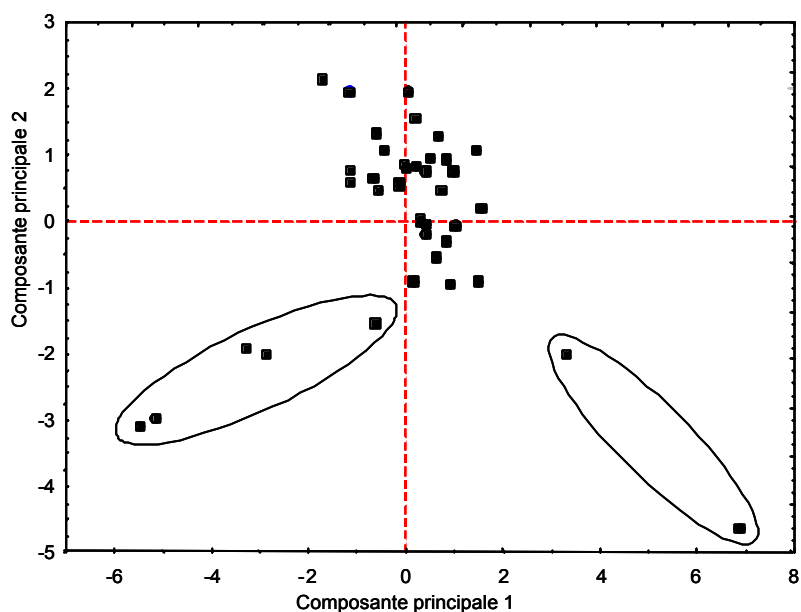


Figure 5 : Projection sur les composantes principales 1 et 2 des 40 spectres d'ivoire d'hippopotame.

Cette figure montre que la majorité des spectres sont regroupés par IACP, indiquant que des spectres d'ivoire d'hippopotame, alors qu'ils sont obtenus sur des échantillons différents, sont correctement corrélés, ce qui montre une faible variabilité de l'ivoire d'hippopotame.

Cependant un groupe de cinq spectres, enregistrés sur un même échantillon, et deux autres spectres, enregistrés sur un autre échantillon, sont séparés du groupe de spectres corrélés. La comparaison de ces spectres avec l'un des spectres du groupe corrélé (**Figure 6**) montre effectivement des différences de rapport d'intensité de bandes.

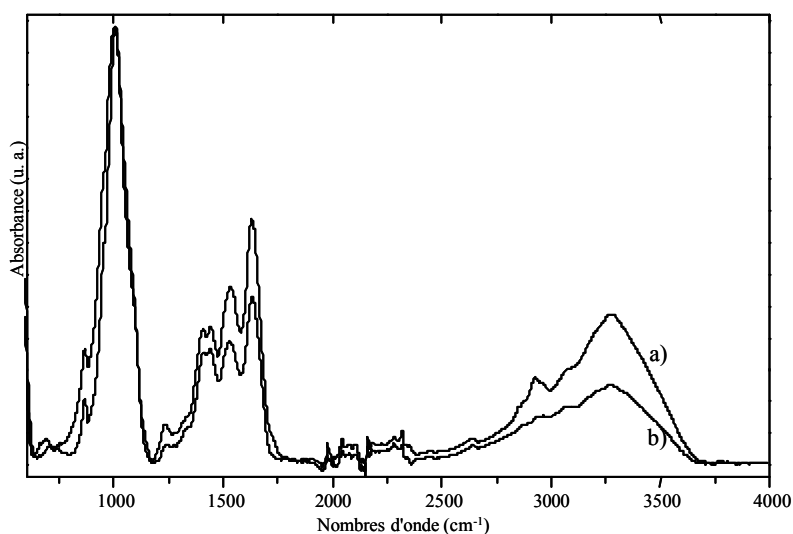


Figure 6 : Comparaison a) d'un spectre IR-ATR d'ivoire d'hippopotame, non corrélé et b) d'un spectre IR-ATR d'ivoire d'hippopotame corrélé.

Nous avons donc enregistré d'autres spectres sur ces échantillons, et les avons utilisés dans l'analyse, à la place des spectres mal corrélés. Une nouvelle analyse ACP (**Figure 7**) montre que ces nouveaux spectres sont corrélés avec tous les autres spectres.

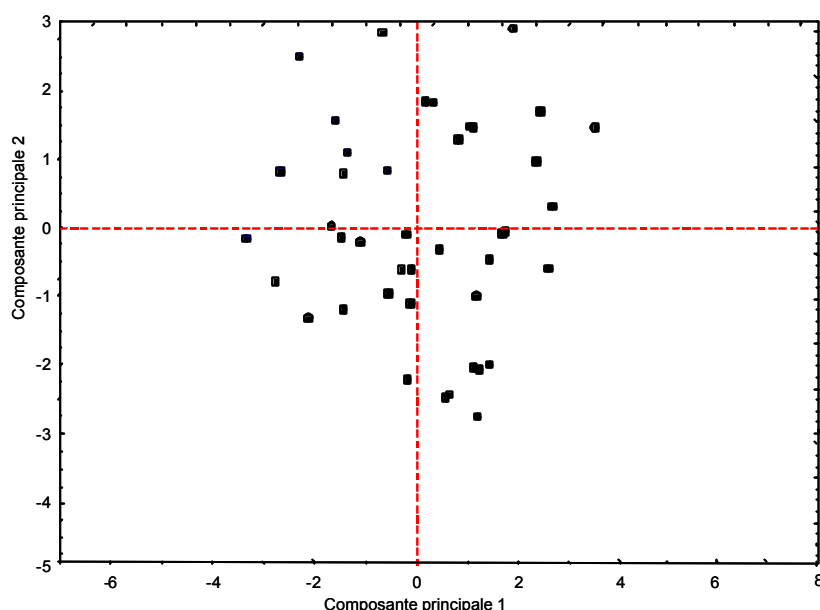


Figure 7 : Projection sur les composantes principales 1 et 2 du groupe homogène de spectres d'ivoire d'hippopotame

Ainsi, les spectres de référence de l'ivoire d'hippopotame forment un groupe corrélé dans une analyse ACP. Au sein de ce groupe, les spectres d'un même échantillon montrent une certaine dispersion représentative de la variabilité de l'ivoire d'hippopotame pour un échantillon donné. Enfin, les 8 échantillons analysés sont représentés dans ce groupe de spectre, ce qui garantit une bonne représentativité de l'ivoire d'hippopotame.

La même étude a été réalisée pour les spectres des ivoires d'éléphant et de phacochère, et pour ceux de l'os de vache. Pour chaque groupe, après une première analyse ACP, des spectres supplémentaires ont été ajoutés dans une seconde analyse ACP pour remplacer les spectres non corrélés dans la première analyse, permettant ainsi d'obtenir des groupes de spectres homogènes pour les ivoires d'éléphant et de phacochère et pour l'os de vache.

Pour ces ivoires et os, des échantillons provenant d'animaux jeunes et adultes sont représentés. Dans une étude préalable [Miller *et al.*, 2001], présentée dans le chapitre I, les auteurs montrent qu'il est possible de caractériser la maturité d'os d'âges différents par la mesure du rapport d'intensité des bandes à 603 et 563 cm^{-1} . De part les conditions expérimentales imposées par l'accessoire ATR (voir Chapitre II), nous n'avons pas accès à cette zone spectrale. Ainsi, on

n'observe pas de corrélation entre les spectres provenant d'échantillons d'animaux jeunes ou d'animaux adultes dans les analyses ACP, comme le montre la Figure 7, pour l'ivoire d'hippopotame. Une seconde étude [Timlin *et al.*, 1999] (voir chapitre I) a mis en évidence l'inhomogénéité des os. Cette inhomogénéité est représentée ici dans les analyses ACP, par la faible dispersion observée pour les spectres d'un même échantillon.

4.2.2. Bases de référence

Les spectres de référence étant établis, il s'agit à présent de vérifier que l'ACP peut séparer des groupes de spectres de matériaux différents, en exploitant les différences entre les spectres.

Nous avons donc effectué une analyse ACP avec des spectres de deux types de matériau. Pour ce faire, nous avons utilisé les spectres des échantillons d'ivoire d'éléphant et des échantillons d'os de vache. Au total, 16 spectres (8 par espèce de matériau), choisis parmi les spectres de référence corrélés précédemment, constituent l'échantillonnage "modèle", et sont introduits dans le tableau de données expérimentales.

La projection de ces spectres sur les composantes principales 1 et 2 est donnée **Figure 8**.

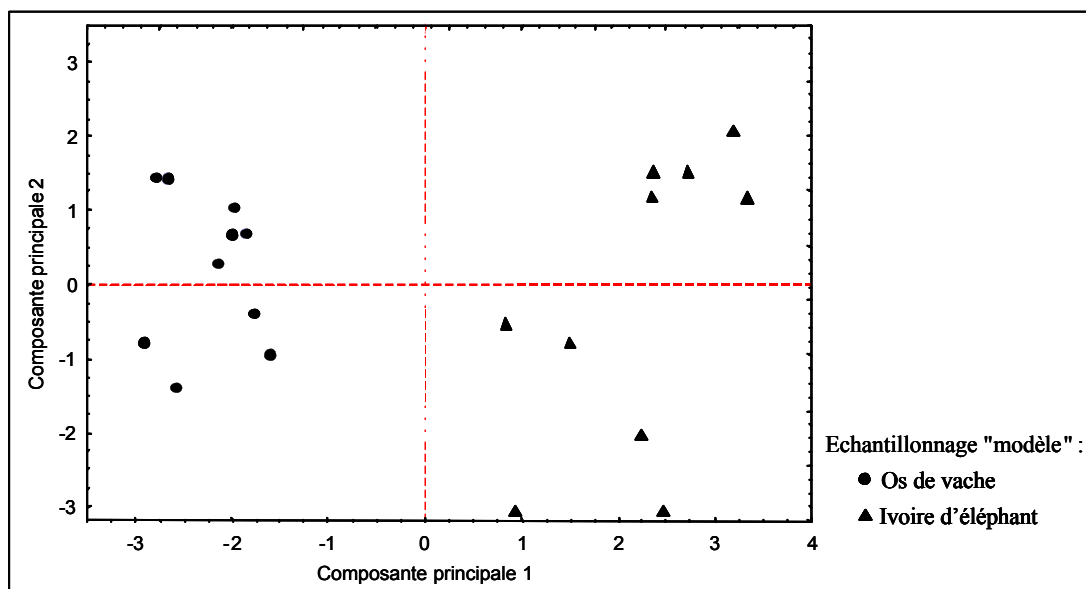


Figure 8 : Projection sur les composantes 1 et 2 de l'échantillonnage "modèle" (ivoire d'éléphant et os de vache).

Ces deux matériaux, ivoire d'éléphant et os de vache, sont correctement séparés. Leurs spectres projetés sur les deux premières composantes forment deux groupes distincts de part et d'autre de

la première composante. Cette analyse sera utilisée par la suite comme base de référence ivoire d'éléphant / os de vache.

Afin d'évaluer quelles sont les régions spectrales qui ont permis la séparation des deux matériaux, on étudie leurs contributions sur la composante discriminante, ici la composante 1. Ces contributions sont représentées par leur projection sur l'axe de cette composante (**Figure 9**).

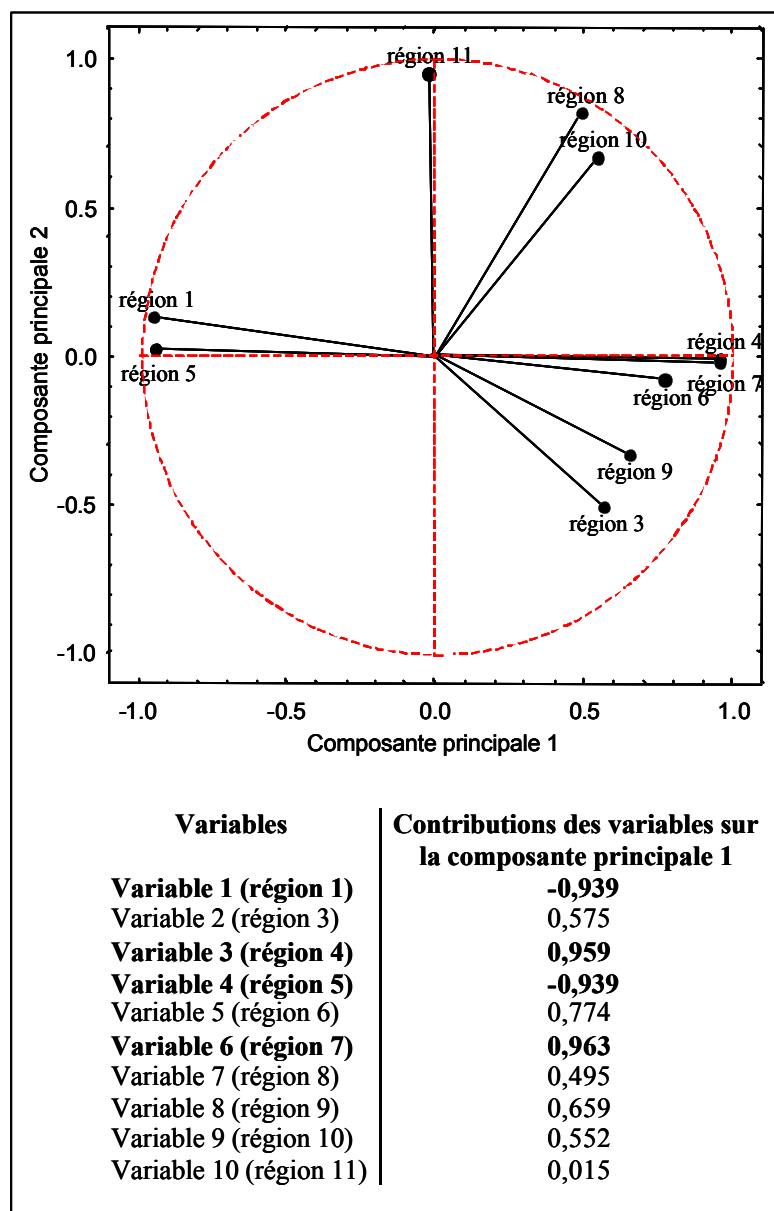


Figure 9 : Projection sur les composantes 1 et 2 des variables de l'échantillonnage "modèle" (ivoire d'éléphant et os de vache).

La composante 1 est influencée par plusieurs variables (ou plusieurs régions spectrales). Les variables qui ont les contributions les plus négatives (-0,939), correspondent aux régions

spectrales 1 et 5. Ces deux régions sont attribuées à des modes de vibration de la partie minérale. A l'opposé, les variables qui ont les contributions les plus positives (0,963 et 0,959), correspondent aux régions 7 et 4, attribuées à des modes de vibration de la partie organique. Ainsi, la première composante sépare les spectres essentiellement grâce à une différence de proportion de la partie minérale et de la partie organique.

L'ACP a placé les spectres des échantillons d'os sur la partie négative de la première composante influencée par les variables attribuées à la partie minérale, indiquant que ces échantillons sont ceux qui contiennent la plus forte proportion de partie minérale. Les spectres des échantillons d'ivoire sont placés sur la partie positive de la composante, influencée par les variables attribuées à la partie organique, indiquant que ces échantillons contiennent plus de partie organique que les autres. Ce résultat concorde avec les données de la littérature, indiquant que l'os contient plus de partie minérale que l'ivoire.

Nous avons effectué plusieurs analyses ACP sur les mêmes spectres, en utilisant successivement chacune des régions comme région de normalisation des axes. La meilleure séparation ivoire / os est obtenue en utilisant comme région de normalisation la région 2, ce qui légitime notre choix d'utilisation de cette région comme région de normalisation pour la suite des calculs.

4.2.3. Validation de la méthodologie

Pour vérifier que cette méthodologie de différenciation de l'ivoire d'éléphant et d'os de vache est efficace, nous avons ajouté successivement les données de cinq spectres d'ivoire d'éléphant d'Afrique ou de cinq spectres d'os de vache choisis parmi les spectres de référence sélectionnés précédemment, qui constituent l'échantillonnage de validation.

Ces spectres supplémentaires sont introduits dans l'analyse en tant qu'**échantillons inactifs**. De cette façon, les spectres supplémentaires sont projetés directement dans la matrice de corrélation, leurs données n'étant pas prises en compte pour le calcul des composantes principales.

Les projections de l'ensemble des spectres sur les deux premières composantes avec l'échantillon supplémentaire d'ivoire (**Figure 10a**) ou d'os (**Figure 10b**) montrent que, dans chaque cas, les deux types de matériaux sont correctement placés dans leur groupe respectif.

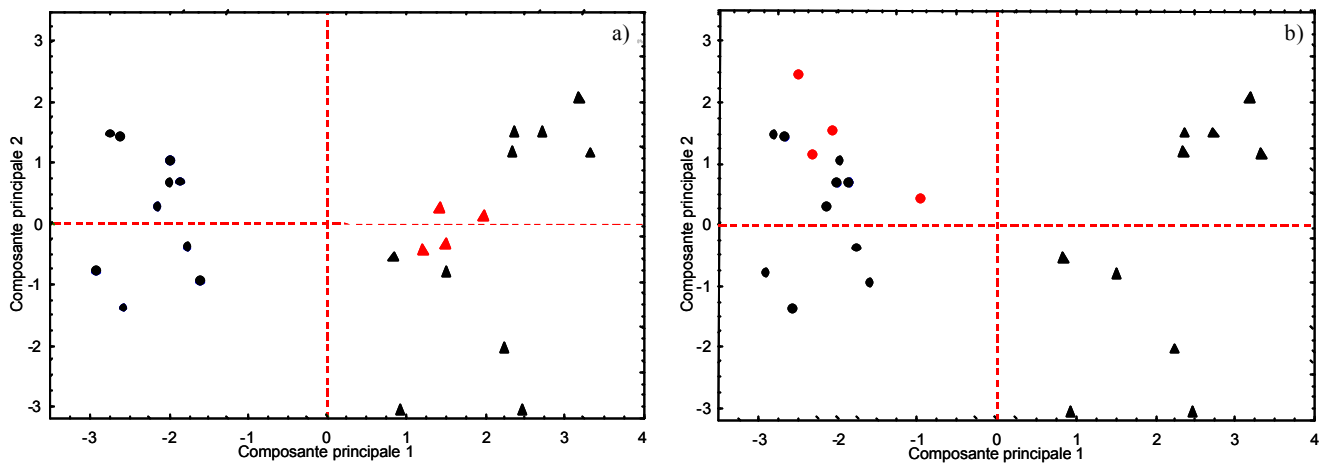


Figure 10 : Projection sur les composantes 1 et 2, dans la base de référence ivoire d'éléphant / os de vache, des spectres de l'échantillonnage de validation (en rouge) en tant qu'échantillons "inactifs" a) pour l'ivoire d'éléphant et b) pour l'os de vache.

Afin de vérifier que la projection des spectres de l'échantillonnage de validation est relative à une réelle appartenance des spectres à ces groupes d'ivoire ou d'os, on procède à une autre analyse en introduisant ces mêmes spectres en tant qu'échantillons actifs. Ainsi, leurs données sont prises en compte pour le calcul des composantes (**Figures 11a et 11b**).

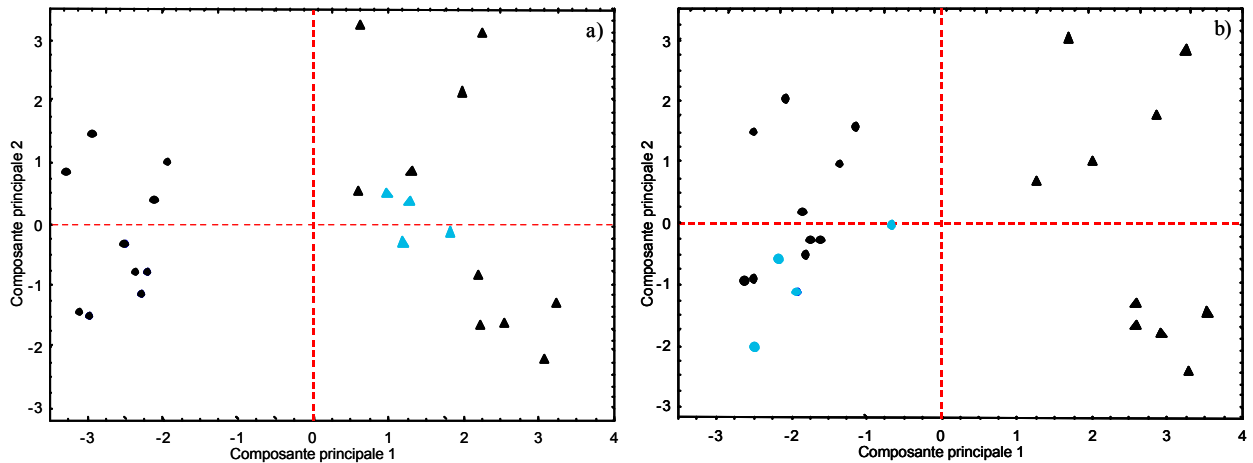


Figure 11 : Projection sur les composantes 1 et 2, dans la base de référence ivoire d'éléphant / os de vache, des spectres de l'échantillonnage de validation (en vert) en tant qu'échantillons "actifs" a) pour l'ivoire d'éléphant et b) pour l'os de vache.

Pour cette nouvelle analyse, la projection des spectres sur les deux premières composantes est très proche de celle de l'analyse précédente (échantillons supplémentaires inactifs) (Figures 10a et 10b). Ce résultat nous permet de valider cette approche pour l'identification des ivoires et des os, qui sera d'introduire les spectres d'échantillons inconnus en tant qu'échantillons inactifs dans des analyses de références

Nous avons ainsi montré que les deux types de matériaux, ivoire d'éléphant et os de vache, les plus susceptibles d'être utilisés pour la fabrication des éventails que nous étudions, peuvent être différenciés à partir de leurs spectres IR-ATR et après traitements de ceux-ci pour une analyse en composantes principales. De plus, les derniers résultats montrent qu'un échantillon de nature inconnue, fabriqué en l'un ou l'autre de ces matériaux, peut être identifié en ajoutant les données de ses spectres à l'analyse.

4.2.4. Extension à d'autres espèces d'ivoires et d'os

Les résultats obtenus pour l'ivoire d'éléphant et l'os de vache avec la méthodologie proposée étant concluants, nous l'avons étendue aux autres espèces d'ivoires et d'os. Nous allons vérifier que ces échantillons sont différenciables de l'ivoire d'éléphant et de l'os de vache, d'une part, et d'autre part, qu'ils sont identifiables en appliquant une démarche similaire.

Dans une première étape, tous les spectres de référence sélectionnés précédemment pour les ivoires d'hippopotame, d'éléphant, de phacochère et l'os de vache, ainsi que les spectres obtenus sur l'échantillon d'ivoire de morse et de cachalot, et l'os de cheval et de sanglier ont été analysés simultanément par ACP. Le résultat de cette analyse est présenté **Figure 12**. Sur cette figure, on distingue la répartition des spectres en 4 groupes.

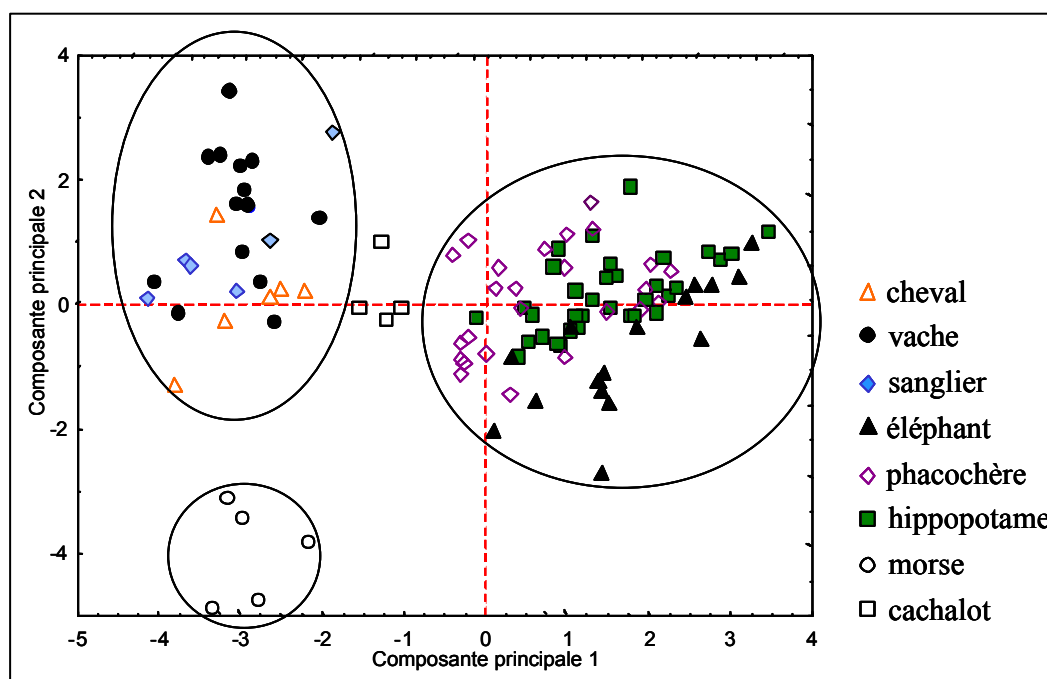


Figure 12 : Projection sur les composantes 1 et 2 des groupes de spectres de référence des ivoires d'éléphant, d'hippopotame, de phacochère, de morse et de cachalot et des os de vache, de cheval et de sanglier.

Si un groupe est constitué de spectres d'une même espèce d'ivoire ou d'os, on peut considérer que cette espèce peut être identifiée. Inversement, si un groupe est constitué de spectres d'espèces d'ivoires ou d'os différentes, ces spectres doivent être analysés plus finement.

Les spectres des échantillons d'ivoire d'éléphant, d'hippopotame et de phacochère, forment un premier groupe et les spectres des échantillons de tous les os forment un second groupe. Les spectres de l'échantillon d'ivoire de morse forment un troisième groupe bien défini, ce qui permet de différencier cet ivoire des autres ivoires et os, et donc de l'identifier. Enfin, les spectres de l'échantillon d'ivoire de cachalot forment un groupe relativement distinct, situé entre le groupe des trois os et celui des trois ivoires.

A ce stade, il n'est pas possible de différencier les espèces au sein des groupes 1 et 2. Ainsi, si les spectres d'un échantillon inconnu sont corrélés par le calcul avec les spectres groupe 1, il pourra s'agir d'ivoire d'éléphant, d'hippopotame ou de phacochère, sans que l'on puisse préciser lequel de ces ivoires constitue l'échantillon inconnu.

La seconde étape du processus d'identification des ivoires et des os consiste à différencier les différentes espèces qui constituent un même groupe. Pour ce faire, nous avons affiné la séparation des différents types d'ivoires et d'os en analysant uniquement les spectres appartenant à l'un des groupes définis précédemment. Le résultat de l'analyse des spectres du groupe 1 (ivoires d'éléphant, d'hippopotame et de phacochère) est donné **Figure 13**.

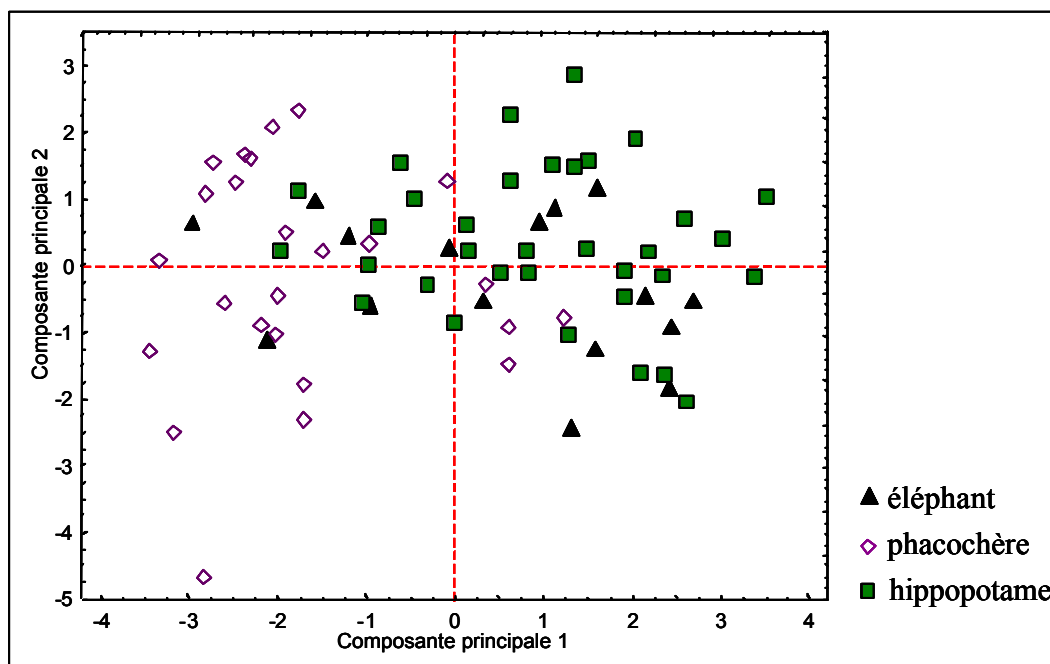


Figure 13 : Projection sur les composantes 1 et 2 des spectres de référence des ivoires du groupe 1 (ivoires d'éléphant, d'hippopotame et de phacochère).

Sur cette figure, une forte majorité des spectres de l'ivoire de phacochère sont projetés sur la partie négative de la composante 1 et semblent ainsi se différencier des spectres des deux autres ivoires. Par contre, les spectres d'ivoire d'éléphant et d'hippopotame occupent le même espace dans la projection sur les deux premières composantes. Pour valider ces résultats, nous affinons de nouveau l'analyse, en établissant les analyses ACP des spectres des trois ivoires pris deux à deux (**Figure 14**).

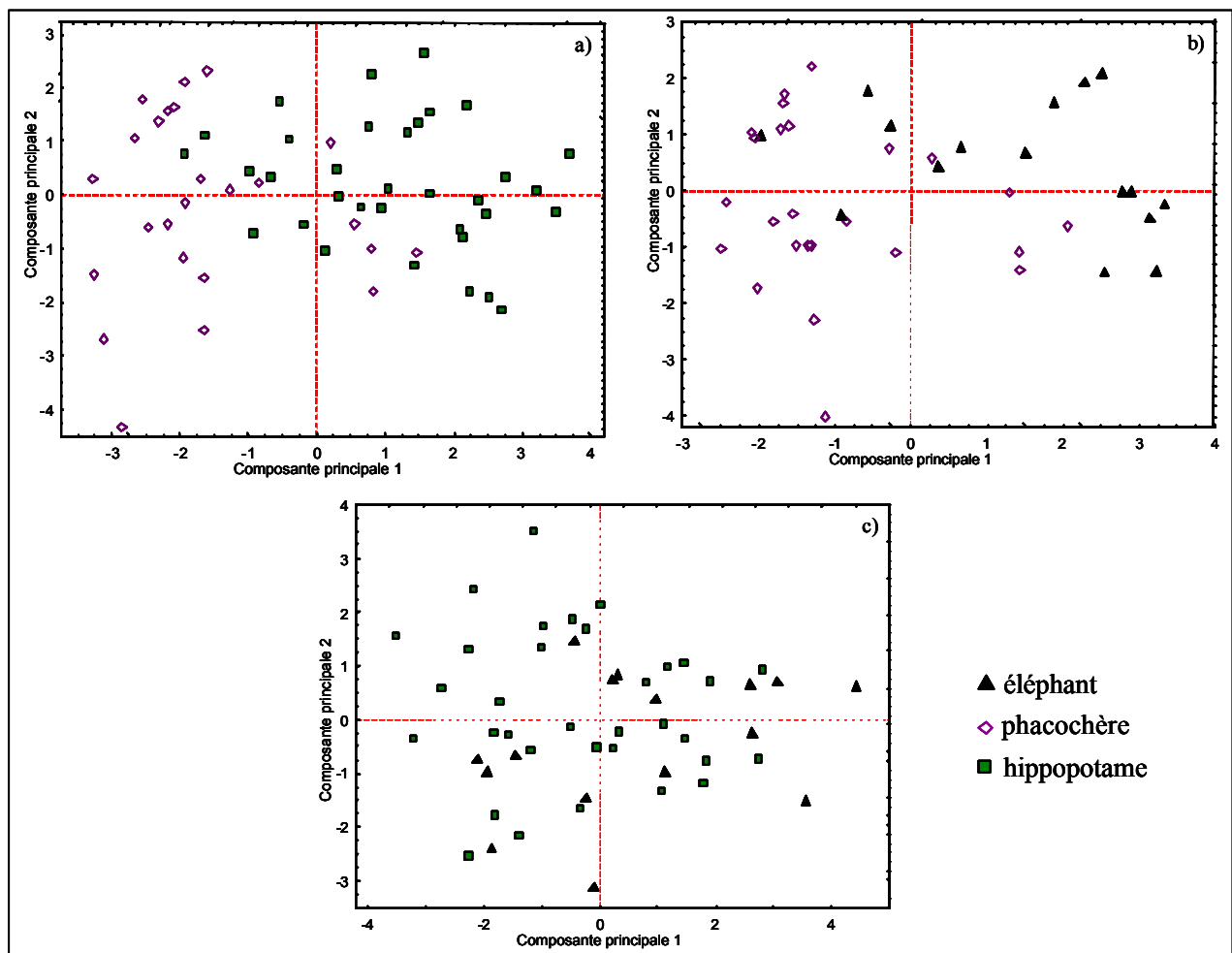


Figure 14 : Projections sur les composantes 1 et 2 des spectres des ivoires du groupe 1 :
a) ivoires de phacochère et d'hippopotame, b) ivoires de phacochère et d'éléphant et
c) ivoires d'hippopotame et d'éléphant.

Ces trois analyses confirment que l'ivoire de phacochère se différencie des deux autres ivoires. Par contre, la séparation et donc l'identification des ivoires d'hippopotame et d'éléphant reste difficile, voire impossible. En effet, les spectres de l'ivoire d'hippopotame ont tendance à se placer sur la partie supérieure gauche de la projection, tandis que l'ivoire d'éléphant a plutôt tendance à se placer sur la partie inférieure droite de la projection, mais une majorité des spectres des deux espèces occupe le même espace, au centre de la projection sur les composantes 1 et 2.

Les spectres des différents types d'os appartenant au groupe 2 sont à leur tour analysés seuls (Figure 15).

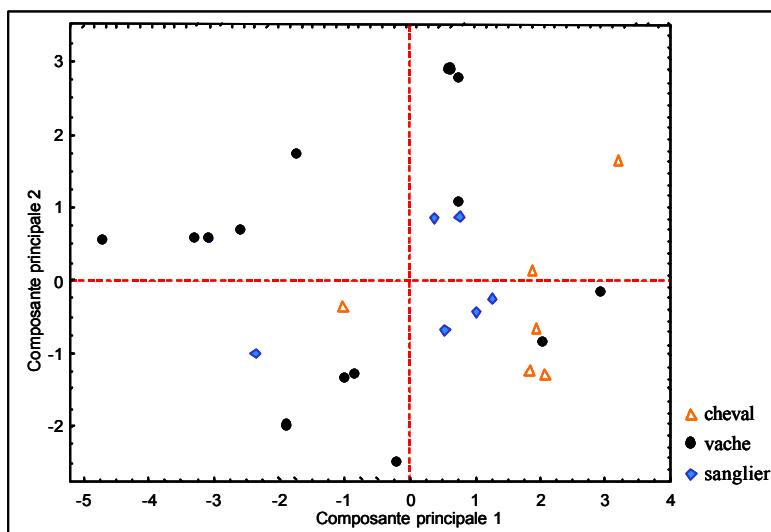


Figure 15 : Projection sur les composantes 1 et 2 des spectres de référence des os du groupe 2 (os de vache, de cheval et de sanglier).

Les spectres de ces trois types d'os occupent le même espace dans la projection des deux premières composantes. Il n'est pas possible de les différencier. Les spectres de ces échantillons ont aussi été utilisés deux à deux dans des analyses séparées (Figure 16).

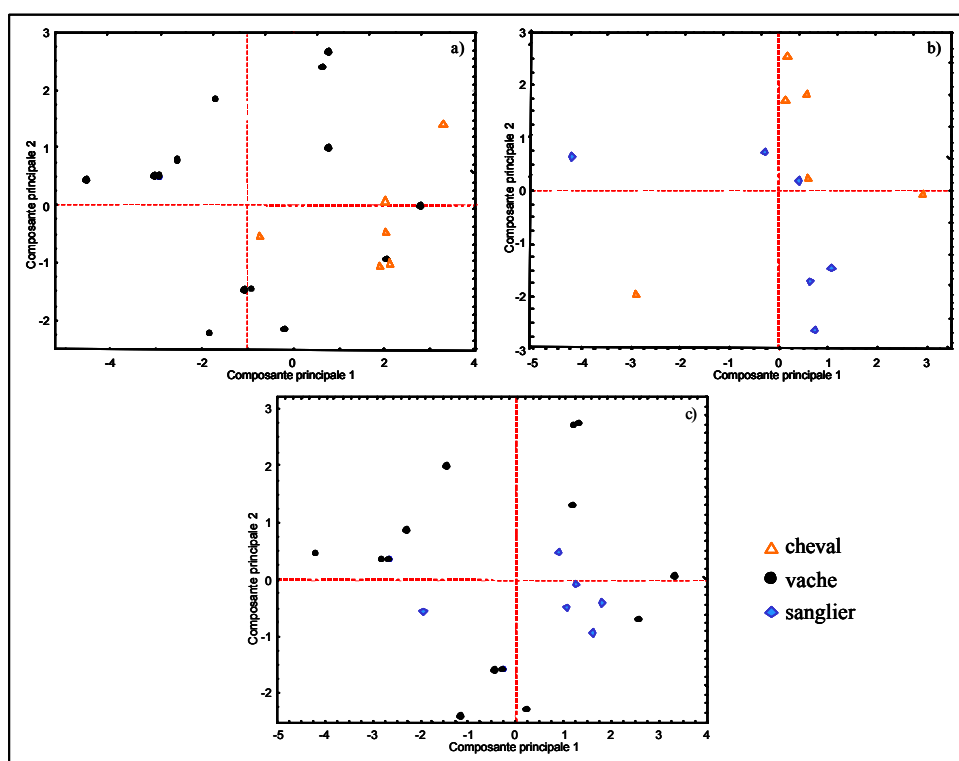


Figure 16 : Projections sur les composantes 1 et 2 des spectres des os du groupe 2. a) os de vache et de cheval, b) os de sanglier et de cheval et c) os de vache et de sanglier.

Ces nouvelles analyses ne permettent pas non plus de séparer les trois espèces d'os, et il apparaît nécessaire d'utiliser un plus grand nombre de spectres d'os de cheval et de sanglier obtenus sur au moins deux échantillons supplémentaires de ces os.

4.2.5. Conclusion

Le schéma présenté **Figure 17** résume les étapes du processus d'identification des différents types d'ivoires et d'os.

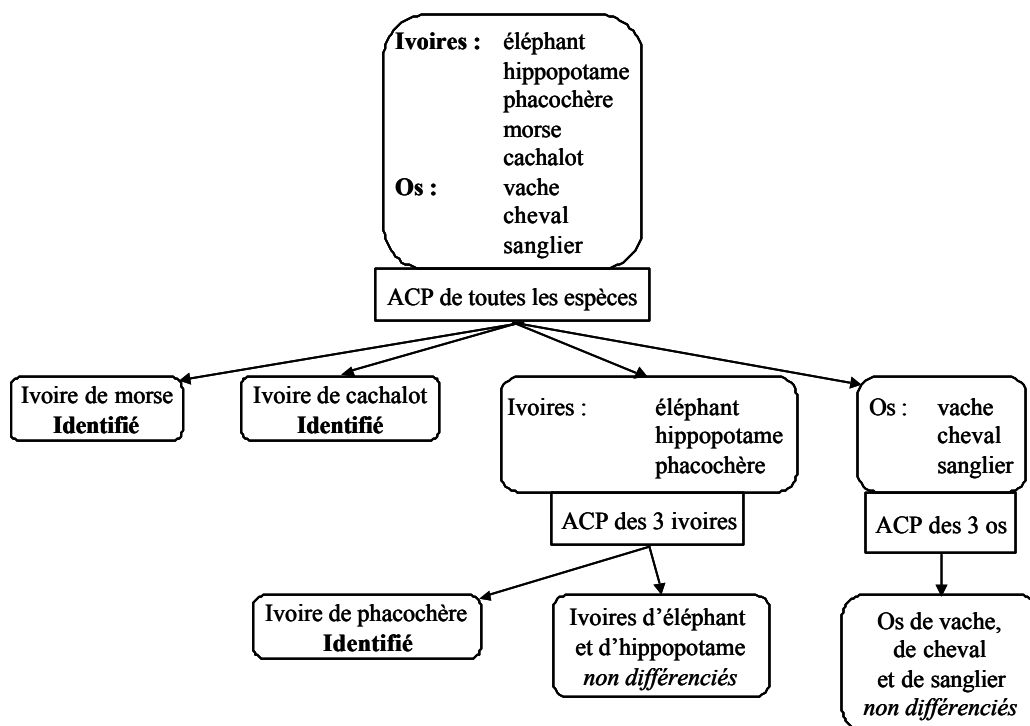


Figure 17 : schéma d'identification des ivoires et des os.

L'utilisation conjointe des spectres IR-ATR de ces matériaux et de l'analyse en composantes principales a permis de différencier certains ivoires des autres ivoires et os et ainsi de les identifier. Dès la première analyse, des groupes de spectres sont corrélés, permettant de différencier les ivoires de morse et de cachalot, d'une part, et deux groupes de matériaux d'autre part, l'un contenant uniquement des ivoires et l'autre uniquement des os, permettant ainsi une différenciation ivoire / os. Ensuite une seconde ACP n'utilisant que les spectres des trois ivoires permet de différencier l'ivoire de phacochère des deux autres ivoires.

5. Application à des objets inconnus.

Cinq des éventails sélectionnés, ainsi qu'une boîte, provenant d'une collection privée, montrent sur leurs spectres Raman les bandes caractéristiques des protéines ainsi qu'une bande intense à 961 cm^{-1} , attribuée aux modes d'élongation de groupements phosphates. Ces éventails sont donc faits d'ivoire ou d'os. Pour identifier l'un ou l'autre des matériaux et préciser l'origine animale de ce matériau, on applique à leurs spectres infrarouge-ATR le même traitement que sur les échantillons de référence : découpage en 11 zones spectrales, calcul des aires des zones après soustraction de la ligne de base et normalisation des aires. On applique ensuite le processus d'identification établi (Figure 17). Les spectres de 3 éventails, numérotés de 1 à 3, et de la boîte ont ainsi été traités.

La première étape consiste à projeter les spectres des éventails et de la boîte dans la base générale comprenant les spectres de tous les échantillons de référence (**Figure 18**).

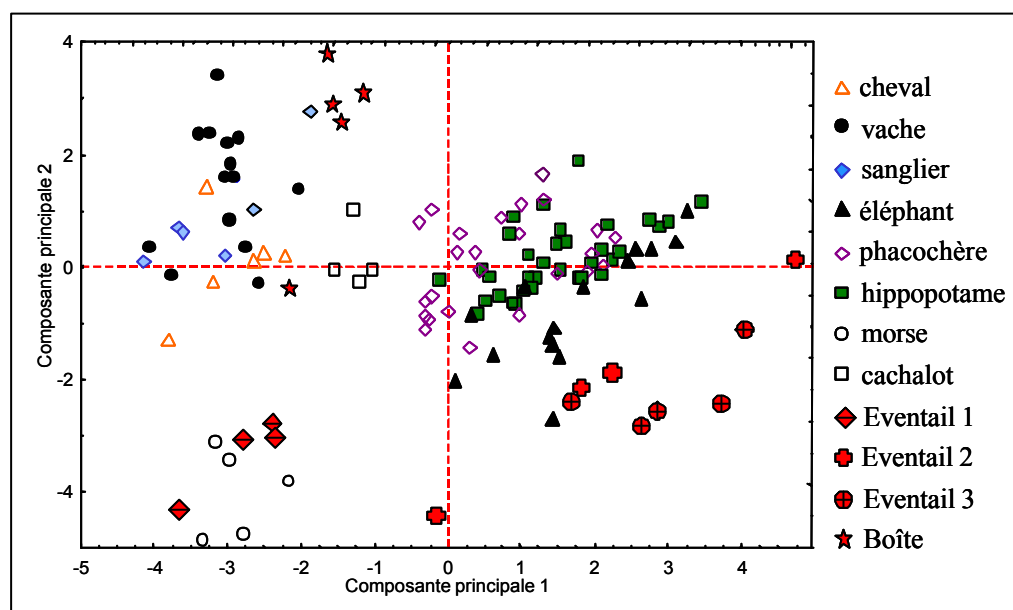


Figure 18 : Projection sur les composantes 1 et 2 des spectres des 3 éventails et de la boîte dans la base de référence des ivoires et des os.

Cette figure montre que les spectres de l'éventail 1 sont corrélés avec les spectres de l'ivoire de morse. Le groupe que forment ces spectres permet d'identifier cet éventail en ivoire de morse.

Les spectres de la boîte sont corrélés avec le groupe de spectres des os de vache, de sanglier et de cheval. Nous pouvons donc affirmer que cette boîte a été fabriquée en os, cet os

peut être un os de vache, de sanglier ou de cheval, sans que nous puissions préciser lequel de ces trois os a été utilisé.

Enfin, les spectres des deux autres éventails 2 et 3 sont proches du groupe formé par les ivoires d'éléphant, de phacochère et d'hippopotame. Nous appliquons donc la deuxième étape du processus d'identification, consistant à projeter les spectres des éventails dans la base de référence établie uniquement à partir des spectres des trois ivoires (**Figure 19**).

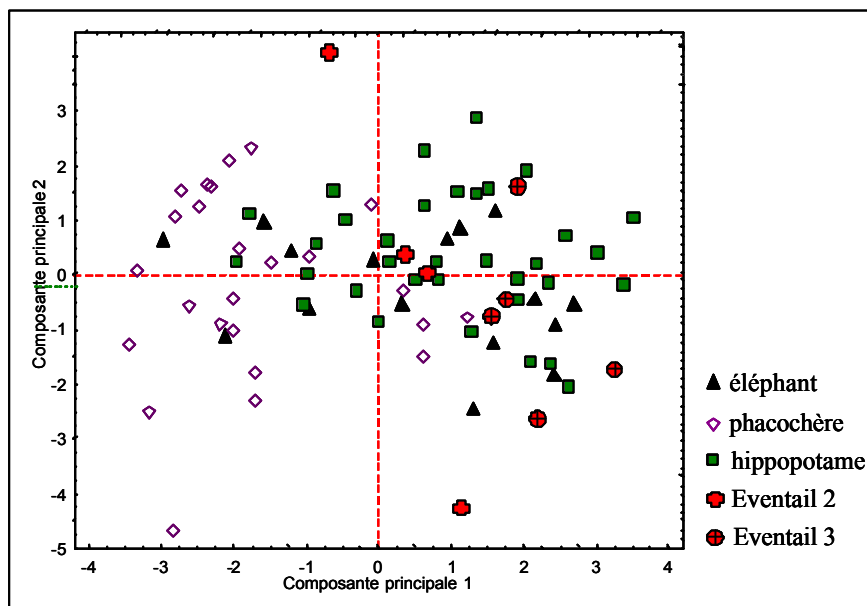


Figure 19 : Projection sur les composantes 1 et 2 des spectres des éventails 2 et 3 dans la base de référence des ivoires d'éléphant, d'hippopotame et de phacochère.

Cette figure montre que les spectres des éventails sont corrélés avec ceux des ivoires d'éléphant et d'hippopotame. Ainsi nous pouvons affirmer que ces éventails sont fabriqués en ivoire, et que l'ivoire utilisé peut être, soit de l'ivoire d'éléphant, soit de l'ivoire d'hippopotame.

Les spectres Raman de deux autres éventails, les éventails 4 et 5, montrent qu'ils sont faits en ivoire ou en os. Les spectres IR-ATR de ces éventails ont été projetés, après traitements, dans la base de référence générale des ivoires et des os (**Figure 20**).

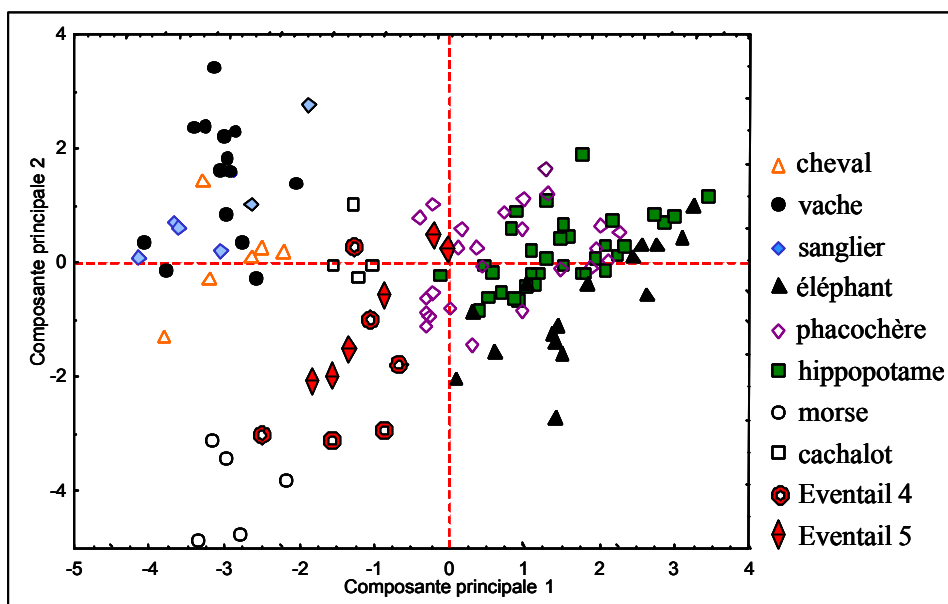


Figure 20 : Projection sur les composantes 1 et 2 des éventail 4 et 5 dans la base de référence générale des ivoires et des os.

Cette figure montre que les spectres de ces éventails ne sont pas corrélés avec l'un des groupes de spectres de référence. Ces spectres forment un groupe entre les groupes d'ivoire de morse et d'ivoire de cachalot et le groupe des trois ivoires (éléphant, hippopotame et phacochère). Les spectres des éventails ont été analysés successivement avec chacun des trois groupes d'ivoires afin de vérifier qu'ils ne sont pas corrélés simplement à cause d'une variabilité de l'un des matériaux, mais pour chaque analyse ils forment des groupes distincts des ivoires de référence.

Ainsi, ces éventails n'ont pu être identifiés, mais nous savons qu'ils ne sont pas faits en os de vache, de sanglier ou de cheval, ni en ivoire de morse, de cachalot, d'éléphant, d'hippopotame ou de phacochère, qui sont les espèces d'os et d'ivoire les plus probablement utilisés d'après la datation des éventails étudiés.

Ces éventails ont été fabriqués avec un autre type d'os ou d'ivoire que ceux présents dans notre sélection. Leur identification demande à présent une extension des matériaux de référence à d'autres types d'os et d'ivoires.

6. Conclusion.

Nous avons montré qu'une analyse statistique, comme l'analyse en composante principale, permet d'exploiter au mieux l'information contenue dans des spectres infrarouge-ATR, et ainsi d'identifier des matériaux impossibles à différencier en n'utilisant qu'une partie des spectres. Le point le plus important de cette application de l'ACP à notre étude est le mode d'introduction des données pour l'analyse. Comme les données expérimentales dont nous disposons sont contenues dans des spectres infrarouge-ATR, il a été nécessaire d'adopter une approche particulière de l'utilisation et du traitement de ces spectres.

Grâce à la méthodologie mise au point, différents types d'ivoire (morse, cachalot et phacochère) ont pu être caractérisés et donc identifiés. Les autres espèces d'ivoires (éléphant et hippopotame) et d'os (vache, sanglier et cheval) de notre sélection ont été caractérisés en deux groupes distincts.

Un processus d'identification a ensuite été établi et a permis l'identification du matériau de plusieurs éventails provenant de collections de musée. D'autres éventails, s'ils n'ont pu être précisément identifiés, ont été caractérisés comme étant faits soit d'ivoire soit d'os, et certaines espèces d'ivoire et d'os ont pu être écartés. Enfin, le matériau de certains éventails n'a été corrélé avec aucune des espèces de notre base d'analyse de référence. Ceci indique que cette méthodologie peut permettre la différenciation d'autres espèces, non représentées ici, et qu'elles pourraient être identifiées en ajoutant leurs spectres de référence dans la base d'analyse.

L'identification des espèces appartenant aux deux groupes d'ivoire et d'os que nous avons caractérisés demande le développement d'une méthodologie plus approfondie. En effet, le choix que nous avons fait d'utiliser les aires des différentes zones spectrales comme données pour l'analyse apparaît comme une approximation trop importante pour différencier des matériaux de compositions extrêmement proches.

Enfin, les limites de la méthodologie apparaissent dans l'étude des éventails 4 et 5. L'étude de ces éventails nous montre que les bases de référence sont à adapter à chaque nouvel objet étudié. Ainsi, une connaissance de l'histoire de l'objet étudié apparaît nécessaire : selon la provenance ou la datation de l'objet, une sélection des espèces d'ivoires et d'os qui ont pu être préférentiellement utilisés pour sa fabrication pourra être établie, et seules ces espèces seront utilisées comme matériaux de référence pour une première analyse.

Références bibliographiques

- * **Akhtar W. et Edwards H.G.M.**, "FT-Raman spectroscopy of mammalian and avian keratotic biopolymers", *Spectrochim. Acta, Part A* **53**, (1997), 81-90.
- * **Baron M.H., Revault M., Servagent-Noinville S., Abadie J. et Quiquanpoix H.**, "Chymotrypsin Adsorption on Montmorillonite: Enzymatic Activity and Kinetic FTIR Structural Analysis", *J. Colloid Interface Sci.* **214**, (1999), 319-333.
- * **Brody R.H., Edwards H.G.M. et Pollard A.M.**, "Chemometric methods applied to the differentiation of fourier transform Raman spectra of ivories", *Analyt. Chim. Acta* **427**, (2001), 223-232.
- * **Caubet A. et Gaborit-Chopin D.**, *Ivoires : de l'Orient Ancien aux Temps Modernes*. Catalogue d'exposition, Réunion des Musées Nationaux, Paris, (2004).
- * **Délé-Dubois M.-L. et Merlin J.-C.**, "Etude par spectroscopie Raman de la pigmentation du squelette calcaire du corail", *Rev. de gemm. a.f.g.* (1981), 10-13.
- * **Dufilho J.**, "Constantin Guys, dessinateur et reporter au 19^{ème} siècle : son oeuvre dans les collections publiques françaises.", Thèse de l'Université Panthéon-Sorbonne, section Art et Archéologie, Paris, (1997).
- * **Edwards H.G.M., Johnson A.F. et Lewis I.R.**, "Raman spectroscopic studies of 'Pedigree Doll Disease'", *Polym. Degrad. Stab.* **41**, (1993), 257-264.
- * **Edwards H.G.M., Farwell D.W., Holder J.M. et Lawson E.E.**, "Fourier transform Raman spectroscopy of ivory II: spectroscopic analysis and assignments", *J.Mol. Struct.* **435**, (1997a), 49-58.
- * **Edwards H.G.M., Farwell D.W., Holder J.M. et Lawson E.E.**, "FT Raman spectra of ivory III : identification of mammalian specimens", *Spectrochim. Acta Part A* **53**, (1997b), 2403-2409.
- * **Edwards H.G.M., Farwell D.W., Holder J.M. et Lawson E.E.**, "FT-Raman spectroscopy of ivory : a non-destructive diagnostic technique", *Studies in conservation* **43**, (1998), 9-16.
- * **Evans P.A.**, "Differentiating "hard" from "soft" woods using Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy", *Spectrochim. Acta* **47A**, (1991), 1441-1447.
- * **Farrell H.M., Wickham E.D., Unruh J.J., Qi P.X. et Hoagland P.D.**, "Secondary structural studies of bovine caseins: temperature dependence of β -casein structure as analyzed by circular dichroism and FTIR spectroscopy and correlation with micellization", *Food Hydrocolloids* **15**, (2001), 341-354.
- * **Fraser R.D.B. et Parry D.A.D.**, "The molecular structure of reptilian keratin", *Int. J. Biol. Macromol.* **19**, (1996), 207-211.
- * **Fritsch J.**, "Masses en acétate de cellulose ou en acétylcellulose", Fabrication des matières plastiques. Origine, transformations, applications., Librairie Centrale des Sciences, Desforges, Girardot & Cie, Paris, (1926).

- * **Guineau B.**, "Analyse de quelques pigments orangés : leurs variétés de teintes et leur emploi dans les pastels ; l'instabilité relative des jaunes de chrome", *Les documents graphiques et photographiques. Analyse et conservation.*, Archives Nationales., Paris, (1986).
- * **Heimburg T. et Marsh D.**, "Investigation of secondary and tertiary structural changes of cytochrome c in complexes with anionic lipids using amide hydrogen exchange measurements : an FTIR study", *Biophys. J.* **65**, (1993), 2408-2417.
- * **Horne D.S.**, "Casein structure, self-assembly and gelation", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7**, (2002), 456-461.
- * **Industrie des plastiques modernes**, "Applications et commerce des plastiques. Résines et plastifiants.", **4**, (1948), 59-60.
- * **Lecomte S., Hilleriteau C., Forgerit J.P., Revault M., Baron M.H., Hildebrandt P. et Soulimane T.**, "Structural changes of cytochrome c_{52} from *thermus thermophilus* adsorbed on anionic and hydrophobic surfaces probed by FTIR and 2D-FTIR spectroscopy", *Chembiochem* **2**, (2001), 180-189.
- * **Lewis I.R., Daniel N.W. et Griffiths P.R.**, "Interpretation of Raman spectra of nitro-containing explosive materials. Part I: group frequency and structural class membership", *Appl. Spectrosc.* **51**, (1997), 1854-1867.
- * **Lewis I.R., Daniel N.W., Chaffin N.C. et Griffiths P.R.**, "Raman spectrometry and neural networks for the classification of wood types. I", *Spectrochim. Acta* **50A**, (1994), 1943-1958.
- * **Lyman D.J., Murray-Wijelath J. et Feughelman M.**, "Effect of temperature on the conformation of extended alpha-keratin", *Appl. Spectrosc.* **55**, (2001), 552-554.
- * **Marzec E. et Kubisz L.**, "Dielectric relaxation of air-dried horn keratin", *Int. J. Biol. Macromol.* **20**, (1997), 161-165.
- * **Miller L.M., Vairavamurthy V., Chance M.R., Mendelsohn R., Paschalis E.P., Betts F. et Boskey A.L.**, "In situ analysis of mineral content and cristallinity in bone using infrared micro-spectroscopy of the ν_4 PO_4^{3-} vibration", *Biochim. and Biophys. Acta* **1527**, (2001), 11-19.
- * **Muga A., Mantsch H.H. et Surewicz W.K.**, "Membrane binding induces destabilization of cytochrome c structure", *Biochem.* **30**, (1991), 7219-7224.
- * **Quye A. et Keneghan B.**, "Degradation", *Plastics collecting and conserving*, Quye A. et Williamson C., Edinburgh, (1999).
- * **Takayama M., Johjima T., Yamanaka T., Wariishi H et Tanaka H.**, "Fourier transform Raman assignment of guaiacyl and syringyl markers bands for lignin determination." *Spectrochim. Acta Part A* **53**, (1997), 1621-1628.
- * **Timlin J.A., Carden A. et Morris M.D.**, "Chemical microstructure of cortical bone probed by Raman transects", *Appl. Spectrosc.* **53**, (1999), 1429-1435.
- * **Vandenabeele P., Hardy A., Edwards H.G.M. et Moens L.**, "Evaluation of a principal components-based searching algorithm for Raman spectroscopic identification of organic pigments in 20th century artwork", *Appl. Spectrosc.* **55**, (2001), 525-533.

* **Withnall R., Chowdhry B.Z., Silver J., Edwards H.G.M. et deOliveira L.F.C.**, "Raman spectra of carotenoids in natural products." *Spectrochim. Acta Part A* **59**, (2003), 2207-2212.

CONCLUSION

Le but de cette recherche était d'identifier de façon totalement non-destructive les matériaux d'objets du patrimoine datant de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle, la nacre, le bois, le celluloïd, l'acétocellulose, l'écaille, la corne, la galalithe, l'ivoire et l'os.

Nous avons mis en place une stratégie qui a permis d'établir un procédé d'identification du matériau de tout objet susceptible d'avoir été fabriqué dans l'un de ces neuf matériaux, et ce, tout en respectant l'intégrité de cet objet.

La première étape de l'analyse utilise la spectroscopie Raman avec une excitation dans le proche infrarouge. L'identification de bandes Raman caractéristiques de différents matériaux a permis de classer ces matériaux en plusieurs groupes, correspondant à leur composition chimique : les matériaux naturels (nacre et bois), les matériaux artificiels celluloses (celluloïd et acétocellulose), les matériaux protéiques, naturels ou artificiel (écaille, corne et galalithe), et enfin les matériaux naturels à la fois protéiques et minéraux (ivoire et os).

Ces groupes de matériaux ayant des natures chimiques très différentes, une unique méthodologie ne peut permettre de les étudier tous. Aussi, dans une seconde étape, plusieurs stratégies d'analyse ont dû être établies pour leur identification, toujours en respectant l'intégrité des objets—Elles sont basées sur l'analyse, soit de spectres Raman, soit de spectres infrarouge-ATR.

De plus, dans notre étude, nous nous sommes appliqués, pour chaque type de matériaux, à mettre au point une méthodologie qui soit à la fois la plus simple et la plus efficace possible, afin que toutes puissent, à terme, être appliquées par le plus grand nombre d'utilisateurs, conservateurs et restaurateurs.

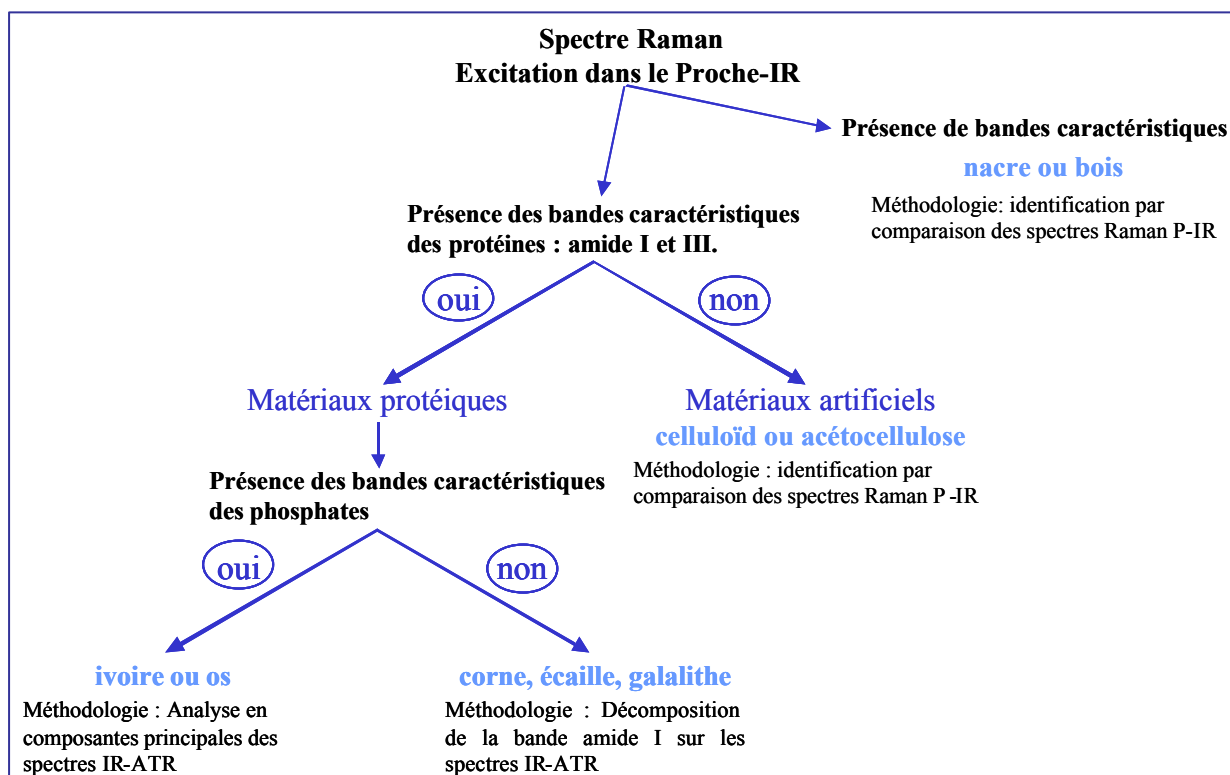
Pour **la nacre et le bois**, matériaux naturels déjà largement étudiés par spectroscopie Raman, la comparaison directe des spectres Raman des objets à des spectres de référence permet une identification immédiate, sans avoir recours à un quelconque traitement de spectre.

Les matériaux artificiels celluloses, **le celluloïd et l'acétocellulose**, ont été identifiés par comparaison des spectres des objets à des spectres de référence. La difficulté résidait dans le choix des spectres de référence des deux matériaux. Le choix que nous avons fait d'utiliser les spectres des principaux constituants des matériaux comme spectres de référence s'est avéré efficace, puisqu'il a permis l'identification de tous éventails appartenant à ce groupe.

Les matériaux protéiques, naturels ou artificiels, **l'écaille, la corne et la galalithe**, sont de compositions trop proches pour être identifiés par comparaison directe des spectres Raman ou infrarouge. La stratégie adoptée pour leur identification implique une étude fine d'une zone précise de leurs spectres infrarouge-ATR : la bande amide I, caractéristique des protéines. L'étude de cette bande par déconvolution spectrale a permis d'établir les structures secondaires des trois matériaux d'où leur identification, et de suivre l'évolution de leur état après leur mise en forme.

Enfin, l'identification **des ivoires et des os**, matériaux de composition à la fois protéique et minérale, ne peut se faire ni par comparaison directe des spectres, ni par l'étude d'une seule bande ou d'un seul massif du spectre. En effet, l'information utile à leur différenciation et leur identification est dispersée dans l'ensemble du spectre. Aussi, afin de pouvoir prendre en compte l'ensemble de cette information, une analyse chimiométrique, l'analyse en composantes principales, a été appliquée. L'utilisation de cette technique statistique a nécessité un traitement spécifique des spectres que nous avons mis au point. Ainsi, nous avons non seulement pu caractériser des groupes d'ivoires ou d'os, mais aussi identifier plusieurs types d'ivoires.

Le procédé d'identification d'un objet daté de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle et donc susceptible d'avoir été fabriqué dans l'un de ces 9 matériaux, est résumé dans le diagramme suivant :



Ce procédé d'identification a été appliqué sur des éventails et des boutons, provenant des collections du musée Galliera, et nous avons pu caractériser le matériau de tous les éventails analysés et en identifier la majorité, ce qui permet ainsi de valider non seulement notre procédé d'identification, mais aussi les différentes stratégies mises au point selon le type de matériau rencontré.

Un résultat important de ce travail est l'identification du matériau d'éventails ayant un aspect visuel identique. Ainsi, deux matériaux différents, l'écaille et la galalithe, ont été identifiés dans des éventails de même aspect.

Nous avons montré qu'il est possible d'identifier des composés en proportion mineure dans les matériaux artificiels, par la caractérisation d'un adjuvant dans les spectres de certains éventails identifiés en celluloid.

Il apparaît intéressant de poursuivre l'étude de ces matériaux sur un plus grand nombre d'éventails et d'étendre l'étude soit à une plus large période, soit à d'autres types d'objets, en s'attachant à l'identification des colorants, additifs et adjuvants, souvent mentionnés dans les brevets de fabrication.

La poursuite de cette étude permettra de mettre en relation des procédés de fabrication précis avec des périodes de fabrications ou des types d'objets.

Lors de l'identification des éventails en écaille, corne ou galalithe, nous avons mis en évidence qu'une mise en forme de l'écaille ou de la corne différente ou un procédé de fabrication de la galalithe légèrement modifié par rapport à ceux des échantillons de référence ont une conséquence directe sur les structures secondaires de ces matériaux. Aussi, nous pensons qu'une étude des structures secondaires de ces matériaux à différentes étapes de leur mise en forme ou de leur fabrication permettrait de suivre et comprendre les modifications des structures de ces matériaux protéiques.

ANNEXES

Annexe 1 :
Brevets de fabrication de matériaux artificiels

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION

du 27 juin 1902.

XIV. — Arts chimiques.

1. — Produits chimiques.

N° 322.554

Brevet de quinze ans demandé le 27 juin 1902 par la **COMPAGNIE FRANÇAISE DE LA GALALITH**, pour procédé perfectionné de fabrication de la «Galalith», produit ressemblant à la corne, à l'écaille, etc., et retiré des paranucléoprotéïdes ou des épidermoses. (Délivré le 8 octobre 1902; publié le 7 février 1903.)

Cette invention a pour objet l'obtention d'une galalith plus élastique et plus résistante que celle obtenue par le procédé objet du brevet Ad. Spitteler n° 292.705, dont nous sommes devenus titulaires. Afin de bien nous faire comprendre, nous rappellerons tout d'abord la substance du brevet Spitteler n° 292.705. L'invention Spitteler consiste à traiter les paranucléoprotéïdes ou caséïnes par une dissolution assez concentrée de soude caustique, sous l'action de laquelle s'effectue une décomposition de la caséïne en deux produits distincts :

L'un, insoluble, est constitué par du phosphate de chaux associé à quelques matières organiques; il se précipite au fond des vases sous forme de boues.

L'autre, soluble, se présente sous forme de liquide limpide, que l'on peut séparer des boues sous-jacentes par décantation; c'est une dissolution d'un dérivé de la caséïne auquel a été donné le nom de «Galalith».

Nous avons reconnu que la «Galalith», en vue de certaines applications spéciales, était trop vitreuse et trop fragile; ces propriétés font que la substance se prête mal, par exemple, à la confection de certains peignes usuels, tandis que, pour la plupart des autres applications, le produit est parfait.

Nous avons découvert que l'addition de certaines substances au liquide limpide obtenu par

le moyen énoncé dans notre brevet 292.705 augmente très sensiblement la résistance du produit fabriqué, son élasticité et le fait se rapprocher encore davantage de ses modèles naturels, la corne et l'écaille, dont il acquiert l'aspect nébuleux et diaphane, alors que la galalith préparée par le traitement du liquide limpide tel qu'il est prévu dans notre brevet est transparente comme le verre, auquel elle ressemble beaucoup. La substance que nous avons reconnue bonne à ajouter, dans le but visé, au liquide susdit, provient du traitement des épidermoses par la soude caustique, qui les dissout en presque totalité, comme il est dit dans l'addition du 22 juillet 1901 à notre brevet n° 292.705 en date du 21 septembre 1899.

Par épidermoses, nous entendons, d'une façon générale, les matières suivantes, d'origine animale : cornes, ongles, crins, cheveux, poils, peaux, plumes, soies, laines, baleine, écailles, cartilage, griffes, sabots, etc., et déchets industriels de leur traitement, ainsi que les matières albuminoïdes d'origine végétale, telles que le gluten.

Nous ajoutons le liquide trouble, obtenu par le traitement des épidermoses, au liquide limpide obtenu par le moyen énoncé dans notre brevet 292.705, dans des proportions qui peuvent varier suivant le résultat à obtenir; mais nous avons reconnu, en particu-

Prix du fascicule : 1 franc.

lier, que les proportions du liquide trouble au liquide limpide, les deux liquides supposés réduits au même titre, qui donnent de bons résultats, sont de 1 à 20 pour cent de liquide trouble pour 99 à 80 pour cent de liquide limpide.

Nous avons découvert, en outre, qu'on peut également, dans le but d'arriver à un résultat analogue, substituer au liquide trouble dont il vient d'être question, le même liquide rendu limpide par la séparation des matières insolubles.

Nous pouvons donc mélanger le liquide limpide provenant du traitement de la caséine avec le liquide soit limpide, soit trouble, provenant du traitement de l'épidermose, et même mélanger ensemble le liquide limpide et le liquide trouble provenant de ce dernier traitement ou même avec le susdit liquide partiellement débarrassé de ses matières insolubles. Les proportions peuvent, dans ce cas, être sensiblement les mêmes que celles ci-dessus énoncées.

Quelle que soit la composition adoptée

pour le mélange de liquides, le liquide résultant est traité, pour la suite des opérations restantes, comme il est dit dans notre brevet 292.705, c'est-à-dire comme s'il s'agissait de liquides provenant uniquement du traitement de la caséine seule.

En résumé, nous entendons nous réserver le droit exclusif d'exploiter le procédé énoncé ci-dessus pour l'obtention d'une nouvelle variété de galalith, consistant à ajouter au liquide limpide obtenu au cours de la fabrication de la galalith, objet de notre brevet 292.705, une certaine quantité de liquide obtenu en attaquant les épidermoses par une dissolution de soude caustique, ce liquide étant soit trouble, soit en totalité ou en partie, débarrassé de ses matières insolubles.

Nous entendons également nous assurer la propriété des produits divers obtenus par le procédé susénoncé, dans les différentes variantes.

Par procuration
de la Compagnie Française de la Galalith :

BRANDON frères.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION

du 16 octobre 1902.

XIV. — Arts chimiques.

N° 325.336

1. — PRODUITS CHIMIQUES.

Brevet de quinze ans demandé le 16 octobre 1902 par M. PILLION (Nicolas-Louis), pour produit nouveau, genre de celluloid à inflammabilité atténuée et son mode de fabrication. (Délivré le 12 janvier 1903; publié le 25 avril 1903.)

Le celluloid, ainsi qu'on le sait, est un produit presque universellement employé, qui présente l'inconvénient d'une très grande inflammabilité. On a cherché jusqu'ici à diminuer cette inflammabilité par toutes espèces de moyens, mais les moyens imaginés jusqu'ici n'ont pas donné de résultats satisfaisants, parce que leur application a nui à certaines des propriétés essentielles du celluloid, telles que la transparence, l'élasticité, l'imperméabilité et la plasticité.

On peut néanmoins diminuer l'inflammabilité du celluloid, sans pour cela nuire à ses propriétés essentielles.

En principe, le moyen, objet de la présente demande de brevet, consiste à incorporer de la silice au celluloid.

En supposant qu'il s'agisse tout d'abord du celluloid tout fabriqué à l'état de matière première, destinée à être livrée à des industriels qui la convertiront en articles divers, on procède comme suit : on divise cette matière par les moyens usuels et on la dissout à l'aide des dissolvants ordinaires auxquels on aura préalablement ajouté de la silice, soit à l'état de silicate amylo, d'éthyle ou méthyle, soit à l'état de tout dérivé étheré de l'acide silicique. Les proportions qui conviennent varient, d'une part, suivant le degré d'inflammabilité que l'on veut obtenir et, de l'autre, suivant la teneur en silice du dérivé étheré employé; mais on obtient une ininflammabilité suffisante

dans la pratique lorsqu'on adopte les proportions suivantes, à savoir :

Dissolvant du celluloid : 5 à 65 parties 35 en volume.

Dérivé étheré de l'acide silicique : 45 à 35 parties en volume.

Lorsqu'on a affaire à ceux des dérivés étherés qui se présentent sous la forme solide, tels, par exemple, que le disilicate d'éthyle, il convient de l'amener à l'état liquide, à l'aide de tout dissolvant connu. L'incorporation du dissolvant et du dérivé s'opère en mélangeant les deux liquides et en agitant, autant que possible à l'abri de l'air. L'incorporation de ce mélange de dissolvant et de dérivé au celluloid préalablement divisé ou réduit à l'état de copeaux s'opère en versant ledit mélange sur lesdits copeaux ou inversement, en agitant ou en brassant autant que possible à l'abri de l'air. On procède alors, par les moyens connus, à la dessiccation de la masse, on obtient un bon résultat, en opérant cette dessiccation très lentement, et de préférence à une température ne dépassant pas 10 degrés centigrades. Le résidu qui en résulte constitue un produit nouveau qui ne se distingue guère du celluloid ordinaire qu'en ce sens que l'inflammabilité qui lui est inhérente est considérablement atténuée.

Il y a lieu de faire remarquer qu'il n'est pas indispensable d'employer un silicate ou dérivé quelconque déterminé, car on peut se servir

Prix du fascicule : 1 franc.

2

PRODUITS CHIMIQUES.

[325.336]

d'un mélange des silicates ou dérivés indiqués et néanmoins obtenir les mêmes résultats.

En supposant, au contraire, qu'il s'agisse non pas du celluloïd tout fabriqué, mais du
5 celluloïd en cours de fabrication, c'est-à-dire au moment où l'on a obtenu le mélange de nitro-cellulose et de camphre à l'état de galette, on procède exactement de la même façon que
10 en désagrégeant la galette de la même manière et en la traitant par des dissolvants ordinaires, le reste du traitement étant d'ailleurs le même.

En résumé, l'invention est caractérisée par :

1° Un produit nouveau ayant sensiblement 15 les mêmes propriétés que le celluloïd, dont il se différencie en ce sens que son inflammabilité est considérablement atténuée sinon complètement supprimée.

2° Le moyen permettant de fabriquer le 20 produit nouveau, objet de la revendication première, consistant à incorporer de la silice au celluloïd.

Par procuration de M. Pillon :

BRANDON frères.

OFFICE NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION

du 24 juin 1902.

XIV. — Arts chimiques.

1. — PRODUITS CHIMIQUES.

N° 322.457

Brevet de quinze ans demandé le 24 juin 1902 par M. BEAU (Henri), pour fabrication de **celluloïd ininflammable**. (Délivré le 6 octobre 1902; publié le 5 février 1903.)

Cette invention a pour objet la fabrication de celluloïd ininflammable que l'on obtient en incorporant dans le celluloïd du chlorure de calcium, dans les conditions que je vais expliquer.

On prépare une solution de celluloïd dans l'acétone, dans les proportions suivantes, de manière à obtenir une solution sirupeuse de celluloïd; cette solution est obtenue dans de bonnes conditions quand on fait dissoudre 20 grammes de celluloïd ordinaire dans 180 grammes d'acétone, ce qui donne une solution à 10 p. 100 de celluloïd.

On prépare d'autre part une dissolution de chlorure de calcium fondu dans l'alcool, à 20 p. 100, c'est-à-dire que pour 100 centimètres cubes d'alcool on emploie 20 grammes de chlorure de calcium, ce qui donne 0 gr. 2 de chlorure de calcium pour 1 centimètre cube de la solution alcoolique.

A 20 grammes de la solution de celluloïd dans l'acétone on ajoute 2 centimètres cubes d'une dissolution de **chlorure de calcium** obtenue comme il vient d'être expliqué; il en résulte que la proportion de chlorure de calcium par rapport au celluloïd est de 10 p. 100.

Il va sans dire que ces proportions n'ont rien d'absolu, et qu'il est possible de modifier suivant les besoins et suivant les applications la proportion de chlorure de calcium.

Quand on a ainsi préparé un mélange des

deux solutions que je viens d'indiquer dans les proportions spécifiées on fait évaporer la 35 partie liquide, et on laisse le celluloïd se déposer en feuilles minces, qui restent un peu hygrométriques à la surface. Cette hygrométrie est due à la présence superficielle de chlorure de calcium.

Pour faire disparaître cet état hygrométrique superficiel, il suffit de laver le celluloïd ainsi obtenu en feuilles, et de laisser sécher celles-ci à la température ambiante.

Le chlorure de calcium, ainsi introduit 10 dans le celluloïd dans la proportion de 10 p. 100 environ, cette proportion pouvant être élevée à 15 et même 20 p. 100 sans inconvénient, a la propriété de rendre le celluloïd suffisamment ininflammable.

L'addition de chlorure de calcium au celluloïd pourrait être faite également après le concassage de la pyroxyline préalablement réduite en plaques, c'est-à-dire au moment de sa macération dans une quantité convenable d'alcool. Lorsque la macération aura duré pendant 24 heures environ, ce délai pouvant cependant être prolongé au besoin, on fera passer la pyroxyline ainsi traitée dans un laminoir dont les cylindres seront chauffés 60 vers 50 degrés.

En résumé, je revendique, comme ma propriété exclusive, la fabrication de celluloïd ininflammable obtenu par l'incorporation dans le celluloïd de chlorure de calcium, dans les 65 conditions qui ont été expliquées dans ce mé-

Prix du fascicule : 1 franc.

2

PRODUITS CHIMIQUES.

[322.457]

moire, le chlorure de calcium étant en particulier employé à l'état de solution dans l'alcool pour être mélangé à une solution de celluloïd, ou bien le chlorure de calcium étant additionné à de la pyroxyline convenablement concassée, le mélange étant ensuite chauffé

et converti en plaques, ainsi qu'il a été décrit.

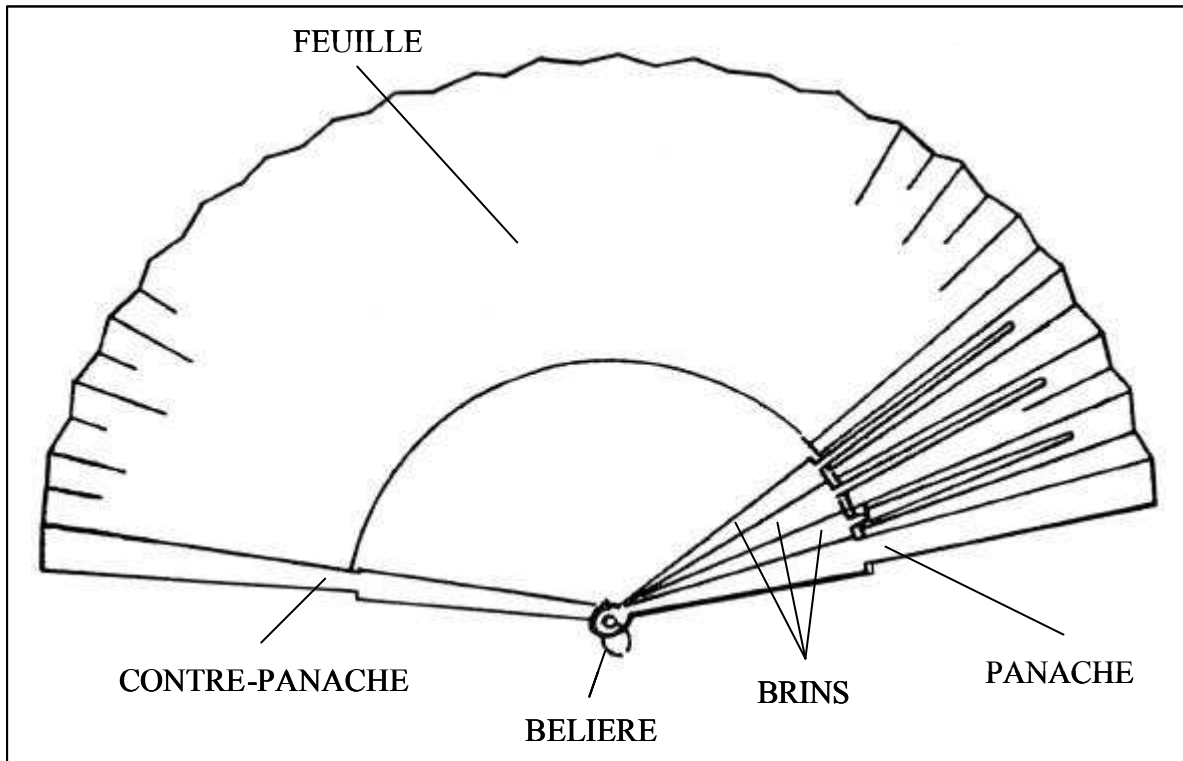
Paris, le 24 juin 1902.

Par procureur : M. Beau :

ARMES : D. JEUNE.

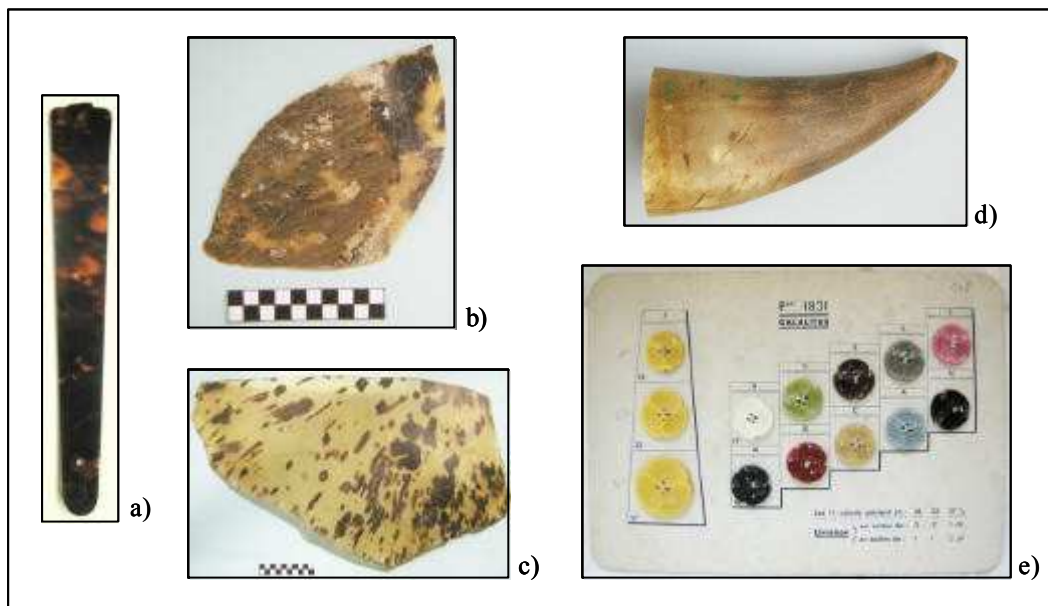
Annexe 2 :
Glossaire, échantillons de référence et éventails étudiés

GLOSSAIRE



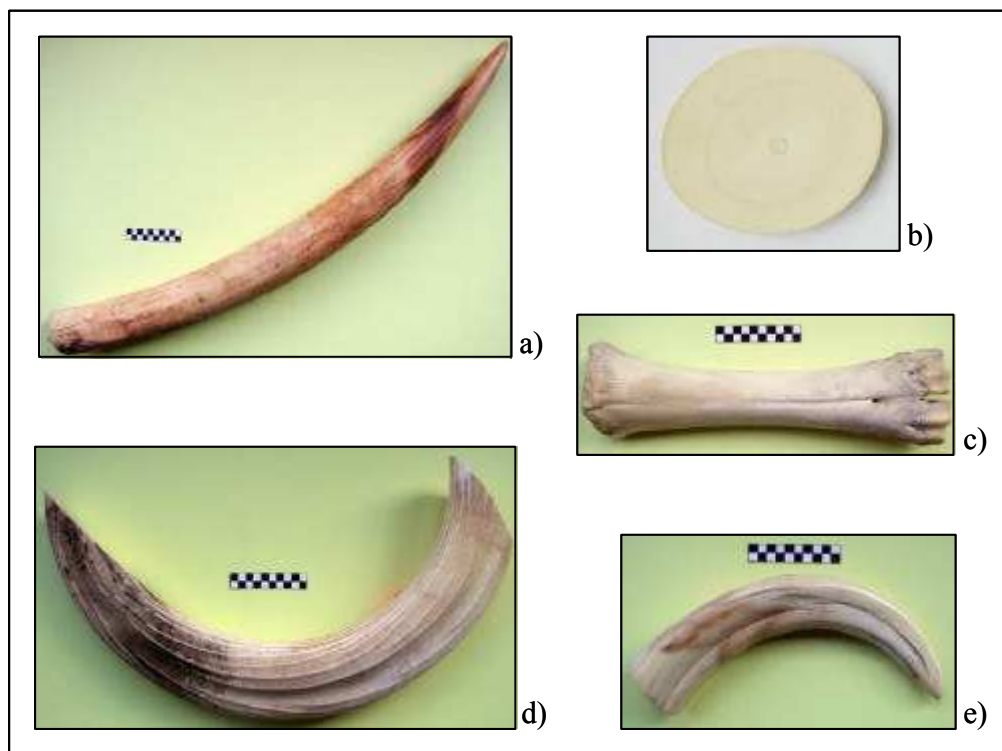
Echantillons de références des matériaux protéiques

Exemples d'échantillon de référence a) d'écaille de tortue travaillée, b) et c) d'écaille de tortue brute, d) de corne brute et e) de galalithe.



Echantillons de références des ivoires et os

Exemples d'échantillon de référence a) défense d'éléphant, b) coupe transversale d'une défense d'éléphant, c) os de vache d) défense d'hippopotame et e) défense de phacochère.



Eventails identifiés en *nacre* ou en *bois* par leurs spectres Raman.

Eventail

(ref Galliera : 85-207)

Eventail plié constitué de 16 brins.

Longueur (plié) : 23 cm sans bélière.

Feuille de tissu jaune, décoré de dentelle.

Vers 1900.



Identifié en nacre.

Eventail

(ref Galliera : 91-291-1)

Eventail plié constitué de 42 brins.

Longueur (plié) : 21,5 cm sans bélière.

Feuille de papier décoré.

Vers 1920.

Identifié en bois.



**Eventails caractérisés en *matériau artificiel cellulosique* par leurs spectres Raman,
et identifiés par référence aux spectres Raman de leurs principaux constituants.**

Eventail

(ref Galliera : 86-1-64A)

Eventail brisé constitué de 15
brins.

Longueur (plié) : 11,5 cm sans
bélière.

Vers 1910 ou 1920/1930.



Identifié en celluloïd.

Eventail

(ref Galliera : 86-1-65)

Eventail brisé constitué de 13
brins.

Longueur (plié) : 10 cm sans
bélière.

Vers 1920/1930.



Identifié en celluloïd.

Eventail

(ref Galliera : 86-1-67)

Eventail brisé constitué de 12
brins.

Longueur (plié) : 15 cm sans
bélière.

Vers 1910 ou 1920/1930.



Identifié en celluloïd.

Eventail

(ref Galliera : 86-223-15)

Eventail brisé constitué de 18
brins.

Longueur (plié) : 13,5 cm sans
bélière.

Vers 1910 ou 1920/1930.



Identifié en celluloïd.

Eventail

(ref Galliera : 94-172-1)
Eventail brisé constitué de 15
brins.
Longueur (plié) : 15 cm sans
bélière.
Vers 1900/1910.

**Identifié en celluloïd.****Eventail**

(ref Galliera : 86-1-66)
Eventail brisé constitué de 16
brins.
Longueur (plié) : 13,5 cm sans
bélière.
Vers 1910 ou 1920/1930.

**Identifié en celluloïd.****Eventail**

(ref Galliera : 86-1-69)
Eventail brisé constitué de 14
brins.
Longueur (plié) : 13 cm sans
bélière.
Vers 1910 ou 1931.

**Identifié en celluloïd.****Eventail**

(ref Galliera : 1997-116-1)
Eventail brisé constitué de 17
brins.
Longueur (plié) : 20 cm sans
bélière.
Vers 1885.

**Identifié en celluloïd.****Eventail *Nécessaire***

(ref Galliera : 1998-112-3)
Eventail brisé constitué de 16
brins.
Longueur (plié) : 16 cm sans
bélière.
Vers 1925.

**Identifié en acétocellulose.**

Eventail *Nécessaire*

(ref Galliera : 1998-129-1)
Eventail brisé constitué de 16
brins.
Longueur (plié) : 16 cm sans
bélière.
Vers 1925.



Identifié en acétocellulose.**Eventail *La Brise***

(ref Galliera : 1998-113-1)
Longueur : 4,5 cm (corps) et 6,5
cm (ailes).
Vers 1901.



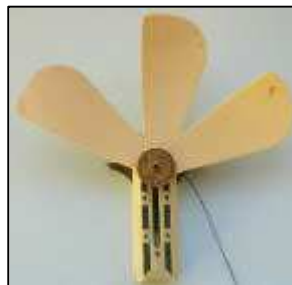
Identifié en celluloïd.**Eventail *La Brise***

(collection privée)
Longueur : 4,5 cm (corps) et 6,5
cm (ailes).
Vers 1901.



Identifié en celluloïd.**Eventail *L'Aéro***

(collection privée)
Longueur : 7 cm (corps) et 5,5 cm
(ailes).
Vers 1901.



Identifié en celluloïd.**Eventail *L'Aéro***

(collection privée)
Longueur : 7 cm (corps) et 5,5 cm
(ailes).
Vers 1901.



Identifié en celluloïd.

Eventail *Le Zéphyr*
(ref Galliera : 1985-1-231A)
Longueur : 21 cm (corps) et 6,5
cm (ailes).
Vers 1901.



Identifié en cellulöid.

Eventail *Le Zéphyr*
(collection privée)
Longueur : 21 cm (corps) et 6,5
cm (ailes).
Décoré peinture dorée.
Vers 1901.



Identifié en cellulöid.

Eventail *Le Zéphyr*
(collection privée)
Longueur : 21 cm (corps) et 6,5
cm (ailes).
Décoré peinture .
Vers 1901.



Identifié en cellulöid.



**Eventails caractérisés en *matériau protéique* par leurs spectres Raman,
et identifiés par décomposition spectrale des bandes amide I de leurs spectres IR-ATR.**

Eventail 1

(ref Galliera : 1978-33-5)

Eventail plié constitué de 15 brins.

Longueur (plié) : 31,5 cm sans bélière.

Feuille de dentelle noire, monture de couleur jaune.

Vers 1912.

Identifié en galalithe.



Eventail 2

(ref Galliera : 1985-1-143)

Eventail plié constitué de 11 brins.

Longueur (plié) : 35 cm sans bélière.

Feuille et pétales de tissu de couleur crème, monture de couleur jaune orangé.

Vers 1930.

Identifié en galalithe.



Eventail 3

(ref Galliera : 1986-223-4)

Eventail plié constitué de 12 brins.

Longueur (plié) : 35,5 à 45,5 cm sans bélière.

Feuille de dentelle bleu turquoise, monture de couleur bleu/vert.

Vers 1920.

Identifié en galalithe.



Eventail 4

(ref Galliera : 1992-112-1)

Eventail plié constitué de 12 brins.

Longueur (plié) : 26 à 41 cm sans bélière.

Feuille et voile de dentelle noire.

Vers 1920.

Identifié en galalithe.



Eventail 5

(ref Galliera : 1983-32-39)

Eventail plié constitué de 12 brins.

Longueur (plié) : 34,5 cm sans bélière.

Feuille et pétales de tissu de couleur violette.

Vers 1930.

Identifié en galalithe.



**Eventails caractérisés en *matériau protéique* par leurs spectres Raman,
et identifiés par décomposition spectrale des bandes amide I de leurs spectres IR-ATR.**

Eventail 6

(ref Galliera : 1985-231-1)
Eventail plié constitué de 16 brins.
Longueur (plié) : cm sans bélière.
Feuille de tulle et dentelle peints.
Vers 1900.



Identifié en galalithe.

Eventail 7

(ref Galliera : MG Grenier 2)
Eventail brisé constitué de 20 brins.
Longueur (plié) : 16 cm sans bélière.



Identifié en galalithe.

Eventail 8

(ref Galliera : 1968-76-11)
Eventail plié constitué de 16 brins.
Longueur (plié) : 24 cm sans bélière.
Feuille de dentelle blanche.
Vers 1900.



Identifié en écaille.

Eventail 9

(ref Galliera : 1986-270-38)
Eventail plié constitué de 16 brins.
Longueur (plié) : 24,5 cm sans bélière.
Feuille de dentelle noire.
Vers 1900.



Identifié en écaille.

Eventails caractérisés en *ivoire* / *os* par leurs spectres Raman, dont l'espèce est identifiée ou caractérisée par l'analyse en composantes principales de leurs spectres IR-ATR.

Eventail 1

(collection privée)

Eventail brisé constitué de 18 brins.

Longueur (plié) : 20,5 cm sans bélière.



Identifié en ivoire de morse.

Eventail 2

(collection privée)

Eventail brisé constitué de 15 brins.

Longueur (plié) : 21 cm sans bélière.



Caractérisé en ivoire d'éléphant ou d'hippopotame.

Eventail 3

(ref Galliera : MG Grebier1)

Eventail plié constitué de 17 brins.

Longueur (plié) : 25 cm sans bélière.

Feuille de papier décoré.



Caractérisé en ivoire d'éléphant ou d'hippopotame.

Eventail 4

(ref Galliera : 1956-22-55)

Eventail plié constitué de 16 brins.

Longueur (plié) : 21,5 cm sans bélière.

Feuille de tulle blanc brodé.

Vers 1900.

Non-identifié en l'un des ivoires ou os de notre sélection.



Eventail 5

(ref Galliera : 1980-61-6)

Eventail plié constitué de 16 brins.

Longueur (plié) : 21,5 cm sans bélière.

Feuille de dentelle blanche.

Vers 1910.

Non-identifié en l'un des ivoires ou os de notre sélection.



Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux : objets du patrimoine de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle.

A partir de la fin du 19^{ème} siècle, des matériaux artificiels (le celluloid, l'acétocellulose et la galalithe) sont mis au point et employés pour la fabrication d'objets de la vie quotidienne, en même temps que des matériaux naturels (nacre, bois, corne, écaille, ivoire et os), utilisés depuis toujours. Ces matériaux artificiels sont utilisés, dans un premier temps, pour imiter les matières naturelles, puis, dans un second temps, pour proposer d'autres formes et un choix de couleurs plus large.

Aujourd'hui, l'enjeu est de mettre au point des méthodologies d'analyses afin de différencier et d'identifier ces matériaux qu'ils soient naturels ou artificiels. Les objets que nous avons analysés sont des éventails et des boutons, datés entre la fin du 19^{ème} et le début du 20^{ème} siècle, et conservés dans les collections du musée Galliera, à Paris. Les méthodologies d'analyse doivent être totalement non-destructives. Deux techniques d'analyses répondent à ce critère : la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge-ATR (Attenuated Total Reflexion).

Les compositions chimiques de ces neuf matériaux étant extrêmement diversifiées, une unique méthodologie ne peut suffire à les identifier tous. Aussi, nous avons établi plusieurs stratégies d'identification, adaptées à chaque type de matériau.

Les matériaux naturels, nacre et bois, sont identifiés par comparaison de leurs spectres Raman à des spectres de référence. Les matériaux artificiels, celluloid et acétocellulose, sont aussi identifiés en spectroscopie Raman, par référence à leurs composants principaux. L'analyse spectrale des bandes amide I des spectres infrarouge-ATR de la corne, de l'écaille et de la galalithe a permis la détermination des structures secondaires de ces matériaux, conduisant à leur différenciation. Enfin, la différenciation des ivoires et des os nécessite l'application d'une analyse chimiométrique (analyse en composantes principales) de l'ensemble de leurs spectres infrarouge-ATR. Toutes ces stratégies d'identification ont été appliquées aux éventails et boutons du musée Galliera, et le matériau de chacun d'entre eux a été soit caractérisé, soit identifié. Ces identifications ont permis, entre autre, la mise en évidence de l'introduction précoce des matériaux artificiels dans la fabrication d'accessoires de mode (éventail de 1885 identifié en celluloid).

Mots-clé : Raman / ATR-FTIR / matériaux du patrimoine / analyses non-destructives.

Spectroscopic methodologies for materials identification in heritage objects from the late 19th to the early 20th centuries.

At the end of the 19th century, everyday objects like buttons, fans, dolls ... progressively incorporated celluloid, acetocellulose or galalith parts imitating the long time used nacre, wood, horn, tortoiseshell, ivory and bone. Not only was the cost lowered by the use of artificial materials but they also offered a larger palette of colors than the natural ones. As a matter of fact, the imitation effect was so good it makes it very difficult to tell what an object from that period, which since became an heritage object, is actually made of.

The aim of our study was to establish an analysis methodology to unambiguously identify the above-mentioned artificial and natural materials. Most heritage materials being unique, the analysis had to be totally non-destructive, which led us to concentrate on Raman and infrared-ATR spectroscopies. Besides, the chemical compositions being different, we soon realized a single method would not apply to all cases. Our main conclusions are the following :

- nacre and wood can be identified by simple comparison between their Raman spectra and reference spectra. The same is true of celluloid and acetocellulose, for which we had to establish reference spectra, based on their principal components.

- proteinaceous materials (horn, tortoiseshell and galalith) can be identified by the spectral analysis of the amide I bands of their infrared-ATR spectra.

- ivory and bone can be discriminated by a chemometric analysis (principal components analysis) run over their full-range infrared-ATR spectra.

All these identification strategies have been applied to fans and buttons from the collections of the musée Galliera (Paris) that were dated between the late 19th and the early 20th centuries. The material of each of them has been identified.

Key-words: Raman / ATR-FTIR / heritage materials / non-destructive analysis.