



HAL
open science

Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications

Céline Daher

► **To cite this version:**

Céline Daher. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00742851

HAL Id: tel-00742851

<https://theses.hal.science/tel-00742851>

Submitted on 17 Oct 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 PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Analytique

Présentée par

Céline DAHER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge
de matériaux naturels organiques
issus d'objets du patrimoine :
méthodologies et applications

Soutenue le 12 septembre 2012

Devant le jury composé de :

Mme. Francesca CASADIO
Mme. Sandrine THERIAS
Mme. Valérie CABUIL
M. Bertrand LAVEDRINE
Mme. Anne-Solenn LE HO
M. Michel SABLIER
M. Ludovic BELLOT-GURLET

Rapporteur
Rapporteur
Présidente du jury
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

AVANT-PROPOS

L'ensemble de ce travail s'est déroulé au Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR) UMR7075, UPMC-CNRS. Au terme de ces trois années, je tiens à remercier celles et ceux qui ont contribué à l'avancée de cette thèse. Merci au directeur du LADIR Monsieur Esmail Alikhani et au directeur adjoint Monsieur Philippe Colombari pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je souhaite tout particulièrement remercier Monsieur Ludovic Bellot-Gurlet qui a encadré cette thèse, ainsi que les stages qui l'ont précédée, pour sa disponibilité et son aide. Je voudrais lui exprimer toute ma gratitude pour l'ensemble des discussions instructives que nous avons pu avoir, pour tout l'enrichissement intellectuel que cela m'a apporté, et pour m'avoir transmis son sens de la pédagogie et son souci du détail.

Je remercie Mesdames Francesca Casadio (The Art Institute of Chicago) et Sandrine Therias (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand – Université Blaise Pascal) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ; ainsi que Mesdames Valérie Cabuil (directrice de l'Ecole Normale Supérieure de Chimie de Paris – Chimie ParisTech) et Anne-Solenn Le Hô (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) et Messieurs Bertrand Lavédrine (directeur du Centre de Recherche sur la Conservation des Collections) et Micher Sablier (Laboratoire des Mécanismes Réactionnels – Ecole Polytechnique) pour avoir accepté de participer à ce jury.

Tous mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail : Madame Anne-Solenn Le Hô (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) pour m'avoir fourni des échantillons de référence, pour m'avoir intégrée à une semaine de travail au Synchrotron Soleil sur la ligne SMIS et pour l'ensemble des discussions enrichissantes ; Mesdames Martine Regert (laboratoire Cultures et Environnements. Préhistoire, Antiquité, Moyen Âge) et Axelle Rougeulle (laboratoire Orient et Méditerranée) pour m'avoir fourni et permis de prélever une sélection d'échantillons archéologiques ; Madame Stéphanie Duchêne (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques) pour m'avoir permis d'étudier des matériaux bruts anciens ; et enfin Messieurs Stéphane Vaiedelich et Jean-Philippe Echard (Laboratoire de Recherche et Restauration, Musée de la Musique) pour les échantillons de référence fournis, pour nous avoir offert l'accès à un corpus d'instruments de musique prestigieux provenant des collections du Musée de la Musique et pour le bon accueil au sein du Musée et du laboratoire lors des mesures sur site. Merci à Monsieur Denis Baron (LADIR) pour les logiciels développés au LADIR qui m'ont permis de mener à bien ce travail, et à Mesdames Sophie Rochut (LADIR) et Isabelle Pellerin (Plateforme de Chimie Analytique et Spectroscopie) pour leur aide sur les appareils de GC et GC/MS. Ce travail a été partiellement soutenu par le projet ANR EXSUDARCH (EXSUDats et goudrons végétaux en ARCHéologie : chimie, fabrication et utilisations). Merci également à Monsieur Claude Pepe pour avoir accepté de prendre la direction administrative de cette thèse durant la première année. Je remercie Vanessa Pimenta, stagiaire (M1) au LADIR que j'ai encadrée pendant 5 mois, qui a réalisé les vernis expérimentaux et avec qui les analyses ont été réalisées.

Des remerciements vont également à la société Bruker Optics pour le prêt répété d'un spectromètre portable pour des mesures ponctuelles, ainsi que pour le support technique et la proche collaboration autour des instruments du LADIR.

Au-delà des travaux de recherche menés durant cette thèse, je souhaite remercier les personnes avec qui j'ai collaboré durant ma mission d'enseignement, et principalement Monsieur Jean-Jacques Gallet pour la confiance et les responsabilités qu'il m'a accordé.

Merci enfin à l'ensemble du personnel du LADIR pour les bons moments passés durant presque cinq années. Un merci tout particulier à Aneta pour son soutien moral sans faille et son encouragement, à Aline pour son soutien et pour m'avoir aidée à ne pas être tout le temps « grillée » sur S*****, à Céline pour m'avoir transmis son savoir sur les appareils et, avec Aurélie, pour les nombreuses soirées passées ensemble. Merci aussi aux gars, Gweny pour la JMSS qui restera apparemment un mythe, Guigui pour les commandes de Malibu Vodka. Merci aussi à Chantal pour les tablettes de chocolat, Marine pour les fyoudges, Oumaya, Denis, Thierry, Fayçal, Sophie, Erica, Pascale, Vanessa, Bruno, Benoit et les autres ; sans oublier bien sûr Eric, qui doit bien profiter du soleil maintenant. Merci aussi aux italiennes qui sont passées par le laboratoire pour quelques mois avec qui j'ai beaucoup sympathisé : Diana, Lavinia et particulièrement Cristina.

Surtout ne pas oublier celles et ceux qui ont fait partie de ma vie de thésarde et qui m'ont beaucoup apporté : Juju ; ma Jedi ; celles qui sont dans la même galère : Aude et Gaby, Marta, Sarah ; les plus anciennes des années fac : Emilie, Jeanne Kathy et Diana ; celles qui sont plus loin : Karel et Nour ; et celles et ceux que j'ai pu malencontreusement oublier. Merci également à Madame Nada Helou pour son initiation à l'Histoire de l'Art dès mon plus jeune âge.

Je souhaite finir en remerciant ma famille pour son soutien moral et matériel à distance, et les corrections interminables de toutes ces choses incompréhensibles (!) : mes parents Françoise et Hicham, et mon frère Alain. Un merci particulier à mon Loulou pour avoir supporté mes sautes d'humeur et mes angoisses malades durant ce travail de rédaction, et pour sa présence à mes côtés.

Je dédie ce travail à M. et J. R.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION – PROBLEMATIQUE ET ETAT DE L’ART.....	1
A/ Introduction générale	1
B/ Etat de l’art	5
CHAPITRE 1 – LES MATERIAUX, ORIGINES ET COMPOSITIONS CHIMIQUES.....	13
A/ Origine et composition chimique des matériaux.....	14
A-1/ Origine botanique et animale.....	14
A-2/ Composition chimique.....	17
A-2-1/ Les résines	17
A-2-2/ Les huiles	21
A-2-3/ Les gommes	22
A-2-4/ Les colles	23
B/ Corpus d’échantillons étudiés	24
B-1/ Matériaux bruts de référence.....	24
B-2/ Echantillons du patrimoine : matériaux bruts, connus et incertains.....	24
B-2-1/ Matériaux archéologiques : le site de Sharma.....	26
B-2-2/ Matériaux incertains ou non-identifiés : Le fonds Pinondel.....	28
C/ Vernis expérimentaux, protocole de préparation.....	29
C-1/ Choix des matériaux	30
C-2/ Protocole de préparation	30
Conclusion.....	33
CHAPITRE 2 – TECHNIQUES ET STRATEGIES D’ANALYSE	35
A/ Technique vibrationnelle : spectroscopie Raman.....	36
A-1/ Principe général.....	36
A-2/ Equipements	38
A-2-1/ Excitations dans le visible.....	39
A-2-2/ Excitation dans le proche infrarouge.....	40
A-3/ Définition des paramètres d’analyse	41
B/ Technique vibrationnelle : spectroscopie infrarouge.....	45

B-1/ Principe général	45
B-2/ Equipements	47
B-2-1/ Réflexion Totale Atténuée (ATR)	48
B-2-2/ Réflexion Spéculaire (RS)	49
B-3/ Définition des paramètres d'analyse	50
C/ Signatures vibrationnelles : bilan comparatif.....	51
D/ Méthodes séparatives et spectrométrie de masse	55
D-1/ Principe général.....	55
D-2/ Protocole d'analyse et équipements.....	57
Conclusion	58
CHAPITRE 3 – RECONNAISSANCE DES MATERIAUX : METHODOLOGIES	59
A/ Organigramme de discrimination.....	60
A-1/ Description des spectres et attribution des bandes	61
A-1-1/ Signatures FT-Raman.....	61
A-1-2/ Signatures infrarouge.....	63
A-2/ Détermination de critères spécifiques aux familles chimiques : construction de l'organigramme	65
A-3/ Bilan et limites de l'approche	66
B/ Développement d'une méthodologie de traitement des spectres	67
B-1/ Choix de la zone spectrale et prétraitement des données	67
B-2/ Spectres « bruts » : analyse en composantes principales (ACP)	68
B-3/ Décomposition spectrale et ACP.....	73
C/ Une première validation de la méthodologie : les copals archéologiques	84
D/ Etude de la dégradation.....	90
D-1/ Relation signature vibrationnelle-structure moléculaire.....	90
D-2/ Détermination de critères qualifiant la dégradation	96
Conclusion	99
CHAPITRE 4 – QUANTIFICATION DES CONSTITUANTS D'UN VERNIS PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE : METHODOLOGIE	101
A/ Paramètres d'analyse et prétraitements des spectres vibrationnels.....	102
A-1/ Description des spectres et attribution des bandes	103
A-2/ Prétraitements des données vibrationnelles	107
A-3/ Vieillessement des matériaux.....	108
B/ Description du logiciel PALME et étude quantitative	110

B-1/ Fonctionnement du logiciel PALME	110
B-2/ FT-Raman : ajustements et quantification	112
B-3/ Infrarouge : ajustements et quantification	115
B-4/ Bilan vibrationnel : quantification et limites	117
C/ Validation par méthodes séparatives GC/MS.....	118
C-1/ Choix des pics chromatographiques : spectrométrie de masse	119
C-2/ Quantification	122
Conclusion.....	127
CHAPITRE 5 – APPLICATIONS AUX OBJETS DU PATRIMOINE.....	129
A/ Mesures en laboratoire	131
A-1/ Identification de matériaux bruts : le fonds Pinondel.....	131
A-2/ Identification de vernis d'instruments de musique	135
A-2-1/ Analyse sur micro-prélèvement : piano Erard.....	135
A-2-2/ Analyse sur L'objet : tuyau d'orgue en bois	138
B/ Mesures sur site : corpus de violons du XVIII^{ème} siècle.....	140
Conclusion.....	150
CONCLUSION – BILAN GENERAL ET PERSPECTIVES.....	153
REFERENCES	159
ANNEXES	171

INTRODUCTION
PROBLEMATIQUE ET ETAT DE L'ART

A/ Introduction générale 1

B/ Etat de l'art 5

INTRODUCTION

PROBLEMATIQUE ET ETAT DE L'ART

A/ Introduction générale

Les substances organiques d'origine naturelle utilisées à travers l'Histoire appartiennent pour la grande majorité au monde végétal, elles peuvent être des résines d'arbres, des gommes, ou encore des huiles. D'autres proviennent des animaux, comme les graisses, les cires ou certaines colles. Elles ont été employées sous différentes formes et à différentes fins. Tout d'abord sous leur forme brute, comme par exemple les encens, souvent de la myrrhe ou de l'oliban [Langenheim, 2003], ou simplement travaillée pour en faire des bijoux comme l'ambre [de Faria *et al.*, 2004 ; Edwards *et al.*, 2010]. Mais dans la plupart des cas, elles subissent des transformations (chauffage, purification, distillation) pour des utilisations très diversifiées : certains exsudats d'arbres pour des remèdes médicaux [Pline l'Ancien, Livre XXVI ; Parry, 1918] ou des rituels religieux [Edwards et Falk, 1997 ; Edwards *et al.*, 2004], des cires, oléorésines ou huiles en tant qu'imperméabilisants pour des céramiques [Garnier *et al.*, 2002], des bâtiments en granite [Pan *et al.*, 2010], ou dans la construction navale [Langenheim, 2003 ; Colombini, 2003], des huiles, colles, ou résines comme liants dans la préparation de peintures ou en tant que différents constituants de vernis [Watin, 1772 ; Ingham Clark, 1891 ; Romain, 1908].

Cependant, lorsque retrouvées à l'état brut, ces substances ont très souvent le même aspect : des grains de matériau amorphe, du jaune très pale au rouge brun ; et lorsque travaillées (transformées, mélangées), elles sont encore moins discernables. De plus, les différents textes faisant part de leur diversité et de leur utilisation sont souvent sources de confusion en ce qui concerne la terminologie utilisée pour les désigner. Dans le « Nouveau manuel complet du fabricant de vernis de toute espèce », A. Romain dit : « *on comprend sous le nom de copals un nombre considérable de variétés de résines, offrant souvent entre elles des différences considérables* » [Romain, 1908]. En effet, un même terme peut renvoyer à différentes substances et réciproquement une même substance peut avoir diverses appellations, suivant l'utilisation qui en était faite « mastic à vernis maigre » [Watin, 1772], ou suivant son origine géographique « résine de Manille » [Pline l'Ancien, Livre XII]. Cette variabilité et la non spécificité des aspects, des noms, et des utilisations rend les études historiques de ces matériaux délicates. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des analyses physico-chimiques pour mieux les identifier et les différencier.

Par ailleurs, dans le cadre des matériaux anciens, se pose le problème de leur transformation qui pourrait gêner leur reconnaissance. Cette altération peut être naturelle : nous pouvons alors parler de maturation ou de vieillissement du matériau, dont l'étude est délicate compte tenu de la diversité des « environnements de conservation » possibles. En effet, suivant les milieux : présence d'oxygène, variations de la température, humidité, contact avec des sédiments, etc., les matériaux peuvent être plus ou moins dégradés. Cette altération peut également être d'origine anthropique : par exemple une transformation thermique, comme c'est le cas pour l'encens, ou de manière plus générale une mise en œuvre dans des mélanges comme c'est le cas, entre autres, pour les vernis. Suivant les processus susceptibles de se produire durant leur transformation, des modifications de la structure moléculaire peuvent avoir lieu. Compte tenu de tous ces phénomènes, les matériaux préservent-ils leurs caractéristiques propres qui permettent leur différenciation ? Evoluent-ils vers un même produit final ?

Les enjeux posés ici sont de pouvoir reconstituer l'histoire de ces matériaux et objets afin d'en faire des témoins de l'exploitation par l'Homme de son environnement dans divers contextes : la médecine, les rituels, le commerce, l'industrie ou encore le domaine artistique. Nous devons donc être capables de les reconnaître quel que soit leur degré de vieillissement, de pouvoir identifier leurs transformations et tenter de les comprendre. Etudier la chimie de ces matériaux est pour cela la seule manière d'obtenir des indications sur leur origine et composition exacte, et sur les transformations subies.

Ce travail de thèse a pour objectif de développer une méthodologie pour l'étude non destructive par spectroscopies infrarouge et Raman d'une large gamme de matériaux naturels organiques trouvant une utilisation dans le domaine du patrimoine. Les substances étudiées sont pour la plupart des substances végétales : des huiles, des gommes et surtout des résines d'arbres. En effet, ces dernières proviennent d'une grande variété d'espèces d'arbres de diverses localisations géographiques, entraînant ainsi des compositions chimiques variées. La reconnaissance de ces substances, et donc l'identification de leurs origines, peut offrir une information pertinente pour la documentation des circuits d'approvisionnement et des éventuels choix techniques. C'est pourquoi notre étude s'est particulièrement focalisée sur cette famille de composés avec des origines botaniques variées. Des colles animales font également partie de notre corpus. Les origines et compositions chimiques de l'ensemble de ces matériaux bruts sont explicitées dans le chapitre 1, ainsi que la description des différents corpus étudiés : des matériaux de référence, des copals archéologiques, et des substances organiques retrouvées dans le fonds de commerce d'un marchand de matériaux pour peintres.

L'étude des matériaux naturels organiques dans le domaine du patrimoine a longtemps été délaissée car ces substances ont des compositions très complexes, difficilement caractérisables de manière absolue, et s'altèrent rapidement. Les techniques séparatives couplées à la spectrométrie

de masse se sont perfectionnées dès le début des années 1980 et sont devenues les techniques de références pour l'analyse de ces matériaux, car elles offrent des réponses précises sur leurs compositions moléculaires. Cependant, elles nécessitent un prélèvement destructif de l'échantillon, alors que l'extension des études à certains contextes patrimoniaux et l'exigence de la préservation des biens culturels requièrent de plus en plus des analyses non destructives, voire non invasives. Les spectroscopies vibrationnelles (chapitre 2) quant à elles, offrent l'accès aux propriétés structurales des matériaux tout en ayant la possibilité d'être non destructives. Dans cette étude, nous avons souhaité mettre en évidence la possibilité de caractériser les matériaux par des signatures vibrationnelles. En effet, chaque matériau a une composition chimique spécifique, des structures moléculaires particulières qui se traduisent par des bandes vibrationnelles qui leurs sont propres. Par ailleurs, les réactions de cyclisation, d'aromatisation ou d'oxydation pouvant avoir lieu lors du vieillissement des matériaux devraient entraîner des modifications spectrales comme des variations d'intensité, des élargissements ou des déplacements de bandes. En effet, les bandes vibrationnelles relatives à des liaisons chimiques facilement oxydées vont diminuer en intensité, et si un désordre structural est introduit, les bandes vont s'élargir. Suivre les variations de ces paramètres permettrait donc d'obtenir des informations complémentaires sur ces matériaux. Le chapitre 3 est consacré au développement méthodologique en spectroscopies infrarouge et Raman qui a permis de différencier les différentes familles chimiques des matériaux, parfois jusqu'aux espèces d'arbres des résines de notre corpus. Nous avons également réussi à caractériser leur vieillissement, à évaluer l'influence qu'il peut avoir sur la reconnaissance des substances et à définir des critères d'altération. Cette méthodologie met en avant des traitements de données jusqu'alors jamais utilisées conjointement pour l'étude de ces matériaux afin d'exploiter au mieux le potentiel informatif des signatures vibrationnelles : des dérivées de spectres, des décompositions en bandes élémentaires, suivies d'analyses multivariées.

La caractérisation du vieillissement est rendue plus compliquée encore lorsque des modifications anthropiques peuvent être supposées. Nous avons voulu aborder ces transformations dans le cas des préparations et des mélanges. Nous avons donc choisi d'étudier des vernis anciens, préparations qui ont notamment été utilisées pour la protection et la décoration des bois. Nous nous sommes intéressés précisément aux instruments de musique car contrairement aux tableaux où le vernis est changé tous les 50 à 100 ans, le vernis d'un instrument comme le violon est considéré comme partie intégrante de l'objet : il doit donc être peu retouché et encore moins retiré. Son vieillissement et ses altérations en font une pièce unique, renfermant souvent les traces et empreintes de l'artiste l'utilisant, autrement dit l'usure au niveau du menton, et par les doigts sur les cordes au niveau de la touche et du manche.

Les vernis d'instruments de musique sont des systèmes multicouches composés en grande partie de matériaux organiques filmogènes : résines, huiles, matériaux protéiniques. Il semblerait exister une première couche préparatrice composée de matériaux protéiniques (colles ou blanc

d'œuf) assurant l'étanchéité du bois. Une seconde application, le vernis, est une succession de couches - identiques ou différentes - d'un mélange plus ou moins complexe. Il est formé de résines dissoutes dans un solvant, le plus souvent de l'huile, et pour certaines périodes et/ou usages, l'alcool ou l'essence. Il est également possible d'y retrouver des matériaux inorganiques comme des charges, siccatifs ou pigments, mais ces constituants ne seront pas abordés dans cette étude. La notion de vernis ayant été explicitée, nous pouvons alors nous interroger sur le rôle qu'il peut avoir dans le cas d'un instrument de musique. Il est avant tout protecteur : il préserve l'instrument des variations thermiques et hygrométriques, des insectes ou champignons, mais également du contact et des frottements dus aux manipulations par le musicien. Il a aussi un rôle esthétique mettant en valeur les bois utilisés : il doit être transparent et surtout brillant, et peut également être coloré. Certains vernis, de par la succession de couches de composition différente, ont une coloration renforcée par la diffraction de la lumière naturelle obtenue par cette superposition de couches d'indice variable. La dernière fonction attribuée au vernis, quoique non véritablement démontrée, serait celle de l'acoustique : il doit être suffisamment souple afin de ne pas entraver les vibrations et la production du son.

C'est dans le souci de répondre à la problématique sur la connaissance de l'histoire des techniques (chapitre 5), mais également dans l'objectif de déterminer les limites analytiques des spectroscopies vibrationnelles et d'une démarche non destructive, que nous avons cherché à étudier les compositions chimiques des vernis avec une approche quantitative. Pour cela, nous avons préparé des vernis expérimentaux binaires (huile de lin et colophane) avec des proportions en masse croissantes (chapitre 1-C/). L'analyse de ces vernis a permis d'évaluer la possibilité de détecter et d'estimer les proportions de chacun des composants dans les mélanges par décomposition spectrale de signatures vibrationnelles (chapitre 4), tout en appréhendant les altérations de ces composés. Cette démarche a été validée par des techniques chromatographiques.

L'ensemble de ces études en laboratoire a pour but de développer des méthodologies de travail et d'analyse qui pourraient être appliquées à des objets patrimoniaux, autrement dit issus de contextes archéologiques ou conservés dans des collections de musées. Le chapitre 5 présente l'application de ces méthodologies sur différents objets du patrimoine représentatifs des différentes situations qu'il est possible de rencontrer (matériaux bruts ou transformés, analyse sur prélèvement ou sur l'objet) : des matériaux issus d'un fonds de commerce du XIX^{ème} siècle, ainsi que des vernis d'instruments de musique (piano, orgue, violons).

B/ Etat de l'art

Les substances naturelles organiques utilisées dans le domaine du patrimoine peuvent être abordées par diverses méthodes analytiques, quelles que soient les problématiques examinées. Une grande majorité sont menées actuellement par méthodes séparatives comme la chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography – GC) ou en phase liquide (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) couplées à la spectrométrie de masse (Mass Spectrometry – MS). Ces méthodes d'analyse moléculaires sont complémentaires : la première sépare les différents constituants de la matière, et la seconde les identifie. La majorité des travaux a pour but de développer une méthodologie permettant d'identifier ces substances, autrement dit un protocole de préparation de l'échantillon, suivi de conditions d'analyse précises. Ces études sont d'une part menées à partir de références modernes, en déterminant les empreintes chromatographiques ou les spectres de masse spécifiques aux matériaux pour en déduire, de manière la plus précise possible, leur composition, afin de constituer des bases de données de référence [Archier et Vieillescazes, 2000 ; Derieux *et al.*, 2001 ; Dizabo et Pepe, 1990 ; Marinach *et al.*, 2004 ; Mathe *et al.*, 2004 ; Dallongeville *et al.*, 2011]. D'autre part, un intérêt est porté à l'étude de substances retrouvées en contexte archéologique, comme l'encens et d'autres matériaux résineux [Mathe *et al.*, 2004, 2007 ; Stacey *et al.*, 2006 ; Colombini *et al.*, 2005 ; Regert *et al.*, 2008] ; des colles et adhésifs [Regert *et al.*, 2004, 2006 ; Ribechini *et al.*, 2009] ; des cires et des corps gras [Ribechini *et al.*, 2008 ; Regert *et al.*, 2010]. Dans ces différents cas, les compositions inconnues sont déduites d'une comparaison des chromatogrammes avec des bases de données de référence. Il existe par ailleurs quelques travaux menés par électrophorèse capillaire, permettant la séparation de constituants de différents liants organiques afin de les identifier [Findeisen *et al.*, 2007].

Cependant, ces protocoles sont souvent dédiés à une famille précise de matériaux, et parfois d'autres méthodes d'analyses sont utilisées en préambule des techniques séparatives comme la spectroscopie infrarouge (IR) pour préciser la famille chimique de l'échantillon, afin de pouvoir adapter le mieux possible le protocole analytique [Cartoni *et al.*, 2004 ; Regert *et al.*, 2008]. Néanmoins, ces méthodologies sont de plus en plus perfectionnées permettant l'analyse de mélanges ou d'une stratigraphie en effectuant qu'un seul prélèvement sur l'objet, avec des prétraitements par extractions multiples spécifiques de chaque famille chimique en amont des techniques séparatives [Baumer *et al.*, 2009 ; Colombini *et al.*, 2000 ; Lluveras *et al.*, 2010 ; Osete-Cortina *et al.*, 2004].

En abordant des objets archéologiques, le vieillissement ou l'altération de ces matériaux devient le centre d'un certain nombre d'études dont le but est d'obtenir des informations sur l'état d'origine de l'objet ou du matériau, en identifiant au niveau du composé brut les bio-marqueurs de dégradation [Mathe *et al.*, 2004 ; Pastorova *et al.*, 1997 ; Pitthard *et al.*, 2006 ; Doménech-

Carbó *et al.*, 2009 ; Evershed *et al.*, 1997], et pouvant servir parfois à comprendre les modifications chimiques pouvant avoir lieu au cours du vieillissement [Scalarone *et al.*, 2002, 2003]. L'étude des vernis de tableaux et d'instruments de musique est également très développée, que se soit pour la détermination de leur composition [Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005 ; Caruso *et al.*, 2007 ; Echard *et al.*, 2007, 2008], la compréhension de leur vieillissement et jaunissement par comparaison avec des vieillissements accélérés en laboratoire [Dietemann *et al.*, 2000, 2009 ; van der Doelen *et al.*, 1998, 2000] voire même la quantification de leurs états d'oxydation [van den Berg *et al.*, 1996, 2000 ; Patorova *et al.*, 1997]. Enfin, outre les altérations liées à la nature du matériau et à son environnement, des recherches sont menées sur les possibles mécanismes de biodégradation des vernis par des bactéries ou des champignons [Doménech-Carbó *et al.*, 2006 ; Romero-Noguera *et al.*, 2008].

Etant donné la polymérisation de ces matériaux, que se soit dès leur production sur l'arbre comme le copal, ou suite à des transformations comme un vieillissement ou des mélanges ; il est parfois nécessaire de passer par une étape de pyrolyse avant les techniques séparatives car les composés sont difficiles à solubiliser ou vaporiser. Les molécules sont alors fragmentées en amont, et ce sont les produits de décomposition qui sont caractérisés [Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005 ; He *et al.*, 2007 ; de la Cruz-Caninzares *et al.*, 2005 ; Chiavari *et al.*, 2008]. Une alternative à la pyrolyse serait l'introduction directe des échantillons dans le spectromètre de masse (sans passer par une technique séparative). Elle permet une ionisation lente, les composés étant désorbés et pyrolysés pour les plus grosses molécules [Colombini *et al.*, 2005 ; Modugno *et al.*, 2006 ; Scalarone *et al.*, 2003 ; Theodorakopoulos *et al.*, 2009] entraînant une empreinte massique globale de l'échantillon. Inversement, il est possible de caractériser les macro- ou biomolécules en évitant toute rupture de liaison par l'utilisation de sources d'ionisation douce comme le MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation) ou le GALDI (colloidal Graphite Assisted Laser Desorption/Ionisation) [Dietemann *et al.*, 2000 ; Scalarone *et al.*, 2005]. Dans ces études, les grosses molécules de référence caractéristiques du matériau demeurent intactes avec des rapports masse sur charge spécifiques ; et les spectres de masse des échantillons « réels » montrent les pics moléculaires de ces mêmes espèces non fragmentées, l'identification est alors possible par comparaison avec les références.

Bien que l'utilisation de ces techniques analytiques soit répandue, elles nécessitent d'une part un prélèvement destructif du matériau, et d'autre part, un choix judicieux et réfléchi des conditions de prétraitement et d'analyse de l'échantillon qui dépendent de sa nature (extraction, dérivation, choix de la colonne, du type d'injection, du programme d'analyse, etc.) [Evershed, 2008 ; Colombini et Modugno, 2009]. Ces inconvénients sont autant de contraintes ne pouvant pas toujours être satisfaites suivant la valeur des objets étudiés ou de la dimension de l'échantillon disponible, et du temps nécessaire à l'analyse qui peut être un obstacle pour traiter de grandes séries d'échantillons.

D'autres techniques, ne fournissant pas d'identification moléculaire des matériaux mais plutôt une empreinte spectroscopique des substances organiques, peuvent également être utilisées, comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ou du carbone 13. Des analyses en RMN du solide ont permis de distinguer la famille, le genre et parfois même l'espèce botanique de certaines résines de conifères [Lambert *et al.*, 2007a, 2007b], des gommes [Lambert *et al.*, 2005], et aussi d'étudier les différentes provenances géographiques de l'ambre [Santiago-Blay, 2007], ou encore des différences entre les résines fossiles et les exsudats d'arbres « frais » [Lambert *et al.*, 2008]. Des études isotopiques du carbone ont été menées sur des résines d'arbres et de plantes [Murray *et al.*, 1998]. En comparant leur taux de carbone 13 il a été possible de différencier les résines d'angiospermes des résines de gymnospermes et également de retrouver les résines fossiles, naturellement plus riches en C13 que d'autres. L'ensemble de ces approches analytiques nécessitent cependant des prélèvements de matière en quantités non négligeables et ne sont pas très utilisées dans le domaine du patrimoine où les prélèvements doivent être les plus rares et les plus petits possible. Il est donc important d'avoir recours à des méthodes non destructives.

Parmi ces méthodes non destructives, la spectroscopie de fluorescence UV (Ultra Violet) est adaptée aux matériaux organiques. En effet ces derniers possèdent des liaisons et des groupements chimiques fluorophores, comme des cycles aromatiques ou des doubles liaisons, pouvant donner des réponses à des excitations ultraviolettes sous forme d'émission de lumière. Pour cette technique, différents modes d'analyse sont possibles. La spectroscopie de fluorescence « simple », où le matériau est excité par un rayonnement dans la gamme UV-visible avec parfois une sélection de longueur d'onde quasi monochromatique par des filtres. C'est alors l'intensité de l'émission de fluorescence qui est suivie (en fonction de la longueur d'onde d'émission). La spectroscopie de fluorescence peut être résolue en temps, auquel cas l'excitation est induite par un laser pulsé, et l'intensité du rayonnement émis est suivi en fonction du temps. Tous ces modes permettent d'obtenir des empreintes types du matériau étudié, et une comparaison avec des références est nécessaire. Elle est surtout appliquée à des vernis de tableaux [Thoury *et al.*, 2007] et d'instruments de musique [Nevin *et al.*, 2009], et parfois à différents types de matériaux comme des liants protéiques ou lipidiques [Nevin *et al.*, 2009]. La spectroscopie de fluorescence n'apporte cependant aucun renseignement sur la composition moléculaire de l'échantillon analysé. Si des modifications chimiques ont lieu, c'est l'empreinte type qui va évoluer. C'est l'étude de cette évolution qui va renseigner sur les changements d'états (altérations, transformations) de l'objet étudié [Thoury, 2006].

Il existe cependant d'autres méthodes non destructives, voire non invasives, qui peuvent fournir des réponses quant à la composition moléculaire des matériaux, ce sont les spectroscopies vibrationnelles. Ces spectroscopies Raman et infrarouge sont complémentaires, elles fournissent

toutes deux des signatures vibrationnelles moléculaires du matériau, et sont rapides et faciles à mettre en œuvre par l'absence ou la faible demande de préparation d'échantillon.

Bien que la spectroscopie infrarouge soit depuis longtemps utilisée pour l'étude de substances organiques dans le cadre des matériaux du patrimoine [Low et Baer, 1977 ; Baker et von Endt, 1988, Pilc et White, 1995] ainsi qu'en amont des méthodes séparatives [Massechelein-Kleiner *et al.*, 1968], la spectrométrie Raman est plus répandue pour l'analyse de composés minéraux comme des pigments, des minéraux, des verres ou des produits de corrosion [Bell *et al.*, 1997 ; Edwards et Chalmers, 2005]. En effet, les sources lasers les plus utilisées sont dans le domaine du visible, entraînant pour les composés organiques une forte fluorescence masquant ainsi le signal Raman. Cependant depuis les années 1990, des sources dans le proche infrarouge (785 et 1064 nm) n'excitant pas (ou peu) la fluorescence sont disponibles, et l'utilisation de techniques interférométriques est possible, faisant de la spectroscopie Raman un nouvel outil pour l'étude des substances organiques [Smith et Clark, 2004]. Des études présentant des spectres Raman de références organiques existent maintenant pour les matériaux du patrimoine comme les liants et vernis avec une excitation Raman à 785 nm [Vandenabeele *et al.*, 2001], ou à 1064 nm [Edwards *et al.*, 1996 ; Burgio et Clark, 2001]. Ce type de base de données est également disponible en Raman pour des substances végétales fraîches [Schulz, 2007], des composés biologiques [de Gelder *et al.*, 2007 ; Schrader *et al.*, 2000] ou pharmaceutiques [de Veij *et al.*, 2009]. Ces groupements de spectres de référence sont des bases nécessaires pour établir des outils de différenciation et d'identification de ces matériaux. En effet, certaines études montrent qu'avec des critères spectroscopiques simples, à savoir des présences et absences de bandes caractéristiques, il est possible de différencier des liants (huiles, résines, protéines, polysaccharides, cires) [Vandenabeele *et al.*, 2001], des gommages végétales [Edwards *et al.*, 1998], des encens (myrrhe et oliban) [Edwards et Falk, 1997] ou encore deux familles de résines (di- et triterpéniques) [Brody *et al.*, 2002]. En spectroscopie infrarouge (IR), ce même type d'outil est également développé pour différencier une gamme large de substances organiques [Derrick, 1989].

Outre l'utilisation de la spectrométrie Raman dans le proche infrarouge, une autre solution pour palier le problème de la fluorescence des composés organiques est d'utiliser une technique appelée SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy / Scattering – Diffusion / Spectroscopie Raman Exaltée de Surface). Elle met en jeu des colloïdes métalliques sur lesquels s'adsorbent les molécules organiques entraînant une intensification du signal pouvant aller jusqu'à 10^6 [Moskovits, 2005]. Ce phénomène est la conséquence de deux effets distincts : un effet électromagnétique, le rayonnement du laser crée un champ (plasmon) à la surface de la particule métallique ressenti par la molécule organique adsorbée ; et un effet chimique de transfert de charge entre la particule et la molécule. Cette technique est maintenant couramment utilisée pour l'analyse des colorants organiques [Lombardi *et al.*, 2009]. Le SERS nécessite dans la plupart des

cas un prélèvement et une extraction du colorant [Leona *et al.*, 2006 ; Bruni *et al.*, 2009], procédé plus efficace car le SERS se fait alors en solution sur la molécule d'intérêt, mais il est alors nécessaire que les techniques d'extraction soient maîtrisées. Depuis peu, elle est aussi utilisée *in situ* avec le dépôt d'une solution colloïdale sur l'échantillon à analyser [Brosseau *et al.*, 2009 ; van Elslande *et al.*, 2008 ; Casadio *et al.*, 2010]. Dans ce cas, les aléas de reproductibilité sont fréquents et la réponse obtenue n'est pas toujours celle de la molécule d'intérêt, mais l'absence de préparation de l'échantillon est un avantage de cette approche. Quelques rares études par SERS sont menées sur des matériaux résineux [Lau *et al.*, 2007 ; Oakley *et al.*, 2011], mais correspondent plus à des mesures de faisabilité que des travaux approfondis.

L'utilisation des spectroscopies vibrationnelles sur des substances organiques se développe tout d'abord dans un but d'identification des matériaux. En effet, un grand nombre d'études sont menées sur la reconnaissance de résines, principalement l'ambre et le copal par spectroscopie Raman [Edwards *et al.*, 2007, 2010 ; Vandenabeele *et al.*, 2003, 2007 ; Teodor *et al.*, 2010] et infrarouge [Guiliano *et al.*, 2006, 2007]. D'autres analyses sur des objets archéologiques ont permis de reconnaître l'oliban et la myrrhe comme ingrédients de remèdes du XVI^{ème} siècle [Edwards *et al.*, 2004], les résines de pin comme imperméabilisants [Edwards *et al.*, 2009] ou comme adhésifs [Shillito *et al.*, 2009]. La majorité de ces travaux sont cependant des études de cas très ponctuelles, traitant quelques échantillons, ou des familles restreintes de matériaux.

Avec l'étude d'objets archéologiques ou muséaux, la question du vieillissement des substances organiques est abordée. En effet, les altérations moléculaires entraînent des modifications des signatures vibrationnelles, et se pose alors le problème de définir des bases de données de spectres de matériaux qui évoluent avec le temps [Edwards et Ali, 2011]. La majorité des études menées en diffusion Raman sur l'altération concernent les résines d'arbres ou les résines fossiles comme l'ambre. Ces résines composées de diterpènes présentent des doubles liaisons C=C très sensibles à l'oxydation, et le suivi de ce phénomène se fait par un rapport des intensités de la bande d'élongation de vibration des liaisons C=C à 1650 cm^{-1} sur la bande de vibration de déformation des liaisons CH à 1445 cm^{-1} [Winkler *et al.*, 2001 ; Edwards *et al.*, 1997 ; Brody *et al.*, 2001]. Cependant tous les travaux ne cherchent pas à exploiter l'évolution de ce rapport de la même manière. En effet, certains s'intéressent à une « datation relative » [Winkler *et al.*, 2001], d'autres à des provenances géologiques (dans le cas de résines fossiles) [Brody *et al.*, 2001 ; Jehlicka *et al.*, 2004] et d'autres enfin abordent le problème de l'environnement d'enfouissement ou de conditions de conservation méconnus [Shashoua *et al.*, 2006 ; Brody *et al.*, 2001].

En infrarouge, ces mêmes processus d'altération et d'oxydation peuvent être étudiés (pour les résines mais aussi les huiles) par l'évolution de la bande de vibration d'élongation de liaisons C=O vers 1730 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec l'oxydation. Le suivi des processus se fait

alors par des rapports d'intensité ou d'aire [Shashoua *et al.*, 2006]. Ces mêmes bandes peuvent également se déplacer en fonction des composés formés (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, etc.) témoins de la dégradation des films de vernis [Brambilla *et al.*, 2011 ; Schonemann et Edwards, 2011].

Ces techniques vibrationnelles ont de plus l'avantage, si couplées à un microscope, de pouvoir analyser des composés minéraux inclus dans une matrice organique, et même d'étudier la stratigraphie d'un échantillon complexe [Rizzo *et al.*, 2008 ; Mazzeo *et al.*, 2007] ou la présence de charges et de pigments dans une peinture ou un vernis [Echard *et al.*, 2008, 2010]. En imagerie infrarouge, de nouveaux systèmes de détection matricielle (détecteur FPA – Focal Plane Array) existent maintenant, permettant de cartographier des zones spatiales de plusieurs centaines de microns et d'enregistrer 4096 spectres en une seule acquisition [Bertrand *et al.*, 2011 ; Joseph *et al.*, 2010]. De plus, l'utilisation de grands instruments comme le synchrotron se développe pour la spectroscopie infrarouge, par exemple pour l'étude de la stratigraphie des vernis [Echard *et al.*, 2008, 2010 ; Bertrand *et al.*, 2011]. La source synchrotron étant plus lumineuse qu'une source infrarouge standard, l'acquisition de cartographies peut se faire en des temps réduits [Salvado *et al.*, 2005].

D'importantes améliorations des instrumentations, comme la miniaturisation des spectromètres et le développement de mesures par un système de fibres optiques déportées, permettent de s'affranchir des contraintes liées à la géométrie des appareils de laboratoire. Ces appareils servent à des analyses *in situ* sur des substances organiques, que se soit pour la spectroscopie IR suivant différents modes comme la réflexion diffuse et/ou spéculaire, et le proche infrarouge [Rosi *et al.*, 2009 ; Vagnini *et al.*, 2009 ; Vetter *et al.*, 2011] ; ou Raman dans le proche infrarouge [Vitek *et al.*, 2012 ; Jehlicka *et al.*, 2009, 2011].

Avec l'essor de ces nouvelles techniques, de nouvelles approches mathématiques ou statistiques sont utilisées pour chercher à exploiter au mieux les informations contenues dans les spectres et à établir des protocoles facilement utilisables. En effet, les spectres ne sont alors plus interprétés sous leur forme brute mais subissent des traitements comme des dérivées premières et secondes [Navas *et al.*, 2010], des décompositions spectrales [Shashoua *et al.*, 2006] et surtout, très répandu actuellement, des analyses multivariées comme l'Analyse en Composantes Principales (ACP). Les applications sont diverses comme la détermination des provenances d'ambre [Teodor *et al.*, 2010], la différenciation de résines [Prati *et al.*, 2011], ou la détermination des compositions de mélanges pigments/liants et de vernis [Navas *et al.*, 2008 ; Nevin *et al.*, 2008, 2009].

Identifier une substance naturelle, qu'elle soit à l'état brute, altérée ou encore transformée sur des objets du patrimoine culturel est un enjeu analytique important, il n'existe pas de

technique d'analyse univoque. C'est pourquoi dans la majorité des cas, l'identification se fait par l'utilisation conjointe de plusieurs méthodes, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients [Burrafato *et al.*, 2004 ; Brambilla *et al.*, 2011]. Chacune des méthodes est utilisée dans un but précis, et est fonction de la problématique examinée : de la simple identification de la famille chimique d'un composé par spectroscopie IR, à l'analyse des fragmentations des molécules par méthodes séparatives et spectrométrie de masse en passant par des techniques utilisant les rayons X pour les inclusions minérales [Colombini *et al.*, 2003]. Parfois, des méthodes physico-chimiques rarement utilisées pour les objets de patrimoine apportent des renseignements sur les propriétés globales du matériau, comme l'analyse thermo-différentielle (Differential Thermal Analysis – DTA) ou la thermogravimétrie différentielle (Differential Thermogravimetry – DTG) [Cebulak *et al.*, 2003 ; Feist *et al.*, 2007] caractérisant les températures d'évaporation des différents composés ; la réflectance bidirectionnelle pour déterminer les indices de réfraction de vernis [Elias *et al.*, 2004] ; la spectroscopie d'annihilation de positon (Positron Anihilation Spectroscopy for Chemical Analysis – PASCA) pour caractériser la porosité de l'ambre [Czechowski *et al.*, 1996]. Enfin, certains travaux montrent la performance des techniques analytiques pour identifier ou caractériser les substances naturelles organiques en élaborant des stratégies pluri-analytiques exploitant ainsi la richesse des méthodes d'analyse [Masschelein-Kleiner *et al.*, 1968 ; Doménech-Carbó, 2008 ; Echard et Lavédrine, 2008].

Dans les stratégies pluri-analytiques combinant une succession de techniques, le potentiel des spectroscopies vibrationnelles ne semble pas pleinement exploité face à une large palette de composés. Ce travail se propose de revisiter les potentialités offertes par les instrumentations actuelles et par les traitements plus poussés des signatures obtenues, pour en extraire des informations spécifiques des matériaux analysés.

CHAPITRE 1
LES MATERIAUX, ORIGINES ET COMPOSITIONS CHIMIQUES

A/ Origine et composition chimique des matériaux	14
A-1/ Origine botanique et animale	14
A-2/ Composition chimique	17
A-2-1/ Les résines	17
A-2-2/ Les huiles.....	21
A-2-3/ Les gommés	22
A-2-4/ Les colles	23
B/ Corpus d'échantillons étudiés	24
B-1/ Matériaux bruts de référence	24
B-2/ Echantillons du patrimoine : matériaux bruts, connus et incertains	24
B-2-1/ Matériaux archéologiques : le site de Sharma	26
B-2-2/ Matériaux incertains ou non-identifiés : Le fonds Pinondel	28
C/ Vernis expérimentaux, protocole de préparation.....	29
C-1/ Choix des matériaux	30
C-2/ Protocole de préparation	30
Conclusion	33

CHAPITRE 1

LES MATERIAUX, ORIGINES ET COMPOSITIONS CHIMIQUES

Les matériaux naturels organiques peuvent être, et ont très souvent, été classés suivant leurs propriétés chimiques ou physiques, comme leur point de fusion, leur dureté, leur solubilité dans divers solvants, etc. [Perego, 2005]. Ces propriétés renvoient directement à l'utilisation qui en est faite et aux techniques de mise en œuvre. En effet, pour les résines par exemple, celles contenant beaucoup de molécules volatiles et odorantes comme l'élémi, l'oliban ou encore la myrrhe sont utilisées en tant qu'encens et ont aussi des propriétés médicinales [Langenheim, 2003 ; Shen *et al.*, 2008]. D'autres sont essentiellement utilisées pour les vernis, certaines relativement dures comme le copal Congo servent à l'épaissir, à le rendre plus consistant et d'autres comme les oléorésines (térébenthine) sont plutôt molles, et apportent au vernis souplesse et élasticité [Romain, 1908]. Les huiles siccatives sont quant à elles très utilisées en peinture pour emprisonner les pigments et charges (comme liants), et entrent également dans la composition des vernis dits gras [Petit *et al.*, 2005]. Les gommes – comme la gomme arabique – peuvent servir en tant que liants solubles dans l'eau pour les peintures comme l'aquarelle ou la gouache. Enfin, les colles animales, sont utilisées non seulement en peinture, mais aussi pour apprêter des étoffes et des chapeaux, et par les ébénistes et menuisiers pour encoller et imperméabiliser les objets en bois [Malepeyre, 1856] et même pour fabriquer des gelées alimentaires [Livingstone Fernbach, 1907].

Ce chapitre divisé en trois parties est consacré à la présentation des différents matériaux naturels organiques qui ont été analysés au cours de ce travail : des résines terpéniques, des gommes, des huiles siccatives ainsi que des colles animales. La première partie précise les origines, qu'elles soient végétales ou animales, ainsi que les compositions chimiques de ces matériaux. La seconde partie présente les différents corpus de matériaux bruts étudiés. Le premier corpus, constitué des matériaux de référence, préalablement analysés et validés par des méthodes séparatives et spectrométrie de masse, sur lequel nous avons développé la méthodologie de reconnaissance des substances (voir chapitre 3). Il comporte des échantillons des quatre familles chimiques avec une prédominance de résines terpéniques. Le second corpus est constitué d'échantillons archéologiques qui sont, pour notre étude, des modèles pour étudier les effets du vieillissement de ces substances sur leur identification (voir chapitre 3). Il comporte des copals retrouvés sur un site médiéval au Yémen, identifiés par GC/MS [Regert *et al.*, 2008] comme étant africains et/ou de Madagascar et présentant des altérations plus ou moins importantes. Le dernier corpus correspond à des « échantillons réels » qui nous ont permis de valider notre approche

discriminative sur des exemples diversifiés (voir chapitre 5). Il englobe des matériaux organiques faisant partie du fonds de commerce d'un marchand de matériaux pour peintres du XIX^{ème} siècle, identifiés à l'aspect visuel ou au moyen d'étiquettes présentes sur les contenants d'époque. La troisième et dernière partie présente les vernis expérimentaux élaborés dans le but de développer une méthodologie de caractérisation et de quantification de leurs constituants (voir chapitre 4), justifiant le choix des constituants et précisant le protocole de fabrication suivi.

A/ Origine et composition chimique des matériaux

Les résines et les gommes sont des sécrétions dues à des incisions ou blessures au niveau de l'écorce du végétal qui sont par la suite récoltées puis éventuellement distillées pour produire certaines résines, alors que les huiles et les colles sont toutes issues d'une intervention anthropique.

Cette partie aborde tout d'abord d'une manière générale les origines végétales (résines, gommes et huiles), puis animales (colles et gommes-laques) des matériaux de l'étude, et ensuite explicite de manière plus spécifique les compositions chimiques des différentes familles de matériaux. Les noms indiqués en gras dans le texte de cette partie sont les composés qui font partie des corpus étudiés.

A-1/ Origine botanique et animale

Un de nos objectifs étant de différencier les matériaux organiques d'origine naturelle, il est important de présenter les différentes familles d'arbres les produisant et de tenter d'expliquer les rapprochements et divergences qui en découlent au niveau des compositions chimiques.

Dans la classification du règne végétal « *Plantae* », deux embranchements vont nous intéresser : les gymnospermes, plantes à graines et les angiospermes, plantes à fleurs. Pour les deux embranchements, seules les familles botaniques dont nous disposons des exsudats seront présentées. Parmi les gymnospermes, les conifères (pin, cyprès, agathis, mélèze, sapin...) sont les seuls arbres à produire des résines. Ils sont classés suivant sept familles : *Pinaceae*, *Araucariaceae*, *Cupressaceae*, *Podocarpaceae*, *Cephalotaxaceae*, *Sciadopityaceae* et *Taxaceae* [Langenheim, 2003]. Les trois premières familles sont les plus productrices et ne secrètent que des résines diterpéniques (fig. 1-1).

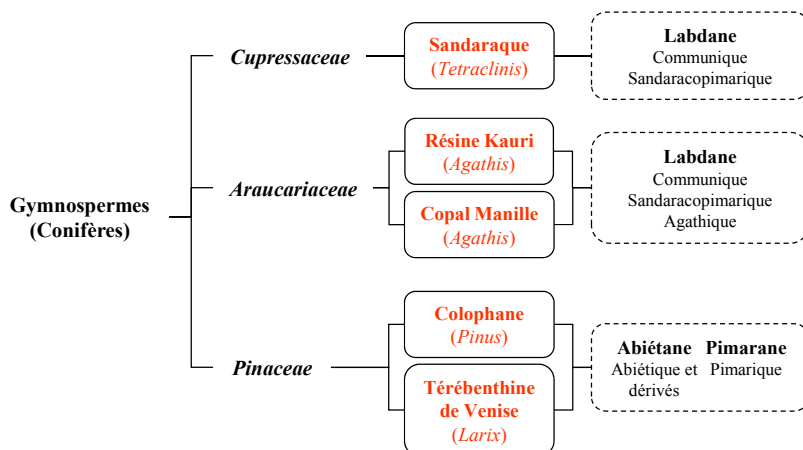


Fig. 1-1 : Extrait de la classification des espèces végétales. Embranchement des gymnospermes (plantes à graines). Les familles indiquées sont celles dont nous étudions les sécrétions. En orange les résines diterpéniques avec entre parenthèses l'espèce d'arbre dont elles proviennent. La dernière colonne indique les squelettes types avec les acides terpéniques majoritaires.

Les angiospermes sont une division beaucoup plus riche en familles et en espèces, et leur classification évolue encore aujourd'hui. Les familles entrant dans nos différents corpus de matériaux sont : *Fabaceae*, *Dipterocarpaceae*, *Anacardiaceae*, *Burceraceae*, *Rosaceae*, *Juglandaceae*, *Linaceae* et *Papaveraceae*. Parmi les angiospermes (fig. 1-2), certaines espèces produisent des résines diterpéniques, d'autres triterpéniques, et d'autres enfin, des gommages composées de polysaccharides. La différence des compositions chimiques (voir partie A-2/) est directement liée aux modes de sécrétion de chacune des substances par les arbres. Les terpènes sont bio-synthétisés au cœur de la plante par une succession de réactions induites par la photosynthèse [Nabors, 2008], le carbone étant apporté par le glucose et entraînant la formation d'isoprène, module de base des terpènes [Hopkins, 2003]. Elles sont produites et sécrétées par des canaux dit « canaux résineux » présents en quantités variables dans certaines espèces de végétaux [de Cordemoy, 1911]. L'étendue des espèces et genres d'arbres produisant des résines terpéniques en fait des matériaux très divers dont les caractéristiques et compositions chimiques varient subtilement d'une espèce à l'autre (voir partie A-2-1/). En sélectionner un grand nombre avec des compositions proches en vue de leur identification par spectroscopies vibrationnelles permet d'explorer cette diversité. Les gommages quant à elles semblent provenir uniquement d'altérations physiologiques, autrement dit suite à une blessure au niveau de l'écorce du végétal qui dégrade la paroi pecto-cellulosique des cellules végétales [Leroy, 2009].

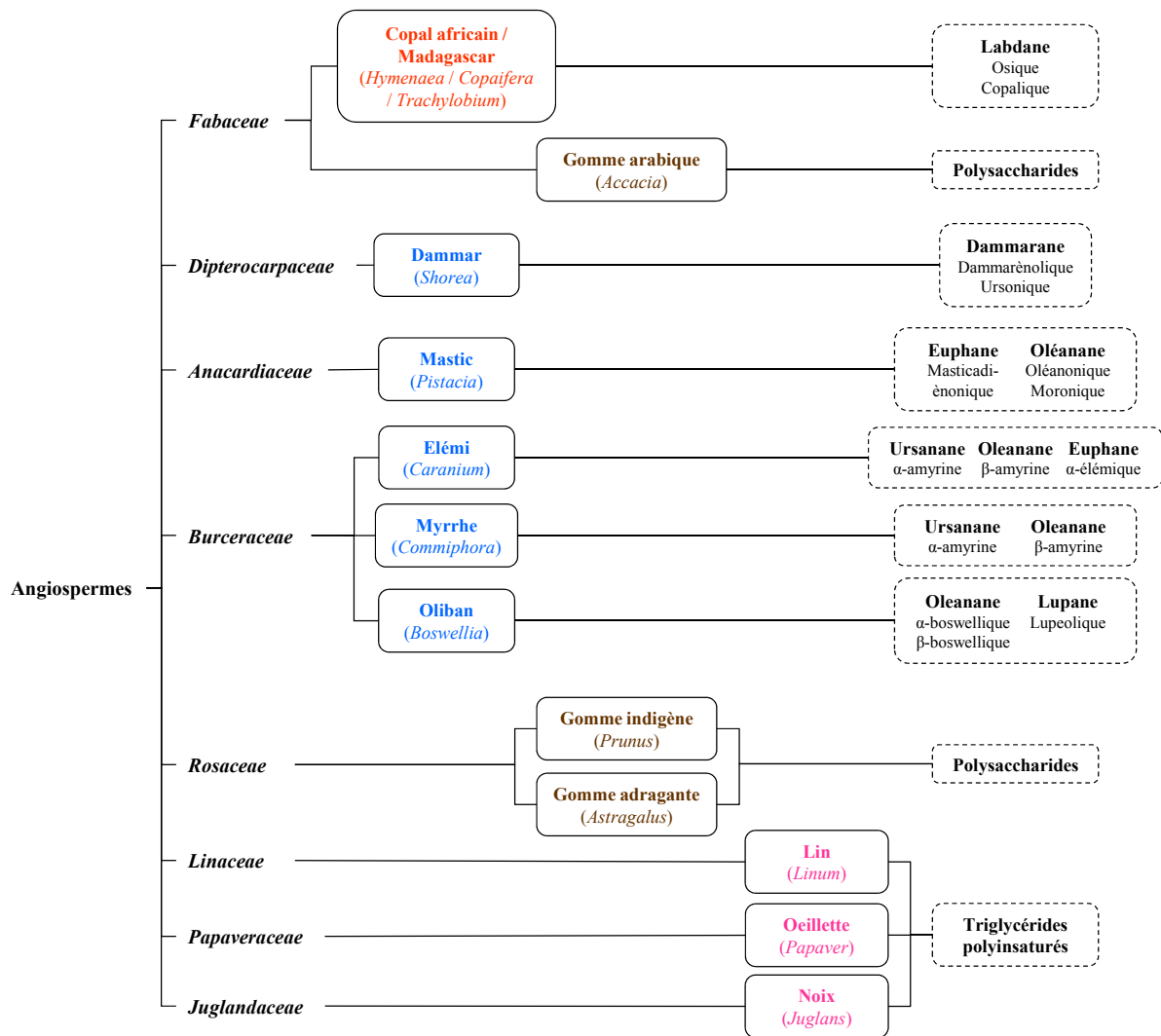


Fig. 1-2 : Extrait de la classification des espèces végétales. Embranchement des angiospermes (plantes à fleurs). Les familles indiquées sont celles dont nous étudions les sécrétions. En orange les résines diterpéniques, en bleu les triterpéniques, en marron les gommages, en rose les huiles. L'espèce d'arbre ou de plante est indiquée entre parenthèses. La dernière colonne indique, pour les résines les squelettes types avec les acides terpéniques majoritaires, et pour les autres matériaux leur famille chimique.

Les huiles proviennent également de plantes de la division des angiospermes (fig. 1-2). Elles ne sont pas, comme les résines et les gommages, des exsudats, mais sont extraites des graines végétales suivant deux procédés : par expression (les graines sont pressées et l'huile est expulsée) ou par extraction aux solvants (les graines sont froissées, l'huile « exsude » puis est traitée aux solvants). Elles peuvent ensuite être raffinées (dégommage, neutralisation et décoloration) [Newton Friend, 1917].

Pour ce qui est des matériaux d'origine animale, les gommés-laques, résines terpéniques, résultent de la sécrétion du corps d'insectes de la famille des cochenilles (Lacciferidés) vivant sur les brindilles de certains arbres et s'y nourrissant. Elles subissent plusieurs traitements avant d'être utilisées : élimination des impuretés (corps des insectes, bois), décoloration et parfois élimination des cires [Langenheim, 2005]. Les colles animales proviennent des parties riches en collagène : la peau, les tendons, les os ou encore les cartilages. Des traitements sont également effectués, (macération, ébullition, retrait des impuretés, filtration, séchage) afin d'extraire le collagène [Livingston Fernbach, 1907 ; Petit *et al.*, 2005].

A-2/ Composition chimique

A-2-1/ Les résines

Les résines sont formées majoritairement de composés appelés les terpènes, dont certains sont volatils, et également d'une section colorante. Ces composés terpéniques consistent en la répétition d'unités d'isoprène (C_5) de façon linéaire ou cyclique, et se classent suivant différents groupes :

- monoterpènes en C_{10}
- sesquiterpènes en C_{15}
- diterpènes en C_{20}
- sesterterpènes en C_{25}
- triterpènes en C_{30}
- carotènes en C_{40}
- polyisoprènes en $(C_5)_n$

Les composés monoterpéniques et sesquiterpéniques correspondent principalement à des composés volatils et/ou liquides, produits respectivement par des conifères et des angiospermes. Cette fraction du matériau n'est pas la plus importante, et n'est pas caractérisable par spectroscopie vibrationnelle, nous nous focaliserons donc sur la composition non-volatile – voire polymérisée – des résines. Cette dernière, soluble dans divers solvants organiques mais insoluble dans l'eau, est complexe tant du point de vue des molécules présentes que de leurs modes d'assemblages. Peu de recherches ont été menées sur les mécanismes d'assemblage [Scalarone *et al.*, 2003]. Certaines résines sont sensibles à l'oxydation et contiennent des produits dérivés initialement absents des substances fraîches. De plus, ces matériaux complexes présentent une grande variabilité de par l'étendue des espèces d'arbres les sécrétant ; et très peu d'études cherchent à différencier les résines en gardant un lien avec leur origine botanique. Il est donc difficile de donner les compositions chimiques exactes de ces matériaux, nous parlerons

uniquement de « composé(s) majoritaire(s) » ou de « squelette carboné type » sur lequel se greffent des fonctions chimiques principalement acides [Mills et White, 1994 ; Petit, *et al.*, 2005]. Ces molécules types sont généralement celles utilisées pour l'identification des matériaux par techniques séparatives : nous parlons alors de bio-marqueurs. Les résines naturelles sont formées de mono-, sesqui-, di- et triterpènes et ne contiennent pas (ou que très rarement) à la fois des di- et des triterpènes. Nous présenterons donc les résines suivant ces deux groupes.

Les résines diterpéniques

Les résines diterpéniques possèdent trois squelettes types principaux : l'abiétane et le pimarane, tricycliques, principalement acides, et produits uniquement par des conifères, ainsi que le labdane bicyclique produit par des conifères et des angiospermes. Parmi les résines diterpéniques de notre corpus, la **colophane** provient d'arbres du genre *Pinus* (famille des *Pinaceae*) et la **térébenthine de Venise** d'arbres du genre *Larix* (famille des *Pinaceae*) après distillation de la résine récoltée. Elles ont pour composés majoritaires (fig. 1-3) l'acide abiétique et ses produits de dégradation basés sur le squelette type abiétane (acide déhydroabiétique, didéhydroabiétique, 7-oxodéhydroabiétique) et l'acide isopimarique basé sur le squelette type pimarane.

La **sandaraque** (arbres du genre *Tetraclinis*, *Junipenus*, ou *Cupressus*, famille des *Cupressaceae*), la résine **Kauri** et le **copal de Manille** (arbres du genre *Agathis*, famille des *Araucariaceae*) ont pour composés majoritaires (fig. 1-4) l'acide communiqué (majoritairement polymérisé), l'acide agathique et l'acide sandaracopimarique, basés respectivement sur les squelettes types labdane et pimarane.

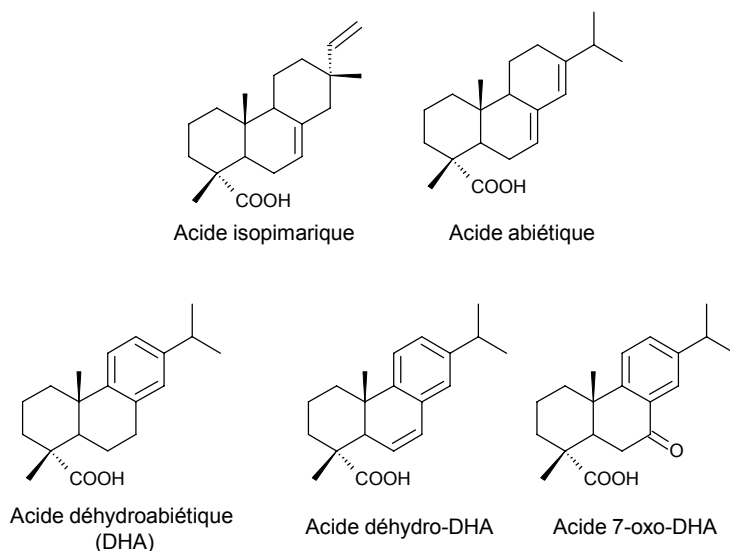


Fig. 1-3 : Composés majoritaires et produits de dégradation de la colophane et de la térébenthine de Venise (famille des *Pinaceae*) (résines diterpéniques).

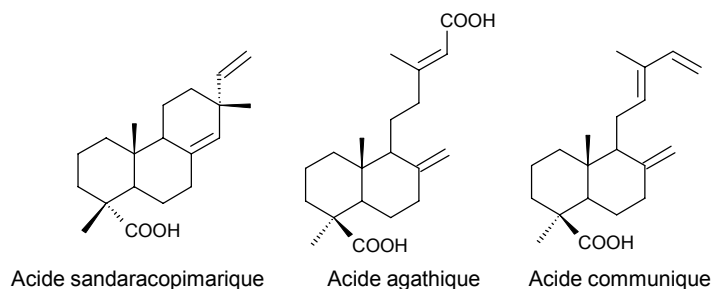


Fig. 1-4 : Composés majoritaires de la sandaraque (famille des *Cupressaceae*), du copal de Manille et de la résine Kauri (famille des *Araucariaceae*) (résines diterpéniques).

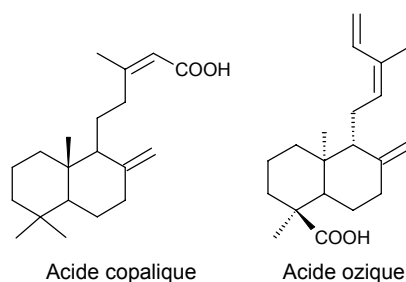


Fig. 1-5 : Composés majoritaires des copals africains et de Madagascar (famille des *Fabaceae*) (résines diterpéniques).

Le dernier groupe de résines diterpéniques et celui des **copals africains** et de **Madagascar** provenant d'arbres de la famille des *Fabaceae* et de différents genres en fonction de leur localisation géographique (*Hymenaea*, pour le copal de Madagascar, *Trachylobium* pour celui de Zanzibar, *Copaifera* pour le copal du Congo et le copal de Sierra Leone) et ont pour composés majoritaires (fig. 1-5) l'acide copalique et l'acide cis-ozique avec un squelette type labdane.

Les résines triterpéniques

Les triterpènes sont pour la plupart tétra- (type euphane, dammarane) ou pentacycliques (type oléanane, lupane, ursane). Parmi les résines triterpéniques de notre corpus, trois d'entre elles proviennent d'arbres de la famille *Burseraceae* : l'**élémi**, l'**oliban** et la **myrrhe**. L'**élémi** provient d'arbres du genre *Caranum* et ses composés majoritaires (fig.1-6) sont les alcools α - et β -amyrine (type ursanane et oléanane), et l'acide α -élémique basé sur le squelette type euphane. L'**oliban** provient de plantes du genre *Boswellia* et a pour composés majoritaires (fig.1-6) les acides α - et β -boswelliques et leurs dérivés acétyléniques basés sur le squelette type oléanane ainsi que l'acide lupéolique (type lupane). La **myrrhe** provient d'arbres du genre *Commiphora*, avec un mélange complexe de triterpènes dont les alcools α - et β -amyrine. Ces deux dernières résines contiennent une quantité non négligeable de gomme (polysaccharides) et sont souvent chimiquement confondues [Edwards et Falk, 1997].

Deux autres résines triterpéniques sont mentionnées dans notre étude : le **mastic** provenant d'arbres du genre *Pistacia* (famille des *Anacardiaceae*) avec pour composés (fig. 1-7) les acides masticadiénonique (squelette type euphane), oléanonique et moronique (squelette type oléanane) ; et le **dammar** issu d'arbres de différents genres en fonction de la localisation géographique (famille des *Dipterocarpaceae*) qui a pour biomarqueurs l'acide dammarénolique et l'acide ursonique (respectivement type dammarane et ursane).

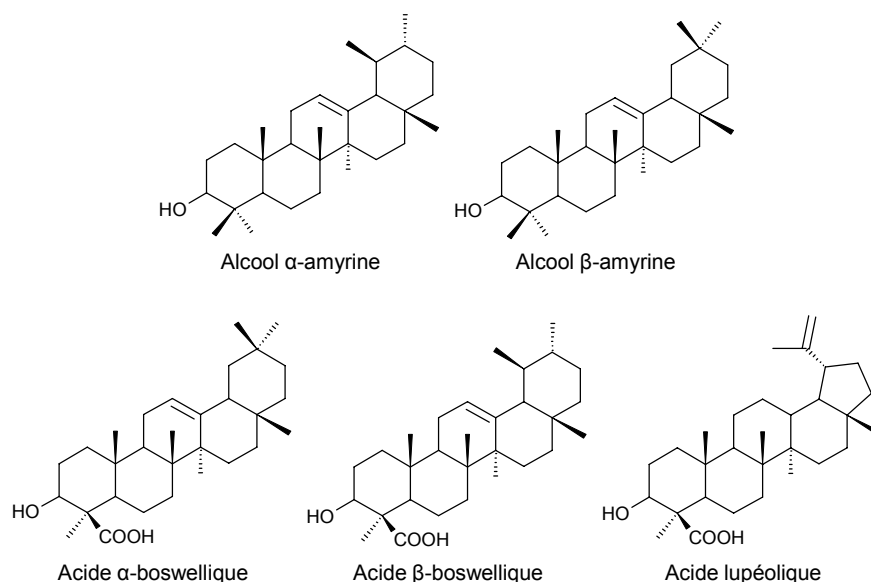


Fig. 1-6 : Composés majoritaires des résines de l'élémi, l'oliban et la myrrhe (famille des *Burceraceae*) (résines triterpéniques).

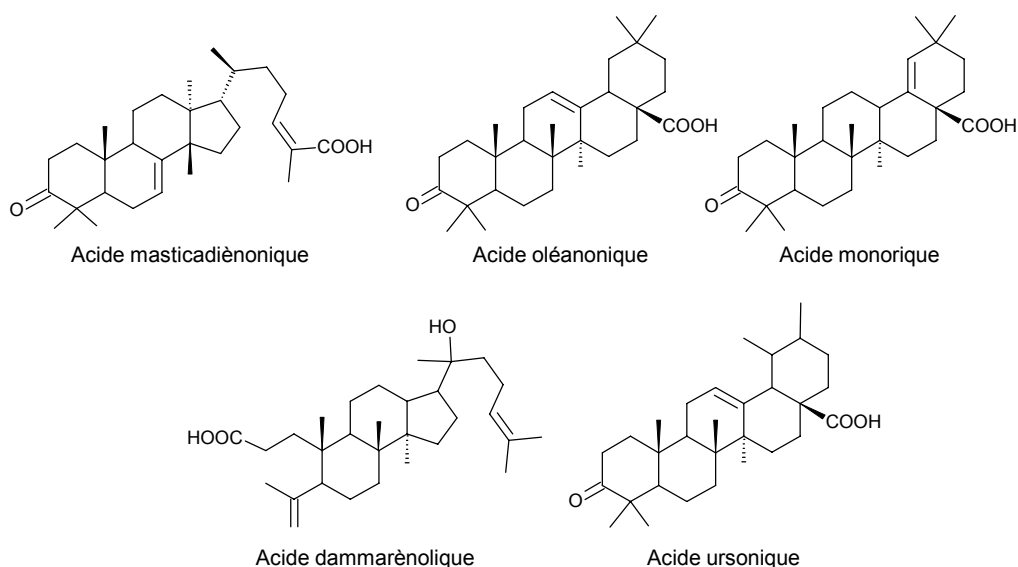


Fig. 1-7 : Composés majoritaires du mastic (famille des *Anacardiaceae*) et du dammar (famille des *Dipterocarpaceae*) (résines triterpéniques).

Les gommes-laques

La dernière classe de résines est celle des **gommes-laques**. Elles sont formées de composés aliphatiques : les acides aleuritique et butolique ; ainsi que d'acides cycliques dérivés de sesquiterpènes comme par exemple l'acide jalarique. Elles sont relativement riches en composés colorants de type anthraquinones. Elles sont très souvent traitées après récolte avec notamment une étape de « décirage » plus ou moins appliquée en fonction du rendu désiré. Dans notre corpus, deux types de gommes-laques sont étudiées : Platina et Cerise. Ces appellations sont commerciales mais la seconde, de couleur rouge foncé et opaque semble avoir été moins traitée et est donc plus riche en matière colorante et en cires.

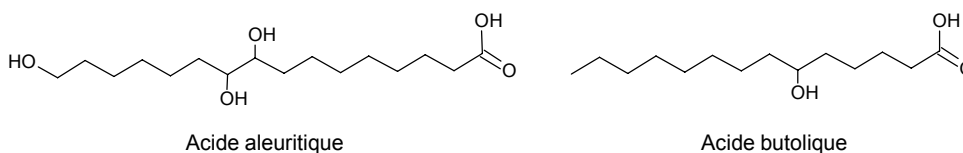


Fig. 1-8 : Composés terpéniques majoritaires des gommes-laques.

A-2-2/ Les huiles

Les huiles sont composées de triglycérides formés par la réaction de la glycérine avec trois acides gras saturés (5 à 15%) et insaturés (85 à 95%). Elles sont dites siccatives, c'est-à-dire qu'elles polymérisent et s'oxydent en formant un film, si elles contiennent plus de 60% d'acides polyinsaturés. En effet, seuls les composés polyfonctionnels permettent la formation d'un réseau : les saturés et mono-insaturés ne peuvent pas polymériser.

La majorité des études décrit généralement le processus de siccativité comme la succession de deux phénomènes : une auto-oxydation et une polymérisation basée sur une chimie radicalaire [Mallégol *et al.*, 1999 ; 2000] dont les mécanismes ne sont pas encore totalement établis. La première étape consiste en l'arrachage d'un proton sur un carbone en alpha d'une insaturation et par la fixation de dioxygène sur ce même carbone. Il en résulte des peroxydes très réactifs qui vont évoluer vers, d'une part, divers produits plus stables comme des cétones, ou aldéhydes (volatils) et époxydes [Mallégol *et al.*, 1999] responsables respectivement du jaunissement et de l'odeur rance des huiles [Petit *et al.*, 2005]. D'autre part, ces peroxydes instables vont se décomposer en espèces radicalaires qui vont, par couplage intermoléculaire, entraîner une polymérisation et la formation d'un film réticulé [Wexler, 1964].

Dans le corpus, trois différentes huiles sont étudiées, l'**huile de lin**, extraite des graines de lin (famille des *Linaceae*), celle d'**œillette** extraite des graines de pavot (famille des *Papaveraceae*) et celle de **noix** (famille des *Juglandaceae*). Ces huiles sont caractérisées par un taux d'acides gras polyinsaturés élevé (en moyenne 70%) dont une forte teneur en acide linoléique (fig. 1-9) qui permet une siccation importante et l'obtention d'un réseau dense et un film solide [Wexler, 1964].

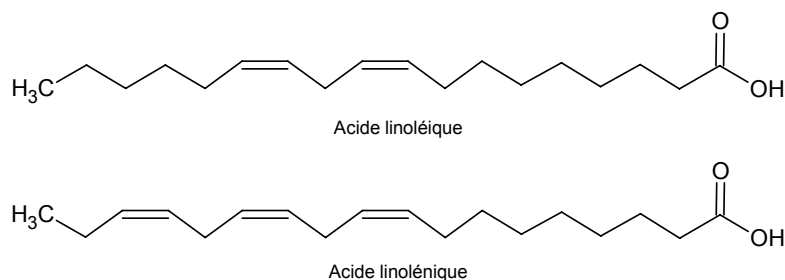


Fig. 1-9 : Acides gras polyinsaturés majoritaires des huiles leur conférant leurs propriétés siccatives.

A-2-3/ Les gommages

Les gommages sont des polysaccharides acides, linéaires ou ramifiés. Contrairement aux résines, elles sont solubles dans l'eau, critère permettant généralement une première identification par un test simple [Mills et White, 1994]. La structure des gommages est complexe et diffère, tout comme sa composition, d'une espèce productrice à une autre, selon l'origine géographique et l'époque de récolte. Les sucres majoritairement présents dans les gommages sont le galactose, l'arabinose, les acides glucuronique et galacturonique et d'autres minoritaires comme le rhamnose, le xylose et le mannose.

Trois gommages font partie du corpus étudié : la **gomme arabique** extraite de diverses espèces d'accacias (famille des *Fabaceae*), dont le polysaccharide galactane (polymère du galactose : (1,3)- β -D-Galactopyranose) est le composé majoritaire ; la gomme connue en Europe sous le nom de **gomme indigène**, extraite d'arbres du genre *Prunus* (famille des *Rosaceae*) comme par exemple le cerisier, l'abricotier, le prunier, etc. ; et enfin la **gomme adragante**, extraite d'arbre du genre *Astragalus* (famille des *Fabaceae*) dont les deux polysaccharides majoritaires sont la tragacanthine (arabinose et galactose majoritairement) et la bassorine (fig. 1-10) (acide tracaganthique : (1-4) α -D-acide galacturonique forme pyranose ponctué de β -D-xylopyranose).

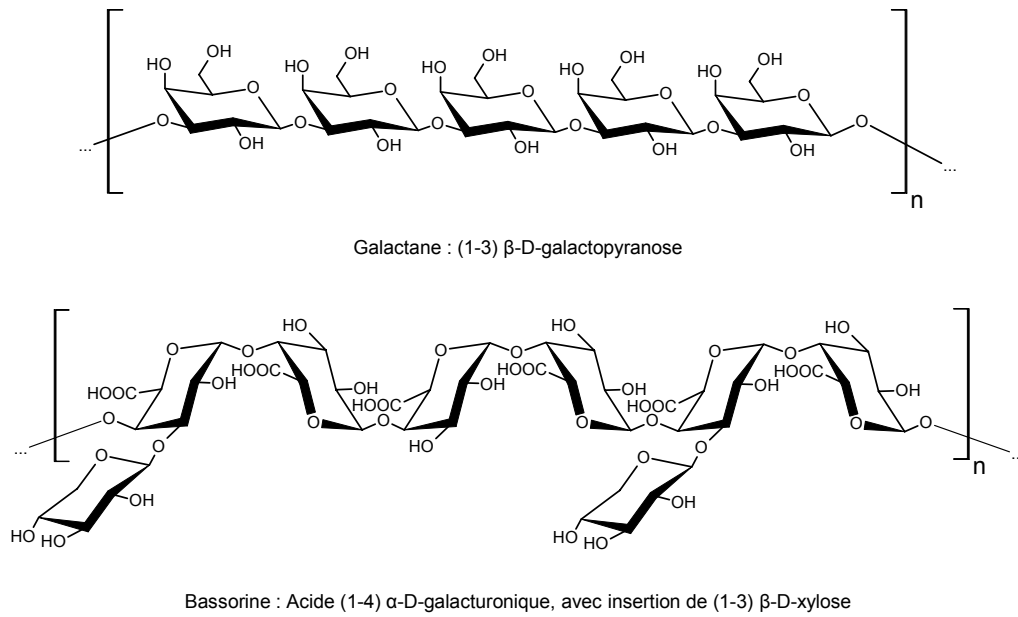


Fig. 1-10 : Polysaccharides majoritaires composant les gommages : le galactane dans la gomme arabique, et la bassorine dans la gomme adragante.

A-2-4/ Les colles

Les colles animales (**colle de peau de lapin**, de nerfs, d'os) sont constituées majoritairement de dérivés du collagène, composé protéinique présent dans la peau, les os, les cartilages, les tendons et pour les poissons (**colle de poisson**) dans les squelettes mais également les nageoires et la vessie natatoire (ichtyocolle) de certaines espèces (**colle d'esturgeon**).

Le collagène est une glycoprotéine composée de trois chaînes (chaînes α) polypeptidiques associées. Cette triple hélice (tropocollagène) peut renfermer des chaînes α différentes, ce qui engendre différentes sortes de collagène. Elle est composée de divers acides aminés (fig. 1-11) dont la séquence est ordonnée et que la glycine, un des composés majoritaire, ponctue régulièrement. Les autres acides aminés présents en majorité sont la proline, l'hydroxyproline et l'hydroxylysine.

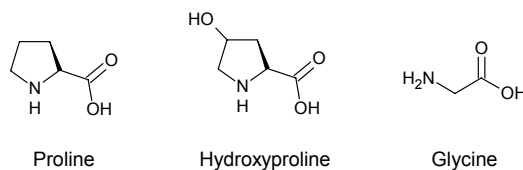


Fig. 0-11 : Acides aminés majoritaires des colles animales.

B/ Corpus d'échantillons étudiés

B-1/ Matériaux bruts de référence

Le corpus de matériaux de référence est composé d'échantillons représentatifs des quatre familles chimiques précédemment décrites. Ces références proviennent de divers fournisseurs, qu'ils soient commerciaux ou issus de collection de musées ou d'autres laboratoires. Les provenances sont indiquées dans le tableau 1-1. Tous les matériaux utilisés ont, au préalable, été validés par d'autres méthodes analytiques, principalement par techniques séparatives couplées à la spectrométrie de masse au sein des différents laboratoires qui nous les ont fournis.

Sur les 47 échantillons de référence, 7 sont des huiles, 5 des colles animales, 4 des gommes et les 31 restantes sont des résines terpéniques (divers copals, colophane, térébenthine de Venise, sandaraque, Kauri, mastic, élémi, oliban, dammar et gomme-laque). Nous avons décidé de nous intéresser de plus près à ces dernières, car comme décrit précédemment, elles proviennent d'une grande variété d'espèces d'arbres de diverses localisations géographiques, entraînant ainsi des compositions chimiques variées. Il était donc nécessaire de varier les origines botaniques mais également d'avoir plusieurs échantillons représentatifs de chaque type de matériaux pour permettre une approche statistique des résultats.

L'ensemble du corpus est composé de matériaux « frais » ne présentant pas d'altérations ou d'hétérogénéités apparentes, et si tel est le cas, les différentes zones ont été analysées. La majorité des échantillons est sous forme brute, autrement dit des fragments secs de résines, de colles et de gommes, de dimensions variables entre 3 et 15 mm. D'autres plus ou moins liquides (la térébenthine de Venise, une colophane et les huiles) ont été analysés sous leur forme brute mais également appliqués pour séchage sur des lames de verre afin d'obtenir un produit polymérisé. L'obtention de ces films entraîne une modification de la composition moléculaire : nous pouvons alors parler de matériaux « transformés ».

B-2/ Echantillons du patrimoine : matériaux bruts connus et incertains

Dans cette section nous décrivons deux corpus de matériaux. Un premier constitué de copals archéologiques provenant d'un site médiéval au Yémen, préalablement identifiés par py-GC/MS comme étant des copals africains [Regert *et al.*, 2008], qui a permis une première validation de la méthodologie de reconnaissance des matériaux naturels.

Famille chimique	Echantillon	Description	Provenance
Diterpènes (18 éch.)	Sandaraque	grain jaune	Musée de la Musique, Paris
	Kauri	grain jaune	C2RMF, Paris
	Sandaraque	grain jaune	Sennelier, Paris
	Copal	grain jaune	Musée de la Musique, Paris
	Copal Manille	grain jaune	Musée de la Musique, Paris
	Copal Manille	grain jaune	Valot, Paris
	Copal Sierra Leone	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
	Copal Zanzibar	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
	Copal Congo	grain jaune	Ets A. Arnaud S.A., Paris
	Copal Madagascar	grain jaune	C2RMF, Paris
	Copal Madagascar	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
	Colophane	grain jaune	HMB, Paris
	Colophane <i>Pinus halepensis</i>	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
	Colophane	grain jaune	Laverdure, Paris
	Colophane	grain jaune	Laverdure, Paris
Colophane	grain jaune	/	
Colophane	Film sec	Vernis préparé à partir de colophane (Laverdure) appliqué sur lame (solvant éthanol)	
Térébenthine de Venise	grain jaune	HMB, Paris	
Terpènes (2 éch.)	Gomme-laque « Platina »	grain jaune	Laverdure, Paris
	Gomme-laque « Cerise »	grain jaune	Laverdure, Paris
Triterpènes (11 éch.)	Mastic (Chios)	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
	Mastic	grain jaune	Musée de la Musique, Paris
	Mastic (Chios)	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
	Mastic	grain jaune	Cléton, Paris
	Élémi	grain jaune	C2RMF, Paris
	Élémi	grain jaune	Prolabo, Rhône Poulenc
	Dammar (Shorea)	grain jaune	C2RMF, Paris
	Dammar	grain jaune	Sennelier, Paris
	Oliban <i>B. carterii</i> Somalie	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
	Oliban <i>B. papyfera abyssinica</i>	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris
Oliban <i>Danielle thirifera</i>	grain jaune	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris	
Triglycérides (7 éch.)	Huile de lin	liquide	Laverdure, Paris
	Huile de lin	liquide	Laverdure, Paris
		film sec	Laverdure, Paris
	Huile d'œillette	liquide	Laverdure, Paris
		film sec	Laverdure, Paris
	Huile de noix	liquide	Laverdure, Paris
film sec		Laverdure, Paris	
Protéines (5 éch.)	Colle de peau de lapin	grain blanc	Sennelier, Paris
	Colle de poisson	grain jaune	Musée de la Musique, Paris
	Ichtyocolle (esturgeon)	film sec	Musée de la Musique, Paris
	Colle de poisson	long grain jaune	Cléton, Paris
	Ichtyocolle	petit grain jaune	Yuopiston Apteeki, Mannerth. t.5, Helsinki
Polysaccharides (4 éch.)	Gomme arabique	grain translucide	Musée de la Musique, Paris
	Gomme arabique	grain translucide	/
	Gomme arabique	grain translucide	/
	Gomme indigène (Prunus)	grain rouge foncé	Musée de matière médicale, faculté de pharmacie, Paris

Tab. 1-1 : Tableau récapitulatif des échantillons de référence analysés classés suivant leur famille chimique avec leurs noms, leur description, et leur provenance.

Le second est un corpus plus large provenant du fonds d'un marchand de pigments et de matériaux pour peintres du XIX^{ème} siècle, Pinondel, et comportant des matériaux plus ou moins identifiés et appartenant à diverses familles chimiques.

B-2-1/ Matériaux archéologiques : le site de Sharma

Le corpus dont nous disposons est composé de divers échantillons archéologiques provenant de Sharma, un site archéologique portuaire situé sur la côte de la vallée du Hadramaout au Yémen et daté du XI^{ème} siècle. Cette région comporte plusieurs ports ayant servi de points de transfert de marchandises entre la Chine, l'Inde, les pays du Golfe et l'Afrique entre le VI^{ème} et le XII^{ème} siècle [Rougeulle, 2004]. Ces échanges ont pu être mis en évidence [Rougeulle, 2007] par la présence sur ces sites portuaires de céramiques, de verreries, de perles semi-précieuses, etc. Les observations visuelles et la littérature chinoise et arabe de l'époque ont tout d'abord laissé supposer que les résines retrouvées à Sharma étaient de l'encens, substance produite en masse dans cette vallée. Cependant, ils ont fait l'objet d'une étude par méthodes séparatives couplées à la spectrométrie de masse [Regert *et al.*, 2008] et ont été identifiés comme étant, d'une part des copals provenant d'arbres du genre *Hymenaea* poussant sur les côtes de l'est africain et de Madagascar, nouvelle preuve des échanges commerciaux de l'époque ; et d'autre part des fragments d'oliban (encens), provenant d'arbres du genre *Boswellia*, espèce locale, indication d'une production régionale conséquente.

L'intérêt d'aborder des échantillons connus, mais que – contrairement aux matériaux de référence qui sont eux aussi déjà identifiés – nous pouvons qualifier de « réels » dans le sens où ils proviennent d'un site archéologique ; est qu'ils sont directement représentatifs d'objets du patrimoine culturel. Ces échantillons (tab. 1-2) sont de nature et aspect différents et semblent pour certains avoir subi des modifications. Ils représentent ainsi une diversité des situations pouvant être rencontrées sur des sites archéologiques. Par ailleurs, les études précédentes ne se sont pas intéressées à l'hétérogénéité de ces matériaux, les analyses ayant été faites sur des prélèvements internes. De plus, ils sont disponibles en assez grande quantité, permettant ainsi des prélèvements. Ceci devrait nous permettre non seulement de répertorier les difficultés rencontrées pour obtenir, dans ces contextes, des signatures vibrationnelles des matériaux, mais également d'appréhender leurs modifications ou altérations, et de tenter d'évaluer l'impact des altérations sur la reconnaissance des matériaux.

Le corpus de copals résineux peut être réparti en différents groupes fondés sur leur aspect et couleur (fig. 1-12) : un premier groupe de copals jaunes (MR1210, MR1211, MR1212, MR1213) peu altérés en surface, un second de copals orange (MS5673, MS5676) relativement peu altérés, mais dont la surface présente des craquelures ; et un dernier de copals rouge foncé (MR1214, MR1225, MR1226, MR1234) présentant en surface une sorte de croûte friable. Tous les fragments à notre disposition sont des aliquotes (entre 4 et 10 mm) des échantillons initiaux trouvés sur le site, laissant donc apparaître en observation macroscopique, outre la surface plus ou moins altérée, des faces « fraîches », translucides.

Composition chimique	Matériau	Echantillon	Description
Triterpènes	Oliban	MR1243	Grain résineux enrobé de sédiments
		MS5624	Résineux, couleur brune
		MR1203	Résidus foncés (tesson)
		MR1204	
		MR1217	
		MR1224	
		MS5618	
		MS5641	
Diterpènes	Copal	MR1210	Fragment résine jaune
		MR1211	
		MR1212	
		MR1213	
		MS5673	Fragment résine orange
		MS5676	Fragment résine orange/rouge
		MR1214	Fragment résine rouge
		MR1234	
		MR1225	
		MR1226	

Tab. 1-2 : Tableau récapitulatif des échantillons du site de Sharma analysés classés par composition chimique avec leurs noms et descriptions.



Fig. 1-12 : Photographie d'une sélection représentative des échantillons de copals archéologiques de Sharma, montrant une variabilité des couleurs et des aspects de surface : les copals jaunes (MR1213 et MR1211) ont une surface peu altérée, les copals orange (MS5673) et rouges (MR1226 et MR1215) montrent des surfaces plus « sèches » et friables.

Le corpus d'oliban est présent sous deux formes (fig. 1-13) : des grains résineux de couleur rouge très foncée à brune (MR1243, MS5624), mais également des résidus de couleur marron ou noire mélangés à des sédiments, et/ou retrouvés dans des tessons de céramique qui laissent supposer une transformation thermique (MR1203, MR1204, MR1224, MR1217, MS5641, MS5618).

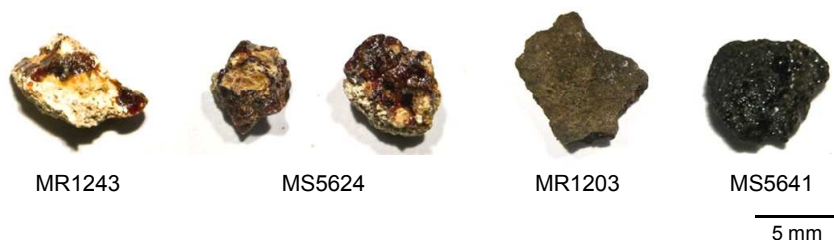


Fig. 1-13 : Photographie d'une sélection représentative des échantillons d'olibans archéologiques de Sharma montrant une variabilité d'aspect : des grains résineux entourés de sédiments (MR1243 et MS5624), et d'autres (MR1203 et MS5641) probablement carbonisés.

B-2-2/ Matériaux incertains ou non-identifiés : le fonds Pinondel

Les matériaux de ce corpus appartiennent au fonds de commerce d'un marchand de pigments et autres matériaux pour les arts, Pinondel, découverts lors de la démolition d'une ancienne boutique d'artisan à Paris au début des années 1970. Un restaurateur (Yan Ten Kate) a récupéré une série de cartons contenant ces pigments ainsi qu'un livre manuscrit de recettes de fabrication de pigments, datant des années 1870-1900 et portant l'inscription « *Fabrique de couleurs fines, Maisons Ferrand et Mamet réunies, Pinondel, succ^r.* » [Hugon et Stefannaggi, 2006]. La proportion de matériaux organiques est très faible par rapport à la quantité de pigments, 35 échantillons sur un total de 203 (soit 17 %), dont des vernis, des cires, des gommes, des résines, des colles, de la caséine, de l'amidon, ou encore des essences. Il est donc possible que ces matériaux organiques fassent partie des matières premières utilisées par Pinondel pour la fabrication de ses couleurs, la plupart pouvant entrer dans la composition de vernis ou de liant pour la peinture [Perego, 2005].

Parmi l'inventaire établi [LRMH site Internet], seuls des matériaux organiques ont été prélevés (tab. 1-3), à savoir : des colles (de peau, de nerfs), des gommes (arabique, adragante) et des résines (colophane, sandaraque, myrrhe, gomme-laque, etc.). Ce sont pour la plupart des grains ou fragments de 4 à 17 mm, de couleurs variables du jaune clair et translucide au noir opaque. Ils ont été analysés dans le but de tester la méthodologie de reconnaissance des matériaux sur des objets « réels » pour certains non-identifiés. Par ailleurs, aucune analyse par GC/MS n'a encore été effectuée sur ces échantillons.

Composition chimique	Nature du matériau (selon l'inventaire)	Référence de l'échantillon	Description
Diterpènes	Colophane	PINR02	Morceaux et larmes, couleur ambrée, surface friable
	Sandaraque	PINR06	Larmes et grains, couleur ambrée et brune
	Colophane ?	PINR09	Morceaux transparents, ambrés, surface friable
Terpènes	Gomme laque	PINR05	Ecailles, brillantes, couleur orange-rouge
	Gomme laque blonde	PING07	Paillettes et larmes brillantes, couleur rouge /orangé
Triterpènes	Dammar	PINR04	Morceaux transparents, jaune pâle, surface friable
	Myrrhe	PING06	Larmes irrégulières, couleur brun / jaune
Protéines	Colle de peau	PINC01	Poudre et morceaux, beige clair à caramel
	Colle de nerf	PINC02	Poudre et morceaux, jaune doré
Polysaccharides	Gomme adragante	PING08	Copeaux en rubans, opaques, couleur ambrée
	Gomme arabique	PING10	Morceaux et larmes, couleur brun-noir et beige
	Gomme adragante	PING01	Copeaux en rubans, opaques, couleur ambrée
	Gomme arabique	PING02	Morceaux incolores à jaunes-rougeâtres, friables
Inconnu	Inconnu	PINR10	Morceau transparent, ambré, surface friable

Tab. 1-3 : Tableau récapitulatif des échantillons du fonds Pinondel classés par composition chimique avec leurs noms et descriptions. Deux échantillons sont, pour l'un incertain, et pour l'autre inconnu (PINR09 et PINR10).

C/ Vernis expérimentaux, protocole de préparation

L'étude des vernis expérimentaux a pour finalité de détecter, d'identifier, et éventuellement de quantifier les composés majoritaires d'un vernis ancien par spectroscopies vibrationnelles *in situ* au moyen d'appareils portables (voir chapitre 5). Il est cependant nécessaire, avant de s'attaquer à des objets « inconnus » de développer et valider une méthodologie en laboratoire sur des échantillons éprouvettes (chapitre 4). Les premières applications de cette méthodologie concernent des instruments de musique, dont le vernis est supposé d'origine (voir chapitre 5).







C-1/ Choix des matériaux

Le choix des matériaux doit tenir compte des compositions supposées des vernis d'instruments pour correspondre au mieux avec ces applications « réelles » potentielles ; mais il est également nécessaire de commencer par des échantillons simples, afin d'éviter les signatures chimiques de composés minoritaires comme des siccatifs ou des pigments. Des études menées précédemment sur un corpus d'instruments de musique (essentiellement des violons) par spectroscopie infrarouge mais également par GC/MS ont montré que leurs vernis étaient faits d'un mélange huile/résines [Echard, 2010 ; Echard *et al.*, 2008] avec pour certains une identification de la résine comme étant de nature diterpénique provenant d'arbres de genre *Pinus* [Echard *et al.*, 2007]. Nous avons donc opté pour un mélange huile de lin/colophane, matériaux que nous pouvons trouver facilement chez les fabricants de fournitures pour peintres. De plus, ces deux matériaux étant de nature chimique différente, il nous est plus aisé de les identifier – quelle que soit la méthode d'analyse – que si nous étions face à un mélange de résines par exemple. Il est cependant connu [Bounnani, 1733 ; Watin, 1773 ; Romain, 1908] que les vernis sont préparés de manière complexe, avec des temps de chauffe variables, et surtout l'ajout de composés inorganiques dit siccatifs, autrement dit permettant le séchage plus rapide du vernis une fois étalé (rôle de catalyseur de la réaction de polymérisation et de réticulation de l'huile) [Mallégo *et al.*, 2000]. Cependant nous avons choisi dans un premier temps de ne pas les intégrer à nos mélanges, afin d'avoir des vernis les plus simples possibles, et d'éviter ainsi des signatures chimiques supplémentaires pouvant gêner la détection et donc l'identification des composés majoritaires.

L'objectif est d'évaluer la possibilité de quantifier par spectroscopies IR et Raman les composants des vernis, nous avons choisi de préparer des mélanges de colophane et d'huile de lin en rapports de concentration massique colophane/huile de lin variables par incréments de 10 % : 0/100, 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50 et 100/0. Les proportions ont été choisies de manière à avoir des vernis relativement fluides et surtout applicables au pinceau. Une valeur basse (5% de colophane) a été choisie pour expérimenter le cas d'un composé faiblement présent, et évaluer une limite de quantification ou de détection en IR et Raman.

C-2/ Protocole de préparation

La préparation des vernis expérimentaux s'est faite en deux phases : la préparation de la colophane, puis l'incorporation de l'huile de lin afin de réaliser un mélange homogène. Les différentes étapes de la préparation sont décrites dans le tableau 1-4. Les masses effectivement pesées lors des préparations sont rapportées dans le tableau 1-5.

<p>1/ Broyage de la colophane</p>  <p>Le broyage se fait dans un mortier et avec un pilon en agathe</p>	<p>2/ Pesée de la colophane</p> 	<p>3/ Dissolution dans l'éthanol et agitation a 60°C</p>  <p>Le volume d'éthanol est proportionnel à la masse de colophane pesée</p>
<p>4/ Pesée de l'huile de lin</p>  <p>L'huile de lin est pesée après stabilisation en température de la solution de colophane (fin d'évaporation du solvant)</p>	<p>5/ Homogénéisation du mélange et évaporation du solvant</p>  <p>Le chauffage se fait à 85°C (évaporation éthanol à 79°C) pendant 1h30 sous agitation continue</p>	<p>6/ Stockage des vernis dans des bouteilles teintées</p>  <p>Chaque vernis est stocké dans une bouteille teintée, datée et référencée avec les masses exactes des deux composés</p>

Tab. 1-4 : Protocole de préparation de vernis expérimentaux.

Vernis	% Colophane	m Colophane (g)	% Huile Lin	m Huile lin (g)	m totale (g)
05/95	5	3,75	95	71,25	75,00
10/90	10	7,50	90	67,50	75,00
20/80	20	15,00	80	60,00	75,00
30/70	30	22,50	70	52,54	75,04
40/60	40	30,00	60	45,00	75,00
50/50	50	37,50	50	37,51	75,01
100/0	100	25,00	0	/	/
0/100	0	/	100	69,12	/

Tab. 1-5 : Tableau récapitulatif des masses effectives des constituants pour la préparation des différents vernis. Les mélanges 100/0 et 0/100 correspondent aux vernis de produits purs préparés dans le solvant (éthanol), respectivement la colophane et l'huile de lin.

Des lames de verre, nettoyées à l'éthanol puis à l'acétone, sont identifiées pour l'application des vernis (fig. 1-14-a)). Différents types d'applications ont été effectués pour obtenir des échantillons d'épaisseurs différentes : une couche unique, trois couches appliquées à des temps intermédiaires d'environ 15 jours, permettant au vernis de sécher, et enfin des gouttes ont été déposées. Les pinceaux utilisés sont en soie naturelle (fig. 1-14-b)), et afin d'éviter des pollutions éventuelles, ils ont été dédiés chacun à un vernis par un système de couleurs (fig. 1-14-c).

Pour appliquer le vernis de la manière la plus reproductible possible, un protocole a été adopté : tremper le pinceau dans le flacon en ne mouillant que les poils, dégorger le pinceau et appliquer le vernis avec le côté chargé en matière (pour l'application de la goutte ne pas dégorger le pinceau). Après chaque utilisation les pinceaux ont été nettoyés à l'éthanol et à l'acétone et séchés pour les applications suivantes. Les lames ont ensuite été laissées à sécher à l'air libre, à l'abri de la poussière pendant environ deux semaines entre chaque application pour les lames à trois couches.

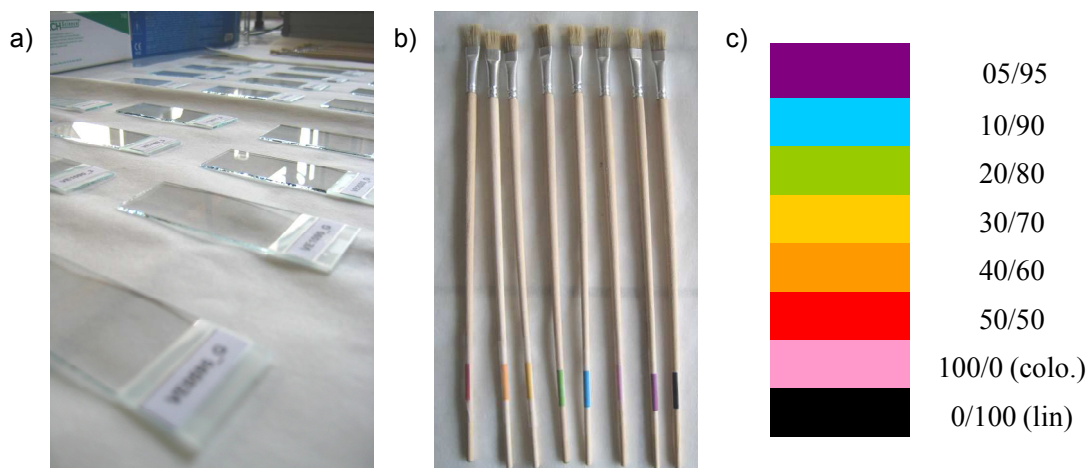


Fig. 1-14 : a) Lames de verre préparées pour l'application des vernis, b) pinceaux utilisés pour l'application avec c) les codes couleurs d'identification des échantillons.

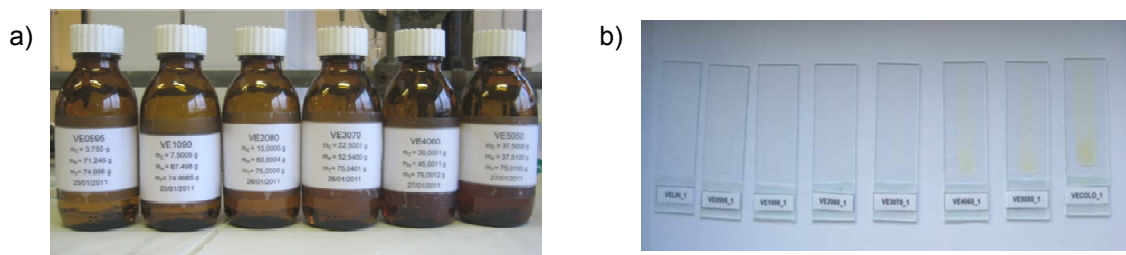


Fig. 1-15 : a) Vernis mis en bouteilles et identifiés pour conservation, et b) vernis appliqués sur lames de verre.

CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Ce chapitre a présenté les différents matériaux étudiés, leurs origines végétale ou animale ainsi que leur composition chimique (résines terpéniques, huiles siccatives, gommés et colles protéiniques). De la description des différents corpus d'échantillons, deux axes d'étude sont dégagés. Un premier concerne l'étude des matériaux bruts, leur identification par spectroscopies vibrationnelles et la détermination de critères de différenciation à l'aide d'un corpus de référence ; ainsi que l'étude de leur altération par des échantillons archéologiques, représentatifs des matériaux anciens. Cette approche est développée dans le chapitre 3. Un deuxième concerne l'étude de matériaux transformés, les vernis. Les préparations expérimentales vont servir à déterminer si les spectroscopies IR et Raman sont des outils efficaces pour la détection, l'identification, et la quantification des composés d'un mélange. Cette étude vibrationnelle a été comparée aux résultats obtenus sur les mêmes échantillons par des méthodes séparatives couplées à la spectrométrie de masse, et est présentée dans le chapitre 4.

Les approches expérimentales développées dans ce travail seront présentées dans le chapitre suivant (chapitre 2). Les principes et instrumentations des spectroscopies Raman et infrarouge, ainsi que les difficultés rencontrées pour l'obtention des spectres en fonction de la nature et de l'aspect des échantillons seront détaillés. A partir de tests destinés à évaluer les conditions optimales de mise en œuvre, nous définirons les protocoles de mesure adoptés. Les principes des techniques chromatographiques et de la spectrométrie de masse, ainsi que le protocole de préparation des échantillons pour les analyses seront succinctement présentés.

CHAPITRE 2
TECHNIQUES ET STRATEGIES D'ANALYSE

A/ Technique vibrationnelle : spectroscopie Raman	36
A-1/ Principe général	36
A-2/ Equipements	38
A-2-1/ Excitations dans le visible	39
A-2-2/ Excitation dans le proche infrarouge.....	40
A-3/ Définition des paramètres d'analyse	41
B/ Technique vibrationnelle : spectroscopie infrarouge	45
B-1/ Principe général	45
B-2/ Equipements	47
B-2-1/ Réflexion Totale Atténuée (ATR)	48
B-2-2/ Réflexion Spéculaire (RS)	49
B-3/ Définition des paramètres d'analyse	50
C/ Signatures vibrationnelles : bilan comparatif.....	51
D/ Méthodes séparatives et spectrométrie de masse	55
D-1/ Principe général.....	55
D-2/ Protocole d'analyse et équipements.....	57
Conclusion	58

CHAPITRE 2

TECHNIQUES ET STRATEGIES D'ANALYSE

L'objectif de notre travail est de mettre au point des méthodologies d'analyse non destructives d'une large gamme de matériaux naturels organiques par spectroscopies Raman et infrarouge. Comprendre les phénomènes qui ont lieu durant l'analyse ainsi que le fonctionnement des appareils permet de mieux appréhender les réponses des matériaux, et de trouver les conditions expérimentales les plus favorables à l'obtention de données exploitables.

Une des manières d'analyser un matériau, autrement dit de sonder la matière, nécessite l'emploi d'un rayonnement qui, par interaction avec cette dernière, provoque différents phénomènes mesurables. La figure 2-1 montre les différents types d'interaction rayonnement-matière qu'il est possible d'observer et de mesurer par différentes techniques en fonction des gammes d'énergie qu'elles font intervenir.

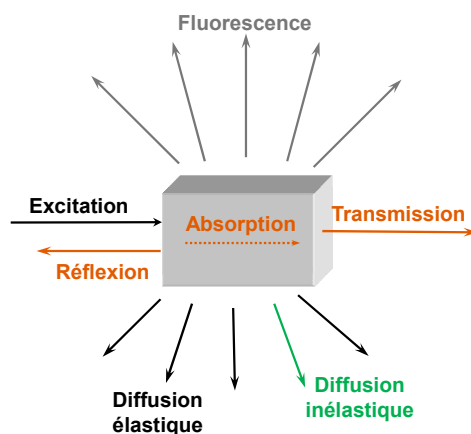


Fig. 2-1 : Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement-matière.

Les énergies des rayonnements sur lesquels nous nous centrons sont dans la gamme du visible et de l'infrarouge, soit à l'échelle des énergies des vibrations moléculaires sondées en spectroscopie infrarouge et Raman. En spectroscopie infrarouge, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis, ou indirectement, ce qui a été réfléchi. En spectroscopie Raman, le phénomène étudié est la diffusion inélastique de la lumière qui est très faible en intensité, et peut être masquée par la fluorescence.

Ces interactions entraînent des transferts d'énergie, qui sont, pour les spectroscopies Raman et infrarouge, les énergies vibrationnelles des molécules. Cependant, le recours à deux phénomènes d'interaction distincts entraîne des subtilités quant aux signatures vibrationnelles résultantes, car les propriétés électriques des molécules explorées dans chacun des cas ne sont pas les mêmes.

Ce chapitre présente succinctement les principes des spectroscopies Raman et infrarouge et les équipements utilisés ainsi que les paramètres d'analyses définis pour l'étude des matériaux bruts et des films de vernis. Un bilan comparatif des deux techniques vibrationnelles montrant leur complémentarité est également établi. Enfin, les films de vernis ayant également été analysés par techniques séparatives, un bref rappel du principe de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse est présenté, indiquant les appareillages utilisés et le protocole d'analyse suivi.

A/ Technique vibrationnelle : spectroscopie Raman

A-1/ Principe général

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration.

En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel » (fig. 2-2). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [Barbillat *et al.*, 1999] :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

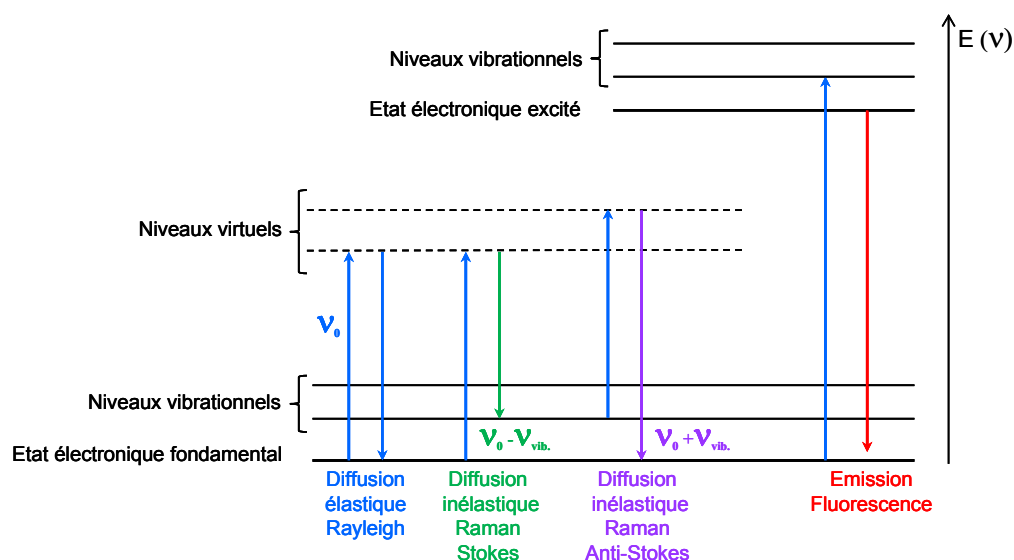


Fig. 2-2 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

Sur un spectre Raman, ceci se traduit par une bande Rayleigh à la même fréquence (énergie) que le rayonnement incident, des bandes à plus faible fréquence, les bandes Stokes et d'autres à plus forte fréquence, les bandes anti-Stokes. Comme les fréquences Stokes et anti-Stokes dépendent de la fréquence d'excitation, la convention est de travailler en « déplacement Raman » (Raman shift en anglais) qui correspond directement à la fréquence de vibration. Cependant, cette appellation est de moins en moins utilisée laissant place au terme « nombre d'onde » exprimé en cm^{-1} (wavenumber en anglais).

L'intensité d'une raie de diffusion Raman est proportionnelle à l'intensité de la radiation excitatrice, à l'inverse de la puissance quatrième de sa longueur d'onde d'excitation ($1/\lambda^4$), et au carré de la variation de polarisabilité lors de la vibration. Ainsi elle dépend du nombre de molécules présentes dans l'état initial. Comme le montre la figure 2-2, l'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes se fait à partir d'un niveau énergétique supérieur à celui de la diffusion Stokes. Etant donné la répartition des molécules suivant la loi de Boltzmann, la probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité est plus faible que celle de les avoir dans un état stable, les bandes Stokes sont donc plus intenses que les anti-Stokes, et sont préférentiellement enregistrées [Long, 1977].

Dans le cadre de l'analyse de matériaux organiques, se pose parfois le problème de la fluorescence. Elle intervient lorsque la fréquence du rayonnement incident permet d'atteindre un niveau électronique excité de la molécule (fig. 2-2). La désexcitation se fait sous forme d'émission de lumière masquant très souvent le signal Raman. Il est possible de s'affranchir de ce

phénomène en utilisant des longueurs d'onde d'excitation moins énergétiques que les longueurs d'ondes habituelles comme celle à 1064 nm, dans le proche infrarouge. Dans ce cas, le signal Raman étant proportionnel à $1/\lambda^4$, la diminution d'intensité des spectres enregistrés à 1064 nm par rapport aux autres longueurs d'onde doit être compensée par une puissance d'excitation laser plus élevée [Barbillat *et al.*, 1999].

La spectroscopie Raman peut être considérée comme totalement non destructive car elle ne nécessite aucun prélèvement, et même aucun contact avec l'échantillon [Vandenabeele *et al.*, 2007]. Cependant, un critère d'analyse est essentiel : la puissance du laser. En effet, une puissance trop élevée pourrait chauffer et dégrader l'échantillon. Cette dégradation n'est pas toujours visible à l'œil et peut correspondre à des modifications structurales du matériau : le spectre résultant peut alors être celui des produits transformés. Une attention particulière est donc systématiquement portée aux spectres obtenus par rapport aux puissances du laser utilisées. La source à 1064 nm étant moins énergétique que les sources dans le visible, une puissance élevée peut plus facilement être supportée par l'échantillon.

En ce qui concerne sa mise en œuvre, elle est relativement simple. L'analyse nécessite de focaliser le faisceau laser à l'aide de lentilles ou de miroirs concaves. Si une interface dite « macro » est utilisée, une lentille ou un objectif macroscopique permet la focalisation. Autrement, un couplage du spectromètre Raman avec un microscope optique permet d'analyser des microéchantillons grâce à des objectifs permettant une résolution spatiale de l'ordre du μm^2 . Ces systèmes de focalisation permettent des analyses à distance, sans contact avec l'échantillon ou l'objet [Smith et Clark, 2004]. Il est donc ainsi possible d'analyser tous types de matériaux, des poudres, des liquides, des gaz en focalisant le rayonnement à travers des tubes contenant les analytes, ainsi que des échantillons hétérogènes complexes grâce au microscope.

Cette possibilité d'analyse sans contact permet des mesures *in situ* à l'aide d'appareils portables pour les objets du patrimoine en privilégiant ainsi une approche totalement non destructive [Colomban et Tournié, 2007 ; Jehlicka *et al.*, 2009 ; Vitek *et al.*, 2012]. Ce type d'analyse existe également pour l'industrie avec une tête de mesure déportée par fibres optiques directement insérée dans le réacteur pour un suivi de la production.

A-2/ Equipements

L'enregistrement des spectres Raman s'est fait à l'aide de trois spectromètres, en fonction des longueurs d'onde disponibles pour chacun d'eux : deux spectromètres avec des excitations dans le domaine du visible (488, 514, 633 et 785 nm), et un autre avec une excitation dans le proche infrarouge (1064 nm).

A-2-1/ Excitation dans le visible

Les analyses par spectroscopie Raman avec des longueurs d'onde d'excitation dans le domaine du visible ont été faites à l'aide de deux appareils : un microspectromètre de laboratoire (fixe), et un second portable, exploitant un système de fibres optiques.

Le microspectromètre de laboratoire utilisé est un LabRAM HR 800 (HORIBA – Jobin Yvon) dont une représentation schématique est montrée sur la figure 2-3. L'analyse dispersive se fait par un réseau, des filtres « Edge » servent à éliminer la raie Rayleigh et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier récolte le signal.

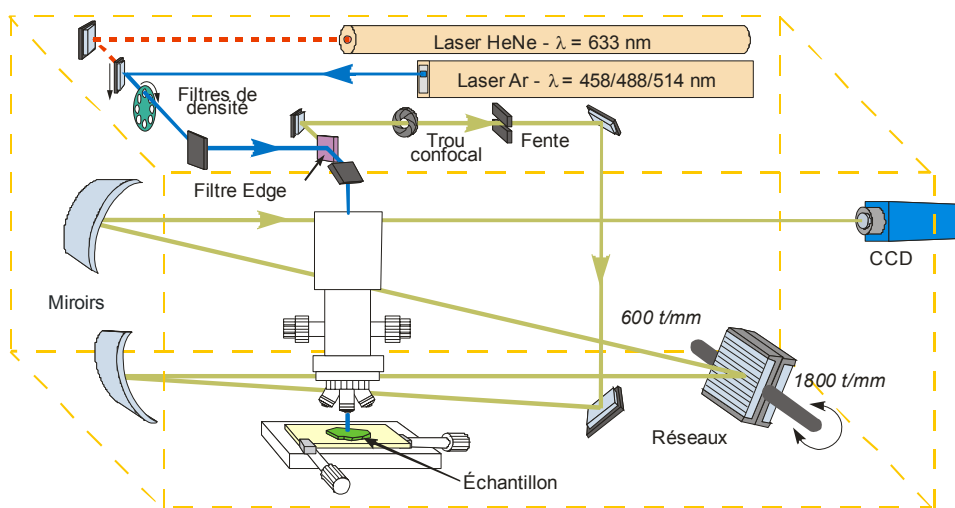


Fig. 2-3 : Schéma de montage du microspectromètre HR800 (HORIBA – Jobin Yvon).

Nous avons utilisé trois longueurs d'onde excitatrices : deux d'entre elles (458 nm et 514 nm) sont émises par un laser à argon ionisé, et la troisième (633 nm) est fournie par un laser hélium-néon.

Le spectromètre portable utilisé est un HE785 (HORIBA – Jobin Yvon) (fig. 2-4) comportant un laser AlGaAs (Aluminium Gallium Arsenide) émettant à 785 nm, une tête de mesure sur laquelle peut être fixée une lentille macroscopique ou des objectifs de microscope et contenant un filtre « Edge », un boîtier renfermant le système dispersif (un réseau fixe) ; et le détecteur CCD. Le laser d'excitation et la diffusion Raman sont acheminés vers la tête de mesure et le système dispersif respectivement, à l'aide de fibres optiques [Boyer et Oswald, 2000].

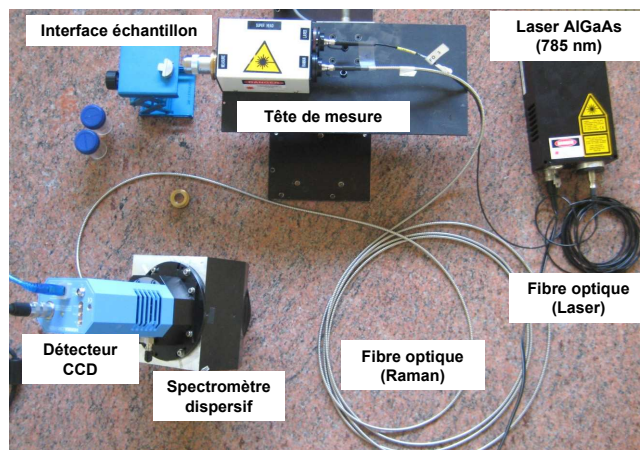


Fig. 2-4 : Photographie montrant le spectromètre portable HE785 (HORIBA–Jobin Yvon) et ses différents éléments.

A-2-2/ Excitation dans le proche infrarouge

Le spectromètre utilisé muni d'une telle source est un RFS 100/S (Bruker). Il est possible de travailler soit avec une interface échantillon dite « macro » avec laquelle la surface d'analyse est d'environ 100 μm (fig. 2-7), soit une interface « microscope » (RamanScope III/Olympus BX) avec laquelle la surface d'analyse est de 30 μm pour un objectif x40 (annexe 2-1). Le laser est un Nd-YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme) émettant à 1064 nm, l'analyse se fait par un interféromètre de type Michelson (voir fig. 2-9) et la détection par un détecteur germanium refroidi à l'azote liquide. La figure 2-5 présente le chemin optique du laser à travers les différents éléments du spectromètre.

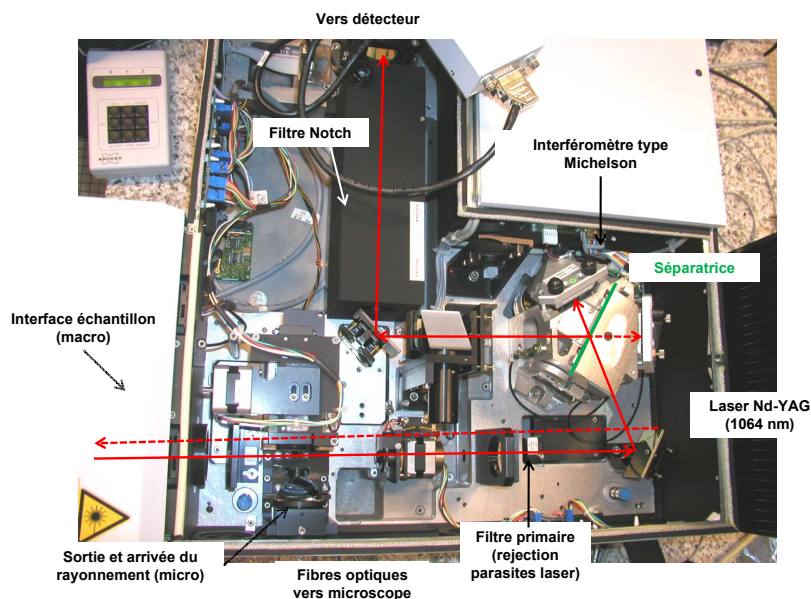


Fig. 2-5 : Photographie montrant l'intérieur du spectromètre RFS100/S (Bruker) avec le trajet optique du laser à travers les différents éléments. La flèche en pointillés correspond à l'arrivée du laser vers l'échantillon par le bas du spectromètre.

A-3/ Définition des paramètres d'analyse

Avant toute analyse « en routine », nous avons choisi d'utiliser différentes longueurs d'onde d'excitation sur quelques matériaux tests choisis en fonction de leur aspect : des matériaux clairs et transparents, d'autres colorés et opaques et enfin des échantillons foncés et altérés. Ces premiers essais servent à évaluer les réponses des matériaux et à choisir, pour l'ensemble des analyses, l'approche fournissant les meilleurs résultats pour tous les échantillons.

Excitations dans le visible

En ce qui concerne les excitations dans le domaine du visible, les spectres ont été enregistrés dans les conditions suivantes : un objectif x50, des puissances du laser sur l'échantillon suffisamment importantes pour exciter les vibrations sans dégrader le matériau (200 μ W pour $\lambda=458$ nm, 400 μ W pour $\lambda=514$ nm, 800 μ W pour $\lambda=633$ nm, et 55 mW pour $\lambda=785$ nm) et enfin un temps d'accumulation variable suivant les composés afin d'obtenir des spectres avec un rapport signal sur bruit acceptable.

La figure 2-6 montre les spectres Raman obtenu pour une même résine, l'élémi, avec différentes raies excitatrices. Nous pouvons remarquer que pour les quatre longueurs d'onde dans le visible, les spectres montrent un fond continu qui correspond à une émission de luminescence. Ceci traduit le fait que les excitations dans le visible sont à des énergies proches de celles nécessaires pour amener certaines molécules du matériau dans un état électronique excité. Pour des excitations dans le rouge à 633 nm et 785 nm, en plus du signal de luminescence, des bandes Raman sont observables. Afin de mieux les mettre en évidence, une ligne de base a été soustraite. Cependant, le rapport signal sur bruit est trop faible pour pouvoir exploiter les bandes vibrationnelles. Ceci illustre qu'avec des longueurs d'onde à 633 et 785 nm les rapports signal-sur-bruit ne permettent pas toujours d'obtenir des signatures Raman facilement exploitables.

Ainsi, parmi les matériaux testés, seuls quelques uns ont donné des spectres exploitables et ce en fonction de leur aspects. En effet, les grains les plus clairs ont parfois donné des signatures Raman exploitables, mais tous les matériaux colorés (par exemple la gomme laque Cerise), ou altérés (par exemple les olibans retrouvés dans des tessons à Sharma) n'ont montré qu'un signal de luminescence. Seule la longueur d'onde à 785 nm permet, pour un grand nombre de matériaux, d'obtenir des spectres exploitables après retrait d'une ligne de base. De plus, elle est intégrée à un spectromètre portable permettant des analyses sur site, les spectres obtenus seront donc discutés dans la partie C/. Cependant, définir des conditions de mesure applicables à l'ensemble de notre corpus implique malgré tout l'utilisation d'autres longueurs d'onde que celles du spectre visible (ici de 458 à 633 nm).

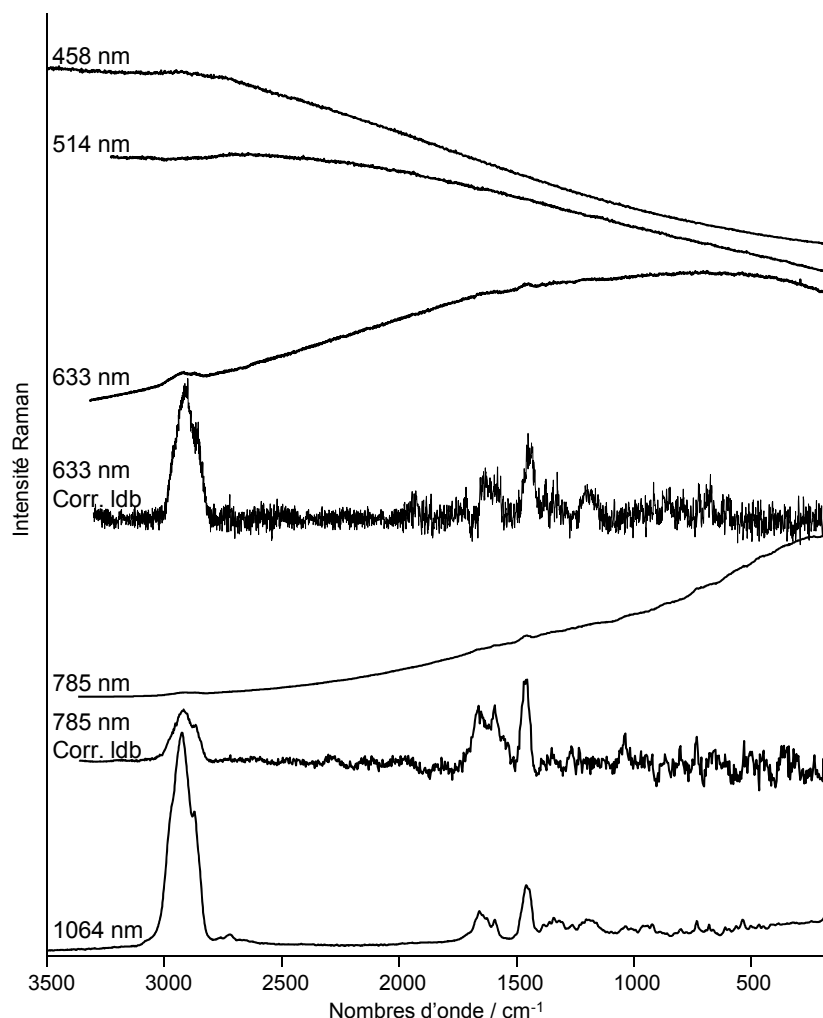


Fig. 2-6 : Spectres Raman de l'élémi (résine triterpénique) enregistrés à l'aide de différentes excitatrices. A 458 et 514 nm aucune signature vibrationnelle n'est obtenue, à 633 nm et 785 nm des bandes Raman sont observées en plus du fond de luminescence. Pour mieux les observer une ligne de base à été soustraite pour les deux spectres (Corr. ldb), mais l'ensemble du signal Raman n'émerge pas toujours du bruit. A 1064 nm, le spectre brut montre uniquement des bandes vibrationnelles avec un bon rapport signal sur bruit.

Excitations dans le proche infrarouge

Sur la figure 2-6, nous pouvons remarquer que pour une excitation à 1064 nm, le spectre Raman de l'élémi ne montre aucune fluorescence et les bandes vibrationnelles sont intenses et bien résolues. Bien qu'une grande longueur d'onde soit défavorable à l'obtention d'un spectre Raman de forte intensité, l'excitation à 1064 nm constitue le meilleur compromis en ce qui concerne le rapport du signal Raman sur la luminescence. Les résultats sont optimaux pour tous les matériaux tests, nous avons donc opté pour une analyse systématique dans le proche infrarouge, pour les matériaux bruts comme pour les films de vernis. Les différentes signatures vibrationnelles obtenues suivant les aspects des matériaux sont décrites dans la section C/ de ce chapitre.

Deux interfaces du spectromètre FT-Raman ont été utilisées. L'interface macro pour l'analyse de l'ensemble des corpus, et l'interface microscope pour l'analyse des hétérogénéités des copals archéologiques de Sharma. Les choix des paramètres d'analyse pour les deux interfaces sont présentés ci-dessous.

Optimisation des paramètres d'analyse en mode macro

Nous avons enregistré les spectres des composés via l'interface macro, avec un objectif concave permettant une collecte à 90° (fig. 2-7). Pour une première approche, nous avons opté pour ce mode d'analyse car les échantillons sont de géométrie variable et certains sont friables. Il est donc plus pratique de les déposer sur une surface que de les fixer verticalement face à un objectif classique. De plus, les rendements de collection de la lumière diffusée sont identiques avec nos dispositifs optiques de collection du signal à 90° ou 180°.

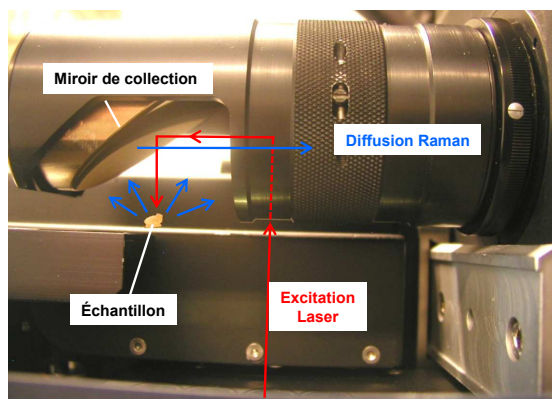


Fig. 2-7 : Photographie montrant l'objectif de collecte à 90° du compartiment macro du spectromètre RFS100/S (Bruker) avec un schéma des trajets optiques du laser vers l'échantillon et le spectromètre.

En ce qui concerne la surface sur laquelle nous les avons déposés, il était important d'éviter tous matériaux susceptibles de montrer un signal Raman. Nous avons donc opté pour un miroir recouvert d'un film d'or qui ne présente aucun signal. De plus, il permet, en renvoyant le faisceau incident sur l'échantillon, de générer une seconde diffusion, et d'accroître les signaux Raman renvoyés vers le spectromètre, ce qui augmente l'intensité du signal Raman collecté. Seules les huiles sous forme liquide ont été analysées dans les tubes en verre les contenant, en les fixant face à un objectif macro classique (collecte à 180°), et en focalisant le faisceau à l'intérieur du tube. L'objectif de collecte à 90° a été écarté car le liquide s'étale sur le miroir en or et l'épaisseur de la matière à analyser est trop faible pour obtenir des spectres avec un bon rapport signal sur bruit.

Il est également nécessaire de déterminer la puissance maximale supportée par l'échantillon. Une puissance trop élevée peut entraîner l'échauffement de l'échantillon voire sa détérioration. Ceci se traduirait sur le spectre tout d'abord par une bande thermique vers $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Si le point de dégradation est atteint, on observera un spectre différent et/ou une modification visuelle de l'échantillon. La résistance thermique a été testée pour certains matériaux représentatifs de chacun des aspects décrits préalablement. Pour les matériaux clairs et translucides, nous sommes partis de 80 mW sur l'échantillon et avons augmenté progressivement la puissance. Cependant, même à 400 mW, aucun des matériaux n'a montré d'échauffement ni de modification. Pour les échantillons les plus foncés, un accroissement de la puissance laissait apparaître une bande thermique sans autres modifications du spectre et parfois une détérioration de l'échantillon.

Ensuite, des tests d'homogénéité ont été effectués sur l'ensemble des matériaux. Pour cela, plusieurs points ont été analysés sur chacun des grains : lorsque les matériaux ne montraient aucune hétérogénéité apparente, les spectres ont été identiques. Seuls les échantillons initialement disparates (surface altérée, sédiments inclus, etc.) ont montré des spectres différents. Seuls les spectres de la zone d'intérêt ont par la suite été étudiés.

Au bilan, des spectres avec un bon rapport signal sur bruit ont été obtenus avec une puissance de laser entre 350 et 500 mW (soit entre 250 et 400 mW sur l'échantillon) et entre 64 et 1500 accumulations suivant les échantillons (2 à 45 min environ).

Optimisation des paramètres d'analyse en mode micro

Les analyses FT-Raman sous microscope ont principalement été effectuées pour caractériser l'altération de surface des copals archéologiques. En effet, la surface ainsi que la profondeur d'analyse n'étant pas totalement maîtrisées en macro, il nous était difficile de garantir l'analyse de la couche d'altération uniquement. Une méthodologie a été développée pour l'analyse de cette maturation, du prélèvement des différentes zones des copals au traitement des données, et est présentée au chapitre 3 (parties C/ et D/ de ce chapitre).

L'optimisation des paramètres d'analyse suit la même logique qu'en mode macro : dépôt des échantillons sur miroir d'or, tests de puissance et d'homogénéité. Les conditions optimales sont les suivantes : un objectif x40, permettant d'avoir une puissance d'excitation relativement élevée (240 mW pour 500 mW de sortie de laser) et une taille de spot laser suffisamment petite (30 μm de diamètre, annexe 2-1) pour permettre l'analyse de plusieurs points, et entre 1000 et 1500 accumulations (30 à 45 minutes environ).

B/ Technique vibrationnelle : spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée suivant deux modes : la réflexion totale atténuée, pour l'analyse de l'ensemble des matériaux des corpus, et la réflexion spéculaire pour l'étude des films de vernis (chapitre 3), et *in situ* pour l'analyse des vernis d'instruments de musique (chapitre 5).

B-1/ Principe général

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde : le lointain IR entre 25 et 1000 μm ($4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR entre 2,5 et 25 μm ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La figure 2-8 montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, se sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons. Afin de caractériser les structures moléculaires de nos matériaux, nous allons sonder les vibrations des molécules comme pour le Raman, et donc travailler dans le moyen IR.

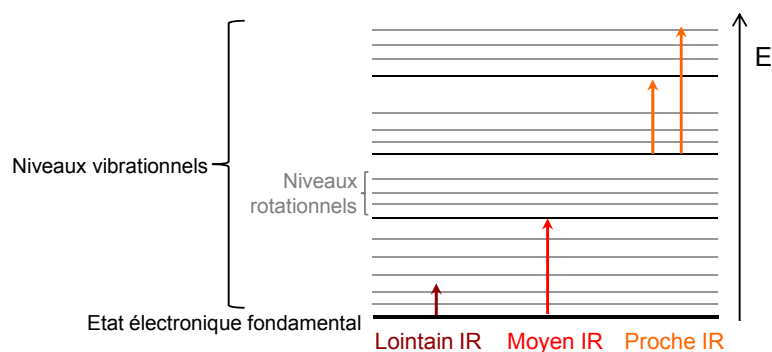


Fig. 2-8 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule,

l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [Hollas, 2003]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [Dalibart et Servant, 2000].

La spectroscopie d'absorption infrarouge peut exploiter deux interactions rayonnement-matière différentes [Baker et von Endt, 1988] : la transmission et la réflexion (fig. 2-1). Le plus courant est de déterminer l'absorbance d'un matériau en mesurant, par rapport à l'intensité du rayonnement incident, celle du rayonnement transmis. Pour cela, il est nécessaire d'avoir des échantillons de faible épaisseur. Ce mode d'analyse est très courant pour les gaz et les liquides. Les matériaux de cette étude sont pour la plupart des solides, pour lesquelles les analyses en transmission nécessitent une préparation de l'échantillon. En effet, il est possible de disperser une poudre du matériau à analyser dans une matrice de KBr transparente aux IR, le tout comprimé pour former une pastille aisément manipulable [van der Weerd *et al.*, 2004]. Cependant, cette méthode nécessite un prélèvement et le broyage destructif de l'échantillon. Il est également possible d'utiliser une enclume diamant, dans laquelle un prélèvement du matériau est placé et pressé. Bien que nécessitant moins d'échantillon et moins destructive (l'échantillon peut être récupéré), cette méthode n'est pas optimale, la transmission au travers des diamants de l'enclume impactant le spectre résultant.

L'approche qui peut être considérée comme la moins destructive pour nos matériaux, serait de travailler en réflexion. Grâce aux différentes réflexions (spéculaire, diffuse ou réflexion totale atténuée), il est possible d'analyser divers types de matériaux : transparents, opaques, lisses, rugueux, etc. Nous nous sommes essentiellement intéressés à la réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance – ATR) et à la réflexion spéculaire (RS) [Dalibart et Servant, 2000].

L'ATR nécessite l'utilisation d'un cristal (diamant, Ge, ZnSe, etc.) en contact avec l'échantillon à analyser. Le principe de cette technique se base sur la possibilité de générer à l'interface cristal/échantillon une onde dite « évanescente » dont le champ électrique s'atténue le long de la normale à la surface. Ce champ peut se coupler avec les modes de vibration du matériau et donner lieu à une absorption. Des dispositifs ATR possèdent parfois plusieurs réflexions à l'interface cristal/échantillon, permettant ainsi au matériau d'absorber plus de rayonnement. Nous parlons alors de cristal « multi-réflexions ». Le dispositif utilisé au laboratoire est présenté sur la figure 2-11. C'est un cristal dit « mono-réflexion », qui a l'avantage d'être monté sur un objectif de microscope IR. L'intérêt de ce dispositif est décrit dans la partie B-2-1/ de ce chapitre. La qualité du contact entre le cristal et l'échantillon joue un rôle important sur la

qualité du spectre : un mauvais contact réduit la réflexion totale atténuée et favorise des artefacts comme des lignes de base irrégulières et entraîne l'observation de peu de bandes vibrationnelles.

La réflexion spéculaire (RS), contrairement à la réflexion diffuse qui se propage dans toutes les directions, correspond à une réflexion unique à la surface du matériau [Korte et Straat, 1993 ; Miliani *et al.*, 2011]. Elle implique donc certaines contraintes sur la qualité de l'interface : l'échantillon doit être lisse et réfléchissant. De plus, ce mode d'analyse est totalement non destructif, aucun contact avec l'objet n'est requis. Un schéma descriptif du mode de fonctionnement du spectromètre en mode RS est présenté dans la section B-2-2/ de ce chapitre montrant les appareillages utilisés (fig. 2-12).

B-2/ Equipements

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. La figure 2-9 présente le schéma d'un tel dispositif. Il est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile, et d'une lame semi-réfléchissante appelée « séparatrice ».

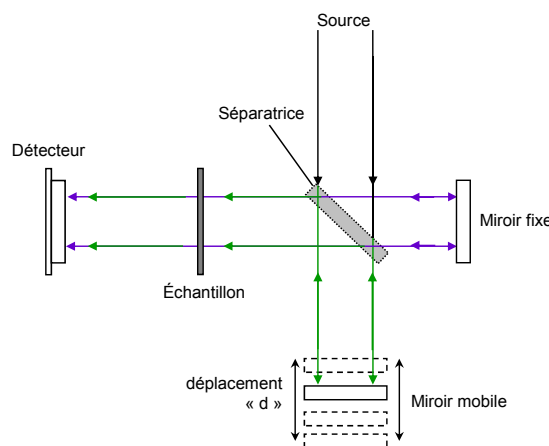


Fig. 2-9 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.

La source émet un rayonnement en direction de la lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties d'intensité égale : une première vers un miroir fixe, et la seconde vers un miroir mobile pouvant se déplacer d'une distance « d ». Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent : ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de « d », le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de $2d$, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement « d » et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre

d'onde. L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'onde par le matériau est contenue dans le signal.

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été effectuées en utilisant deux appareils distincts. Ils sont présentés suivant les deux modes de mesure utilisés.

B-2-1/ La réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflectance - ATR)

Pour l'ATR nous avons utilisé un spectromètre Equinox 55 (Bruker) dont la source est un filament en carbure de silicium chauffé par effet joule, couplé à un microscope IRscope II (Bruker) muni d'un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) photovoltaïque refroidi à l'azote liquide. Il a été utilisé pour les analyses de tous les corpus d'échantillons, les matériaux bruts, comme les films de vernis. Les spectres ont été enregistrés en mode mono-ATR, à l'aide d'un objectif équipé d'un cristal en Germanium formant une pointe pouvant être mise en contact par compression sur le matériau (fig. 2-10). Ce dispositif permet également d'observer l'échantillon au travers de l'objectif avant la mise en pression, permettant ainsi de localiser les zones d'analyse [Mazzeo *et al.*, 2007].

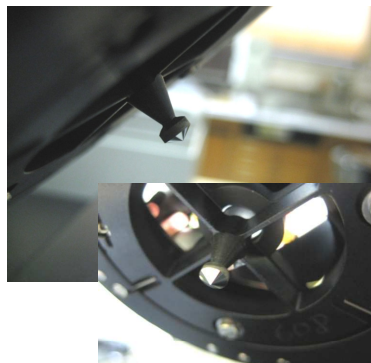


Fig. 2-10 : Photographie de l'objectif mono-ATR, avec la pointe du cristal de Ge et les miroirs concaves internes.

La figure 2-11 montre un schéma des trajets optiques à travers l'objectif pour les modes « observation visuelle » et « mesure ». La zone de contact avec l'échantillon est également représentée, montrant la mono-réflexion du faisceau et l'onde évanescente créée à l'interface cristal/échantillon.

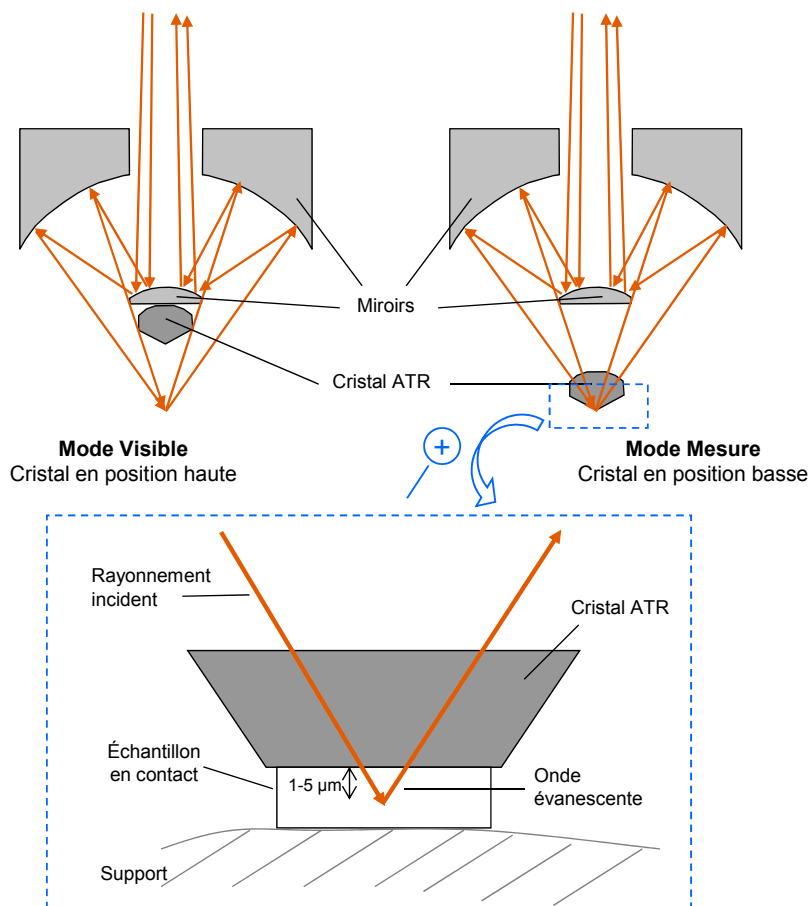


Fig. 2-11 : Schéma de montage de l'objectif mono-ATR. La partie haute montre les deux modes d'utilisation possibles : visuel, avec le cristal ATR en position haute, et mesure, avec le cristal ATR en position basse pour permettre un contact avec l'échantillon. La partie basse montre un agrandissement au niveau de la pointe du cristal avec une représentation schématique de l'onde évanescente pénétrant l'échantillon.

B-2-2/ La réflexion spéculaire (RS)

Le second spectromètre IRTF est un spectromètre portable Alpha (Bruker) compact et permettant des mesures *in situ*, et pouvant fonctionner avec différents modules : transmission, ATR, réflexion diffuse et réflexion spéculaire. C'est ce dernier module que nous avons utilisé essentiellement sur les films de vernis, puis sur site sur des instruments de musique. Un schéma du trajet optique est présenté sur la figure 2-12 [Vetter *et al.*, 2010]. L'angle d'incidence et de collecte est de 45°, privilégiant la récolte de la réflexion spéculaire.

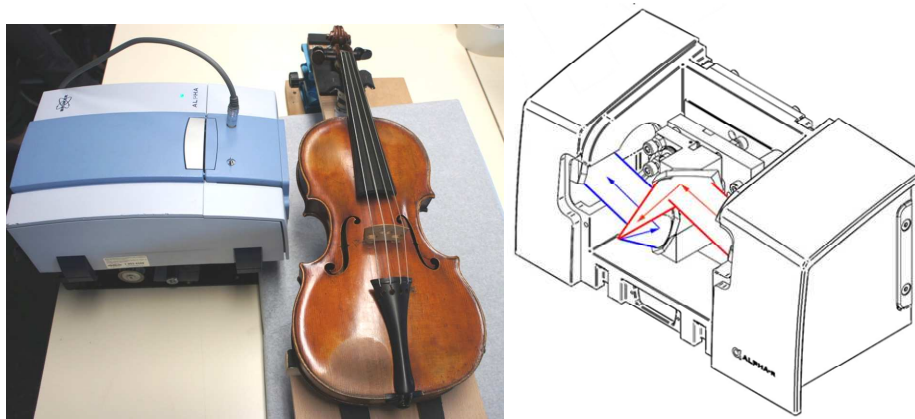


Fig. 2-12 : Photographie du spectromètre IRTF Alpha (Bruker) pendant les mesures *in situ* sur un violon ; et schéma de montage du module de réflexion spéculaire [Vetter *et al.*, 2010] avec les trajets optiques du faisceau (en rouge pour l'incidence, en bleu pour la réflexion). L'angle d'incidence (45°) est égal à l'angle de réflexion.

B-3/ Définition des paramètres d'analyse

Réflexion totale atténuée (ATR)

Ce mode d'analyse a été utilisé sur tous les matériaux, en prenant soin de ne sélectionner que les plus petites particules pour les échantillons friables et les grains entiers pour les plus durs. Le diamètre de la pointe du cristal faisant environ $100\ \mu\text{m}$, et suivant son contact plus ou moins important avec les échantillons, la surface d'analyse en ATR peut être comparable à celle obtenue en Raman (mode macro). Pour les écailles prélevées sur les copals archéologiques, il était nécessaire d'enregistrer les spectres IR après les spectres FT-Raman, la pression du cristal ATR pouvant les briser. Malgré cet inconvénient potentiel, plusieurs contacts ont généralement pu être effectués pour chaque fragment, permettant d'obtenir plusieurs spectres par matériau. Cependant, suivant la qualité du contact, le signal obtenu peut être plus ou moins faible, et plus ou moins altéré par des phénomènes parasites : les spectres résultants ne sont donc pas tous forcément exploitables, et seuls ces derniers ont été étudiés.

Avant chaque série d'analyse, un spectre de référence (pour la ligne de base) a été enregistré en laissant la pointe du cristal à l'air. Tous les spectres ont nécessité 200 accumulations pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

En ATR, le spectre d'absorbance résultant n'est pas identique au spectre pouvant être obtenu en transmission, les bandes sont légèrement déformées par l'absorption dans le cristal ATR. Les logiciels d'enregistrement des spectres proposent des corrections pour compenser l'influence du cristal, mais nous avons choisi de ne pas les appliquer, les spectres de tous les

matériaux ayant été enregistrés dans les mêmes conditions, ils sont tous directement comparables. Une compensation atmosphérique visant à éliminer les bandes du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau présents sur le trajet optique et absorbant le faisceau a été effectuée pour chaque spectre.

Réflexion spéculaire (RS)

L'utilisation de ce mode de mesure avec un spectromètre portable est une première approche totalement non destructive pour l'analyse d'objets vernis. Pour les analyses en RS, il est souhaitable d'avoir une surface plane et lisse face au spectromètre de manière à ce que le faisceau puisse se réfléchir avec un angle égal à l'angle d'incidence de 45° (fig. 2-12) et pour limiter la réflexion diffuse. Les surfaces vernies présentent donc des configurations potentiellement parfaitement adaptées à ce mode de mesure. L'intérêt est donc d'évaluer les possibilités d'obtenir des spectres qui peuvent être ensuite comparés à ceux que nous obtenons de manière plus classique, afin d'interpréter les réponses structurales obtenues par RS.

Les lames de vernis ont ainsi été fixées face au spectromètre à la distance de focalisation du faisceau soit à 15 mm du spectromètre. Il en est de même pour les analyses *in situ* des instruments de musique (voir chapitre 5).

Pour ce mode d'analyse, le spectre de référence est enregistré sur un miroir d'or autrement dit un matériau donnant lieu à une réflexion spéculaire totale. Les spectres ont nécessité 200 accumulations et une compensation atmosphérique est également effectuée.

En réflexion spéculaire, les spectres obtenus sont des spectres de réflectance très différents des spectres en transmission ou en ATR, un certain nombre de bandes étant présentées en dispersion. Une correction est alors appliquée : la transformée de Kramers-Kronig (KKT) pour obtenir des spectres en absorbance. Les résultats de ce traitement sont discutés dans le chapitre 4.

C/ Signatures vibrationnelles : Bilan comparatif

Dans cette partie nous cherchons à mettre en évidence la complémentarité entre les spectroscopies Raman et infrarouge tant du point de vue de la mise en œuvre, de l'obtention des spectres, ou des informations vibrationnelles enregistrées. Nous avons choisi de présenter les approches qui, comme montré précédemment, ont donné des résultats vibrationnels exploitables. Nous présenterons donc les résultats obtenus sur les matériaux bruts en Raman avec des excitatrices à 785 nm, dont le principal intérêt dans notre étude est sa portabilité, et à 1064 nm permettant de s'affranchir de la luminescence ; ainsi qu'en IR-ATR.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons classer le comportement des matériaux analysés en trois groupes : les matériaux clairs et translucides comme les résines modernes ou les huiles (groupe 1), les matériaux colorés mais non transformés comme la gomme laque Cerise ou les olibans résineux du site de Sharma (groupe 2), et enfin les matériaux noirs et transformés, comme les olibans retrouvés dans les tessons de céramique provenant également de Sharma (groupe 3). Les figures 2-13, 2-14 et 2-15 présentent les spectres obtenus pour les trois groupes en Raman à 785 nm, à 1064 nm et en ATR respectivement.

Pour le premier groupe, des spectres exploitables ont été obtenus pour une majorité de matériaux avec l'ensemble des trois techniques. En comparant les spectres Raman (785 et 1064 nm) du copal Congo, nous remarquons que pour une excitation à 785 nm, un fond de luminescence est toujours présent mais une ligne de base pourrait être retirée facilement avec un rapport signal-sur-bruit correct. Cependant, le spectre enregistré à 1064 nm (fig. 2-14) montre des bandes de vibrations de liaisons CH vers 2900 cm^{-1} beaucoup plus intenses que celui enregistré à 785 nm (fig. 2-13). Ceci est dû aux spécificités du détecteur CCD du spectromètre HE785 dont la courbe de sensibilité décroît fortement à partir de 2000 cm^{-1} (931 nm, longueur d'onde à laquelle la sensibilité du CCD est diminuée de 80%). Afin d'obtenir une réponse d'un matériau sur une large gamme spectrale qui ne soit pas biaisée par l'instrumentation utilisée, et d'avoir une bonne détection du massif de vibration de liaisons CH qui est le plus intense du spectre, il est souhaitable de travailler en Raman avec une excitation à 1064 nm. En IR-ATR (fig. 2-15) les spectres sont obtenus avec un très bon rapport signal sur bruit.

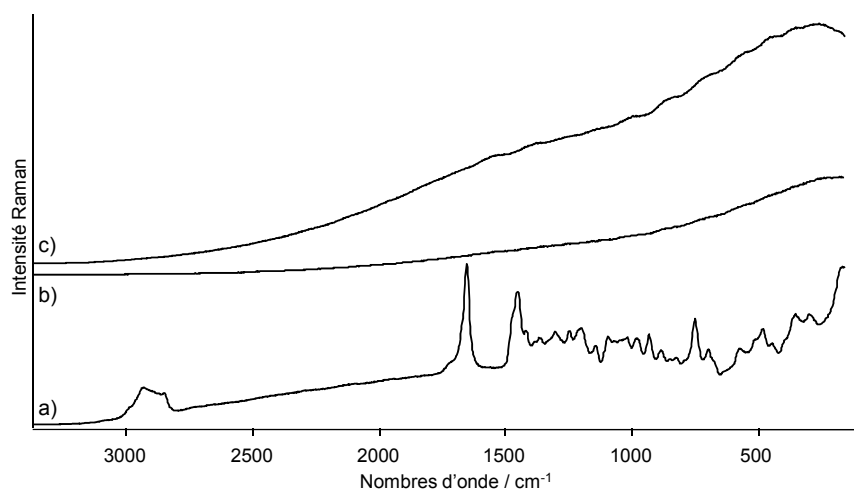


Fig. 2-13 : Spectres des trois groupes de matériaux enregistrés avec une excitation à 785 nm. a) Copal Congo représentatif du groupe 1, b) oliban résineux (MR5624) représentatif du groupe 2, et c) oliban carbonisé (MR1204) représentatif du groupe 3.

Le deuxième groupe, les matériaux colorés mais sous forme résineuse, n'a montré aucune bande vibrationnelle en Raman à 785 nm, mais uniquement un fond de fluorescence intense (fig. 2-13). En FT-Raman, ces échantillons ont montré une émission intense sous la forme d'une « bosse » entre 1300 et 1700 cm^{-1} (fig. 2-14). Ceci peut être dû à la couleur foncée des matériaux ou à leur opacité. Cependant, une signature vibrationnelle est observable et exploitable. En IR-ATR, les spectres sont comparables à ceux obtenus pour les échantillons du premier groupe (fig. 2-15).

Enfin, le dernier groupe de matériaux, les olibans transformés, n'ont montré aucun signal Raman, que se soit à 785 nm ou 1064 nm. Ces matériaux ont très probablement été brûlés (comme de l'encens), les résidus noirs correspondent donc à de la matière carbonisée, peu de structures moléculaires sont conservées, et sont difficilement analysable en Raman car absorbent et diffusent peu le rayonnement. Par ailleurs, des tests en Raman dispersif à 458 nm ont montré la présence de noir de carbone (bandes à 1300 et 1600 cm^{-1}), confortant l'hypothèse d'une combustion de ces résines (voir annexe 2-2). Cependant, en IR-ATR (fig. 2-15) des spectres montrant des signatures de composés organiques (vibrations de liaisons CH vers 2900 cm^{-1} , liaisons OH vers 3400 cm^{-1} , etc.) sont obtenues. La détection de résidus de composés organiques en IR-ATR semble donc meilleure qu'en Raman, la luminescence ne perturbant pas le signal, et l'absorption étant toujours plus intense que la diffusion. Les bandes sont néanmoins plus larges que pour les matériaux des autres groupes, laissant supposer un effet des transformations thermiques au sein du matériau. L'ATR semble bien adapté à l'analyse de ces échantillons, car comme il s'agit d'une analyse de surface, la quantité de matière sondée est faible, et le signal n'est pas totalement absorbé malgré des matériaux très opaques.

Au bilan, nous pouvons conclure que seul l'IR-ATR procure des résultats interprétables pour l'ensemble des matériaux. Cependant, la longueur d'onde d'excitation qui offre de meilleurs résultats en Raman est celle à 1064 nm : la ligne de base est peu importante, et l'ensemble du spectre est observé sans forte modulation de l'appareillage sur les intensités. Ces deux techniques sont complémentaires tant du point de vue de l'obtention du signal, que dans la réponse vibrationnelle observée. En effet, nous avons vu que les phénomènes sondés par ces deux techniques ne sont pas les mêmes, l'une excite les vibrations de liaisons dont le moment dipolaire est modifié lors de la vibration, alors que l'autre sonde les molécules dont la polarisabilité est modifiée lors de la vibration. Ceci entraîne sur les spectres des bandes différentes comme l'obtention sur les spectres Raman des bandes de vibrations de liaisons C=C faiblement observables en IR, et inversement pour les vibrations des liaisons C=O : utiliser les deux techniques conjointement apporte donc plus d'information sur la structure moléculaire des matériaux sondés.

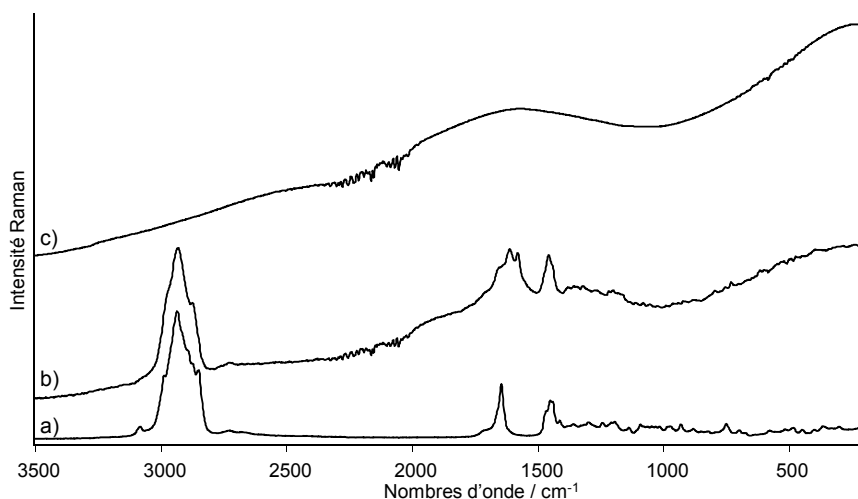


Fig. 2-14 : Spectres des trois groupes de matériaux enregistrés avec une excitation à 1064 nm. a) Copal Congo représentatif du groupe 1, b) oliban résineux (MR5624) représentatif du groupe 2, et c) oliban carbonisé (MR1224) représentatif du groupe 3. Sur les spectres b) et c) le signal présent entre 2000 et 2300 cm^{-1} correspond à l'absorption par l'eau d'une partie du rayonnement sur le trajet optique.

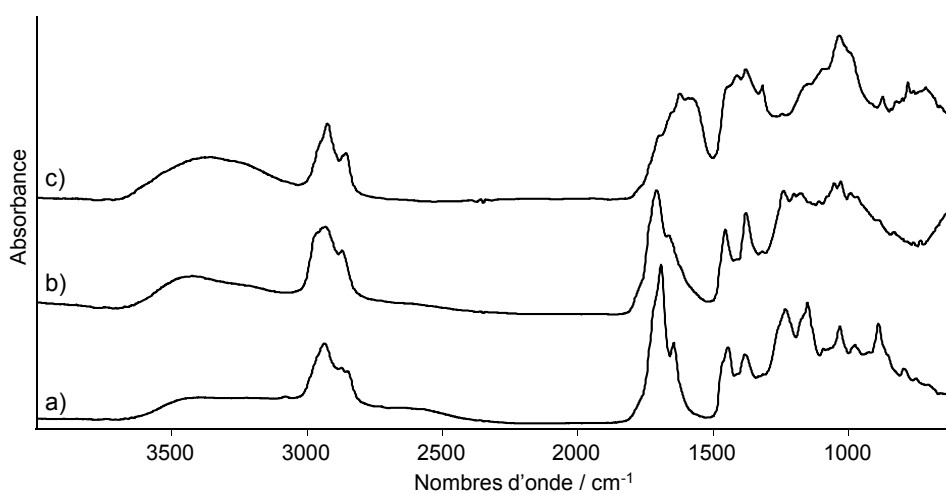


Fig. 2-15 : Spectres des trois groupes de matériaux enregistrés en IR-ATR. a) Copal Congo représentatif du groupe 1, b) oliban résineux (MR1243) représentatif du groupe 2, et c) oliban carbonisé (MR1204) représentatif du groupe 3.

D/ Méthodes séparatives : chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse (GC) et le couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS) n'ont été utilisées qu'en tant que méthodes de validation pour l'analyse quantitative des vernis expérimentaux. Leur principe de fonctionnement ainsi que le protocole analytique adopté sont donc présentés succinctement.

D-1/ Principe général

La chromatographie est une technique analytique utilisée pour sa capacité à séparer les différents composés gazeux ou liquides d'un matériau complexe ou d'un mélange. Cette séparation se base sur la différence d'affinité des composés du matériau entre une phase « mobile » qui entraîne les molécules et une phase « stationnaire » qui les retient. Les molécules progressent avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, etc.) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité, etc.). La chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography – GC) s'applique à des molécules vaporisables et stables thermiquement.

La figure 2-16 montre un schéma représentatif d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse. Il est composé de trois éléments principaux : une chambre d'injection, une colonne placée dans un four et renfermant la phase stationnaire, et un détecteur.

L'injecteur est un cylindre métallique chauffé permettant d'introduire les composés préalablement traités, de les vaporiser et de les transférer vers la colonne chromatographique. Un système de vannes peut éliminer une partie de l'échantillon (comme le solvant) et permettre ainsi une analyse plus précise du produit sans surcharge (mode Split). Cependant, si les concentrations de nos composés sont faibles, ou si ce sont des molécules très volatiles, le risque qu'elles soient éliminées par la fuite est important. La phase mobile est un gaz vecteur qui balaie la colonne en permanence, et qui entraîne les molécules à travers la phase stationnaire sans interactions avec ces dernières. La séparation se fait alors en fonction des températures de vaporisation et des affinités des composés avec la phase stationnaire. La colonne est un long capillaire de faible section enroulé sur lui-même et placé dans un four thermostaté. La composition de la phase stationnaire des colonnes est un critère important car certaines sont plus ou moins polaires, entraînant une séparation plus ou moins efficace des composés.

Les détecteurs disponibles pour des analyses en GC sont nombreux et sont choisis en fonction des analytes. Certains sont spécifiques aux composés soufrés et phosphorés comme le détecteur à photométrie de flamme, mais le plus courant est le détecteur à ionisation de flamme

(Flame Ionisation Detector – FID), efficace pour les composés hydrogénocarbonés. Une flamme est formée par le mélange dihydrogène-air, et lorsque les composés sortent de la colonne ils s'ionisent. Ces ions sont collectés par une électrode entourant la flamme. Ce courant de flamme est amplifié par un électromètre qui transforme le courant en tension puis cette tension est dirigée sur un enregistreur. Il est également possible d'avoir recours à un spectromètre infrarouge ou un spectromètre de masse, permettant de détecter les analytes et d'avoir des informations structurales pour chacun des composés séparés.

Un spectromètre de masse (fig. 2-17) comporte une source d'ionisation permettant d'ioniser et parfois de fragmenter les molécules, un ou plusieurs analyseurs permettant de les trier en fonction du rapport de leur masse sur leur charge (m/z) grâce à un champ magnétique, et un détecteur les collectant. Les données sont ensuite traitées pour obtenir un spectre de masse, présentant l'abondance de chacun des ions en fonction du rapport m/z . Si un couplage GC/MS a été appliqué, il est possible de récupérer un équivalent du chromatogramme appelé TIC (Total Ion Current) où, pour chacun des pics, un spectre de masse est associé.

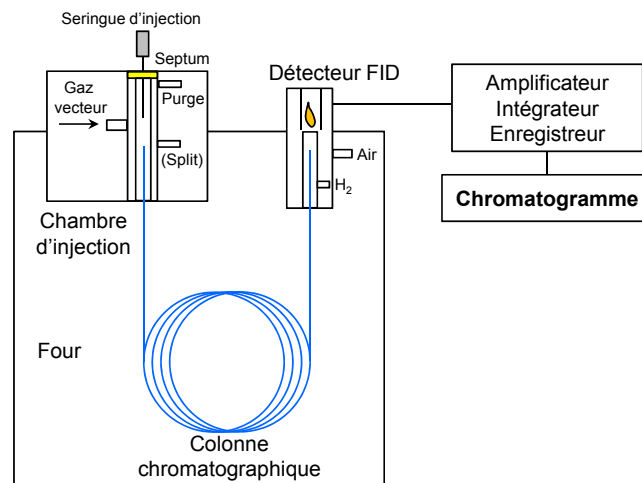


Fig. 2-16 : Schéma d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme.

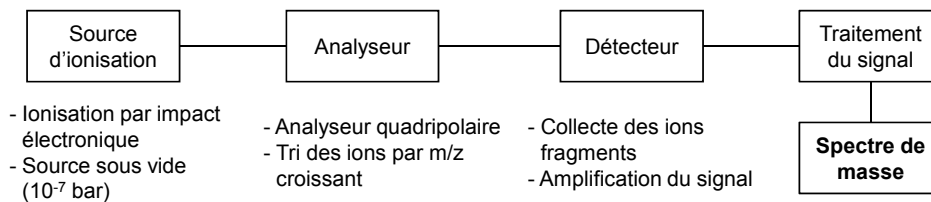


Fig. 2-17 : Schéma général du principe d'un spectromètre de masse.

D-2/ Protocole analytique et équipements

Les techniques séparatives nécessitent un prélèvement de matière sur l'objet à analyser et un traitement de cet échantillon avant toute injection.

Le protocole suivi est adapté de celui développé par Marinach *et al.* (2004) sur différents types de liants dont des huiles et des résines. Tout d'abord des prélèvements sont effectués pour tous les vernis expérimentaux à trois couches. Ensuite les composés subissent une dérivation par 1 mL de BF₃MeOH (Boron Trifluoride Methanol, 14%) et sont placés pendant 48h à l'étuve à 60/65°C. Le rendement de cette réaction est estimé à 75%, et les deux composés sont supposés subir la dérivation avec le même taux de rendement. La réaction de dérivation est ensuite arrêtée par ajout de 2 mL d'eau distillée, puis la phase organique est extraite à quatre reprises dans 1 mL d'hexane. Le solvant est alors évaporé sous courant d'argon, et l'extrait concentré est repris dans 100 µl d'hexane.

Pour l'analyse en GC, nous avons utilisé un appareil GC Trace (ThermoQuest) avec un injecteur « splitless », une colonne apolaire Zebron ZB-5 (Phenomenex) de 30 m de long et de diamètre interne de 0,25 mm dont la phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur est un copolymère de Dimethylpolysilane/Phenyl en rapport 95/5, et enfin un détecteur FID à 320°C. Deux rampes de températures du four ont été programmée : la première entre 100 et 290°C à raison de 5°C/min, puis la seconde de 290°C à 320°C à raison de 10°C/min ; la température de l'injecteur étant maintenue à 320°C. Chaque échantillon (1µL) a été injecté à trois reprises pour tester la reproductibilité de la mesure. Une injection en blanc a été réalisé au début et à la fin des analyses afin de vérifier l'absence de polluants dans les solvants utilisés ainsi que dans la colonne.

La même méthode à été suivie pour l'analyse GC/MS. Les appareils utilisés sont des Hewlett Packard HP5890 Serie II pour la chromatographie et HP5989A pour la spectrométrie de masse. L'ionisation s'est faite par impact électronique à 70 eV avec un analyseur quadripôle. Seuls les vernis de produits purs (0/100 et 100/0) ont été analysés par GC/MS, afin de choisir sur les TIC (Total Ion Current – Courant Total Ionique) les pics chromatographiques caractéristiques de chacun des matériaux (en regardant les spectres de masse correspondants) pour l'analyse quantitative des vernis (voir chapitre 4 partie C/).

CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Le travail mené par spectroscopie vibrationnelle a tout d'abord consisté à déterminer les paramètres de mesure les plus pertinents pour une analyse optimisée des matériaux d'intérêt. Les stratégies analytiques développées ont permis de mettre en évidence la complémentarité des spectroscopies Raman et infrarouge dans le but d'obtenir des données qui, lorsque croisées, offrent des critères propres aux matériaux.

Utiliser ces critères comme marqueurs permettant leur identification, interpréter leurs variations d'intensité, de position, ou de morphologie, peut renseigner sur les modifications chimiques pouvant avoir lieu au sein du matériau. Le chapitre suivant montre l'exploitation de ces données en spectroscopie Raman et infrarouge pour différencier l'ensemble des matériaux présentés dans le chapitre 1. Nous les aborderons tout d'abord de manière simple, par des absences et/ou présences de bandes, puis par des approches multivariées permettant d'étudier la morphologie de certaines zones spectrales et de mettre en avant les critères les plus influents sur la discrimination des matériaux. Une dernière partie sera consacrée aux modifications spectrales traduisant des phénomènes d'altération au sein des matériaux et à l'influence de cette altération sur la reconnaissance des substances.

Parallèlement, une étude sur les vernis expérimentaux visant non seulement à reconnaître un matériau dans un mélange, mais également à en quantifier les composés par l'étude de l'ensemble des critères spectraux sera présentée dans le chapitre 4. Une validation des quantifications obtenues sera ensuite proposée en utilisant des méthodes séparatives (GC et GC/MS).

CHAPITRE 3
RECONNAISSANCE DES MATERIAUX : METHODOLOGIES

A/ Organigramme de discrimination.....	60
A-1/ Description des spectres et attribution des bandes	61
A-1-1/ Signatures FT-Raman.....	61
A-1-2/ Signatures infrarouge.....	63
A-2/ Détermination de critères spécifiques aux familles chimiques : construction de l'organigramme	65
A-3/ Bilan et limites de l'approche	66
B/ Développement d'une méthodologie de traitement des spectres	67
B-1/ Choix de la zone spectrale et prétraitement des données	67
B-2/ Spectres « bruts » : analyse en composantes principales (ACP)	68
B-3/ Décomposition spectrale et ACP.....	73
C/ Une première validation de la méthodologie : les copals archéologiques	84
D/ Etude de la dégradation.....	90
D-1/ Relation signature vibrationnelle-structure moléculaire.....	90
D-2/ Détermination de critères qualifiant la dégradation.....	96
Conclusion	99

CHAPITRE 3

RECONNAISSANCE DES MATERIAUX : METHODOLOGIES

Les matériaux qui constituent notre corpus sont pour la plupart, sous leur forme brute, d'aspect et de couleur similaires empêchant leur identification visuelle. Il est donc nécessaire, pour les reconnaître, d'avoir recours à des méthodes d'analyse nous permettant de définir des critères d'identification et de différenciation. En spectroscopies Raman et infrarouge, les critères sont extraits des signatures vibrationnelles des composés : positions des bandes, intensités, largeurs, etc. Nous allons tout d'abord nous baser sur certains de ces éléments de différenciation afin de développer une première approche simple : la présence et/ou absence de bandes caractéristiques des familles chimiques des matériaux. Cette approche a été développée sur les matériaux bruts de référence et a abouti à la construction d'un organigramme (partie A/) proposant une séparation des différentes familles et sous familles de matériaux.

Cependant, tous ces matériaux évoluent de manière naturelle, autrement dit vieillissent, s'altèrent ; ils peuvent également avoir été mélangés, chauffés, brûlés, etc. ; autant de transformations entraînant des modifications des signatures vibrationnelles [Edwards et Ali, 2011]. Ces évolutions sur les spectres entraînent la disparition de certains critères de discrimination : l'approche utilisant des critères simples est donc dans ce cas insuffisante, et il est nécessaire de suivre une démarche plus approfondie en étudiant la morphologie des bandes de vibration. Pour cela nous avons choisi d'étudier le massif de vibration d'élongation des liaisons C-H centré sur 2900 cm^{-1} observable sur l'ensemble des spectres et montrant des structures variables d'une famille chimique à l'autre. Ainsi, une méthodologie de traitement des données impliquant des décompositions spectrales et des analyses en composantes principales (ACP) est développée (partie B/ de ce chapitre). Cette approche multivariée devrait permettre de regrouper les échantillons dont les spectres présentent des morphologies similaires. Des études utilisant ces mêmes outils ont permis de mettre en évidence des rapprochements entre matériaux organiques mais avec un corpus de référence moins fourni [Modugno *et al.*, 2006 ; Nevin *et al.*, 2007 ; Teodor *et al.*, 2010].

Afin de valider cette méthodologie, un corpus de copals archéologiques dont la composition et la nature ont été déterminées par ailleurs [Regert *et al.*, 2008] et présentant des altérations de surface plus ou moins importantes (voir chapitre 1, partie B/) a été analysé, traité suivant le même protocole, puis intégré aux calculs par ACP (partie C/ de ce chapitre). Cette

étude va nous permettre d'une part de tester la méthodologie sur un corpus d'échantillons patrimoniaux, et d'autre part d'aborder les effets d'une altération naturelle sur la reconnaissance des matériaux. L'utilisation de tels outils sur des spectres Raman (785 nm) a été développée dans d'autres études [Nevin *et al.*, 2008] pour appréhender l'influence de la dégradation de matériaux protéiniques sur leur classification.

Enfin, une étude plus précise des effets de cette dégradation naturelle des copals archéologiques sur leurs signatures vibrationnelles est présentée. Nous avons tenté d'identifier les phénomènes d'altération ayant eu lieu en comparant les spectres du cœur et ceux de la surface des copals et en suivant l'évolution de certaines bandes vibrationnelles. Une recherche d'éléments spectraux pouvant servir de critères de dégradation est ensuite présentée (partie D/).

A/ Organigramme de discrimination

Notre objectif est d'établir, à partir des spectres FT-Raman principalement mais aussi IR-ATR, un protocole de traitement qualitatif des données permettant de proposer un organigramme classant les matériaux suivant les familles auxquelles ils appartiennent, et cherchant à différencier, au sein même d'une famille, diverses classes de composés. Ce type d'outil a l'avantage de pouvoir être utilisé par des non-spécialistes des techniques vibrationnelles qui peuvent faire face à ce type de matériaux : restaurateurs, conservateurs, archéologues.

Nous avons choisi d'étudier des matériaux « modernes » bruts issus de notre corpus de référence, et de ne comparer, dans un premier temps, que les spectres d'échantillons relativement peu altérés. Cette première approche sur ce corpus « modèle » permet de s'affranchir des possibles états de dégradation de ces matériaux, pouvant entraîner des modifications spectrales caractéristiques des composés dégradés, compliquant ainsi la reconnaissance du matériau.

Pour cela, nous avons comparé les spectres de tous les matériaux bruts, avec pour but de repérer la présence ou l'absence de bandes caractéristiques de certains composés chimiques afin d'établir des éléments de différenciation des matériaux et proposer un cheminement pour l'observation des spectres conduisant à des propositions d'identification. La majorité des études sur les matériaux naturels organiques ne présentent que des bases de données de spectres pour d'éventuelles comparaisons [De Gelder *et al.*, 2007 ; Edwards *et al.*, 1996, 1998].

A-1/ Description des spectres et attribution des bandes

Les spectres Raman et infrarouge des matériaux naturels organiques présentent des bandes vibrationnelles dans deux régions qui sont souvent traitées séparément : la région entre 3500 et 2600 cm^{-1} où sont présentes les bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons CH, et la région entre 1800 et 200 cm^{-1} où sont présentes des bandes de vibrations spécifiques à chaque matériau (liaisons CH, C=O, C=C, C-O, etc.). Cette région appelée « fingerprint » est la zone spectrale la plus exploitée [Brody *et al.*, 2001 ; Edwards *et al.*, 1998 ; Schonemann et Edwards, 2011 ; Shashoua *et al.*, 2006 ; Vandenabeele *et al.*, 2001] car elle permet, par de petites bandes spécifiques, de caractériser les matériaux analysés. Cette région peut cependant fortement évoluer si le matériau est dégradé ou transformé, il faut alors restreindre, dans le cadre de notre approche, les bandes caractéristiques à une sélection de critères qui demeurent inchangés.

A-1-1/ Signatures FT-Raman

Par comparaison des spectres des matériaux bruts des différentes familles chimiques, nous avons pu séparer les résines et les huiles des colles et des gommes par absence, pour les premières, de la bande d'élongation de la liaison OH vers 3250-3270 cm^{-1} (fig. 3-1-a)) [Edwards *et al.*, 1996]. Les gommes diffèrent des colles par la très faible intensité du massif entre 1600 et 1750 cm^{-1} . La bande vers 1670 cm^{-1} (fig. 3-1-a)) est attribuée à l'élongation de la liaison C=O présente en grande quantité dans les protéines des colles (chapitre 1, fig. 1-11) (bande amide I) et inexistante dans les polysaccharides (chapitre 1, fig. 1-12).

En ce qui concerne les résines, une bande faible à 3060 cm^{-1} est observée sur les spectres des gommes laques (fig. 3-1-a)) attribuée à l'élongation des liaisons CH des groupements vinyliques. Elle est retrouvée sur les résines diterpéniques à 3085 cm^{-1} mais est absente des spectres des résines triterpéniques. Ceci semble cohérent si nous examinons les structures des molécules di- et triterpéniques. Les squelettes diterpéniques de type pimarane et labdane (chapitre 1, fig. 1-3 à 1-5) possèdent des groupements vinyliques alors que les squelettes triterpéniques de type oléanane et euphane n'en possèdent pas (chapitre 1, fig. 1-6 et 1-7). Les gommes laques peuvent être différenciées par une bande fine sur le massif des bandes d'élongation des liaisons CH (à 2882 cm^{-1}) présente uniquement sur le spectre de la gomme laque Cerise. Cette résine étant plus colorée et ayant subi moins de traitements après la récolte que la gomme laque Platina, elle possède plus de colorants et de cires qui pourraient être à l'origine de cette bande fine. Au sein même des résines diterpéniques, nous avons pu séparer deux groupes dont les spectres diffèrent par une bande fine à 2850 cm^{-1} (fig. 3-1-b)) présente sur les spectres des copals et de la sandaraque et absente de ceux de la colophane et de la térébenthine de Venise ; ainsi que par la présence d'une unique bande entre 1600 et 1700 cm^{-1} (à 1648 cm^{-1}) pour le

premier groupe contre deux à trois bandes pour le second (fig. 3-1-c)). Comme présenté précédemment (chapitre 1 partie A-2-1/) le copal Manille et la sandaraque ont des constituants majoritaires semblables et il en est de même pour la colophane et la térébenthine de Venise : cette similitude chimique est mise en évidence sur les spectres Raman de chacun de ces composés.

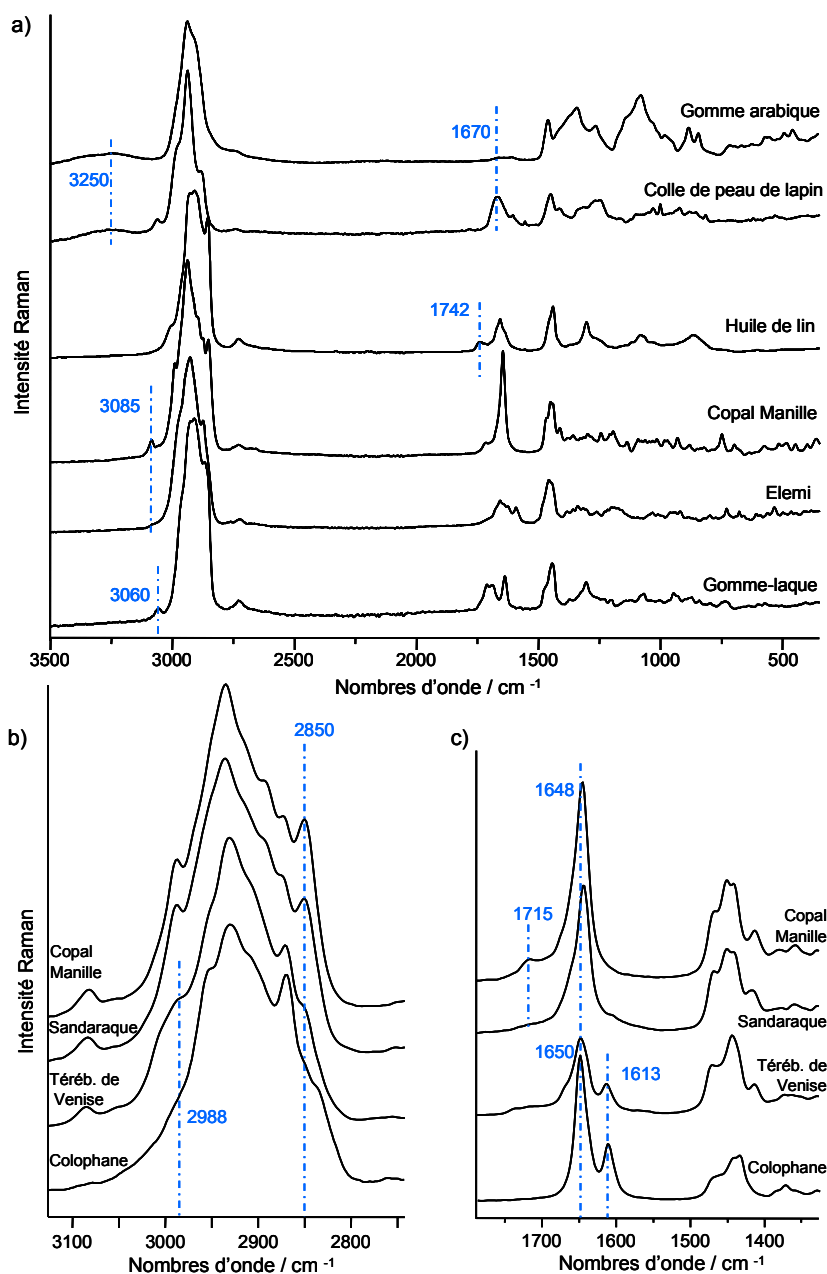


Fig. 3-1 : Spectres FT-Raman d'une sélection de matériaux bruts. Les bandes identifiées sont celles utilisées pour séparer les différents matériaux. a) Spectres de matériaux de différentes familles chimiques ; et extraits des spectres de résines diterpéniques b) région entre 3200 et 2750 cm^{-1} et c) région entre 1800 et 1350 cm^{-1} .

A-1-2/ Signatures infrarouge

Les spectres IR-ATR (fig. 3-2) sont moins structurés que les spectres Raman (fig. 3-1), les bandes sont plus larges et les lignes de base sont très variables d'un spectre à l'autre, rendant leur soustraction difficilement reproductible sachant qu'elle doit être la plus neutre possible sur la morphologie des spectres. Il semble donc moins évident de déterminer des critères de différenciation fiables en IR. Les données obtenues peuvent cependant permettre de compléter et/ou d'appuyer les éléments de différenciation obtenus en Raman.

Les gommés montrent des bandes caractéristiques des polysaccharides : la bande d'élongation des OH à 3400 cm^{-1} environ, celle de déformation des OH dans le plan vers 1250 cm^{-1} et une bande à 1028 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-O.

Les huiles donnent des bandes qui leur sont caractéristiques : la bande d'élongation de la liaison carbonyle à 1742 cm^{-1} , une bande moyennement intense à 1171 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison simple C-O ainsi qu'une bande faible de déformation de la liaison O-H à 725 cm^{-1} (fig. 3-2-a)).

Les spectres des colles présentent les bandes caractéristiques des protéines : à 3310 cm^{-1} environ la bande d'élongation des N-H et les bandes amides I et II à 1650 et 1551 cm^{-1} . Elles n'ont cependant pas pu être différenciées entre elles, les spectres obtenus étant très similaires.

Par comparaison des spectres des matériaux résineux, nous observons une bande faible entre 3070 et 3088 cm^{-1} qui n'apparaît clairement que sur les spectres des résines diterpéniques (copals, colophane, sandaraque, térébenthine de Venise). Elle correspond, tout comme en Raman, à la fréquence d'élongation des CH de groupements aromatiques ou vinyliques. Des différences observées entre les spectres des résines diterpéniques permettent de confirmer le classement obtenu d'après les spectres Raman. Une bande fine entre 1610 et 1615 cm^{-1} est observée sur les spectres de la colophane et de la térébenthine de Venise, alors qu'elle est retrouvée entre 1645 et 1650 cm^{-1} pour les copals et la sandaraque (fig. 3-2-b)). Cette bande correspond à l'élongation de la double liaison C=C. Une seconde bande fine à environ $890-900\text{ cm}^{-1}$ est présente dans le cas des copals et de la sandaraque mais absente pour la colophane et la térébenthine de Venise (fig. 3-2-b)). Elle traduit la vibration de déformation hors du plan des CH éthyléniques et aromatiques. Si nous détaillons les structures des composés de ces quatre résines, nous remarquons que les copals et la sandaraque, avec des structures de type pimarane et labdane, possèdent un grand nombre de groupements vinyliques pouvant présenter cette bande de déformation des CH. Il est également possible de discerner les deux gommés laques. La gomme laque Cerise donne une bande fine à 1733 cm^{-1} absente du spectre de la gomme laque Platina. Elle

pourrait correspondre à l'élongation de la liaison C=O des cires présentes en plus grande quantité dans la première.

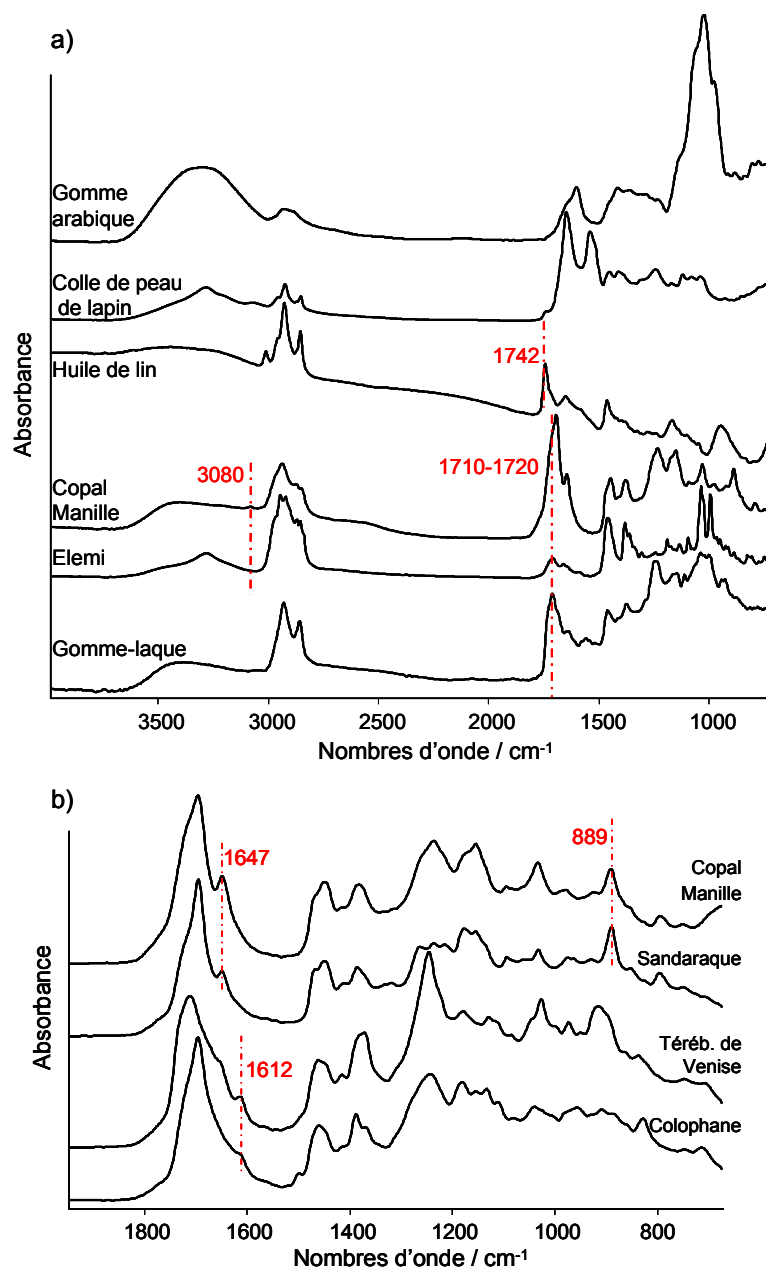


Fig. 3-2 : Spectres IR-ATR d'une sélection de matériaux bruts. Les bandes identifiées sont celles utilisées pour séparer les différents matériaux. a) Spectres de matériaux de différentes familles chimiques ; et b) extraits des spectres de résines diterpéniques (entre 2000 et 600 cm^{-1}).

A-2/ Détermination des critères spécifiques aux familles chimiques : construction de l'organigramme

Les remarques faites à partir des spectres Raman suivies par celles sur les spectres infrarouges ont abouti à un organigramme séparant les matériaux en différentes familles (composés protéiniques, résines, polysaccharides...) et sous-familles (résines di-, triterpéniques et gommes laques). Ce genre « d'outil » a déjà été proposé en spectroscopie infrarouge [Derrick *et al.*, 1999]. Dans cette étude, un premier organigramme sépare les matériaux naturels en plusieurs familles : les protéines, les résines d'arbres, les résines animales, les huiles, les cires et enfin les gommes. Un second schéma sépare les résines entre elles et permet de conclure sur le genre et l'espèce de l'arbre source. Ces deux outils sont basés non seulement sur la présence et l'absence de bandes mais surtout sur de faibles variations de positions de bandes (2 à 3 cm^{-1} d'écart). Ce dernier critère peut poser problème sachant que les conditions d'analyses peuvent jouer sur la position exacte des bandes. Ce type de protocole a également été abordé en Raman [Brody *et al.*, 2002] mais cette étude ne portait que sur un corpus restreint de matériaux (mastic, encens, myrrhe et résines de pin). De plus, seules quelques bandes ont permis de distinguer les résines diterpéniques des triterpéniques. Elles sont dans la zone spectrale où il existe une multitude de bandes faibles qui, sur un spectre obtenu dans des conditions moins favorables, seraient difficiles à mettre en évidence.

Notre but est d'obtenir une séquence d'observation de données qui soit applicable sur un ensemble de matériaux organiques naturels de familles chimiques diverses sous leur forme brute, mais également sur des matériaux transformés comme des mélanges. De plus, en fonction des conditions d'analyses (sous microscope, avec ou sans contact, *in situ*, etc.), les spectres obtenus sur ces différents types d'échantillon peuvent montrer des états divers. Il est donc nécessaire de choisir des critères de différenciation aisément observables sur des spectres de qualité variable. Nous n'avons donc pris en compte que les bandes principales des composés, et raisonné qu'en notion d'absence et de présence de bandes et sur des différences majeures entre les spectres.

Quelques remarques relatives à l'organigramme proposé (fig. 3-3) sont à noter :

- Les bandes en infrarouge sont davantage une confirmation des bandes Raman.
- La bande Raman à 3085 cm^{-1} permettant de discerner les résines di- et triterpéniques peut exister sous forme d'épaulement dans le cas des diterpéniques. Si tel est le cas, la bande entre 3070 et 3088 cm^{-1} en IR permet de conclure.
- Au niveau des résines diterpéniques, les propositions doivent être prises comme un ensemble et non par ordre d'importance. Il est parfois possible que certaines bandes ne soient pas facilement observables. Dans ce cas, il faut s'en tenir à un maximum de propositions valides.
- Dans le cas où un mélange est soupçonné, il est nécessaire de regarder les différentes branches de l'organigramme, pour tenter de valider la présence de plusieurs constituants.

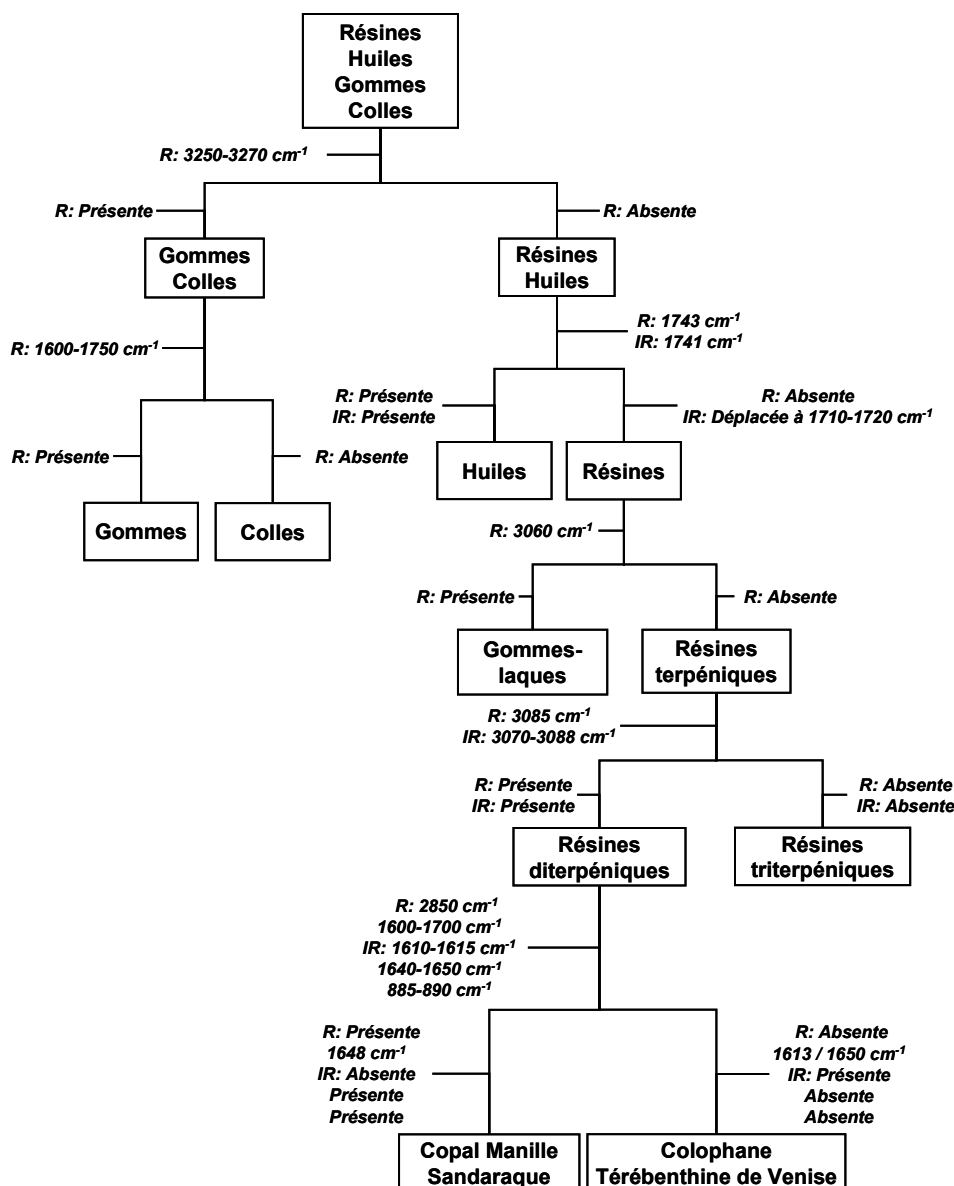


Fig. 3-3 : Organigramme construit sur la base des spectres FT-Raman et complété par les spectres IR-ATR permettant la différenciation des matériaux étudiés. En italique, les indications (absence et présence de bandes) à suivre. R: Raman, IR: infrarouge [Daher *et al.*, 2010].

A-3/ Bilan et limites de l’approche

Cet outil trouve son utilité lorsque nous cherchons à mettre en évidence la nature de certains matériaux montrant des bandes spécifiques d’une famille chimique donnée, qu’ils soient sous forme brute et/ou isolés. Cependant, la dernière étape de l’organigramme séparant deux sous-familles de résines diterpéniques n’est pas toujours possible à atteindre. De même, les deux gommes-laques étudiées ne sont pas facilement différenciables : ces séparations sont difficiles car

elles sont basées sur des critères très subtils comme des épaulements susceptibles de ne pas être observés facilement.

Cet outil peut toutefois permettre de retrouver les constituants d'un mélange à condition que les composés soient présents en quantités importantes, de manière à ce que leurs bandes caractéristiques soient observables. Cependant, si le mélange inconnu est constitué de deux ou plusieurs composés de la même sous-famille (par exemple deux résines diterpéniques), ce qui est souvent le cas pour les vernis de tableaux et d'instruments de musique, l'identification de tous les composés est alors impossible [Derrick *et al.*, 1989]. D'autres approches doivent donc être considérées pour déterminer les composants d'un mélange comme un vernis, voire même de les quantifier : elles seront abordées au chapitre suivant (chapitre 4).

Par ailleurs, les matériaux naturels organiques sont connus pour s'altérer rapidement et les spectres obtenus sont alors différents des matériaux « frais » ou « modernes » et les critères de discrimination choisis ici peuvent disparaître (voir partie D/ de ce chapitre). Il faut alors chercher un autre moyen de reconnaître le matériau en exploitant de façon plus détaillée les informations contenues dans les signatures vibrationnelles. Nous avons choisi de travailler sur le profil des bandes, en optant pour le massif de vibration d'élongation des liaisons CH (fig. 3-1-a) et b) et fig. 3-2-a)) présent pour l'ensemble des matériaux, relativement intense, et montrant des structures complexes et variées. Cette étude morphologique fait l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

B/ Développement d'une méthodologie de traitement des spectres

Cette partie est consacrée à l'étude morphologique des bandes de vibration d'élongation des liaisons CH pour l'ensemble des matériaux de référence. Pour cela nous avons développé une méthodologie d'analyse des données comportant plusieurs étapes : des prétraitements comme une soustraction de ligne de base et une normalisation des intensités des massifs ; puis des approches de discrimination utilisant des analyses en composantes principales (ACP) sur ces données prétraitées, ou une étape de décomposition spectrale suivie d'une ACP des paramètres extraits de cette décomposition.

B-1/ Choix de la zone spectrale et prétraitement des données

La première étape de la méthodologie consiste à déterminer la zone spectrale la plus pertinente à étudier. La région du spectre qui présente généralement les bandes les plus

caractéristiques des matériaux est celle entre 1800 et 200 cm^{-1} dite « fingerprint ». Cependant, ces bandes spécifiques sont relativement fines et faibles en intensité, et pourraient ne pas être observables sur des spectres de qualité inférieure. De plus, la variabilité de la ligne de base (surtout sur les spectres IR) est un paramètre difficile à appréhender. Par ailleurs, il est important, pour pouvoir traiter tous les matériaux avec une même méthodologie, un même modèle, de choisir une zone spectrale montrant une signature vibrationnelle pour l'ensemble des échantillons, que se soit par spectroscopie Raman ou infrarouge. Les bandes relatives à des groupements chimiques permettant de reconnaître une famille chimique ne constituent donc pas un choix pertinent. En revanche, le massif de vibration d'élongation des liaisons CH centré sur 2900 cm^{-1} est présent sur l'ensemble des spectres des échantillons de l'étude, et il est – principalement en Raman – le plus intense des spectres et le plus structuré (fig. 3-1), et peu modifié par l'altération possible des matériaux (voir partie D/).

Le traitement des données a donc été effectué sur cette région du spectre dont les premières étapes sont :

- une coupure spectrale entre 3180 et 2730 cm^{-1} pour les spectres Raman et 3130 et 2730 cm^{-1} pour les spectres IR-ATR,
- une soustraction de ligne de base linéaire brisée, passant principalement par les pieds de bande du massif, et « lissant » si nécessaire les extrémités de part et d'autre de ce dernier,
- une normalisation en intensité du massif pour l'ensemble des spectres, les conditions d'analyses et les épaisseurs et formes des échantillons n'étant pas identiques pour l'ensemble des références, la normalisation permet de s'acquitter de ces facteurs expérimentaux (voir également chapitre 4, partie A-2/).

La suite de la procédure de discrimination des échantillons de référence va prendre en compte une analyse en composantes principales sur ces données prétraitées, en ajoutant, par la suite, une étape de décomposition spectrale des massifs CH. Aucune étude utilisant conjointement ces deux outils n'a, à notre connaissance, été publiée.

B-2/ Spectres « bruts » : Analyse en composantes principales (ACP)

Nous allons utiliser une méthode d'analyse multivariée, l'Analyse en Composantes Principales (ACP), pour explorer les ressemblances/différences entre nos échantillons (individus de l'analyse) caractérisés par leurs spectres vibrationnels (les variables de l'analyse). Visualiser le comportement des individus en exploitant un grand nombre de variables nécessite une concentration de l'information disponible pour les représenter dans un espace à deux ou trois dimensions plus facilement perceptible.

Dans l'espace multidimensionnel défini par l'ensemble des variables, la visualisation de l'information est obtenue par la définition de nouveaux axes (composantes principales) permettant

une présentation synthétique des spécificités des individus. Les composantes principales (CP) sont des combinaisons linéaires des variables initiales établies en cherchant à maximiser la variance des variables projetées sur les composantes principales. Le premier axe (CP1) est celui suivant lequel la variance est la plus élevée, le deuxième (CP2), défini orthogonal au premier, est celui suivant lequel la variance restante est maximale ; et ainsi de suite jusqu'à obtenir autant de CP que de variables initiales. Au bilan, la solution obtenue est univoque, l'ensemble des axes sont orthogonaux les uns aux autres (et donc non corrélés) et cet ensemble d'axes reprend l'ensemble de l'information initialement disponible (même nombre de dimension dans l'espace des variables et des composantes principales).

Les premiers axes sont donc ceux qui concentrent la plus grande part de la variance et donc ceux susceptibles de faire ressortir au mieux les différences entre individus. Il est possible de visualiser la décroissance de la part de la variance exprimée par composante principale, en observant le tracé des valeurs propres (voir annexe 3-1). Une décroissance rapide souligne la possibilité de concentrer l'information pertinente sur quelques composantes principales.

Le résultat d'une analyse en composantes principales est visualisé en projetant les individus (échantillons) dans le référentiel des composantes principales (généralement les CP 1 et 2 où l'information est maximale) pour observer leur répartition, voire leur rapprochement et éloignement. Par ailleurs, il est possible d'explorer le comportement des variables en projetant ces dernières dans l'espace des composantes principales. Nous pouvons alors observer le poids de chaque variable sur les composantes principales considérées, autrement dit retrouver les variables qui composent les axes permettant de classer les individus. Il est alors possible de faire le lien entre la répartition des individus dans l'espace des composantes principales et les variables constituant ces axes, c'est-à-dire réalisant les discriminations. Il est également possible d'étudier le comportement des variables les unes par rapport aux autres en soulignant celles qui influencent les individus de la même manière, à savoir celles qui sont ou ne sont pas corrélées.

Introduire les spectres (massifs CH prétraités, pas de 2 cm^{-1}) dans une ACP revient à regarder si le profil structuré du massif – autrement dit les intensités de spectres (prises alors comme variables) – apporte les informations nécessaires pour reconnaître et regrouper les matériaux de même nature chimique. Les figures 3-4 et 3-5 montrent les projections des individus – autrement dit la distribution des différents matériaux – sur les composantes principales (CP) 1 et 2 pour les spectres Raman et IR-ATR respectivement. Avant les analyses en CP, les données sont centrées-réduites, ce qui permet de normaliser leurs valeurs afin qu'elles soient indépendantes de toutes unités ou échelles de mesure. Les moyennes des variables sont alors centrées sur zéro et leurs variances normées à 1. Ceci est indispensable afin d'éviter que les résultats soient affectés par des paramètres sans rapport avec les spécificités des échantillons.

En ce qui concerne l'analyse des spectres Raman (fig. 3-4), nous pouvons remarquer que certains groupes se forment : les colles avec une contribution fortement négative sur la CP1 (-15) et faiblement négative sur la CP2, les huiles avec une contribution fortement positive sur la CP1 et légèrement dispersées le long de la CP2, et enfin les gommages avec une contribution quasi nulle pour la CP1 et fortement négative pour la CP2 (environ -15). En ce qui concerne les matériaux terpéniques, les gommages laques se superposent aux huiles (CP1 à 10 et CP2 à 0), et les résines di- et triterpéniques sont très dispersées le long de la CP2, avec cependant une tendance pour les diterpéniques vers une haute contribution sur la CP2 et une plus faible pour les résines triterpéniques.

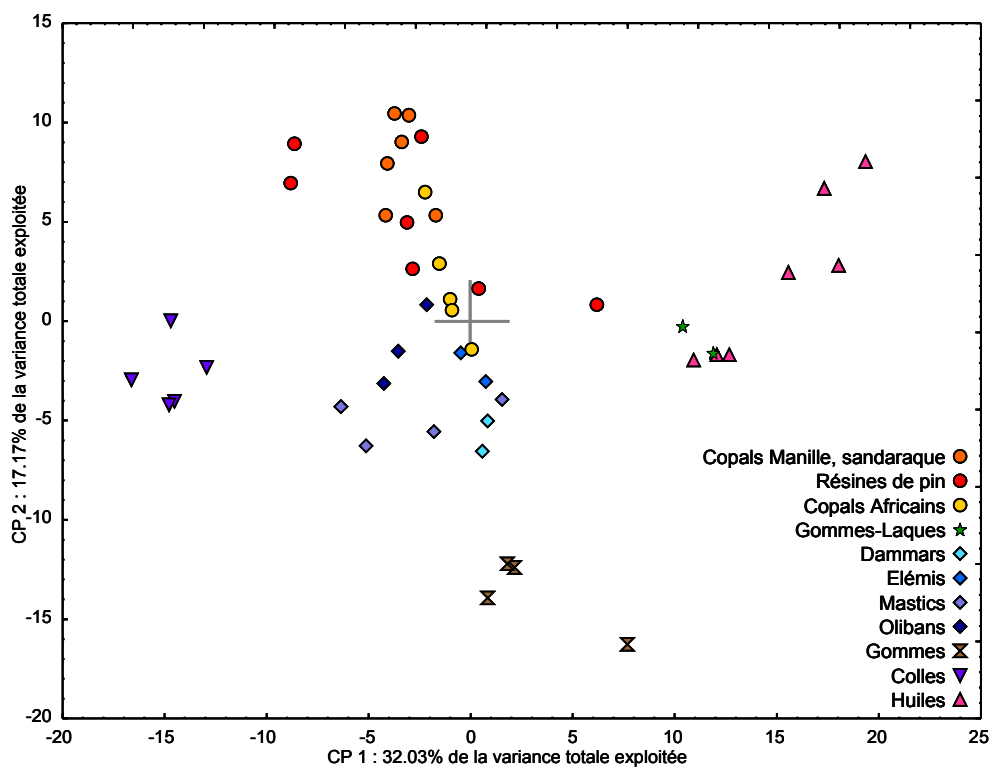


Fig. 3-4 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : Massifs CH (Raman) prétraités (pas de 2 cm^{-1}), individus : 47 matériaux de référence.

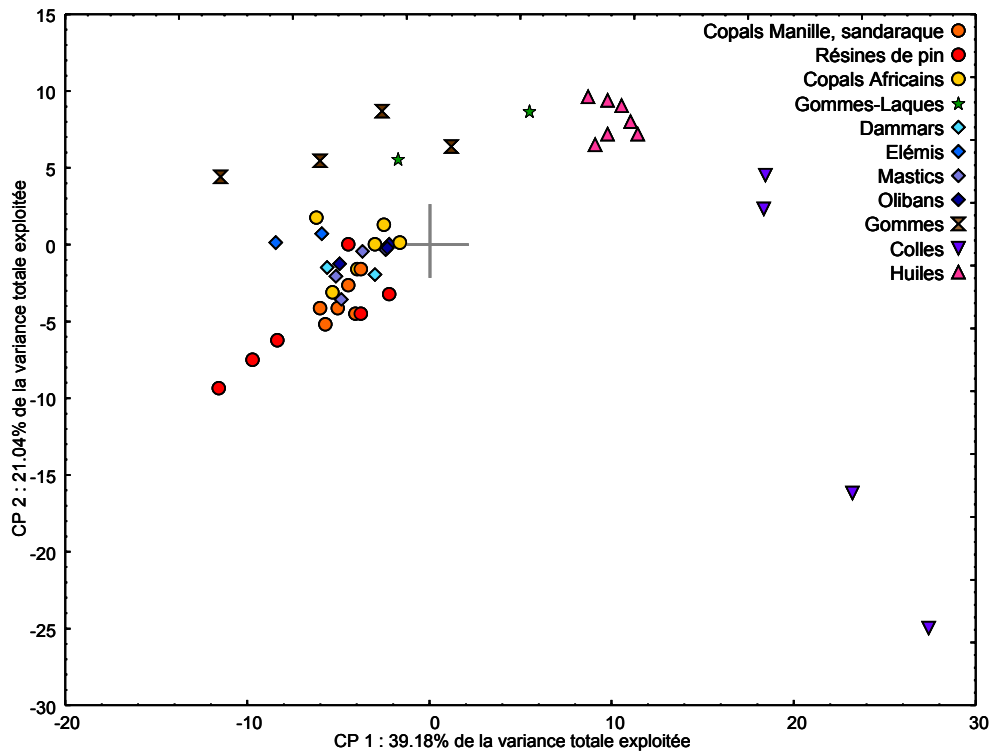


Fig. 3-5 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : Massif CH (IR-ATR) prétraités (pas de 2 cm^{-1}), individus : 46 matériaux de référence.

Les résultats obtenus à partir des spectres infrarouge (fig. 3-5) sont similaires : les colles sont plus dispersées qu'avec les signatures Raman le long de la CP 2, les huiles sont groupées avec des contributions à 10 sur les deux composantes principales, et les gommés sont dispersés le long de la CP1. Les résines sont toutes mélangées, aucune distinction ne peut être faite entre di- et triterpéniques. Il semble donc difficile de considérer les matériaux comme séparés, bien que les grandes familles chimiques de notre corpus soient différentes.

Dans ces calculs d'ACP, les variables sont les nombres d'onde (ayant des intensités différentes), et il est possible de représenter les contributions de ces variables sur les composantes principales, en traçant ce qui est appelé les « loading plots » représentés sur les figures 3-6 et 3-7 obtenus sur les données Raman et infrarouge respectivement. Cette représentation indique quelles sont les parties des signatures spectrales qui ont une forte contribution aux composantes principales 1 et 2. Sont représentés également les massifs CH des familles et sous-familles chimiques composant notre corpus de référence afin d'observer les relations entre les morphologies des spectres et la construction des composantes principales.

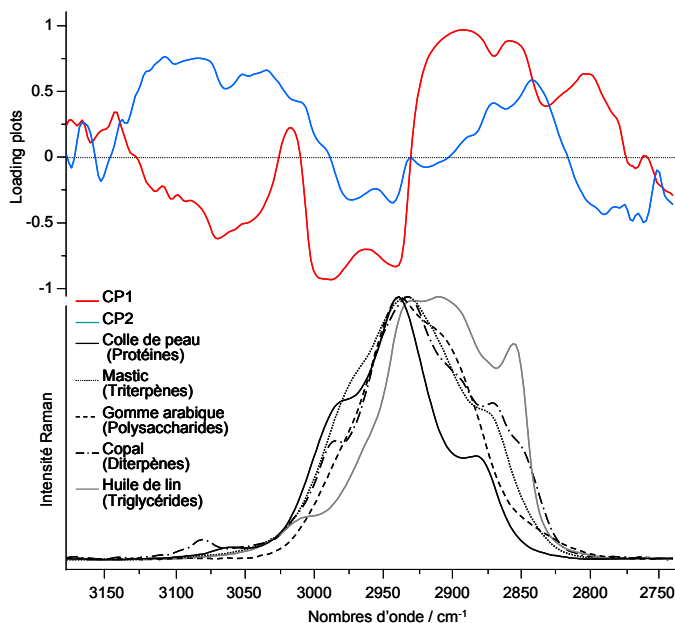


Fig. 3-6 : Partie supérieure : Contributions des variables (nombres d'onde) à chacune des CP 1 et 2 (données FT-Raman). Partie inférieure : Massif CH en FT-Raman des cinq (sous-)familles chimiques étudiées : protéines, triterpènes, diterpènes, triglycérides et polysaccharides.

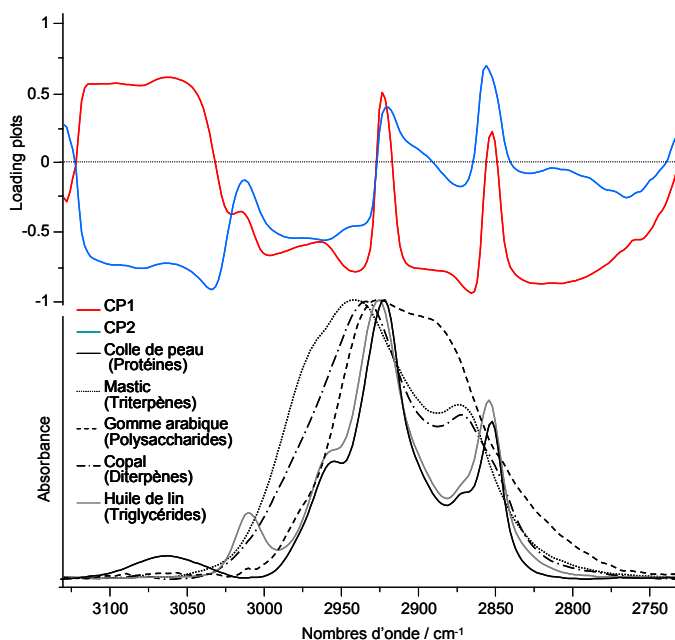


Fig. 3-7 : Partie supérieure : Contributions des variables (nombres d'onde) à chacune des CP 1 et 2 (données IR-ATR). Partie inférieure : Massif CH en IR-ATR des cinq (sous-)familles chimiques étudiées : protéines, triterpènes, diterpènes, triglycérides et polysaccharides.

Comme les composantes principales sont construites en maximisant la variance des variables, les différences importantes entre les spectres auront des fortes contributions sur les CP. Sur la figure 3-6 nous pouvons remarquer que la région entre 2910 et 2845 cm^{-1} a une forte participation à la CP1, probablement due à la forte intensité du spectre des huiles dans cette région et la faible intensité du spectre des colles. Ceci est lié à la forte contribution des premières et la faible contribution des secondes sur la CP1 (fig. 3-4). Vers 3080 cm^{-1} , les deux CP montrent une importante contribution, négative pour la CP1 et positive pour la CP2. Ceci explique la distribution des résines diterpéniques sur la projection des individus (fig. 3-4), la bande à 3080 cm^{-1} étant présente principalement sur les spectres des résines diterpéniques. Enfin, nous pouvons remarquer l'importance des régions 3184-3100 cm^{-1} et 2800-2740 cm^{-1} sur les contributions aux CP1 et 2. Ces régions spectrales où aucune bande Raman n'apparaît montrent une variance importante très probablement relative au bruit, ce qui peut expliquer le faible regroupement global des matériaux. Cette même représentation est présentée pour les données IR-ATR sur la figure 3-7. Les zones spectrales influençant les composantes principales 1 et 2 sont approximativement les mêmes qu'en Raman. En effet, vers 2945 et 2850 cm^{-1} les contributions aux CP1 et 2 sont fortes et « localisées ». Ceci montre encore une fois l'influence importante des spectres d'huiles et de colles, seules familles chimiques qui se regroupent sur la projection des individus (fig. 3-5), et dont les massifs sont très structurés et différents des autres. Entre 3130 et 3000 cm^{-1} , la CP2 a un poids négatif important, probablement dû à la bande présente sur le spectre des colles dans cette région, qui entraîne une contribution négative pour deux colles sur la figure 3-5, et inversement pour la CP1. Enfin, les extrémités des massifs ont moins d'influence sur les deux premières composantes principales, les pieds de bandes en IR étant plus larges et moins bruités.

Les intensités de spectres semblent être, en Raman comme en infrarouge, des variables insuffisantes pour regrouper par ACP les échantillons de même nature chimique. De plus, le bruit spectral ainsi que les pieds de bandes larges entraîne une dispersion plus importante des données avec la trop forte prise en compte de paramètres non significatifs. Il est donc nécessaire de trouver un moyen d'analyser la morphologie et le profil des bandes de manière plus détaillée. Pour cela nous avons développé une méthodologie de décomposition spectrale sur ces mêmes massifs CH applicable pour l'ensemble des échantillons, toutes familles chimiques confondues, pour proposer un modèle de bandes élémentaires décrivant la morphologie du massif.

B-3/ Décomposition spectrale et ACP

Pour la décomposition spectrale des massifs CH, nous avons suivi les mêmes étapes pour le traitement des spectres Raman et des spectres infrarouge. Afin de déterminer un modèle de décomposition, il faut définir en premier lieu le nombre de bandes nécessaires et suffisantes à l'ajustement des spectres Raman et infrarouge ainsi que leurs positions. Pour cela, nous avons au

préalable tracé les dérivées secondes des spectres, qui doivent, en soulignant les inflexions du spectre nous renseigner sur le nombre de bandes le composant. Les figures 3-8 et 3-9 (colonnes de gauche) montrent les dérivées secondes des massifs CH Raman et infrarouge respectivement de trois composés : le mastic, l'huile de lin et la colle de peau de lapin. Les minima indiqués par des croix bleues correspondent aux positions des bandes du massif. Nous pouvons donc remarquer par exemple que le massif CH du mastic englobe cinq bandes en Raman (fig. 3-8) et sept en infrarouge (fig. 3-9).

Le calcul de décomposition spectrale a été fait à l'aide du logiciel ASREL2 (Ajustement de Spectres en Raies ELémentaires) développé au LADIR (programmation Denis Baron). Ce logiciel permet la décomposition d'un spectre expérimental en bandes élémentaires, avec différents profils au choix. Ces bandes sont ensuite ajustées au profil du spectre par la méthode des moindres carrés et par itérations successives. Il est également possible de définir au préalable une ligne de base. Les bandes sont définies par les paramètres suivant : position (P), aire (A), largeur à mi-hauteur (LG) et, dans le cas d'un profil Lorentzien-Gaussien, le coefficient (K). Ce dernier correspond au poids de chacun des deux profils et peut varier entre 0 (profil gaussien) et 1 (profil lorentzien). Lors du calcul d'ajustement, ces paramètres peuvent être fixés, contraints, ou laissés libres par l'utilisateur.

Le profil de raie choisi est de type Lorentzien-Gaussien, car au-delà du profil théorique lorentzien d'une bande Raman, il est important d'autoriser une contribution gaussienne pour tenir compte d'un possible désordre structural. En infrarouge, le profil de bande théorique n'est pas défini, le mélange Lorentzien-Gaussien peut donc être utilisé. L'ajustement a été effectué en laissant les différents paramètres évoluer librement autour de leur valeur initiale par défaut, fixée arbitrairement à 10 pour la largeur à mi-hauteur et 0,5 pour le coefficient K. La position initiale entrée est celle définie par la dérivée seconde et est laissée évoluer librement. Les figures 3-8 et 3-9 montrent sur la colonne de droite les ajustements des spectres des mêmes matériaux. Nous pouvons alors remarquer que les bandes de décomposition ajustent au mieux les spectres expérimentaux, et que leurs positions correspondent bien à celles prédéfinies par la dérivée seconde.

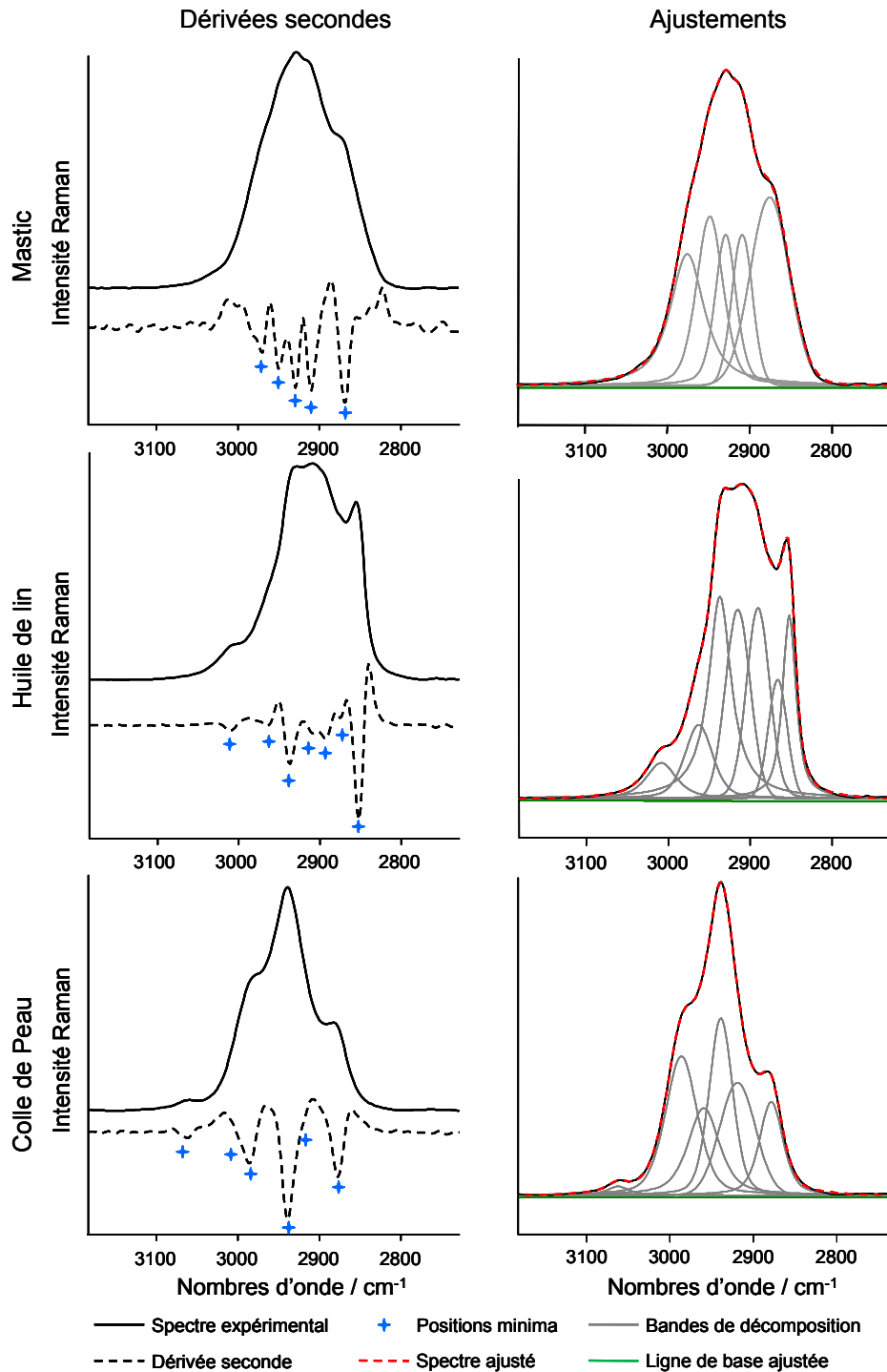


Fig. 3-8 : Dérivées secondes et ajustements des massifs CH des spectres Raman de trois échantillons (mastic, huile de lin, colle de peau). Les positions des bandes de décomposition sont celles prédéfinies par la dérivée seconde.

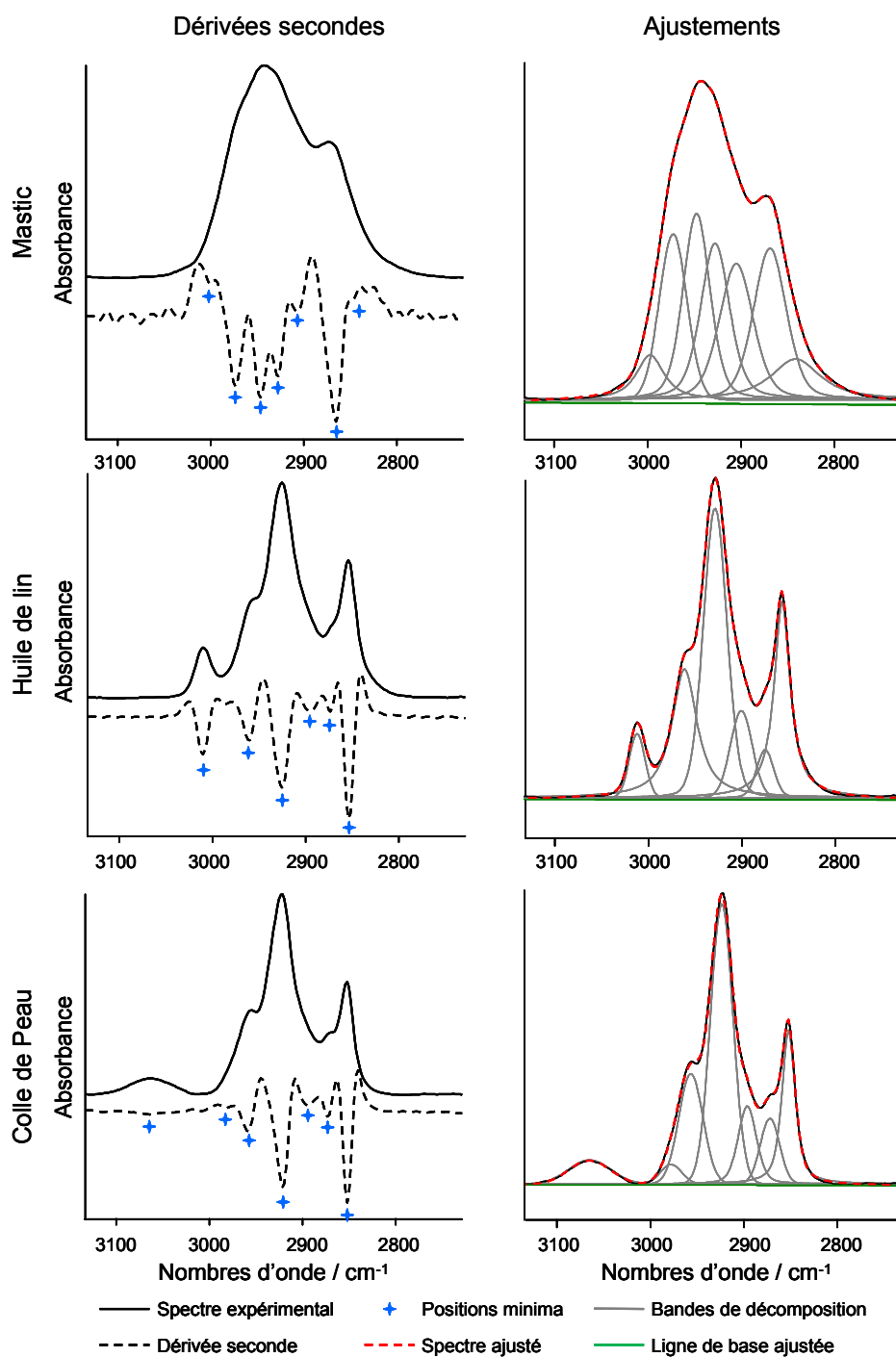


Fig. 3-9 : Dérivées secondes et ajustements des massifs CH des spectres IR-ATR de trois échantillons (mastic, huile de lin, colle de peau). Les positions des bandes de décomposition sont celles prédéfinies par la dérivée seconde.

Cette procédure a été appliquée à l'ensemble des échantillons et au bilan, un total de 10 bandes Raman ainsi que 10 bandes infrarouge a pu être défini, qui sont présentes ou absentes en fonction du matériau. Ces bandes ainsi que leur absence et présence sont résumées dans les tableaux 3-1 et 3-2. Les positions des bandes varient autour de certaines valeurs. Elles ont été classées par « groupes de positions » définis avec un pas arbitraire de 20 cm^{-1} pour les données Raman et infrarouge. Des attributions à certaines unités vibrationnelles peuvent être proposées pour chaque groupe. Pour les données Raman, les bandes 1, 4 et 5 correspondent à des vibrations d'élongation de CH dans des groupements CH_2 , les bandes 2, 6 et 7, dans des groupements CH_3 , les bandes 3 et 8 à des liaisons CH aliphatiques linéaires ou cycliques, et enfin, les bandes 9 et 10 à des CH dans des groupements aromatiques et/ou vinyliques. Le « découpage » des groupes de bandes en infrarouge étant légèrement différent de celui en Raman, les attributions ne sont pas strictement les mêmes : la bande 1 correspond plutôt à la nécessité de placer une contribution au pied de la bande 2, elle n'est en effet présente que pour trois matériaux, les bandes 2, 5 et 6 à des vibrations d'élongation de liaisons CH dans des groupements CH_2 , les bandes 3, 7 et 8 dans des groupements CH_3 , les bandes 4 et 9 dans des structures aliphatiques cycliques ; et enfin la bande 10 à des CH aromatiques ou vinyliques.

Les ajustements des massifs CH ont donc fourni non seulement des nombres et positions de bandes (P) mais également d'autres paramètres comme des aires (A), des largeurs à mi-hauteur (LG) et des coefficients lorentzien-gaussien (K) pour chacune des 10 bandes. C'est l'ensemble de ces paramètres que nous avons introduit dans une ACP pour les données Raman d'une part et pour les données infrarouge d'autre part en respectant le classement des bandes à 20 cm^{-1} d'écart. Les variables sont alors les quatre paramètres des 10 bandes soit 40 variables. L'absence d'une bande est représentée par des zéros pour l'ensemble des paramètres.

Bandes Raman	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4	Bande 5	Bande 6	Bande 7	Bande 8	Bande 9	Bande 10
Position (cm ⁻¹)	2830-2860	2860-2880	2880-2900	2900-2920	2920-2940	2940-2960	2960-2980	2980-3000	3000-3020	3060-3090
Attribution possible	CH ₂ (s)	CH ₃ (s) CH		CH ₂ (as)		CH ₃ (as)		CH dans cycles	CH molécules aromatiques ou vinyliques	
Huile	X	X	X	X	X		X		X	
Colle		X		X	X		X	X		X
Gomme	X		X	X		X	X			
Mastic		X		X	X	X	X			
Elémi	X	X	X		X	X	X		X	X
Dammar	X	X		X	X		X	X		
Oliban	X	X		X	X		X	X		X
Gomme-laque	X	X	X	X	X		X			X
Colophane / Téréb. de Venise	X	X		X	X	X		X	X	X
Copals africain / Madagascar	X	X	X		X	X		X		X
Copals Manille / Sand. / Kauri	X	X	X	X	X		X			X
Copals archéo. (Int. et ext.)	X	X	X		X	X		X		X

Tab. 3-1 : Positions des 10 bandes décomposant le massif CH des spectres Raman. Pour chaque groupe, les vibrations majeures supposées sont indiquées. X : présence de la bande. Case vide : absence de la bande.

Bandes IR	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4	Bande 5	Bande 6	Bande 7	Bande 8	Bande 9	Bande 10
Position (cm ⁻¹)	2810-2840	2840-2860	2860-2880	2880-2900	2900-2920	2920-2940	2940-2960	2960-2980	2980-3000	3070-3100
Attribution possible	(Pied de bande 2)	CH ₂ (s) / CH ₃ (s) / CH			CH ₂ (as)		CH ₃ (as)		CH cycliques, aromatiques ou vinyliques	
Huile		X	X	X		X	X		O	O
Colle		X	X	X		X	X	X		X
Gomme	X	X	X	X	X		X	X		
Mastic		X	X		X	X	X	X	X	
Elémi	X	X	X	X		X	X	X	X	O
Dammar		X	X		X	X	X	O	O	O
Oliban		X	X	O	X	X	X	O	O	
Gomme-laque	X	X	O	O	X	X	X		O	
Colophane / Téréb. de Venise		X	X	X		X	O	O	O	X
Copals africain / Madagascar		X	X	X	O	X	X		X	X
Copals Manille / Sand. / Kauri		X	X	X	O	X		X	X	X
Copals archéo. (Int. et ext.)		X	X	X		X	X	O	O	X

Tab. 3-2 : Positions des 10 bandes décomposant le massif CH des spectres IR-ATR. Pour chaque groupe, les vibrations majeures supposées sont indiquées. X : présence de la bande. O : présence ou absence de la bande en fonction des différents échantillons du matériau. Case vide : absence de la bande.

Les figures 3-10 et 3-12 illustrent les résultats des ACP avec les projections des individus sur les composantes principales 1 et 2 obtenues en Raman et en infrarouge respectivement. Nous présenterons uniquement les résultats sur les deux premières composantes, les autres combinaisons d'axes ont toutefois été testées mais n'apportent pas de renseignements supplémentaires. Pour visualiser la pertinence potentielle des CP en fonction de leur rang, il suffit d'observer le tracé des valeurs propres (annexe 3-1) qui fournit la part de la variance exprimée par composante principale. Plus nous prenons en compte des facteurs (composantes principales), plus importante est la variance totale exploitée. Nous pouvons voir sur l'annexe 3-1 que pour le Raman comme l'infrarouge, prendre en compte les trois premières composantes principales permet d'exprimer plus de 55% de la variance totale, et les deux premières près de 45 %. Les suivantes ont, elles, des contributions mineures. Le potentiel discriminant des CP décroît donc rapidement avec leur rang, la troisième CP n'apporte déjà pas de discrimination différente de la deuxième CP. Nous nous sommes alors arrêtés à l'exploitation des deux premières composantes principales.

En ce qui concerne les données Raman, nous pouvons remarquer sur la figure 3-10 que nos références sont relativement groupées et bien séparées : les huiles dans la partie haute droite de la projection des individus, les gommes dans la partie basse droite et les gommes-laques avec une contribution de 3 pour la CP1 et de 0 pour la CP2. Les résines di- et triterpéniques montrent un comportement particulier : les résines diterpéniques forment trois groupes : les résines de pin, colophane et térébenthine de Venise (contribution de -4 sur la CP1 et 2 sur la CP2), les copals africains et de Madagascar (contribution de -4 sur la CP1 et 1 sur la CP2), et les copals de Manille avec la sandaraque et la résine Kauri (contribution nulle sur la CP1 et -3 sur la CP2). La distribution des résines diterpéniques semble se faire suivant les familles d'arbres desquelles elles exsudent : la colophane et la térébenthine proviennent toutes deux d'arbres de la famille des *Pinaceae* avec pour composés majoritaires les acides abiétique et isopimarique, les copals africains et de Madagascar d'arbres de la famille des *Fabaceae* avec pour composés majoritaires les acides copalique et osique ; et enfin la sandaraque (famille des *Cupressaceae*) et le copal Manille et la résine Kauri (famille des *Araucariaceae*) ont les mêmes composés majoritaires comme l'acide communiqué. Les résines triterpéniques ont une contribution entre -2 et 0 à la CP1 et sont relativement dispersées mais classées le long de CP2 : les olibans à -3, les dammars à -2, les mastics entre 2 et 3 et les élémis vers 4.

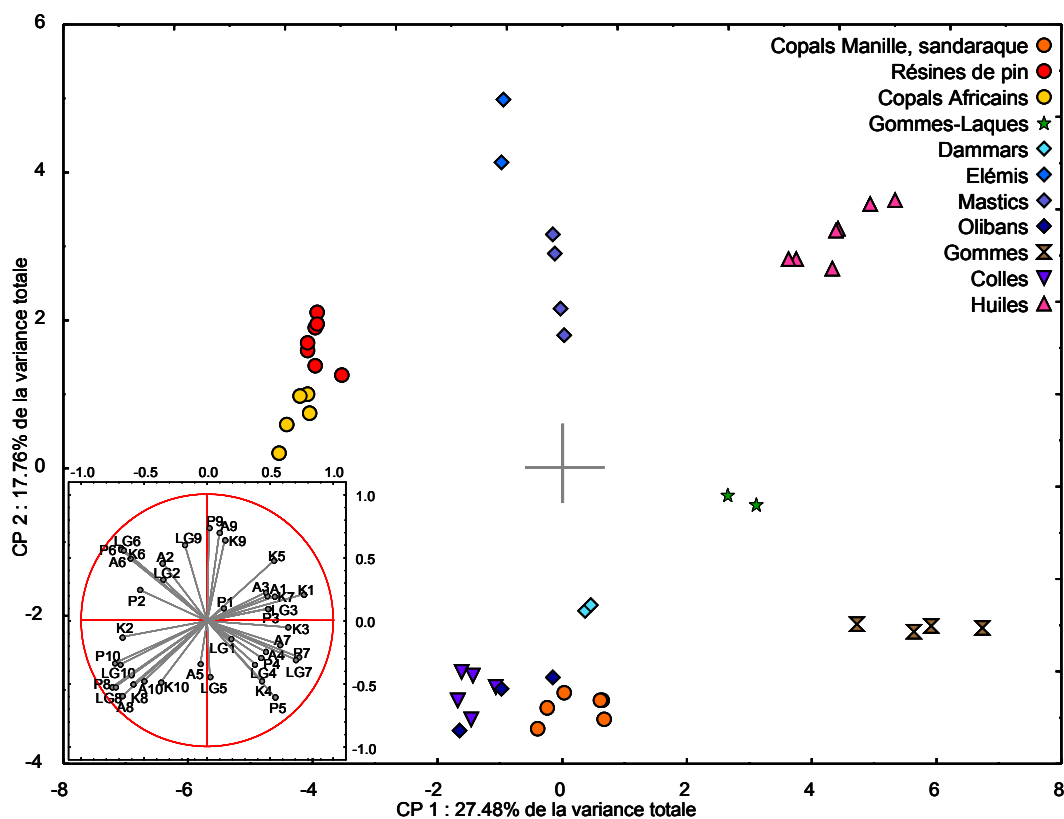


Fig. 3-10 : Projection des individus (graphique principal) et des variables (encart) sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus : 47 matériaux de référence.

Malgré cette relativement bonne séparation entre les matériaux, une région de la figure (avec une CP1 entre -2 et 1, et une CP2 entre -4 et -3) montre un rapprochement important entre des matériaux de natures chimiques différentes : les copals Manille et sandaraque (résines diterpéniques), les olibans (résines triterpéniques) et les colles (protéines). Si un échantillon inconnu est introduit dans le calcul d'ACP et se retrouve dans cette région, il sera impossible de déterminer sa nature. Comme la classification dépend des individus introduits dans l'ACP et que l'objectif est de discriminer les différents types de substances, une approche séquentielle peut être envisagée. Il faut alors restreindre le nombre d'individus en retirant les plus éloignés et voir comment l'inconnu se classe parmi ce nouveau référentiel réduit à des composés ayant des caractéristiques similaires. La figure 3-11 montre l'analyse en composantes principales avec les mêmes variables (les paramètres de bandes) mais avec les échantillons de ces trois familles chimiques uniquement. Nous pouvons constater que les trois familles se séparent facilement, chacune occupant une zone distincte du graphique.

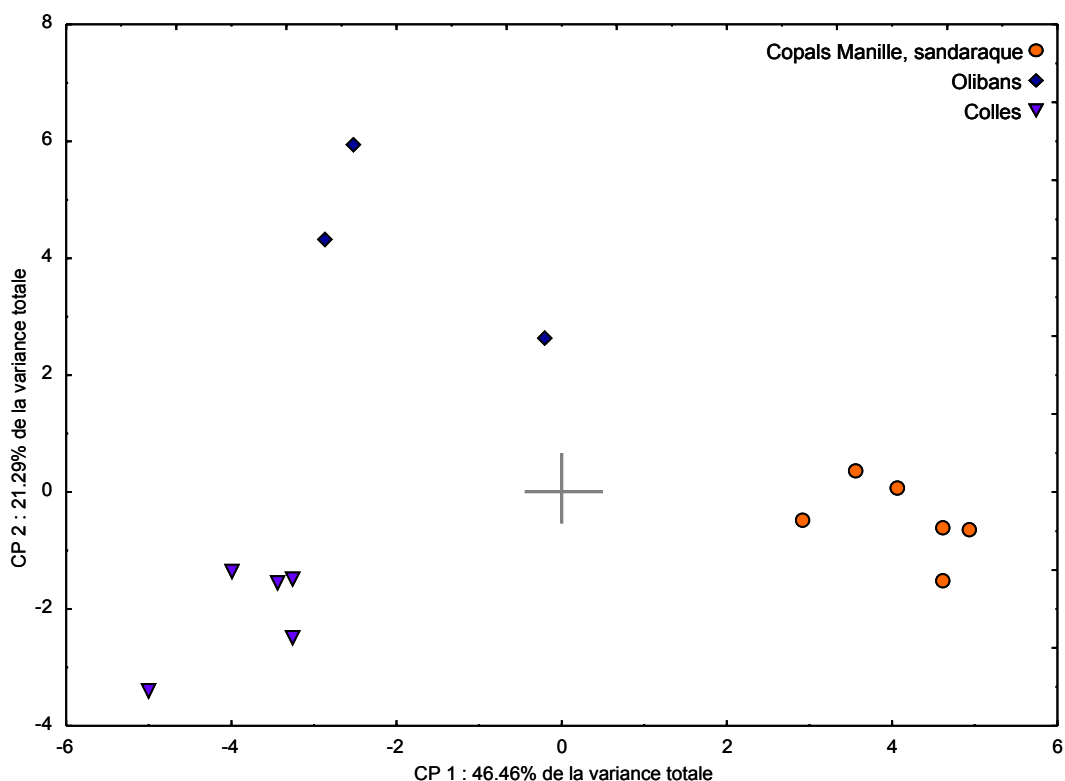


Fig. 3-11 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus : 14 matériaux de référence constituant les trois familles chimiques mal séparées lorsque l'ensemble des échantillons est considéré (fig. 3-10).

La figure 3-10 présente également la projection des 40 variables sur les composantes principales 1 et 2. Cette représentation indique quelle(s) variable(s) contribue(nt) de manière importante aux deux composantes principales, et donc à la séparation des individus suivant ces deux axes. Une variable est considérée comme influente si la norme de sa projection sur un axe est élevée. Par exemple, les paramètres d'ajustement des bandes 8 et 10 ont une forte contribution négative à la CP1 alors que les paramètres d'ajustement de la bande 7 ont une forte contribution positive à la CP1. Ceci peut expliquer l'écart important le long de la CP1 entre les huiles et les gommes d'un côté et les copals africains et de Madagascar de l'autre, les bandes 8 et 10 étant absentes et la bande 7 présente dans l'ajustement des huiles et des gommes, et inversement pour les copals africains (voir tab. 3-1). Si nous regardons de plus près cette représentation, nous pouvons remarquer que les paramètres de chaque bande sont groupés, et que ce n'est pas tant le profil de la bande qui influe sur les composantes principales (et donc la séparation des échantillons), mais plutôt la présence ou l'absence d'une bande dans le massif CH des échantillons, le codage par des zéros d'une absence de bande étant naturellement une caractéristique clivante entre les échantillons.

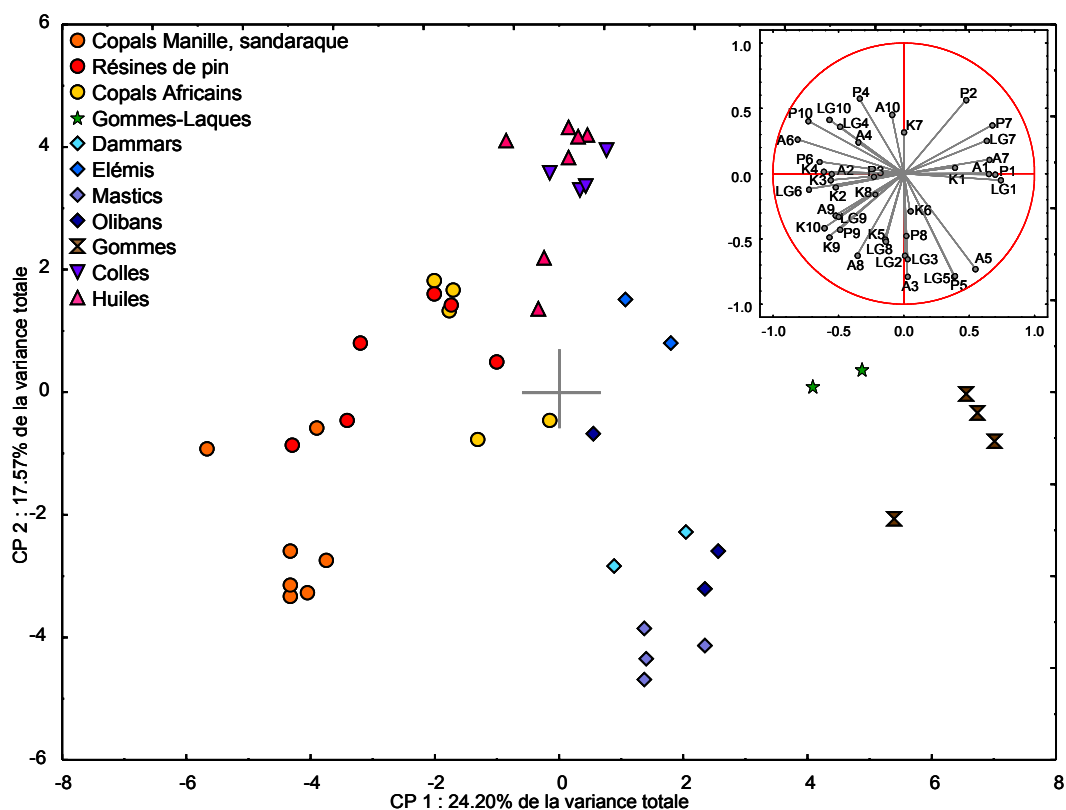


Fig. 3-12 : Projection des individus (graphique principal) et des variables (encart) sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (IR-ATR), individus : 47 matériaux de référence.

En ce qui concerne les résultats obtenus en infrarouge (fig. 3-12), les familles sont pour certaines séparées, comme les gommes avec une contribution positive (entre 5 et 7) à la CP1 et quasi nulle à la CP2, ou les résines triterpéniques avec une contribution à la CP1 de 2 et à la CP2 d'environ -4. La différenciation du reste des échantillons de référence est moins évidente : certains échantillons sont groupés mais mélangés à d'autres matériaux comme les huiles et les colles, et d'autres sont très dispersées comme l'ensemble des résines diterpéniques. Les résultats en infrarouge sont donc moins informatifs que ceux obtenus sur les données Raman, mais peuvent contribuer à la confirmation des conclusions en Raman. De plus, il est possible, comme montré précédemment, de restreindre le nombre d'individus afin de séparer au mieux les matériaux les plus rassemblés mais de nature chimique différente.

La projection des variables présentée sur la figure 3-12 est peu informative : la majorité de variables n'a pas de poids important sur les axes principaux étudiés, et elles sont relativement dispersées. Ceci peut être expliqué par la présence non systématique de certaines bandes

(indiquées par un « O » dans le tableau 3-2) en fonction des échantillons d'un même sous groupe, ce qui entraîne donc une dispersion importante des individus.

Les critères de discrimination obtenus par décomposition spectrale suivie d'analyses en composantes principales montrent une meilleure séparation des familles de composés que lorsque l'analyse est faite sur les spectres « bruts ». L'étape d'ajustement des massifs est donc une étape clé de cette méthodologie de reconnaissance des matériaux. Les ACP effectuées sur ces données peuvent être manipulées différemment en fonction de la stratégie analytique adoptée. Si le but est de retrouver la nature d'un échantillon inconnu, il faut débiter l'analyse avec le corpus de référence le plus représentatif possible, et de restreindre petit à petit le référentiel en éliminant les individus montrant trop d'écart avec l'inconnu. Si le but est de comprendre comment des matériaux de même famille chimique mais provenant d'espèces d'arbre différentes se répartissent, il faut dès le départ ne sélectionner que les individus d'intérêt (voir l'exemple des résines terpéniques en annexe 3-2). Par ailleurs, si l'inconnu est en réalité un matériau n'appartenant pas au référentiel, il se placera entre les groupes, et si c'est un mélange il se placera éventuellement entre les deux pôles qui le constituent.

La méthodologie développée sur les données obtenues par diffusion Raman, complétée et augmentée par les données en absorption infrarouge nous a permis de déterminer des critères de discrimination précis, issus des ajustements de spectres, et mis en évidence par des analyses en composantes principales. Nous avons pu alors différencier des grandes classes de familles chimiques, comme les protéines ou les polysaccharides, et plus encore, elle nous a conduits également à séparer des matériaux au sein d'une même famille, c'est-à-dire les espèces d'arbres ayant sécrété ces matériaux.

Cette reconnaissance des matériaux est basée sur un corpus de référence dont les compositions chimiques sont connues et certaines. Il est donc essentiel de valider cette méthodologie, afin de pouvoir l'appliquer sur des échantillons inconnus qui pourraient être retrouvés sur un objet du patrimoine. Pour appuyer cette approche, nous avons choisi de l'appliquer à des matériaux archéologiques mais dont la nature et la composition chimique sont connues [Regert *et al.*, 2008].

C/ Une première validation de la méthodologie : les copals archéologiques

Les matériaux utilisés pour valider la méthodologie sont des copals archéologiques provenant d'un site médiéval à Sharma au Yémen, et ont été préalablement étudiés (sur des prélèvements internes) et identifiés par GC/MS comme étant des copals africains et/ou de Madagascar [Regert *et al.*, 2008]. Comme décrits au chapitre 1 (partie B-2-1/), ces copals présentent des altérations en surface, plus ou moins importantes en fonction des échantillons, alors que le cœur est « frais ». Ces échantillons offrent donc la possibilité d'avoir accès à des matériaux ayant subi une altération naturelle sur une longue période. La possibilité de pouvoir effectuer des prélèvements sur ces fragments permet de comparer les mêmes matériaux avec différents états de dégradation. Nous avons donc effectué des prélèvements internes et externes sur une sélection de 10 copals archéologiques (quatre à cinq de chaque partie par échantillon, fig. 3-13) afin de voir si des modifications spectrales sont observées entre les zones internes et externes. Chaque prélèvement a été analysé en différents points par FT-Raman (sous microscope, obj. x40) et IR-ATR, et lorsque les spectres étaient similaires, ils ont été moyennés (par échantillons) afin d'obtenir un spectre avec un rapport signal sur bruit acceptable.

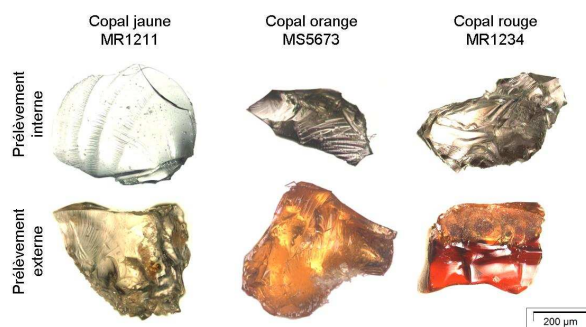


Fig. 3-13 : Photographies des prélèvements internes et externes d'une sélection de trois copals archéologiques : un jaune (MR1211), un orange (MS5673), et un rouge (MR1234).

L'étude de la dégradation par comparaison des spectres des prélèvements internes à ceux des prélèvements externes sera présentée dans la partie D/ de ce chapitre, nous allons ici porter notre intérêt sur l'utilisation de ces échantillons du patrimoine en tant que « modèles » destinés à tester la méthodologie de reconnaissance des matériaux.

Ainsi, la même procédure de prétraitement des données a été appliquée sur les 20 signatures Raman (10 spectres des parties internes et 10 spectres des parties externes) ainsi que les

20 spectres infrarouge : coupure spectrale (massif CH), retrait de ligne de base, et normalisation des intensités. Comme nous l'avons vu précédemment, la méthodologie de reconnaissance des matériaux par analyse en composantes principales n'est efficace que lorsque se sont les paramètres de bandes issus de la décomposition spectrale du massif CH qui sont étudiés. Nous avons donc tracé les dérivées secondes pour l'ensemble des spectres afin de déterminer le nombre et les positions des bandes à prendre en compte pour l'ajustement des spectres (massif CH). La figure 3-14 montre ces deux étapes pour un copal rouge (MR1214). Nous pouvons remarquer que les dérivées secondes des spectres Raman et infrarouge des prélèvements internes et celles des prélèvements externes montrent le même nombre de minima et aux mêmes positions.

En ce qui concerne l'ajustement des spectres, nous avons débuté par celui des spectres des prélèvements internes en laissant les différents paramètres évoluer librement autour de leur valeur par défaut. Nous avons alors obtenu un jeu de paramètres pour les spectres des prélèvements internes. Ensuite, nous avons cherché à ajuster les spectres des prélèvements externes. Etant donné que les positions obtenues par le tracé de la dérivée seconde des massifs sont les mêmes pour les prélèvements internes et externes, nous avons choisi de contraindre les positions des bandes à celles obtenues pour les prélèvements internes (à plus ou moins 2 cm^{-1}). L'intérêt de cette contrainte est de pouvoir suivre l'évolution des bandes de décomposition entre prélèvements internes et externes pour décrire la dégradation des copals (voir partie D-1/ de ce chapitre). Au bilan nous obtenons sept bandes pour l'ensemble des spectres, en conformité avec ce qui a été observé sur les dérivées secondes (fig. 3-14).

Les paramètres d'ajustement (P, A, LG et K) pour l'ensemble des copals archéologiques étant maintenant définis, ils ont été ajoutés à ceux des matériaux de référence en classant les sept bandes obtenues parmi les 10 déjà définies précédemment. Les absences et présences de bandes pour les copals archéologiques sont indiquées dans les tableaux 3-1 pour le Raman et 3-2 pour l'infrarouge. Pour l'ACP, il est possible d'intégrer de nouveaux individus de deux manières : en les considérant comme « actifs », ils contribuent alors à la définition des composantes principales, ou alors comme individus « supplémentaires », ils sont alors seulement projetés dans l'espace des composantes principales définies par les échantillons actifs de référence. Les résultats des ACP comportant alors 67 individus actifs (47 individus de références augmentés des 20 nouveaux individus archéologiques) sont présentés sur la figure 3-15 en ce qui concerne les données obtenues en Raman, et la figure 3-16 en ce qui concerne les données en infrarouge.

La classification résultant des ACP sur les données en Raman montre que les copals de Sharma se placent dans le groupe des copals africains et de Madagascar de référence, comme attendu. Cependant, l'ajout de 20 individus dans un même ensemble entraîne une modification de la répartition des autres items (voir aussi fig. 3-10) : en effet, le poids augmenté des copals africains (beaucoup d'individus dans un même groupe par rapport aux autres) entraîne une

distorsion de l'espace des composantes principales, et par conséquent, un rapprochement du reste des échantillons. Les résultats issus des analyses sur les données en infrarouge (fig. 3-16) sont moins significatifs. En effet, les résines diterpéniques étant déjà relativement dispersées, les copals archéologiques connaissent la même conséquence. Cette distribution éparsée des copals de Sharma est due à la définition imparfaite de l'absence/présence de bandes pour certains matériaux résumée dans le tableau 3-2. Elle n'entraîne toutefois pas de grand changement dans la répartition des autres individus (voir aussi fig. 3-12).

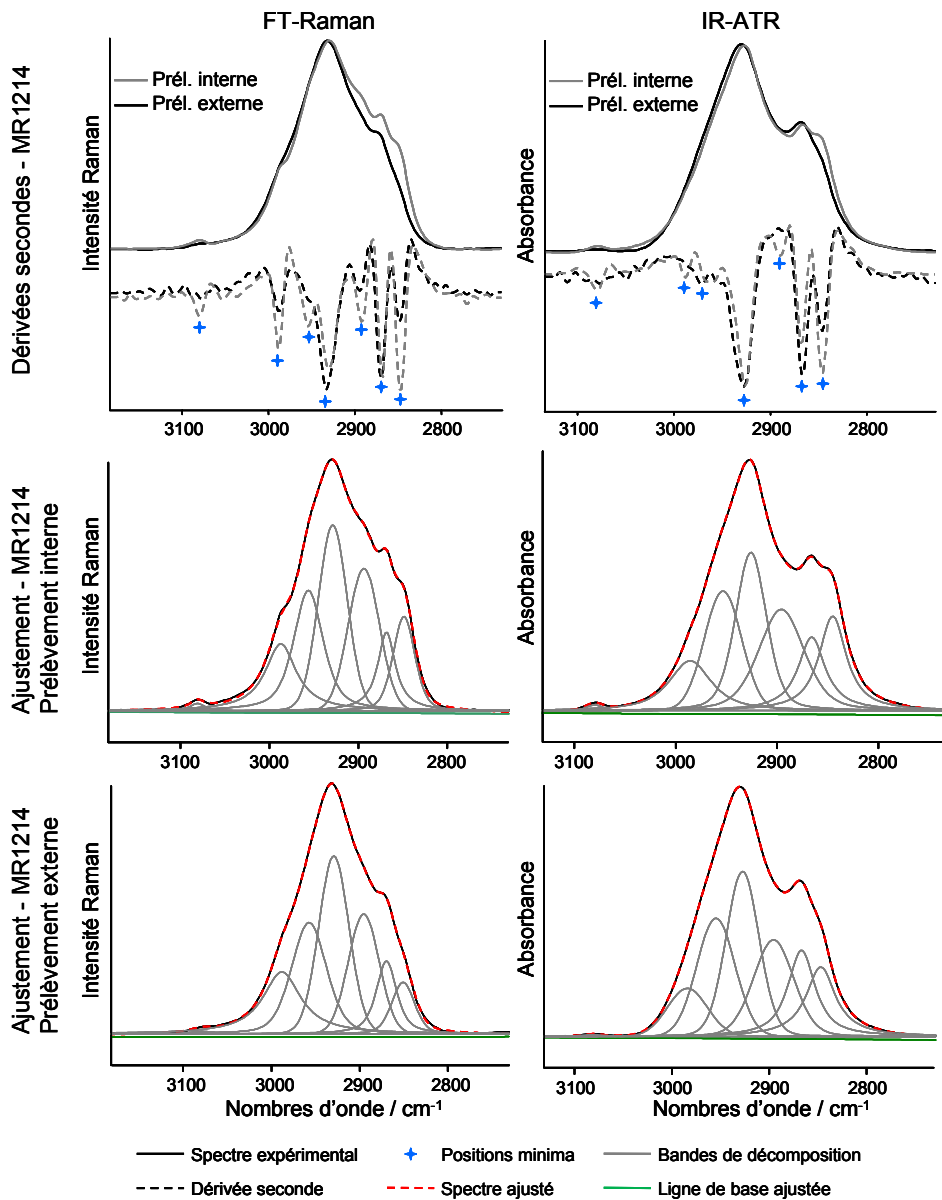


Fig. 3-14 : Dérivées secondes et ajustements des massifs CH des spectres FT-Raman et IR-ATR du copal archéologique MR1214 (rouge en surface). Les minima observés sur les dérivées secondes des massifs des prélèvements internes et externes sont les mêmes.

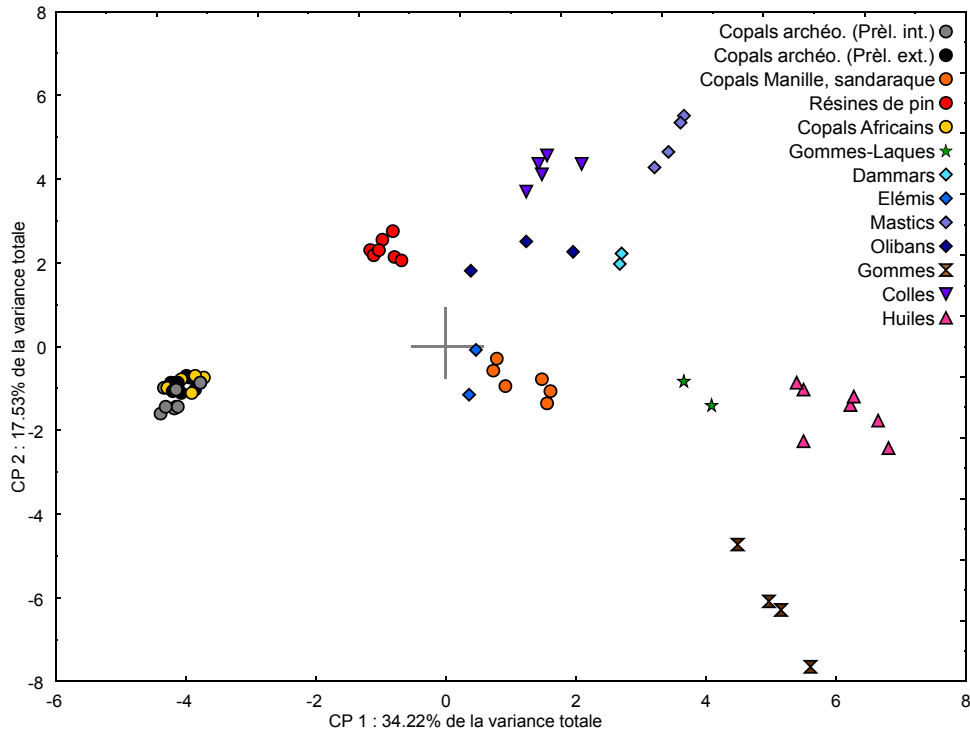


Fig. 3-15 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus : 47 matériaux de référence et 20 copals archéologiques (10 internes et 10 externes), tous actifs dans le calcul.

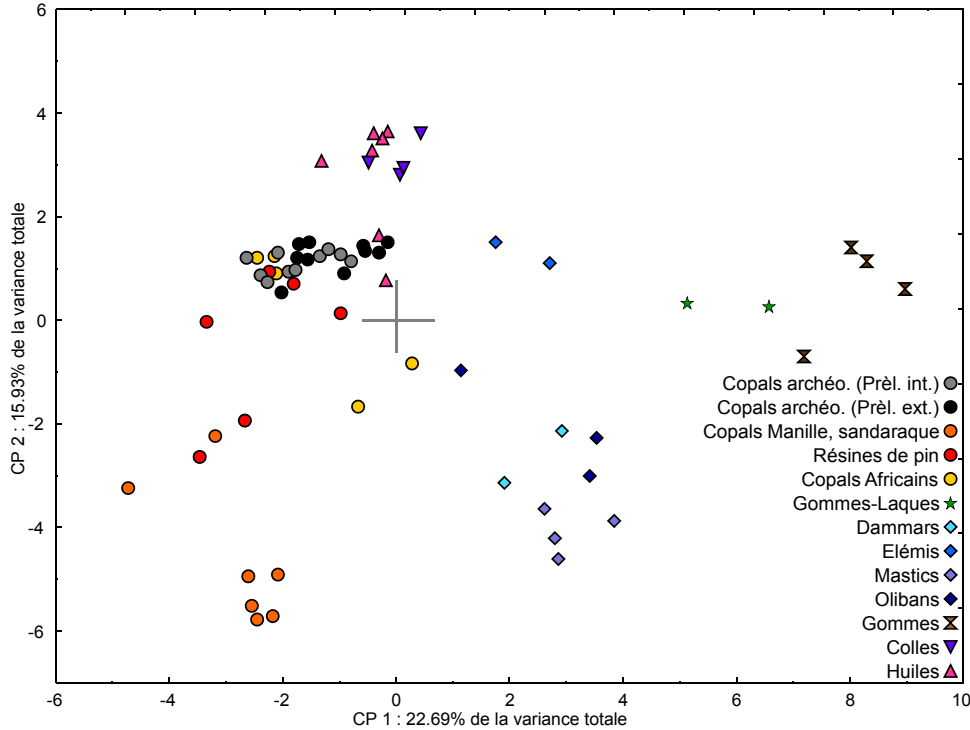


Fig. 3-16 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (IR-ATR), individus : 46 matériaux de référence et 20 copals archéologiques (10 internes et 10 externes), tous actifs dans le calcul.

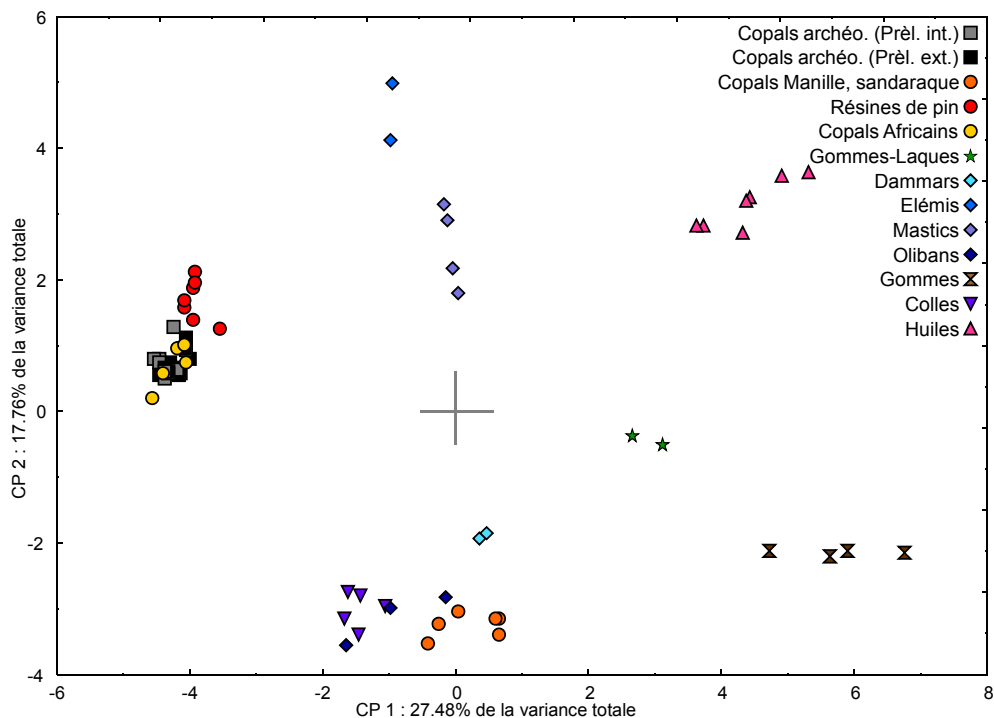


Fig. 3-17 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus actifs : 47 matériaux de référence, individus supplémentaires : 20 copals archéologiques (10 internes et 10 externes).

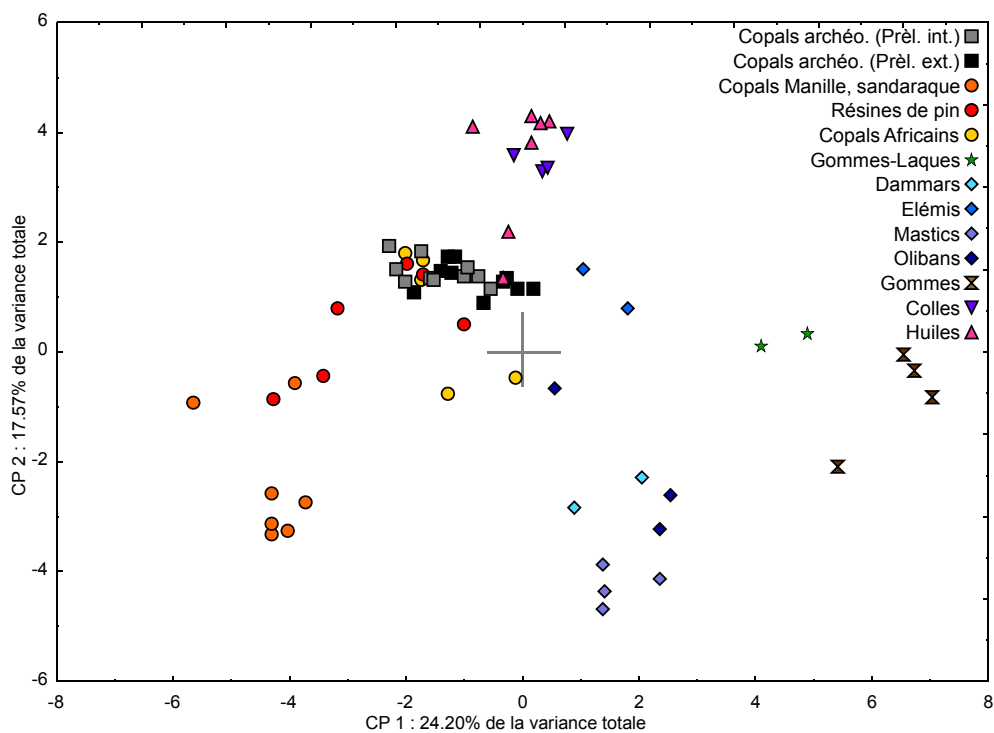


Fig. 3-18 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (IR-ATR), individus actifs : 46 matériaux de référence, individus supplémentaires : 20 copals archéologiques (10 internes et 10 externes).

Afin de s'affranchir de la dépendance de la classification au nombre inégal d'individus par groupe, il est possible, dans une analyse en composantes principales, de définir des individus « supplémentaires » qui ne prennent pas part au calcul des composantes principales mais qui sont projetés ultérieurement dans l'espace des CP calculées à partir des variables et individus actifs. L'intérêt de cette étude est donc de conserver la classification suivant les individus de référence (individus actifs) et d'observer la façon dont se répartissent les copals archéologiques (individus supplémentaires). Les résultats de telles analyses sont présentés sur les figures 3-17 pour les données en Raman et 3-18 pour les données en infrarouge. Nous pouvons constater qu'à partir des données Raman, les copals archéologiques se placent effectivement dans le groupe de référence attendu (fig. 3-17), alors que pour les résultats en infrarouge, ils sont toujours dispersés autour du groupe des copals d'Afrique (fig. 3-18).

De manière générale, nous pouvons remarquer que les prélèvements internes et externes des copals archéologiques se placent tous dans le même groupe qu'ils soient considérés comme individus actifs (fig. 3-15 et 3-16) ou supplémentaires (fig. 3-17 et 3-18). Ceci est plus évident sur les données Raman, mais malgré leur dispersion en infrarouge, les deux types de prélèvements restent relativement groupés. Cette observation met en avant le fait que dans notre approche l'altération d'un matériau n'influe pas sur la reconnaissance de ce dernier. De ce fait, il est possible d'analyser de manière totalement non destructive – sans prélèvements – les matériaux archéologiques sur leur surface quelle que soit leur état de dégradation. De plus, parmi les échantillons de référence, les huiles ainsi qu'une colophane ont été analysées sous leur forme brute liquide mais aussi sous la forme de films secs (voir tab. 1-1 du chapitre 1). Ces échantillons peuvent être considérés comme « transformés » suite à une polymérisation et une oxydation par l'air lors du séchage. Des modifications spectrales peuvent alors être observées comme des diminutions d'intensité ou des élargissements de bandes, mais l'approche méthodologique développée à partir des paramètres d'ajustement permet de ne pas donner trop de poids à ces évolutions de bandes, car c'est la présence ou l'absence de la bande de la bande de décomposition qui influe principalement sur la classification. En effet, les huiles sont toutes groupées (sur les résultats obtenus en Raman et en infrarouge) et les résines de pin également.

La méthodologie de reconnaissance des matériaux développée à partir des paramètres d'ajustements des spectres (massifs CH) permet de classer convenablement les matériaux de référence, permettant même de séparer des familles de résines suivant les espèces d'arbres qui les produisent. Par ailleurs, nous avons pu démontrer que le vieillissement et/ou la transformation des matériaux n'influe pas sur leur différenciation, tant que les bandes utilisées pour cette reconnaissance sont présentes sur le spectre, même si très peu intenses. L'altération d'un matériau entraîne donc des changements au niveau des signatures spectrales qui peuvent être suivis et caractérisés à l'aide de divers outils : des décompositions spectrales permettant de suivre les évolutions de la structure des bandes, en lien avec une évolution de la structure moléculaire du

matériau, ou des analyses en composantes principales, pour tenter de déterminer des critères qualitatifs de dégradation à partir des ajustements effectués au préalable.

D/ Etude de la dégradation

Les résultats de la décomposition spectrale spécifique aux copals archéologiques décrite dans la partie C/ est ici exploitée en détaillant les évolutions de paramètres de bandes entre les ajustements des spectres des prélèvements externes par rapport aux spectres de prélèvements internes. Ceci a pour but de faire un lien entre les modifications spectrales et les changements moléculaires pouvant avoir lieu durant le vieillissement des matériaux. La relation spectre-structure moléculaire explicitée, nous utiliserons les paramètres de bandes en tant que variables d'une analyse en composantes principales, pour proposer des critères qualifiant l'état de dégradation.

D-1/ Relation signature vibrationnelle-structure moléculaire

Les premières observations pouvant être faites sur les spectres des copals archéologiques sont présentées sur la figure 3-19 avec l'exemple d'un copal rouge (MR1214) montrant une surface fortement dégradée. Les spectres présentés montrent un abaissement global des intensités de la diffusion Raman alors qu'en absorption infrarouge seules certaines bandes spécifiques chutent comme par exemple celle à 887 cm^{-1} ; ainsi qu'un élargissement plus ou moins important de quelques bandes, par exemple le massif centré à 1032 cm^{-1} sur les spectres infrarouge et celui à 1630 cm^{-1} sur les spectres Raman. C'est l'intensité de ce dernier qui a été traitée au cours de différents travaux [Winkler *et al.*, 2001 ; Brody *et al.*, 2001 ; Jehlicka *et al.*, 2004, Guilliano *et al.*, 2007] pour caractériser le vieillissement de différentes résines fossiles dont des copals. Ces variations sont également constatées sur nos échantillons, mais sont beaucoup plus variables d'un échantillon à l'autre. La région de vibration d'élongation des liaisons CH (entre 3200 et 2800 cm^{-1}) est très peu étudiée [Nevin *et al.*, 2007] et montre des variations plus faibles mais sur l'ensemble des copals. Nous avons vu dans la partie B/ de ce chapitre la forte informativité de cette région, nous avons alors choisi de l'exploiter pour évaluer si ses évolutions sont caractéristiques de la dégradation [Nevin *et al.*, 2008].

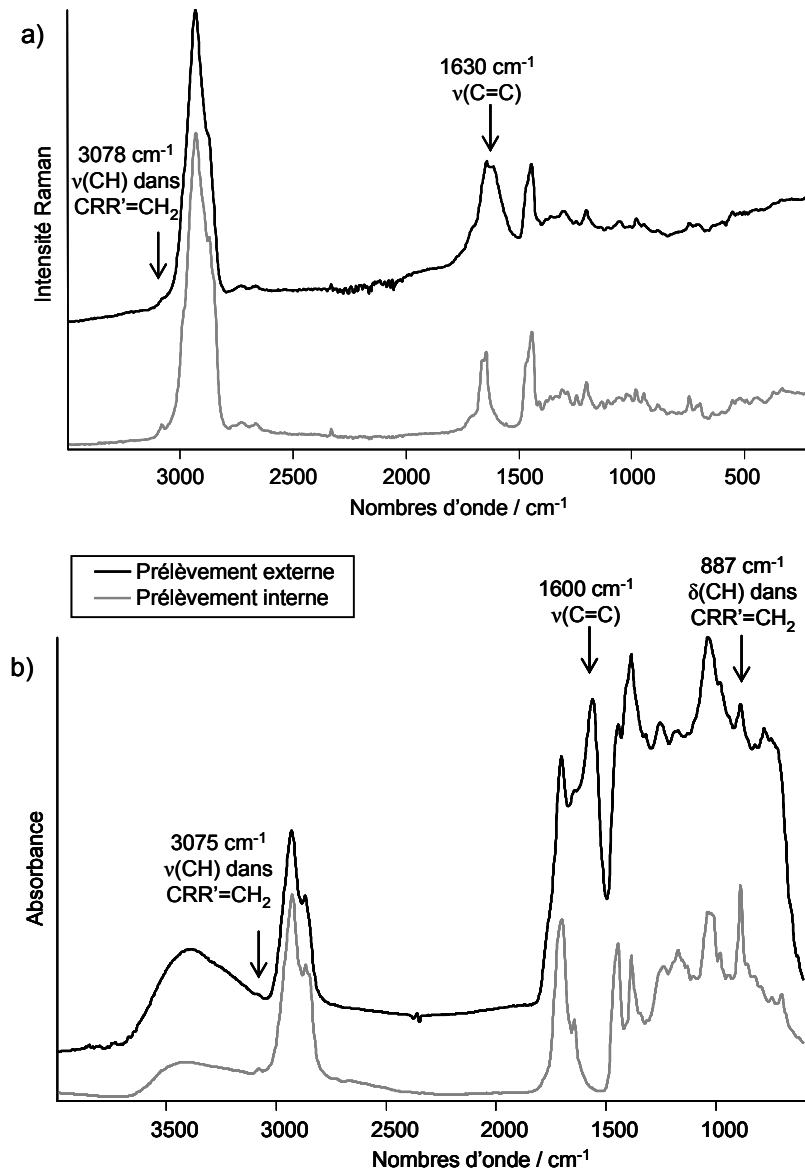


Fig. 3-19 : Spectres des prélèvements interne et externe d'un copal archéologique rouge (MR1214). a) Spectres FT-Raman et b) spectres IR-ATR. Les bandes qui montrent des fortes évolutions entre les deux régions du matériau sont précisées.

Afin de mieux caractériser ces modifications spectrales, nous avons tenté d'évaluer les évolutions des paramètres d'ajustement obtenus précédemment. Ces variations sont présentées sur la figure 3-20. De manière générale, les bandes Raman qui évoluent le plus entre l'intérieur et la surface des copals sont les bandes 1 et 10 (voir tableau 3-1), à respectivement 2849 et 3081 cm⁻¹. Par simple observation et comparaison des spectres des prélèvements internes et externes, nous remarquons une chute des intensités relatives de ces deux bandes. En effet, la bande à 2849 cm⁻¹ fine et relativement intense sur le spectre du prélèvement interne n'est plus qu'un épaulement sur le spectre du prélèvement externe, et celle à 3081 cm⁻¹ semble diminuer et s'élargir, voire

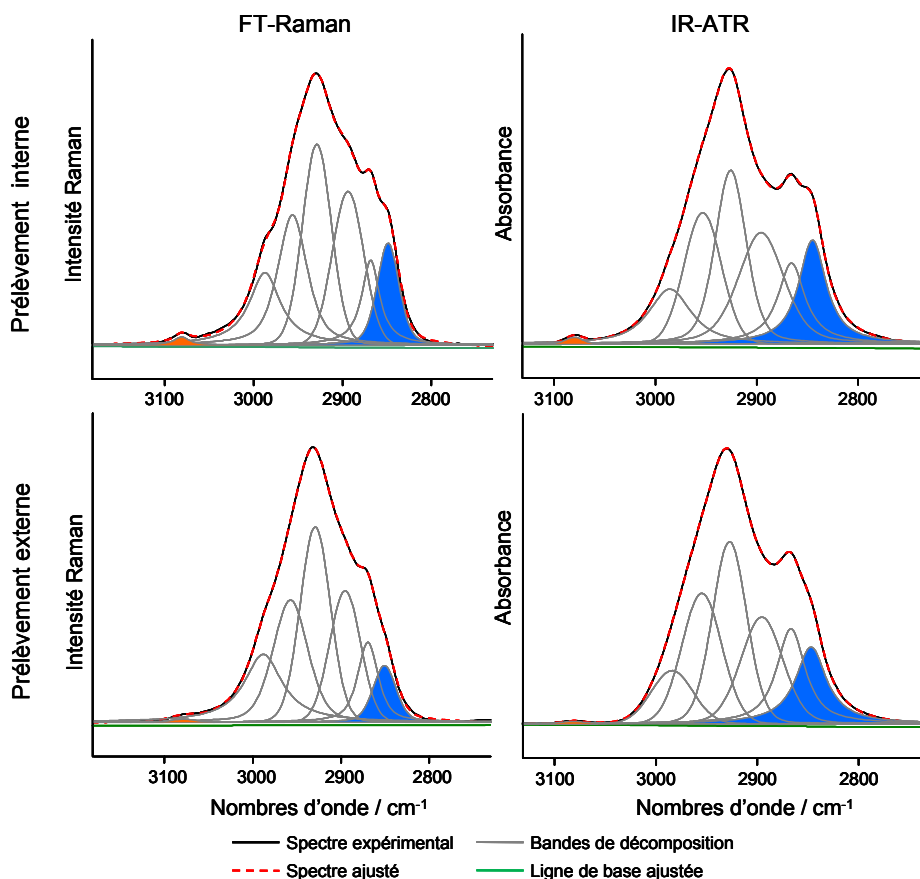


Fig. 3-20 : Décompositions spectrales des massifs CH Raman et infrarouge des prélèvements interne et externe d'un copal archéologique rouge (MR1214). Les bandes colorées sont celles qui montrent une évolution importante. En bleu : bande 1 pour le Raman, bande 2 pour l'infrarouge. En orange : bande 10 pour le Raman et l'infrarouge.

disparaître. Les bandes qui évoluent le plus dans le cas des spectres infrarouges sont les bandes 2 et 10 (tab. 3-2). Elles correspondent aux mêmes vibrateurs qu'en diffusion Raman. Leur évolution est visible par comparaison des spectres des écailles internes et externes (fig. 3-20). Leurs intensités diminuent : la bande 2 à 2849 cm^{-1} devient un épaulement très peu marqué, et la bande 10 à 3077 cm^{-1} bien marquée dans le cas du spectre du prélèvement interne, est quasi inexistante sur le spectre du prélèvement de surface.

Afin de quantifier ces évolutions, nous avons calculé pour chaque paramètre « i », les écarts relatifs des données des prélèvements externes par rapport à celles des prélèvements internes suivant la formule $(i_{\text{externe}} - i_{\text{interne}}) \times 100 / i_{\text{interne}}$ (voir annexes 3-3 et 3-4). La figure 3-21 présente les écarts relatifs des aires (préalablement normées par rapport à l'aire totale du massif) et des largeurs à mi-hauteur des bandes de décomposition du massif CH en Raman (fig. 3-21-a)) et en

infrarouge (fig. 3-21-b)). Les bandes 8 et 9 ont été prises en compte comme une même bande pour l'infrarouge, car comme nous pouvons le voir dans le tableau 3-2, si l'une est absente l'autre est présente et inversement. De plus, elles correspondent au même type de vibration et l'écart entre les deux bandes est de 2 cm^{-1} en moyenne ; leur séparation en deux groupes distincts vient de la définition arbitraire des groupes de bandes.

De manière générale, nous remarquons que les paramètres n'évoluent pas de la même manière pour l'ensemble des bandes. En Raman, les aires et largeurs à mi-hauteur des bandes 3 et 5 évoluent peu ($\pm 10\%$) : ces bandes au cœur du massif ne sont pas influencées par l'altération. Elles correspondent en infrarouge aux bandes 4 et 6 dont les aires semblent diminuer légèrement plus qu'en Raman. Les bandes qui évoluent le plus dans les deux cas sont les bandes 1 et 10 en Raman correspondant aux bandes 2 et 10 en infrarouge. Leurs aires diminuent fortement entre les spectres des prélèvements internes et ceux des prélèvements externes (jusqu'à 50% pour la bande 1 (ou 2) et jusqu'à 80 % pour la bande 10). En parallèle, leurs largeurs à mi-hauteur augmentent (jusqu'à 40 % pour la bande 1 (ou 2) et 100 % pour la bande 10). Ceci est en corrélation avec ce que nous observons qualitativement sur les ajustements des spectres (fig. 3-20) : si l'aire d'une bande diminue et que sa largeur à mi-hauteur augmente, son intensité chute forcément. Enfin, les bandes 8 pour le Raman, et 3 et 8/9 pour l'infrarouge ont leurs aires qui augmentent et leur largeur à mi-hauteur qui augmentent légèrement : ceci est dû à la nécessité, pour optimiser l'ajustement, de combler les pieds de bandes de part et d'autre du massif. En effet, ces bandes semblent s'élargir pour combler les imperfections probablement liées à la soustraction de la ligne de base. Nous pouvons également remarquer que les valeurs extrêmes des écarts relatifs entre les prélèvements internes et externes correspondent aux copals rouges, échantillons supposés les plus altérés.

De manière plus générale, les coefficients K (relatifs au profil de la bande) extraits des ajustements de spectres évoluent tous de la même manière entre les échantillons internes et de surface. Ces coefficients diminuent, les bandes évoluant vers un profil de type gaussien (voir annexes 3-3 et 3-4).

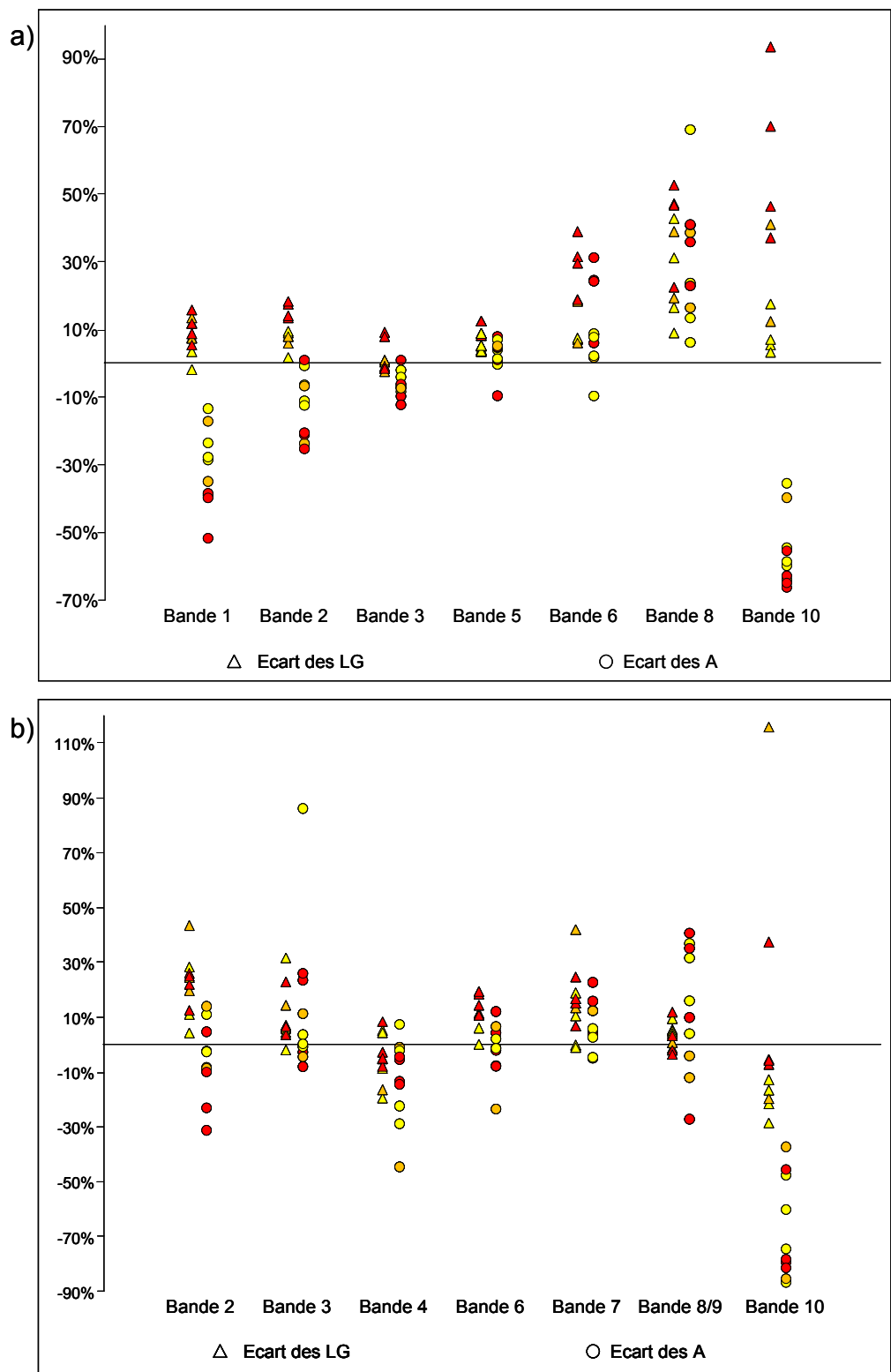


Fig. 3-21 : Graphiques représentatifs des écarts relatifs entre les prélèvements externe et interne des aires (A, ○) et des largeurs à mi-hauteur (LG, △) des bandes de décomposition en a) Raman et b) infrarouge de l'ensemble des copals archéologiques étudiés (jaunes, orange, rouges).

Les évolutions des spectres décrites, nous avons tenté de les expliquer et de proposer des hypothèses concernant les phénomènes mis en jeu. D'après les tableaux 3-1 et 3-2, la bande 10 (à 3080 cm^{-1}) qui évolue le plus correspond à la vibration d'élongation des liaisons CH d'un groupement vinylidène ou vinylique. Ces groupements sont présents dans la structure des molécules contenues majoritairement dans le copal (fig. 3-22). La forte diminution en intensité de cette bande pourrait refléter une oxydation de ces doubles liaisons carbone-carbone, et la formation de cycles (fig. 3-22). Ces phénomènes peuvent se produire de façon plus ou moins modérée suivant les environnements de conservation des matériaux. En effet, une résine peu exposée à l'air sera moins sujette à l'oxydation. Ces phénomènes impliquent également sur les spectres Raman un élargissement de la bande à 1630 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des doubles liaisons carbone-carbone (fig. 3-19), et sur les spectres infrarouge une forte augmentation en intensité d'une bande autour de 1600 cm^{-1} . Ces deux observations pourraient être du à la formation de doubles liaison C=C conjuguées dans des cycles aromatiques, ce qui expliquerait le déplacement vers des nombres d'onde plus faibles de la bande vers 1600 cm^{-1} , entraînant par ailleurs une coloration de l'échantillon en surface. La bande 1 (2 pour l'infrarouge) à 2845 cm^{-1} , qui évolue beaucoup également, correspond à la vibration d'élongation de type symétrique d'une liaison CH d'un groupement CH_2 . Sa variation pourrait être due à des réactions de cyclisation entraînant la perte de groupements CH_2 linéaires (fig. 3-22), ou encore, si la surface est très altérée, à des ruptures de chaînes aliphatiques expliquant la friabilité des surfaces des copals rouges.

Enfin, la diminution du coefficient K, traduit l'introduction de désordre au sein du matériau. En effet, un vibreur possède théoriquement un profil de raie lorentzien, et lors de l'apparition d'un certain désordre (par exemple la réticulation des composés de manière aléatoire) les vibreurs ne sont plus tous totalement identiques à cause de leurs différents environnements. Leurs caractéristiques sont alors distribuées aléatoirement autour d'une valeur moyenne, introduisant un caractère gaussien dans le profil des bandes.

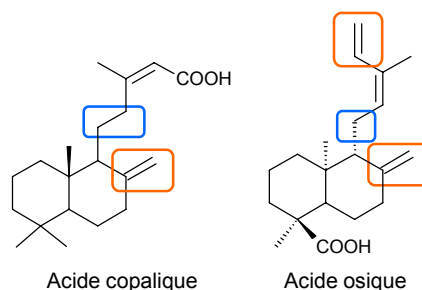


Fig. 3-22 : Structure chimique des composés majoritaires des copals africains et de Madagascar. Encadrées en orange les liaisons relatives à la bande de vibration 10 ; en bleu celles relatives à la bande de vibration 1 pour le Raman et 2 pour l'infrarouge.

Nous avons donc pu, en mettant en relation la structure des molécules composant le copal et les évolutions de deux bandes observées sur le massif des CH, proposer des réactions susceptibles d'avoir eu lieu au sein de ce matériau. L'aspect de surface des copals correspond donc bien à une altération, mais la variabilité des états et couleurs de surface laisserait penser que certains des copals (les rouges) sont plus altérés que d'autre (les jaunes). Ceci pourrait renvoyer soit à des milieux de conservation différents (présence d'eau, d'oxygène, etc.), soit à des provenances différentes : les plus frais pourraient avoir été récoltés sur l'arbre, alors que les plus altérés pourraient être des résines fossiles ramassées au pied des arbres. Afin de tenter de proposer des critères qualifiant ces différents états de dégradation, nous allons maintenant prendre en compte l'ensemble des paramètres d'ajustement des spectres dans une analyse multivariée.

D-2/ Détermination de critères qualifiant la dégradation

L'objectif de cette approche est de tenter de déterminer un nombre restreint d'éléments comme des paramètres de décomposition qui pourraient rendre compte du degré d'altération relatif d'un échantillon. A cet effet, nous avons cherché à voir comment évoluent et sont corrélés les différents paramètres, et s'il est possible de classer les échantillons en fonction de leur état de dégradation. Pour cela, nous avons effectué une analyse en composantes principales en prenant pour individus uniquement les prélèvements externes des copals archéologiques et pour variables, les paramètres de décomposition des massifs CH de ces derniers. Etant donné le manque de catégorisation des données infrarouge, nous avons construit cette approche uniquement sur les résultats en Raman. Les projections des individus et des variables sur les composantes principales 1 et 2 sont présentées sur la figure 3-23. Nous pouvons remarquer que les copals se séparent en deux groupes le long de la CP1 : les copals jaunes dont la surface est sèche d'un côté (contribution positive à la CP1), et les copals rouges dont la surface est très friable de l'autre (contribution négative à la CP1). Les deux copals initialement présentés comme orange (voir chapitre 1, partie B-2-1) sont du côté des copals jaunes ils ont donc été considérés comme faiblement dégradés.

Les éléments qui pourraient être pris comme critères de dégradation sont les variables, autrement dit les paramètres de décomposition des spectres. Sur la projection des variables représentée sur la figure 3-23, nous pouvons remarquer dans un premier temps l'absence des paramètres positions (P) ; en effet les positions étant presque les mêmes, la variance pour ces variables est donc quasi nulle, ces dernières ne peuvent donc pas prendre part au calcul des composantes principales. La projection des variables permet l'étude du comportement de ces dernières les unes par rapports aux autres, principalement celles qui ont une contribution importante sur la CP1 (axe suivant lequel se séparent les copals jaunes et rouges), il faut alors rechercher celles qui sont corrélées et qui peuvent définir un ou des critères (ou indices) de dégradation. La figure 3-24 montre un graphique représentant deux variables corrélées : la largeur

à mi-hauteur de la bande 10 en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande 5. Le choix de ces deux critères n'est pas arbitraire : la bande 5 est la plus intense du massif, c'est donc par rapport à son intensité que les massifs ont été normalisés lors du prétraitement, ses paramètres de décomposition évoluent peu ; et la bande 10 est celle qui évolue le plus (voir aussi fig. 3-21-a)). Représenter une variable qui évolue en fonction d'une variable plutôt constante permet de simplifier le choix des indices d'altération.

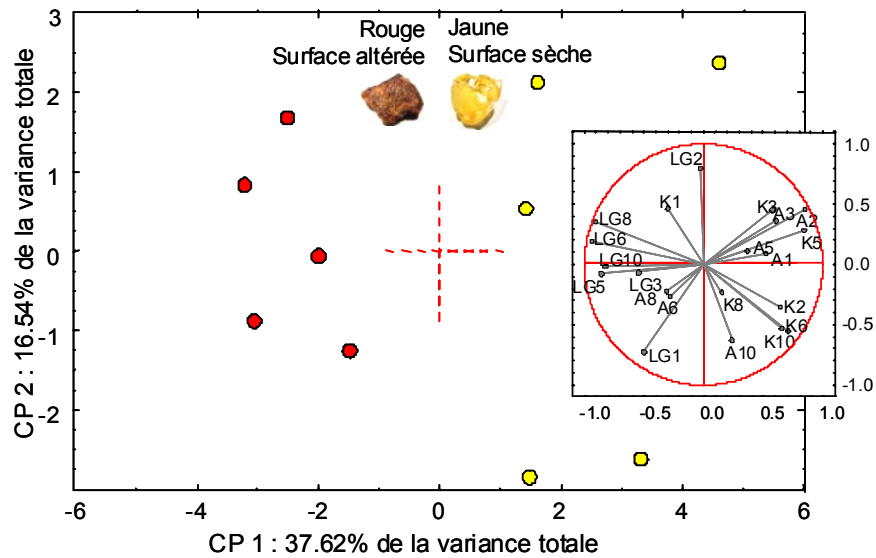


Fig. 3-23 : Projection des individus et des variables sur les composantes principales 1 et 2. Variables : paramètres d'ajustement des spectres Raman (massifs CH). Individus : copals archéologiques, prélèvements externes.

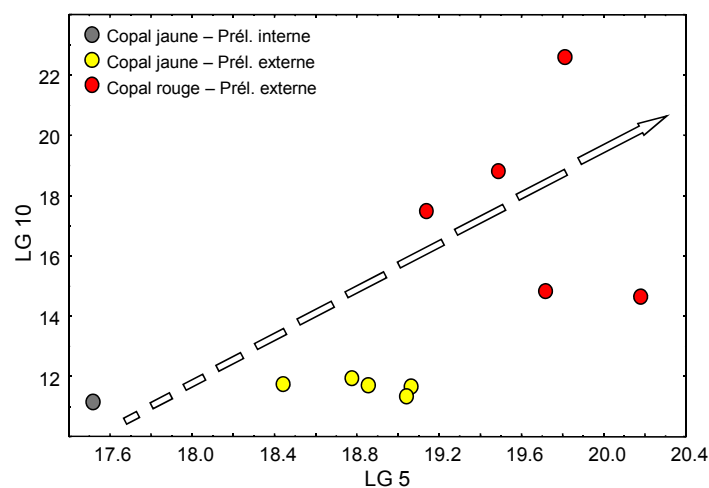


Fig. 3-24 : Graphique représentant la largeur à mi-hauteur (LG) de la bande 10 en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande 5. La flèche symbolise une échelle relative des degrés de dégradation des copals.

Sur la figure 3-24, les échantillons sont les prélèvements de surface des copals archéologiques, avec l'ajout d'un prélèvement interne d'un copal jaune. Cette représentation graphique permet de déterminer un axe (flèche) suivant lequel se classent les échantillons du moins altéré (copals jaunes), au plus dégradé (copals rouges), le point de départ étant le prélèvement du cœur d'un copal jaune. Ceci est une nouvelle preuve de la dégradation variable des copals archéologiques, corrélant les résultats obtenus par calcul des écarts des aires et des largeurs à mi-hauteur présentés sur la figure 3-21. Suivant les variables choisies, il est possible de déterminer d'autres critères ou alors de former des groupes d'échantillons en fonction des différents degrés d'altération.

CONCLUSION DU CHAPITRE 3

L'étude développée dans ce chapitre met en avant la possibilité d'identifier et de discriminer différentes familles chimiques de matériaux naturels organiques par spectroscopies Raman et infrarouge.

Son développement a nécessité plusieurs étapes. Tout d'abord la prise en compte de critères de différenciation simples, comme des absences et/ou présences de bandes spécifiques d'une famille ou sous famille de matériaux. Cette approche permet de reconnaître un matériau brut, et éventuellement la présence d'un composé dans un mélange. Cependant, ces critères vibrationnels peuvent ne pas être observés sur un spectre pour différentes raisons : une mauvaise qualité de spectres, le bruit masquant alors les signatures caractéristiques de l'échantillon ; dans le cas d'un mélange, une trop faible quantité de matériau, les bandes seraient masquées par celles des composés majoritaires du mélange ; et enfin, l'évolution naturelle du matériau autrement dit son altération entraînant une modification de la signature vibrationnelle du composé, perdant ainsi les critères discriminatoires [Edwards et Ali, 2011]. Il a donc été nécessaire d'aller plus loin dans l'analyse des spectres et d'étudier la morphologie des bandes vibrationnelles. Le choix de la zone spectrale à analyser s'est porté sur le massif de vibration d'élongation des liaisons CH, montrant une forte intensité et surtout une variabilité des profils en fonction des échantillons. L'utilisation conjointe d'une décomposition des spectres – précédée du calcul de la dérivée seconde – et d'une analyse en composantes principales a permis de regrouper les matériaux similaires : les familles chimiques sont séparées, et certaines résines sont même classées suivant les espèces d'arbres desquelles elles écoulent. Le lien entre l'espèce botanique et la nature chimique des composés présents dans les résines est alors fait par la signature spectrale, par la présence des vibreurs spécifiques. Les travaux mettant en avant l'utilisation d'analyses multivariées le font essentiellement au travers des spectres bruts [Rosi *et al.*, 2009 ; Prati *et al.*, 2011 ; Nevin *et al.*, 2007] mais également au travers des dérivées premières ou secondes des spectres [Navas *et al.*, 2010]. Ces approches plus « directes » ne tentent cependant pas de faire le lien entre la composition chimique des matériaux et leur classification par leurs signatures vibrationnelles. L'étude d'un corpus de matériaux bruts du patrimoine dont la nature chimique n'est pas certaine ou alors inconnue (chapitre 1, partie B-2-2/) suivant la méthodologie développée est présentée dans le chapitre 5.

Cette approche par analyse multivariée prenant en compte des paramètres de décomposition des spectres a été validée par un corpus de matériaux du patrimoine (« réels ») dont la

composition a été déterminée dans une autre étude [Regert *et al.*, 2008]. Ces copals africains archéologiques présentent une variabilité d'aspect de surface (plus ou moins altérés), et afin de déterminer l'influence du vieillissement sur la reconnaissance des matériaux, ils ont été analysés dans le cœur et en surface, et les données obtenues ont été ajoutées aux ACP sur les matériaux de référence. Ils se sont tous regroupés dans la classe des copals africains et de Madagascar montrant non seulement l'efficacité de la méthodologie développée mais surtout l'absence d'influence de l'état de dégradation du matériau sur l'approche proposée. Ainsi, l'étude peut alors être non destructive en analysant uniquement les surfaces des échantillons. Enfin les mêmes outils ont permis de déterminer des critères de dégradation, de construire une échelle relative d'altération et aussi de définir des réactions chimiques pouvant avoir eu lieu au sein du matériau. Toutefois, afin de mieux caractériser la dégradation de ces matériaux, il serait intéressant d'effectuer des analyses par méthodes séparatives et spectrométrie de masse sur les prélèvements internes et externes de chaque grain de copal archéologique, et de comparer les empreintes afin de tenter de retrouver les processus chimiques de dégradation.

Pour des mélanges, il faut s'attendre à ce que les signatures présentent les caractéristiques des différents composés le constituant. L'approche initiale basée sur des absences et présences de bandes peut être utilisée mais il est alors nécessaire de s'orienter sur des branches différentes de l'organigramme de discrimination (fig. 3-3). Pour une étude par ACP, il faut s'attendre à ce que le mélange se positionne entre les groupes des composés purs sur le diagramme de projection des individus (fig. 3-10 à 3-12). Si nous supposons l'absence d'interaction chimique entre les composés, les signatures vibrationnelles d'un mélange seront alors la somme de celles des composés purs. Ainsi, nous avons exploré d'autres outils permettant de rendre compte de la présence d'un composé dans un mélange. Ces approches, présentées dans le chapitre suivant, peuvent aussi conduire à une estimation des proportions des composés majoritaires.

CHAPITRE 4
QUANTIFICATION DES COMPOSANTS D'UN VERNIS PAR
SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE : METHODOLOGIE

A/ Paramètres d'analyse et prétraitements des spectres vibrationnels.....	102
A-1/ Description des spectres et attribution des bandes	103
A-2/ Prétraitements des données vibrationnelles	107
A-3/ Vieillessement des matériaux.....	108
B/ Description du logiciel PALME et étude quantitative	110
B-1/ Fonctionnement du logiciel PALME	110
B-2/ FT-Raman : ajustements et quantification	112
B-3/ Infrarouge : ajustements et quantification	115
B-4/ Bilan vibrationnel : quantification et limites	117
C/ Validation par méthodes séparatives GC/MS	118
C-1/ Choix des pics chromatographiques : spectrométrie de masse	119
C-2/ Quantification.....	122
Conclusion	127

CHAPITRE 4

QUANTIFICATION DES CONSTITUANTS D'UN VERNIS PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE : METHODOLOGIE

L'étude sur les vernis expérimentaux a pour objectif tout d'abord de tenter de retrouver les constituants d'un mélange par spectroscopie vibrationnelle, et ensuite d'envisager une quantification de chacun des matériaux dans ce mélange.

La première idée pour retrouver la présence d'un composé dans un mélange serait de mettre en évidence sur le spectre de ce dernier la présence d'une ou plusieurs bandes propres au composé recherché, comme expliqué dans le chapitre 3 avec le développement d'un organigramme de reconnaissance des matériaux. Cependant, dans les vernis de manière générale – et c'est également valable pour nos vernis expérimentaux – les constituants majoritaires organiques sont formés de molécules avec des groupements chimiques similaires : chaînes aliphatiques, groupements acides, fonctions alcool, etc. Les signatures vibrationnelles des composés « purs » sont donc proches, et il peut être ainsi difficile d'affirmer l'existence d'un composé dans le vernis car ses bandes spécifiques peuvent être confondues avec celles des autres constituants ; ou masquées s'il est en trop faible quantité. Toutefois, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la morphologie des bandes constituant les spectres est, elle, relativement différente d'un matériau ou plutôt d'une famille chimique à l'autre et surtout fortement informative. Effectuer une étude du profil des spectres peut donc nous renseigner de manière plus efficace sur la présence d'un composé. Nous allons donc chercher à effectuer une analyse multivariée des données, autrement dit à exploiter le spectre dans son ensemble, ou certaines régions spectrales, en combinant les signatures des composés purs pour reproduire le spectre expérimental. Cette approche a été développée initialement par Döpner *et al.* (1996) pour des applications dans le domaine de la biologie cellulaire [Bernad *et al.*, 2004]. Dans notre étude nous allons utiliser le logiciel PALME (Programme d'AnaLyse de spectres de MElange à partir de spectres purs) développé au LADIR (programmation Denis Baron). Ce logiciel permet l'analyse d'un spectre de mélange en le traitant comme une somme de spectres de produits purs et fournit la contribution de chacun d'entre eux. Ce type de logiciel a déjà été utilisé au LADIR pour des traitements quantitatifs sur des colorants de fibres laineuses [Salpin *et al.*, 2006 ; Salpin, 2008], ou sur des alliages ferreux [Monier, 2008 ; Monnier *et al.*, 2011].

Nous présentons dans ce chapitre la méthodologie développée pour l'analyse quantitative des vernis « éprouvette » (décrits dans le chapitre 1 section C/) avec des concentrations massiques croissantes de colophane dans de l'huile de lin, en précisant les prétraitements nécessaires des données vibrationnelles, et en discutant les résultats en termes d'ajustement des spectres mais aussi en termes de quantification des composés. Enfin, afin de proposer une validation de cette méthodologie, nous avons eu recours à une méthode séparative, la chromatographie en phase gazeuse (gaz chromatography – GC) déjà renommée pour des études quantitatives. Cette dernière étape est présentée en fin de chapitre.

A/ Paramètres d'analyse et prétraitements des spectres vibrationnels

Les vernis expérimentaux ont été analysés par FT-Raman (RFS100/S, Bruker, voir chapitre 2, partie A-2-2/) et infrarouge (IR) suivant deux modes : l'ATR (Attenuated Total Reflectance - réflexion totale atténuée) sous microscope (Irscope II – Equinox 55, Bruker, voir chapitre 2, partie B-2-1/) et en réflexion spéculaire grâce à un appareil portable (Alpha, Bruker, voir chapitre 2, partie B-2-2/). Les conditions expérimentales pour les trois techniques sont présentées dans le tableau 4-1. Dans les deux premiers cas les vernis expérimentaux ont été analysés par prélèvements d'écailles de vernis, déposé sur un miroir en or pour les mesures en Raman afin d'optimiser la diffusion enregistrée, et sur une plaque de métal pour l'IR-ATR afin d'obtenir un support dur pour l'échantillon sur lequel le cristal ATR de l'objectif va entrer en contact. Pour l'analyse en réflexion (IR-RS), les lames de verres ont été pincées verticalement dans un petit étau et placées de manière à avoir la surface plane et brillante des vernis face au spectromètre (voir chapitre 2, fig. 2-12). Tous les vernis ont été analysés en plusieurs points ou par différents contacts afin de vérifier leur homogénéité.

	Sortie / objectif	Fenêtre spectrale	Résolution spectrale	Surface d'analyse	Puissance laser : en sortie / sur l'échantillon	Nombre de scans	Remarques
FT-Raman	Macro / collecte à 90°	3500-50 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹	100 µm	500 mW / 400 mW	1500	Ecaille posée sur miroir en or
IR-ATR	micro-ATR / mono-réflexion	4000-600 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹	100 µm	/	200	Ecaille en contact avec l'objectif ATR
IR-RS	Module externe / réflexion spéculaire	4000-400 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹	5 mm	/	200	Lame de vernis placée face au spectromètre

Tab. 4-1 : Tableau récapitulatif des conditions d'analyse des vernis expérimentaux par les trois techniques : FT-Raman, IR-ATR, et IR-RS.

A-1/ Description des spectres et attribution des bandes

Les figures 4-1 à 4-3 présentent les spectres FT-Raman, IR-ATR et IR-RS des films des deux composés purs : la colophane (en noir) et l'huile de lin (en gris). Les spectres FT-Raman n'ont subi aucun traitement, alors que les spectres IR ont nécessité une correction atmosphérique (retrait des bandes de CO₂ et H₂O absorbant le faisceau sur le trajet optique principalement dans la zone entre l'échantillon et le spectromètre). Les spectres IR-ATR (fig. 4-2) sont présentés en absorbance : en effet, même si la technique est appelée « réflexion totale atténuée » le faisceau incident pénètre l'échantillon sur quelques micromètres de profondeur, et le faisceau émergent correspond au faisceau incident auquel est retiré la partie du rayonnement absorbé par l'échantillon. Pour les mesures en réflexion spéculaire, nous pouvons voir sur la partie haute de la figure 4-3 les spectres « bruts » (avec uniquement la correction atmosphérique). Les bandes sont pour la majorité en dispersion, il est donc difficile de les interpréter sous cette forme. Nous avons donc choisi d'appliquer le calcul de la transformée de Kramers-Kronig (KKT) permettant de retrouver des bandes en absorbance. Pour la KKT, différents modes de calcul sont possibles dans le logiciel utilisé (OPUS, Bruker) : Absorbance, phase, fonction diélectrique et indice de réfraction. Nous avons choisi le mode absorbance, qui est celui requis si nous avons effectivement de la réflexion spéculaire, et comme il est possible de le constater sur la figure 4-3 (partie basse), les spectres en IR-RS sont très ressemblants aux spectres IR-ATR (fig. 4-2). La figure 4-4 montre les spectres obtenus en IR suivant les modes ATR et RS pour les films des produits purs. Toutes les bandes présentes sur le spectre en IR-ATR sont retrouvées sur le spectre en IR-RS (les bandes sont indiquées en pointillés). Ainsi, la configuration des mesures sur les échantillons de vernis permet de récolter favorablement la réflexion spéculaire, et la forte similarité entre les spectres infrarouges enregistrés suivant les deux modes montre que la correction KKT est pertinente pour une exploitation « classique » des spectres. Nous pouvons cependant remarquer que par le calcul de la KKT, certaines bandes trop larges sont mal corrigées et apparaissent négatives (bandes vers 3600 cm⁻¹), mais ne sont globalement pas utilisées pour caractériser nos échantillons. Les principales bandes des deux composés sont regroupées dans le tableau 4-2 avec les attributions possibles.

De manière plus générale, nous pouvons remarquer par comparaison des spectres que les morphologies de bandes sont relativement différentes entre les deux matériaux, les spectres de la colophane présentent plus de bandes – et plus fines – dans la région entre 1850 et 400 cm⁻¹ que ceux de l'huile de lin, ainsi que des massifs plus structurés, comme par exemple le massif des vibrations d'élongation de liaisons CH centré sur 2900 cm⁻¹. Le spectre d'un mélange montrant des bandes larges et peu nombreuses laisserait par exemple penser à une huile (voir annexe 4-1). L'analyse par décomposition spectrale, autrement dit en se basant sur les profils de bandes semble pertinente spécifiquement dans cette situation de spectres similaires, car elle permet de souligner la présence d'une autre substance et même de la quantifier par la suite.

Bandes Raman (cm ⁻¹)		Bandes IR (cm ⁻¹)		Attributions
Colophane	Huile de lin	Colophane	Huile de lin	
		3443	3450	Elongation $\nu(\text{OH})$
3078		3075		Elongation $\nu(\text{CH})$ vinyliques
2954				Elongation $\nu(\text{CH})$ anti-sym. dans CH_3
2929	2932	2935	2926	Elongation $\nu(\text{CH})$ anti-sym. dans CH_2
2900	2910			
2871		2870		Elongation $\nu(\text{CH})$ sym. dans CH_3 ou CH
2839	2858		2852	Elongation $\nu(\text{CH})$ sym. dans CH_2
	1740	1696	1741	Elongation $\nu(\text{C}=\text{O})$
1655	1662			Elongation $\nu(\text{C}=\text{C})$
1611				
1470		1458	1460	Déformation $\delta(\text{CH})$ anti-sym. dans $\text{CH}_3 / \text{CH}_2$
1448	1446			
		1384	1374	Déformation $\delta(\text{CH})$ anti-sym. dans CH_3
1303	1305			Déformation $\delta(\text{OH})$
1203		1242		Déformation $\delta(\text{COH})$
		1179	1164	Elongation $\nu(\text{CO})$?
	1082		1097	Elongation $\nu(\text{CO})$
884				Déformation $\delta(\text{CH})$ vinyliques
	865	824		Déformation $\delta(\text{COH})$?
742		745		Vibration squelette carboné $\nu(\text{CC})$
711		714	727	

Tab. 4-2 : Récapitulatif des bandes principales Raman et IR de la colophane et de l'huile de lin avec leurs attributions possibles.

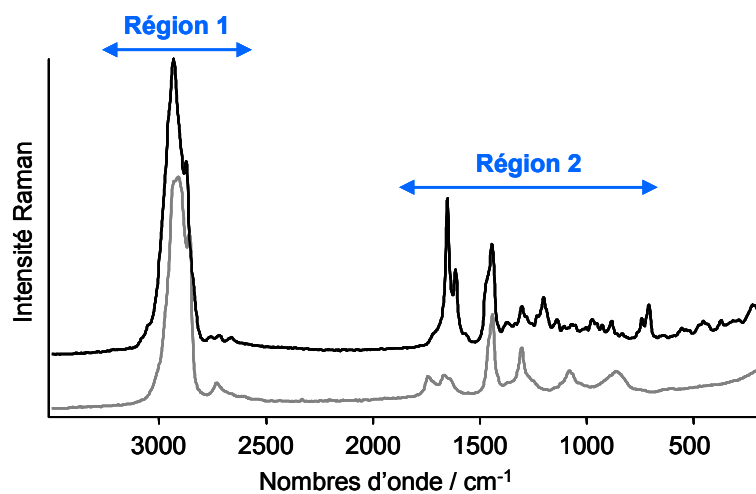


Fig. 4-1 : Spectres FT-Raman des films des composés purs employés pour réaliser les vernis expérimentaux. Noir : colophane, gris : huile de lin. Les régions spectrales traitées sont également précisées.

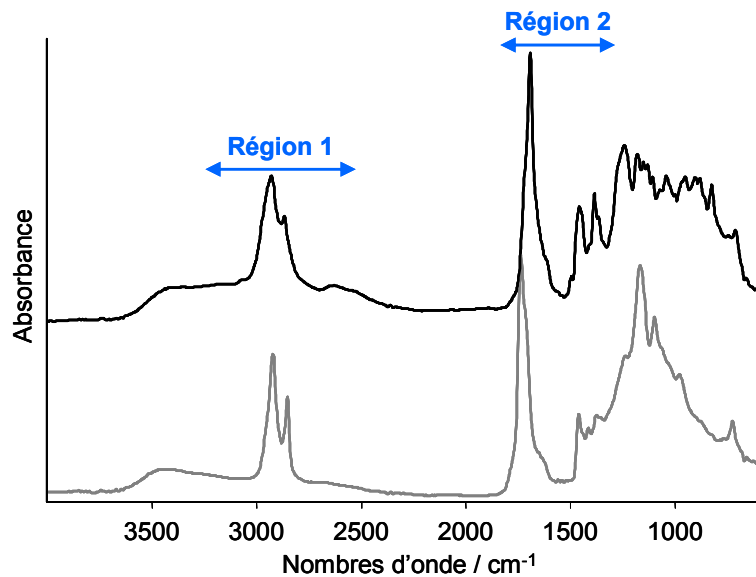


Fig. 4-2 : Spectres IR-ATR (après compensation atmosphérique) des films des composés purs employés pour réaliser les vernis expérimentaux. Noir : colophane, gris : huile de lin. Les régions spectrales traitées sont également précisées.

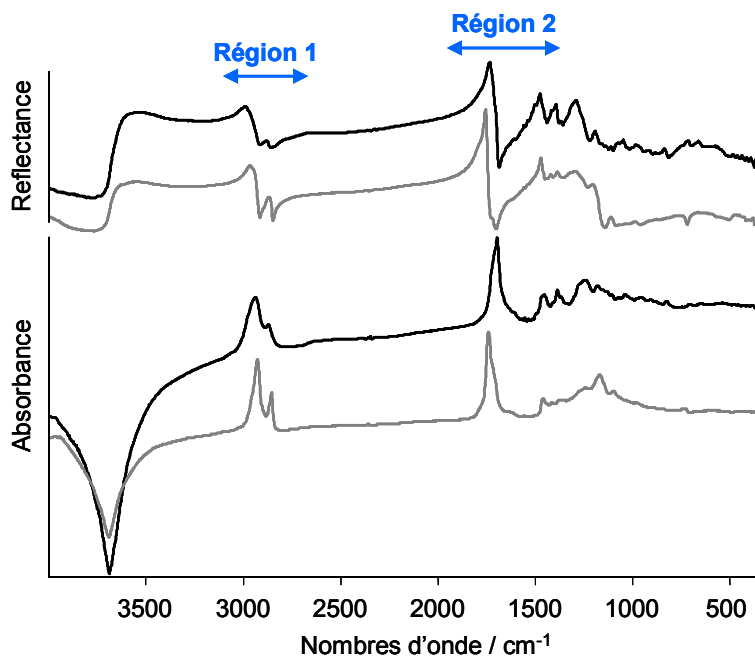


Fig. 4-3 : Spectres IR en réflexion des films des composés purs employés pour réaliser les vernis expérimentaux. Noir : colophane, gris : huile de lin. Sur la partie haute, les spectres en réflectance, après la compensation atmosphérique ; sur la partie basse, les mêmes spectres mais après l'application de la transformée de Kramers-Kronig (KKT). Les régions spectrales analysées par décomposition sont également précisées.

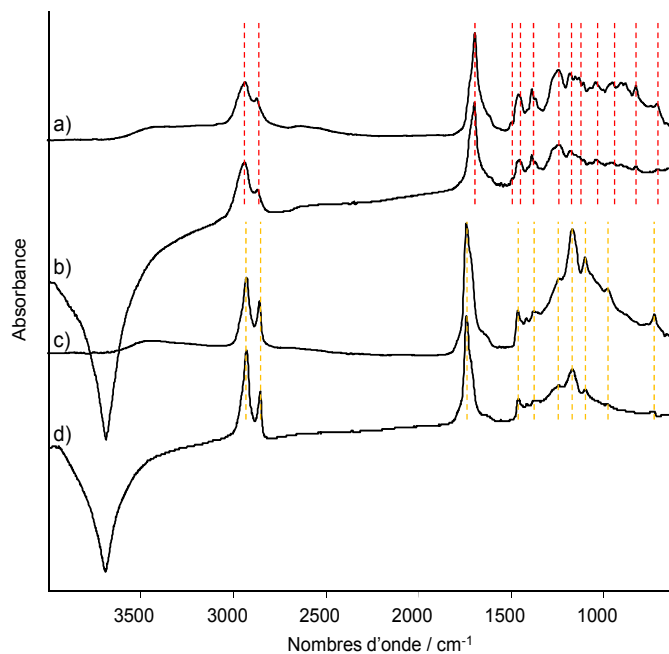


Fig. 4-4 : Spectres IR des films de vernis des composés purs. a) colophane par ATR, b) colophane par RS, c) huile de lin par ATR et d) huile de lin par RS. En pointillés les indications de bandes indiquant la forte similarité entre les spectres obtenus par les deux modes IR (rouge : colophane, jaune : huile de lin).

A-2/ Prétraitements des données vibrationnelles

Afin de s'affranchir des facteurs expérimentaux pouvant gêner, dans un premier temps, la décomposition des spectres de produits purs, et dans un second temps l'ajustement par ces derniers des spectres de mélange et la quantification des constituants, certains traitements sont nécessaires.

Tout d'abord, une ligne de base polynomiale qui passe principalement par les pieds de bandes a été soustraite de tous les spectres (en utilisant le logiciel OPUS, Bruker). En effet, même si les spectres Raman ne présentent pas de forte variabilité de ligne de base, les spectres IR montrent des lignes de base très différentes et très variables, souvent liées, pour l'ATR à la qualité du contact avec le cristal, et pour la réflexion externe à l'aspect de surface des films de vernis mais aussi au calcul de la KKT. Il est donc nécessaire d'éliminer les facteurs liés à ces conditions de mesure et/ou mathématiques, afin de traiter des informations comparables reliées à la chimie des échantillons. Les points utilisés pour tracer la ligne de base sont identiques pour tous les spectres afin de soustraire une ligne de base équivalente pour l'ensemble des échantillons.

Un second facteur expérimental qu'il nous est impossible de maîtriser est celui du volume, ou de l'épaisseur de l'échantillon sondé par les différentes techniques. Bien que les films aient été préparés et appliqués de la même manière, ils ne sont pas tous identiques dans le sens où ils n'ont pas la même viscosité, et s'étalent donc plus ou moins facilement sur le support en verre, laissant par endroits des surépaisseurs. Le problème du volume sondé concerne principalement la spectroscopie Raman où il peut varier en fonction de la taille du spot du laser (donc de l'objectif de mesure), du trajet optique et de l'indice du milieu. Afin de s'affranchir de ce paramètre, nous avons choisi de normaliser les spectres Raman. Si nous considérons qu'en Raman ce sont les intensités de bandes qui rendent compte des proportions des matériaux, il faut appliquer la normalisation sur les intensités de bandes relatives à des liaisons chimiques que nous pouvons considérer comme étant en quantités équivalentes pour les deux matériaux de référence. Sachant que la colophane et l'huile de lin sont toutes deux formées de macromolécules organiques ayant le même type de fonctions chimiques (voir chapitre 1 partie A/), nous pouvons faire l'hypothèse que les liaisons CH sont en quantités comparables. La normalisation a donc été effectuée sur les intensités des bandes d'élongation de liaisons CH (vers 2900 cm^{-1}) qui sont par ailleurs les bandes les plus intenses des spectres (fig. 4-1).

Pour l'IR-ATR, l'épaisseur sondée est fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident et de l'indice de réfraction du matériau analysé que nous supposons proche pour nos deux composés. Sachant que les films préparés sont épais (plutôt de l'ordre de $100\text{ }\mu\text{m}$) par rapport à l'épaisseur sondée (théoriquement 3 à $5\text{ }\mu\text{m}$), nous pouvons supposer que l'absorbance est mesurée à travers la même épaisseur d'échantillon. En IR-RS, afin de pouvoir appliquer la

transformée de Kramers-Kronig l'échantillon doit être relativement épais pour que la réflexion ne provienne pas du support, mais aussi suffisamment réfléchissant et lisse pour minimiser la réflexion diffuse du rayonnement. Les spectres que nous obtenons après la KKT sont en absorbance et ne devraient montrer uniquement les réponses de la réflexion spéculaire. Etant donné la nature de nos échantillons, nous pouvons faire l'hypothèse que le rayonnement incident est réfléchi et que le spectre en réflectance est obtenu avec une pénétration du rayonnement comparable dans les échantillons. Il n'est donc normalement pas nécessaire de normaliser les spectres pour les analyses en IR, mais pour assurer une reproductibilité des calculs en s'affranchissant du paramètre d'épaisseur sondée et pour construire une méthodologie générale, nous avons choisi de normaliser également les spectres IR. Comme en Raman, nous faisons l'hypothèse que le nombre de groupements CH est équivalent dans nos deux matériaux de référence. Par ailleurs, des essais effectués sans l'étape de normalisation n'ont montrés aucun effet important de cette opération sur les calculs quantitatifs.

La dernière étape de prétraitement consiste à choisir les zones spectrales les plus pertinentes à exploiter. Nous avons choisi de séparer les spectres en deux régions, une première correspondant au massif d'élongation de liaison CH, et une seconde dans la région dite « fingerprint » des spectres. Ces régions sont indiquées sur les figures 4-1 à 4-3 et précisées dans le tableau 4-3.

Régions spectrales	FT-Raman	IR-ATR	IR-réflexion	Attribution des bandes
Région 1	3180-2500 cm^{-1}	3180-2695 cm^{-1}	3180-2695 cm^{-1}	ν (CH)
Région 2	1830-670 cm^{-1}	1900-1325 cm^{-1}	1900-1332 cm^{-1}	ν (C=O), ν (C=C) et δ (CH)

Tab. 4-3 : Définition des zones spectrales choisies pour l'étude par décomposition spectrale des vernis expérimentaux en fonction des techniques spectroscopiques et mode de mesure utilisés.

A-3/ Vieillessement des matériaux

Nous avons déjà évoqué dans le chapitre 1 (partie C-2/) la forte sensibilité des composés de la colophane (acide abiétique) à l'oxydation [van den Berg *et al.*, 1996]. Cette oxydation a lieu en plusieurs étapes : la première consiste en la formation de l'acide déhydroabiétique (DHA) à partir de l'acide abiétique. La seconde consiste en l'évolution du DHA en 3-, 7- ou 15-hydroxy-DHA. L'oxydation se poursuit sur ces composés pour former les acides 7-oxo-DHA ou 15-hydroxy-7-oxo-DHA (chapitre 1, fig. 1-3). Nous pouvons remarquer sur ces produits d'oxydation l'absence

des liaisons C=C conjuguées présentes sur l'acide abiétique initial. Ces transformations chimiques vont avoir lieu lors du séchage et de la polymérisation du film de colophane en présence du dioxygène de l'air.

Ceci est souligné par les spectres FT-Raman d'un film de colophane à différents temps de séchage (fig. 4-5). Nous pouvons remarquer la chute en intensité de la bande à environ 1650 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de liaisons C=C qui disparaissent lors de la formation du film.

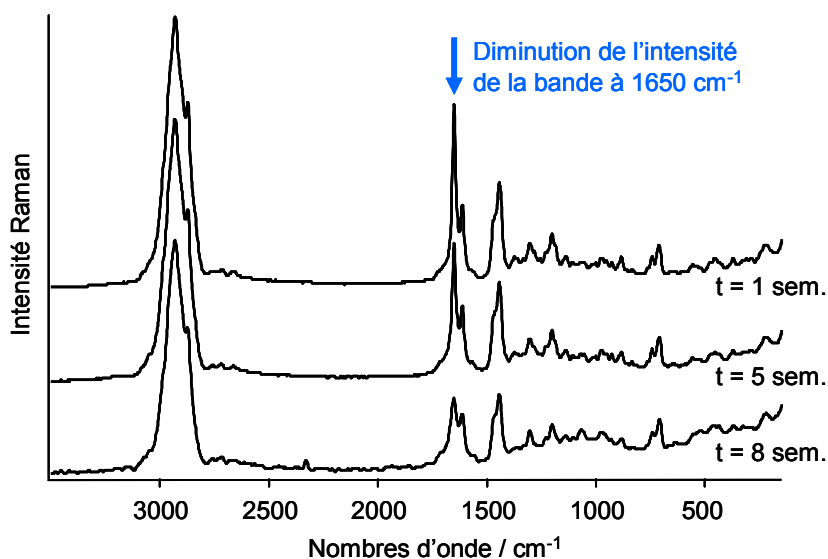


Fig. 4-5 : Spectres FT-Raman d'un film de colophane après différentes durées de séchage : 1 semaine, 5 semaines et 8 semaines. Avec le vieillissement du film, des changements moléculaires ont lieu, entraînant des modifications spectrales principalement dans la région 2, au niveau des bandes d'élongation des liaisons C=C (à $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$).

Comme la colophane est sensible à l'oxydation, il faut se poser la question de son comportement en présence d'huile de lin, autrement dit dans les vernis préparés. En effet, comme expliqué précédemment (chapitre 1, partie A-2-2/) l'huile siccatrice, en formant son film par réticulation met en jeu, en présence d'oxygène, des espèces radicalaires [Wexler, 1964 ; Mallégo *et al.*, 2000]. Les liaisons C=C, éthyléniques ou aromatiques de la colophane, sont sensibles à ces radicaux. Nous pouvons donc supposer que les composés initiaux de la colophane (acide abiétique) évoluent vers un ensemble de produits d'oxydation en présence d'huile de lin. Ceci voudrait dire que colophane n'atteint pas le même état d'oxydation si elle sèche seule (film de colophane pure) ou dans un mélange.

De plus, nous pouvons nous poser la question de l'impact de la quantité d'huile de lin introduite dans la colophane sur l'évolution moléculaire de cette dernière. En effet, parmi nos vernis certains contiennent peu de colophane (5% contre 95% d'huile de lin), et d'autre autant de l'un que de l'autre (mélange 50/50). Il est donc possible, mais difficile à mettre en évidence, que la colophane soit à un état d'oxydation plus élevé dans le mélange 05/95 que dans le mélange 50/50 pour des temps de séchage comparables. Le problème qui se pose donc ici est celui du choix du spectre le plus représentatif de la « colophane pure » qui servira à ajuster, avec le spectre d'huile de lin, les spectres des mélanges. Autrement dit, il faut trouver le spectre de la colophane qui « seule » aurait le même état d'oxydation que dans le vernis. Nous verrons par la suite que différents tests ont été effectués. Enfin, ce problème n'est pas rencontré pour nos échantillons dans le cas des mesures IR. En effet, quel que soit l'âge du film de colophane, aucun changement spectral n'est visible. Effectivement, les bandes de vibration des liaisons C=C très sensibles à cette oxydation absorbent peu dans l'IR (i. e. n'apparaissent pas sur les spectres IR).

B/ Description du logiciel PALME et étude quantitative

Cette partie est consacrée à la description du logiciel utilisé pour l'étude quantitative des vernis, ainsi qu'aux résultats sur les mesures Raman d'une part, et IR d'autre part. Nous présenterons en détail uniquement les ajustements de deux mélanges, un premier avec une faible teneur en colophane (05/95) et un second avec une teneur plus importante (40/60), puis l'ensemble des résultats sera discuté. Les figures présentant les ajustements des spectres des autres mélanges (10/90, 20/80, 30/70, 50/50) sont disponibles en annexe (annexe 4-2). Enfin, un bilan comparatif et critique des résultats est présenté.

B-1/ Fonctionnement du logiciel PALME

L'analyse consiste tout d'abord à traiter les spectres des produits purs afin de décrire au plus près leurs profils. Pour cela, chaque spectre pur est décomposé en un ensemble de bandes de type Lorentzien-Gaussien. Ces dernières sont ensuite ajustées au profil du spectre par la méthode des moindres carrés et par itérations successives (fig. 4-6). Ces bandes de décomposition n'ont pas de validité physique, nous ne cherchons pas à retrouver les différents vibrateurs pouvant composer le massif. Ici, cette décomposition en bandes élémentaires est simplement utilisée pour définir le profil spectral sans chercher à suivre l'évolution de certaines composantes. C'est une autre utilisation des modules de programmation écrits pour d'autres applications (ASREL2, chapitre 3).

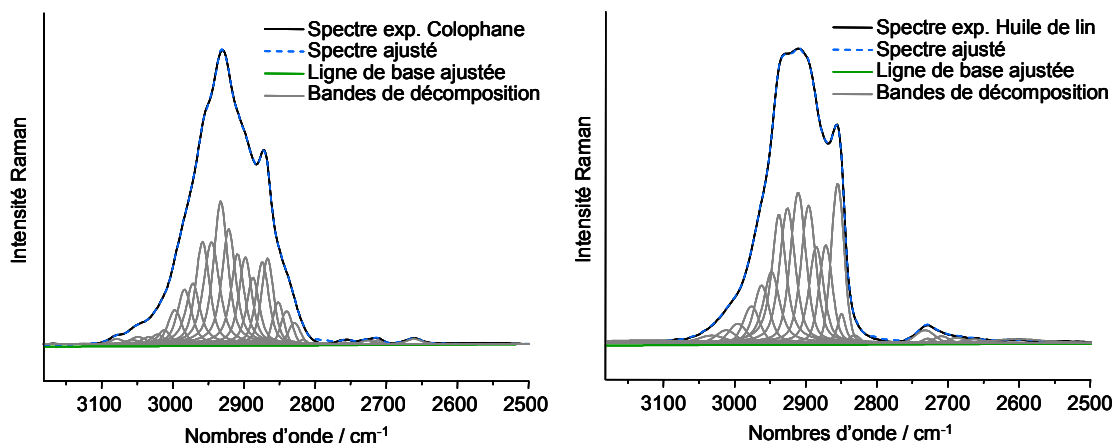


Fig. 4-6 : Reconstitution du profil spectral à partir de bandes élémentaires d'une région (Région 1) des spectres FT-Raman des composés purs. Les bandes élémentaires ne sont ici qu'un moyen de retracer le spectre expérimental et sont sans relation avec une interprétation vibrationnelle.

La deuxième étape consiste à ajuster le spectre du mélange étudié par une combinaison linéaire des profils des spectres purs reconstitués. L'ajustement se fait sur les amplitudes des spectres. Pour exprimer ceci sous forme d'une équation nous pouvons écrire :

$$SM = \alpha_1 \sum_i^n B_i(SP_1) + \alpha_2 \sum_i^{n'} B_i(SP_2) + \alpha_3 \sum_i^{n''} B_i(SP_3) + \dots$$

Avec :

- SM : Spectre de mélange.
- $SP_{1,2,3,\dots}$: Spectre (du produit) pur n° 1, 2, 3, ...
- $\alpha_{1,2,3,\dots}$: Coefficient de pondération du spectre pur n° 1, 2, 3, ...
- B_i : Bandes élémentaires définissant le spectre pur. La somme des bandes reconstitue le profil du spectre pur.

A ce stade, l'application PALME permet de définir une ligne de base, mais comme nous l'avons soustraite lors de l'étape du prétraitement (partie A-2/ de ce chapitre), celle-ci est uniquement définie comme constante afin de positionner l'origine du spectre à zéro.

Cette procédure d'ajustement par combinaison linéaire de spectres de composés « purs » fait l'hypothèse que ces derniers sont représentatifs des substances dans le mélange, c'est-à-dire que les composés n'interagissent pas entre eux, autrement dit qu'ils n'évoluent pas lors du mélange.

En fin de calcul, le logiciel fournit le résultat graphique de l'ajustement permettant de le contrôler, et la contribution de chaque spectre pur nécessaire pour former le spectre du mélange. Ce résultat est fourni sous forme de deux coefficients distincts exprimés en pourcentage : le

premier est le coefficient de pondération de chaque spectre, autrement dit le coefficient α ; et l'autre est une proportion de l'aire de chaque spectre pur dans l'aire totale du spectre de mélange, autrement dit l'aire correspondant à la somme des raies de chaque spectre pur, pondérée par le coefficient α .

Selon les techniques, l'un ou l'autre des deux coefficients sera utilisé. En effet, en Raman, comme c'est l'intensité du spectre qui doit rendre compte des proportions, nous devons prendre en considération le coefficient de pondération. En infrarouge, comme l'absorption est directement liée aux aires des bandes, il faut prendre en compte le coefficient en proportion d'aire.

B-2/ FT-Raman : ajustements et quantification

Les ajustements des deux régions des spectres FT-Raman des mélanges (05/95 et 40/60) sont présentés sur la figure 4-7. Les spectres de mélanges expérimentaux sont ajustés par les spectres des deux produits purs : la colophane et l'huile de lin. Pour la région 2, deux ajustements sont présentés : tout d'abord en utilisant pour la colophane un spectre du film à une semaine de séchage, et ensuite un spectre du film à huit semaines de séchage. Le second, comme montré précédemment (fig. 4-5), présente des modifications spectrales principalement au niveau des vibrations de liaisons C=C (vers 1650 cm^{-1}).

En comparant les résultats sur les deux mélanges, on remarque que la colophane n'est pas détectée en exploitant la région 1 pour le vernis 05/95, mais contribue à l'ajustement sur la région 2, quel que soit le spectre de colophane utilisé pour le calcul. Pour le mélange 40/60 (et il en est de même pour les autres présentés en annexe 4-2), les deux composés ont une contribution importante à l'ajustement. Les proportions calculées à partir de l'ajustement des spectres FT-Raman sont regroupées dans le tableau 4-4. Nous pouvons remarquer que pour des faibles teneurs en colophane (5 et 10%), la quantification ne correspond pas à ce qui est attendu, et ce principalement en ce qui concerne la région 1.

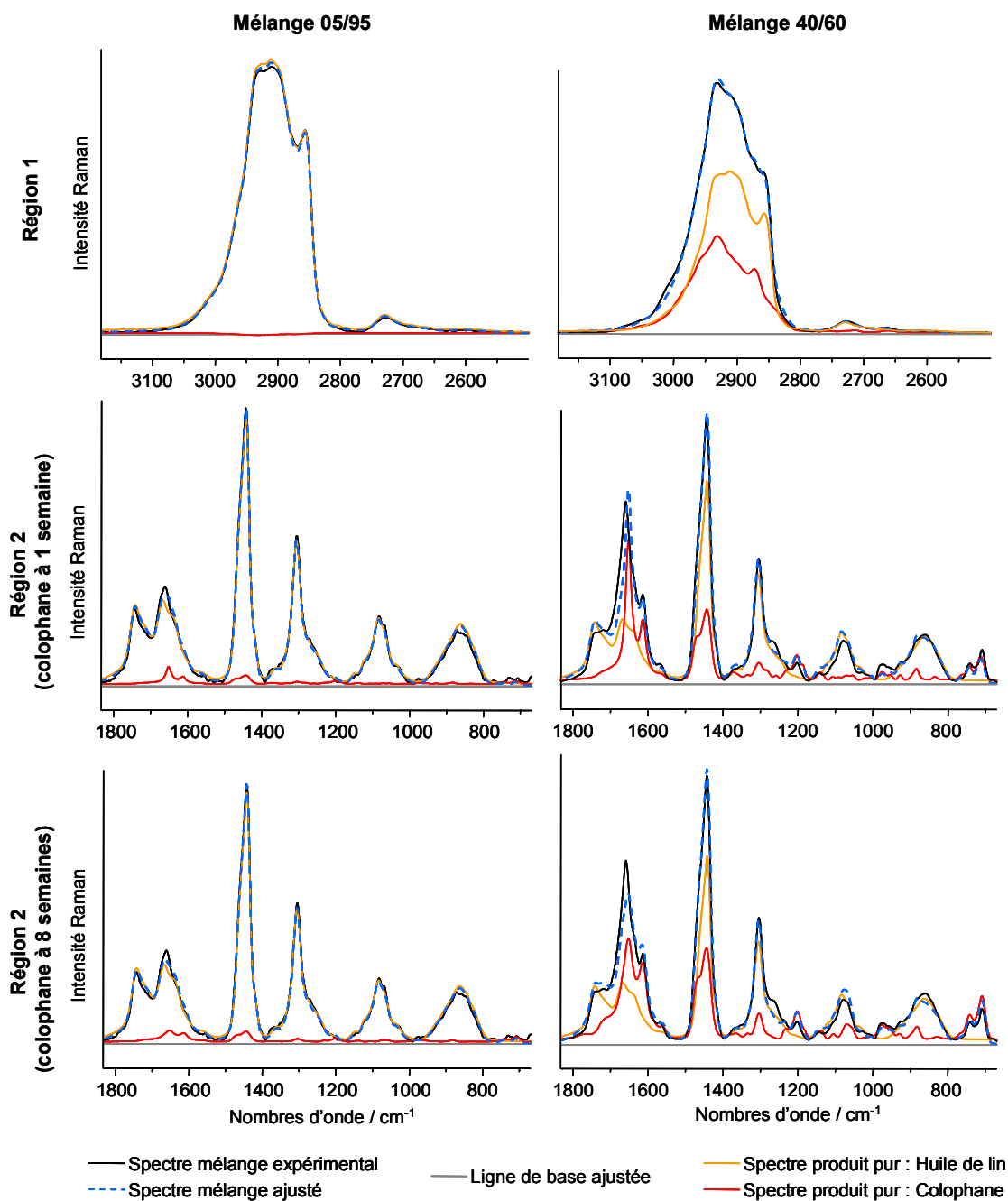


Fig. 4-7 : Ajustement des deux régions spectrales en FT-Raman de deux mélanges : un mélange à faible teneur en colophane (mélange 05/95) et un second à forte teneur en colophane (mélange 40/60). Deux ajustements de la région 2 des spectres sont présentés : en utilisant tout d’abord pour la colophane un spectre du film à une semaine de séchage, et ensuite un spectre du film à huit semaines de séchage.

Zones spectrales	Région 1		Région 2 (Colophane à 1 sem.)		Région 2 (Colophane à 8 sem.)	
	Colophane (%)	Huile de lin (%)	Colophane (%)	Huile de lin (%)	Colophane (%)	Huile de lin (%)
Produits purs						
Mélanges						
05/95	-1	101	3	97	5	95
10/90	5	94	7	93	11	89
20/80	18	82	12	88	20	80
30/70	30	70	17	83	27	73
40/60	38	62	26	74	38	62
50/50	50	50	31	69	46	54

Tab. 4-4 : Tableau récapitulatif des compositions obtenues à partir des spectres FT-Raman (exprimées en coefficients de pondération) des composés purs dans les différents mélanges. Les résultats de deux ajustements de la région 2 des spectres sont présentés : tout d'abord avec un spectre du film de colophane à une semaine de séchage, ensuite avec un spectre du film de colophane à 8 semaines de séchage.

Par ailleurs, le choix du spectre pur le plus représentatif du matériau pour l'ajustement du spectre de mélange est un élément important de cette approche. Nous pouvons remarquer dans le cas de la colophane que le spectre calculé n'ajuste pas correctement le spectre expérimental (fig. 4-7), quel que soit le mélange, avec le spectre du film de colophane le plus « frais », et ce justement au niveau de la bande de vibration de C=C (à 1650 cm^{-1}). Plus la concentration en colophane est élevée dans le mélange, plus cette inexactitude de l'ajustement est visible (voir également annexe 4-2). Nous pouvons donc supposer que la colophane dans les mélanges est à un état d'oxydation plus important que la colophane « pure », pour des films préparés et appliqués à la même date. Le spectre de mélange étant mal ajusté, il est logique que les résultats de la quantification soient moins pertinents. En effet, dans le tableau 4-4, nous pouvons remarquer que les contributions des produits purs sont moins correctes avec le film « jeune » de colophane : par exemple, pour le mélange 30/70, l'ajustement avec le spectre du film le plus oxydé nous obtenons 27 % de colophane (73% d'huile de lin) et avec le plus frais 17% de colophane (83% d'huile de lin).

Ces résultats soulignent que dans ces approches il n'est pas toujours simple de trouver les « meilleurs » spectres purs ajustant le mélange, autrement dit de retenir des signatures structurales des composants significatives de leur « état » dans le mélange, et si les différents composés supposés du vernis peuvent présenter différents états, les difficultés seront amplifiées. Pour appliquer cette méthodologie sur des spectres de vernis « réels », autrement dit provenant d'objets du patrimoine, il serait donc plus judicieux d'utiliser comme spectres de référence ceux de matériaux purs les plus oxydés, ou dans un état de dégradation proche des composés du vernis analysé.

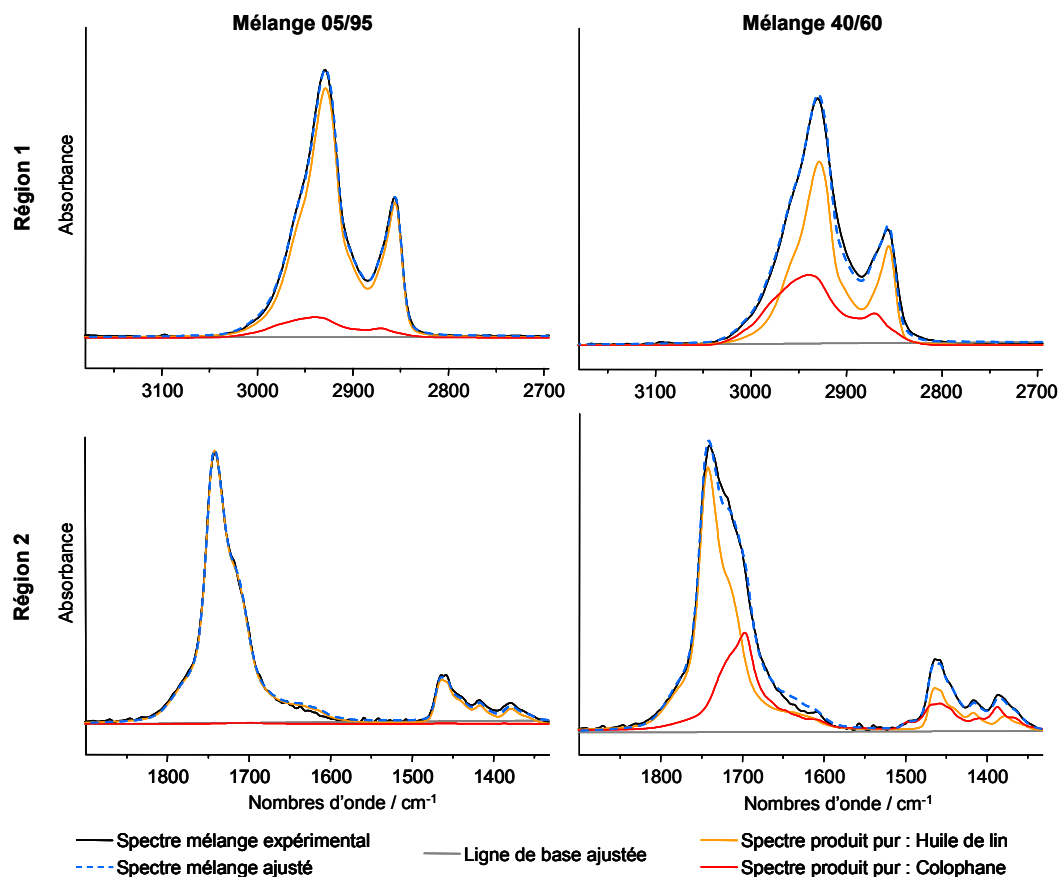


Fig. 4-9 : Ajustement des deux régions spectrales en IR-RS de deux mélanges : un mélange à faible teneur en colophane (mélange 05/95) et un second à forte teneur en colophane (mélange 40/60).

En ce qui concerne les calculs de proportions de chacun des matériaux purs (tab. 4-5), nous remarquons encore une fois que pour le mélange à très faible concentration de colophane (5%) les valeurs ne sont pas celles attendues. Nous pouvons supposer, comme pour les analyses en Raman, que des quantités trop faibles sont difficilement détectables. Enfin, si nous comparons les deux régions traitées, nous avons cette fois encore de meilleurs résultats sur la région 2 (tab. 4-5). A partir de 10% de colophane, les valeurs des coefficients en proportion d'aire se rapprochent beaucoup des quantités attendues sur cette région spectrale. Pour la région 1, les écarts aux valeurs attendues sont plus importants. L'information pertinente utilisée, c'est-à-dire le nombre et la morphologie des bandes (pour la région spectrale traitée), influence fortement la justesse des résultats.

IR-ATR		Région 1		Région 2	
Prod. purs Mélanges		Colophane (%)	Huile de lin (%)	Colophane (%)	Huile de lin (%)
		05/95	9	91	0
10/90	8	92	10	90	
20/80	28	72	19	81	
30/70	38	63	31	69	
40/60	39	61	37	64	
50/50	50	50	44	56	
IR-RS		Région 1		Région 2	
Prod. purs Mélanges		Colophane (%)	Huile de lin (%)	Colophane (%)	Huile de lin (%)
		05/95	10	90	1
10/90	13	87	6	94	
20/80	18	82	17	83	
30/70	30	70	26	74	
40/60	36	65	35	65	
50/50	45	55	45	55	

Tab. 4-5 : Tableau récapitulatif des compositions obtenues à partir des spectres IR-ATR et IR-RS (exprimées en coefficients en proportion d'aire) des composés purs dans les différents mélanges.

B-4/ Bilan vibrationnel : quantification et limites

De manière générale, des concentrations significatives en colophane (de 20/80 à 50/50), nous obtenons des ajustements et des résultats satisfaisants par rapport aux quantités attendues, principalement sur la région 1 correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons CH. Pour de plus faibles concentrations (10/90) les ajustements et les proportions calculées sont meilleurs sur la région 2, région appelée « fingerprint ». Ceci peut s'expliquer par le fait que dans la région 2 se trouvent des petites bandes fines spécifiques de chaque matériaux, alors que dans la région 1, les massifs de vibration de liaisons CH sont assez larges et proches en termes de morphologie. Il est donc nécessaire d'avoir des spectres différents pour pouvoir identifier les composés, car si les spectres des constituants présentent trop de bandes en commun (région 1), la limite de détection s'élève, il est alors préférable d'étudier une zone spectrale présentant des contributions individualisées (région 2).

L'étude conjointe par spectroscopie Raman et infrarouge présente globalement des résultats similaires. De plus, les liaisons ne sont pas sondées avec la même efficacité pour les deux techniques (par exemple C=C en Raman, C=O en IR) et cette similitude dans les résultats

souligne la convergence des deux techniques et la complémentarité entre la spectroscopie Raman et l'IR pour l'étude de composés qui pourraient être mieux détectés par l'une ou l'autre. Par ailleurs, le choix du spectre le plus représentatif de l'état d'un composé pour l'ajustement des mélanges est un paramètre clé de cette approche, les résultats quantitatifs étant une conséquence de la qualité de l'ajustement : dans le cadre de l'application de cette méthodologie sur des vernis anciens il semble plus cohérent de choisir le spectre du matériau pur le plus « altéré » qui se rapproche plus de l'état de dégradation du vernis étudié. La connaissance de la réponse des produits « altérés » constitue une limite intrinsèque de notre approche par spectroscopie vibrationnelle, mais ceci peut aussi être une limite pour d'autres approches analytiques utilisant des techniques séparatives.

Par ailleurs, la nouvelle approche par IR-RS semble prometteuse pour l'étude d'objets vernis dont la surface plane et brillante est totalement adaptée à des analyses en réflectance. Les résultats obtenus par ce mode d'analyse suivi de la correction KKT sont identiques à ceux obtenus directement en absorbance (IR-ATR) permettant en IR-RS une exploitation classique des spectres.

Cette étude démontre que les spectroscopies vibrationnelles peuvent être un outil quantitatif adéquat pour la détermination des composés majeurs d'un vernis si une méthodologie rigoureuse et adaptée est suivie. Cependant, les très faibles quantités ne semblent pas pouvoir être quantifiées, néanmoins l'ajustement peut permettre de détecter leur présence dans un mélange : un mauvais ajustement peut permettre de soupçonner un composant, ou si aucune bande n'est bien ajustée, un autre composant peut être suspecté. D'autres techniques analytiques comme la chromatographie en phase gazeuse, pour laquelle différentes méthodes de quantification ont été développées et éprouvées peuvent être mises en œuvre pour valider notre approche vibrationnelle. La suite de ce chapitre décrit la méthodologie suivie pour quantifier de manière précise nos mélanges par une méthodologie reconnue.

C/ Validation par méthodes séparatives GC/MS

L'étude quantitative par couplage GC/MS a pour but la validation de l'approche par décomposition des spectres vibrationnels. Par méthodes séparatives, il est possible de quantifier les constituants d'un mélange de différentes manières. La première consiste en un étalonnage externe : les composés à analyser sont injectés à différentes reprises et en quantités connues, et les aires des pics sont mesurées pour chacune des injections. Une droite d'étalonnage est ensuite tracée pour un volume d'injection constant. L'échantillon à quantifier est alors injecté, et l'aire des pics mesurée est reportée sur la droite d'étalonnage, et la quantité inconnue est ainsi déterminée.

Une seconde méthode est celle des ajouts dosés : à partir d'une première analyse de l'échantillon à quantifier, des quantités connues d'un composé de l'échantillon sont introduites dans ce dernier avant l'injection : l'aire du pic chromatographique de ce composé augmente. Cette procédure permet de trouver une relation entre la quantité ajoutée et la variation de l'aire du pic, et ainsi déterminer la quantité de composé initialement présente.

La dernière méthode est celle de l'étalon interne : un produit dont la nature chimique est proche de celles des composés de notre échantillon est introduit dans ce dernier en quantité connue et constante. Les quantités de chaque composé de l'échantillon sont ensuite exprimées par rapport à celle de l'étalon interne. Il convient cependant que le pic du composé étalon ne soit pas confondu avec ceux de l'échantillon.

L'ensemble de ces méthodes pourraient être appliquées dans le cadre des matériaux du patrimoine mais nécessiterait non seulement de connaître la composition de l'échantillon à analyser (afin de choisir le meilleur étalon), ce qui n'est pas toujours le cas pour des mélanges complexes comme les vernis, mais aussi de disposer de « produits étalons » dont les compositions et structures chimiques sont identiques ou proches de celles des substances naturelles. Nous avons donc opté pour une autre méthode : la quantification relative. Les constituants sont alors quantifiés les uns par rapport aux autres en effectuant des rapports d'aire des pics chromatographiques de chacun des constituants et en considérant que le total des aires des composés atteint 100 %. La première étape consiste à sélectionner les pics chromatographiques relatifs aux produits d'intérêt. Pour cela, il est nécessaire d'avoir recours à une technique d'analyse structurale, la plus courante étant la spectrométrie de masse. En analysant les spectres de masse des composés séparés par GC, et en les comparant à des bases de données de spectres, il est possible d'identifier leurs structures moléculaires et donc d'attribuer les pics chromatographiques à un composé donné.

Nous montrerons et discuterons dans cette partie tout d'abord le choix des pics chromatographiques pour chacun des composés en étudiant les spectres de masse obtenus, et ensuite la méthode de quantification par GC. Par ailleurs ces mesures ont permis de mettre en évidence le problème de l'oxydation accélérée de la colophane dans les mélanges.

C-1/ Choix des pics chromatographiques : spectrométrie de masse

La séparation des composés en GC/MS s'est faite grâce à une colonne chromatographique apolaire, de même nature que celle des analyses en GC. L'ionisation s'est faite par impact électronique (70 eV) avec un analyseur quadripôle, et seuls les films de vernis des composés purs ont été analysés.

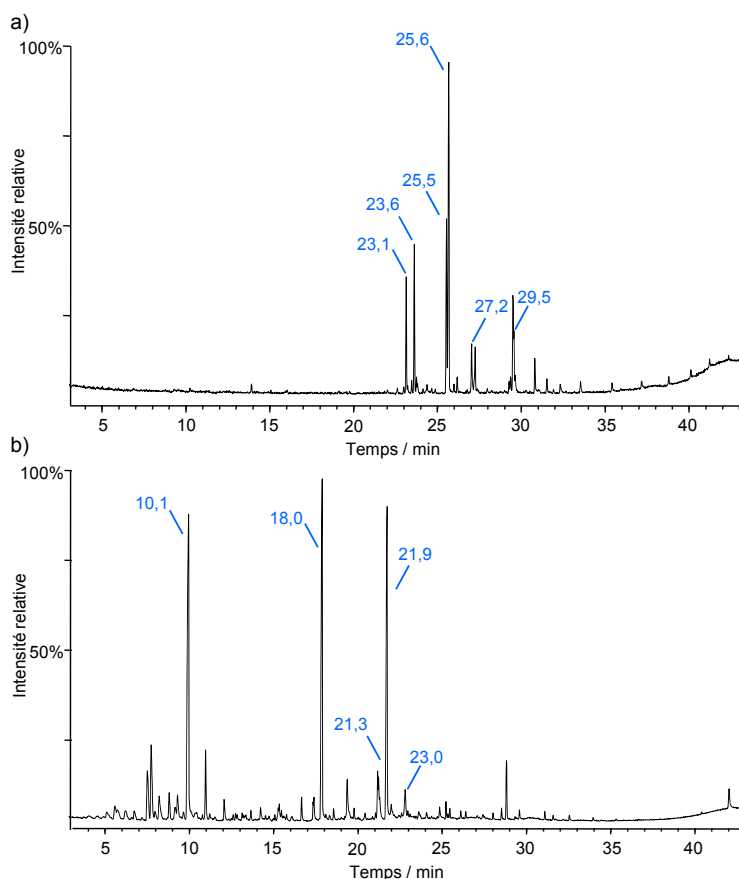


Fig. 4-10 : Chromatogramme reconstitué à partir du Courant Total Ionique (Total Ion Current – TIC) des films de vernis de a) la colophane et b) l'huile de lin. Les temps de rétention des pics caractéristiques de chacun des matériaux sont indiqués. Leurs spectres de masse sont présentés sur la figure 4-11.

La figure 4-10 présente les TIC (Total Ion Current) autrement dit les chromatogrammes reconstitués par l'analyse en GC/MS des films de vernis de colophane (fig. 4-10-a)) et d'huile de lin (fig. 4-10-b)). Les pics indiqués sont ceux dont les spectres de masse sont présentés sur les figures 4-11 pour les constituants de la colophane et 4-12 pour ceux de l'huile de lin. Les fragmentations de ces macromolécules sont peu connues, mais sont toujours reproductibles en spectrométrie de masse par ionisation par impact électronique (70 eV). Nous ne chercherons pas à expliciter les fragmentations, l'intérêt ici de la spectrométrie de masse étant d'identifier les pics chromatographiques les plus représentatifs de chacun des matériaux. Nous nous intéressons plus particulièrement aux pics les plus intenses que nous pourrions retrouver sur le chromatogramme d'un mélange tout en étant représentatifs du matériau étudié.

Pour la colophane (fig. 4-10-a)), les pics les plus intenses et les plus caractéristiques de cette dernière sont ceux de l'acide abiétique (à 23,1 et 23,6 min), de l'acide déhydroabiétique (DHA) (à 25,6 min), de l'acide déhydro-DHA (à 25,5 et 27,2 min) et enfin l'acide oxo-DHA (à 29,5 min). Pour l'huile de lin (fig. 4-10-b)), les pics retenus sont ceux des acides gras spécifiques

de ce matériau comme les acides en C16 et C18 (acides palmitique, oléique, stéarique et linoléique à 18,0 ; 21,3 ; 21,9 et 23,0 min respectivement) mais également l'acide azélaïque issu des processus d'oxydation mis en jeu lors du séchage des huiles (en C9, à 10,1 min) [Dizabo *et al.*, 1990 ; Marinach *et al.*, 2004].

Certains de ces composés présentent des insaturations, et il existe donc des isomères de position sortant à des temps de rétention différents (acide abiétique : fig. 4-11-a) et b) ; acide oléique : fig. 4-12 c) et d)). La possibilité d'avoir plusieurs pics chromatographiques plus ou moins intenses pour un même composé multiplie le risque d'incertitudes sur la quantification. De plus, certains pics sont observables mais trop faibles pour être intégrés, d'autres pics correspondent à deux composés qui co-éluent et ne peuvent pas prendre part au calcul au risque de le fausser.

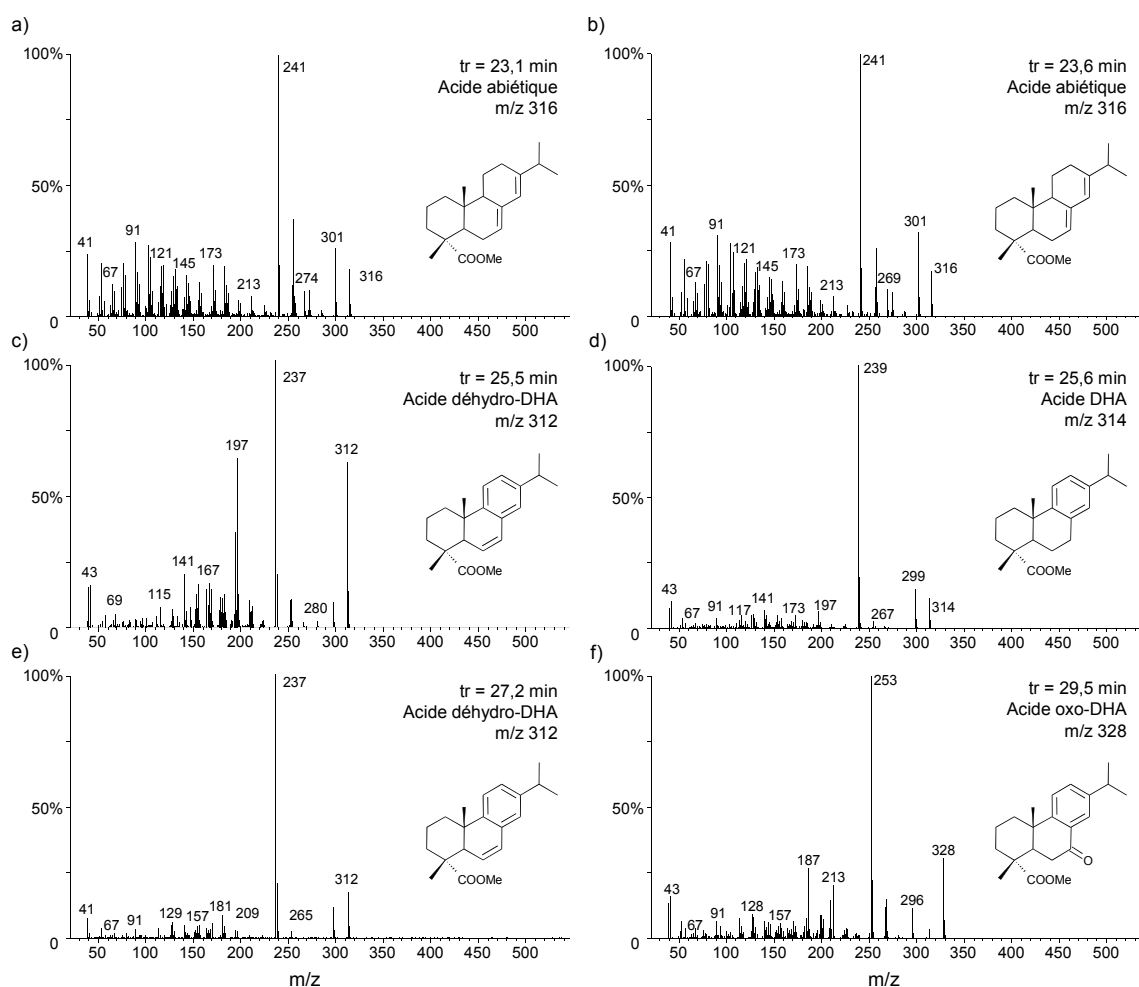


Fig. 4-11 : Spectres de masse des dérivés méthylés des composés terpéniques de la colophane avec leur temps de rétention et les rapports m/z de leur pic moléculaire. a) et b) acide abiétique et un isomère, c) et e) acide déhydro-DHA, d) acide déhydroabiétique (DHA) et f) acide oxo-DHA.

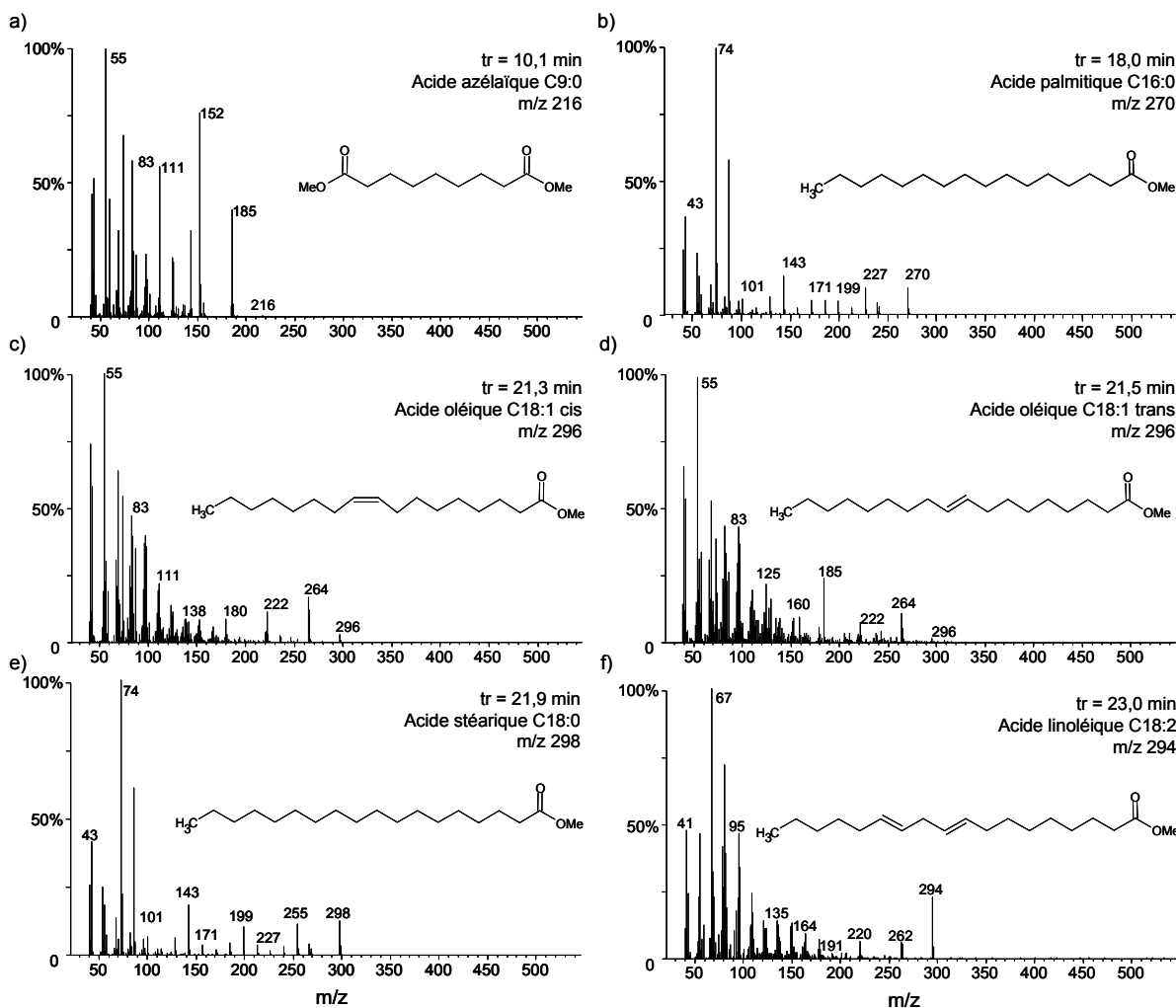


Fig. 4-12 : Spectres de masse des dérivés méthylés des acides gras de l'huile de lin avec leur temps de rétention et les rapports m/z de leur pic moléculaire. a) acide azélaïque C9:0, b) acide palmitique C16:0, c) et d) acide oléique (cis et trans), C18:1, e) acide stéarique C18:0, et f) acide linoléique C18:2.

C-2/ Quantification

Le choix des pics caractéristiques de chacun des matériaux du mélange étant établi, le but est maintenant de vérifier leur présence sur tous les chromatogrammes des mélanges afin de les intégrer pour quantifier les matériaux. La figure 4-13 présente deux chromatogrammes de mélanges : un premier à faible teneur en colophane (05/95) et le second à forte teneur en colophane (40/60). Les chromatogrammes des produits purs (mélanges 100/0 et 0/100) ainsi que ceux des autres mélanges sont présentés en annexe (annexe 4-3). Les pics caractéristiques de chacun des composés sont indiqués avec leur temps de rétention. Ces derniers sont légèrement décalés par rapport à ceux déterminés sur les TIC. Ceci est dû à l'utilisation de deux appareillages

différents pour les analyses (voir chapitre 2, partie D/), et ne gêne en rien la quantification. Nous pouvons remarquer sur l'ensemble des chromatogrammes des mélanges l'absence des pics à 23,1 et 23,6 min correspondant à l'acide abiétique alors qu'il est présent sur celui de la colophane seule (annexe 4-3). Nous pouvons donc supposer, comme nous l'avons constaté avec les analyses FT-Raman, que la colophane est déjà à un état d'oxydation avancé en présence d'huile de lin. Le pic à 27,2 min correspondant à un isomère de l'acide déhydro-DHA est présent mais très faible, son aire est donc difficilement mesurable, il ne sera donc pas pris en compte pour les calculs quantitatifs. En ce qui concerne les biomarqueurs de l'huile de lin, les acides gras en C18:1 observés à 21,3 et 21,5 min sur le TIC de l'huile lin, co-éluent en GC (pic à 21,8 min), les autres pics sont présents avec des intensités significatives permettant une intégration aisée.

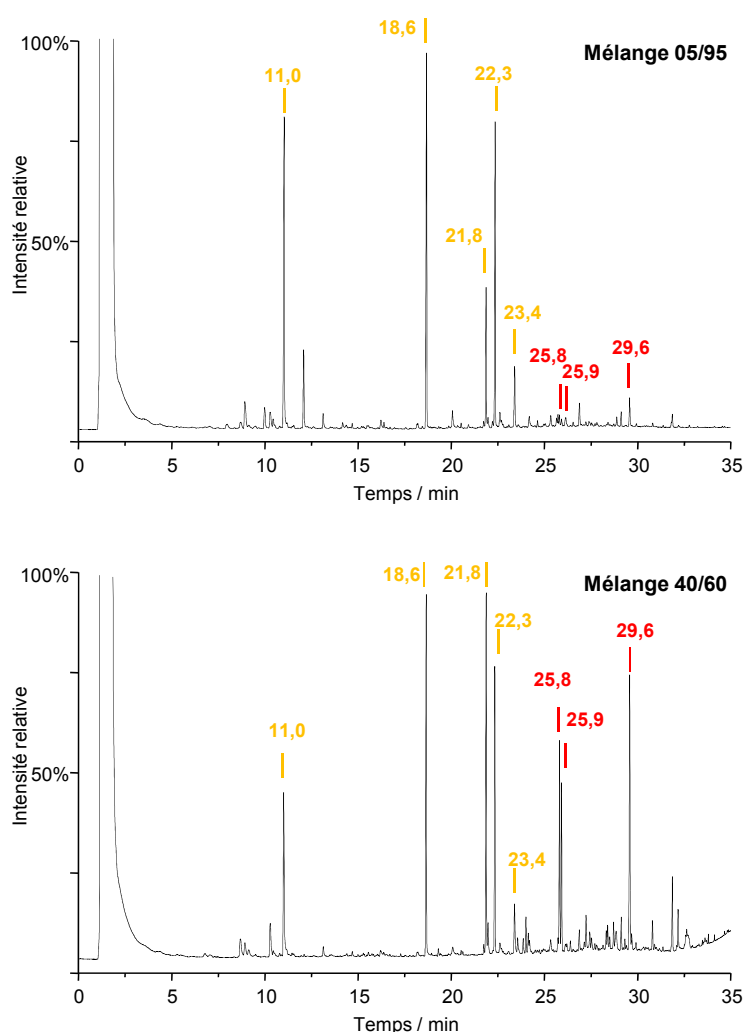


Fig. 4-13 : Chromatogrammes de deux mélanges : un mélange à faible teneur en colophane (mélange 05/95) et un second à forte teneur en colophane (mélange 40/60). Les pics chromatographiques indexés sont ceux dont les aires ont permis le calcul des proportions de chacun des deux constituants dans les différents mélanges. En jaune les pics relatifs à l'huile de lin, en rouge ceux relatifs à la colophane.

Les pics utilisés pour les calculs de proportions sont donc les suivants :

- pour l'huile de lin : les pics à 11,0 min (diacide azélaïque), 18,6 min (acide palmitique), 21,8 min (acide oléique), 22,3 min (acide stéarique) et 23,4 min (acide linoléique).
- pour la colophane : les pics à 25,8 min (acide déhydro-DHA), 25,9 min (acide DHA) et 29,5 min (acide oxo-DHA).

Les calculs des proportions de chacun des composés purs se fait suivant la formule suivante :

$$P^1(\%) = 100 \times \frac{\sum_i^n A_i^1}{\sum_i^n A_i^1 + \sum_j^m A_j^2}$$

Avec :

- $P^1(\%)$: Proportion du composé 1 dans le mélange.
- A_i^1 : Aire du pic « i » (i compris entre 1 et n) du composé 1.
- A_i^2 : Aire du pic « i » (i compris entre 1 et m) du composé 2.

Les calculs ont été effectués pour chaque échantillon sur les trois chromatogrammes enregistrés (trois injections effectuées par mélange) et une moyenne ainsi qu'un écart type ont été calculés. Les résultats sont présentés dans le tableau 4-6.

Mélanges	% Colophane	Moyenne % Colophane et écart type	% Huile de lin	Moyenne % Huile de lin et écart type
05/95	3,4	3,2 ± 0,2	96,6	96,8 ± 0,2
	3,0		97,0	
	3,2		96,8	
10/90	8,0	7,9 ± 0,6	92,0	92,1 ± 0,6
	7,2		92,8	
	8,4		91,6	
20/80	17,2	16,9 ± 0,5	82,8	83,1 ± 0,5
	17,1		82,9	
	16,3		83,7	
30/70	26,4	26,2 ± 0,2	73,6	73,8 ± 0,2
	26,4		73,6	
	26,0		74,0	
40/60	35,0	37,3 ± 2,0	65,0	62,7 ± 2,0
	38,4		61,6	
	38,5		61,5	
50/50	44,3	44,9 ± 0,9	55,7	55,1 ± 0,9
	45,6		54,4	
	32,9 (*)		67,1 (*)	

Tab. 4-6 : Tableau récapitulatif des proportions de la colophane et de l'huile de lin dans les différents mélanges (exprimées en pourcentages) déterminées à partir des pics chromatographiques des deux composés ainsi que la moyenne et l'écart-type par mélange. Si une valeur est trop éloignée des deux autres elle n'a pas été prise en compte dans le calcul de la moyenne et est indiquée par un (*).

De manière générale, les résultats sont proches de ceux attendus, avec pour la plupart une erreur de plus en plus faible avec la quantité croissante de colophane dans le mélange. Les proportions importantes sont donc correctes avec une erreur relative de 10 % et les plus faibles montrent une erreur relative de 20 %. Cette erreur relativement importante peut avoir diverses explications : certains biomarqueurs sont absents comme l'acide abiétique, certains co-éluent avec des produits polluants, ils ne peuvent donc pas être pris en compte, et enfin d'autres sont trop faibles en intensité, comme par exemple un des pics relatifs à l'acide déhydro-DHA (27,2 min) qui n'a pas pu être intégré.

Si nous nous intéressons plus précisément à la proportion de chacun des biomarqueurs par composés et ce suivant les mélanges, nous obtenons les résultats présentés dans les tableaux 4-7 et 4-8. Pour l'huile de lin (tab. 4-7), nous pouvons remarquer que les proportions en acides gras C16:0, C18:0 et C18:2 sont relativement constantes pour tous les mélanges. L'acide gras en C9:0 voit sa proportion diminuer avec la diminution relative d'huile de lin dans le mélange. Il correspond comme indiqué précédemment à l'acide azélaïque (diacide), issu du processus de séchage de l'huile de lin. Moins il y a d'huile de lin, moins il y aura, au sein du film de vernis, de processus radicalaires d'oxydation. Le composé en C18:1 évolue de manière inverse : plus il y a d'huile de lin dans le mélange, moins il est présent. Cet acide gras correspond à l'acide oléique dont l'insaturation peut s'oxyder par la présence d'oxygène et d'espèces radicalaires en grandes quantités dans les mélanges 05/95 et 10/90.

Biomarqueurs H. lin	C9:0 tr=11,03 min	C16:0 tr=18,7 min	C18:1 tr=21,8 min	C18:0 tr=22,3 min	C18:2 tr=23,4 min
Mélanges					
05/95	31 %	28 %	11 %	24 %	6 %
10/90	30 %	28 %	14 %	23 %	6 %
20/80	22 %	26 %	26 %	21 %	5 %
30/70	32 %	31 %	7 % (*)	25 %	5 %
40/60	16 %	27 %	29 %	23 %	6 %
50/50	19 %	28 %	26 %	22 %	5 %

Tab. 4-7 : Tableau montrant les proportions de chacun des biomarqueurs de l'huile de lin en fonction des mélanges. Les valeurs semblant incorrectes sont indiquées par un (*).

Biomarqueurs Colo. Mélanges	Acide déhydro-DHA tr=25,8 min	Acide DHA tr=25,9 min	Acide oxo-DHA tr=29,5 min
05/95	15 %	9 %	76 %
10/90	24 %	14 %	63 %
20/80	24 %	21 %	55 %
30/70	25 %	9 % (*)	66 % (*)
40/60	30 %	23 %	47 %
50/50	34 %	24 %	42 %

Tab. 4-8 : Tableau montrant les proportions de chacun des biomarqueurs de la colophane en fonction des mélanges. Les valeurs semblant incorrectes sont indiquées par (*).

Pour la colophane (tab. 4-8), nous pouvons remarquer que les acides DHA et déhydro-DHA, produits d'oxydation de la colophane, voient leurs proportions augmenter avec l'accroissement de colophane dans le mélange : l'acide abiétique, absent des mélanges, s'oxyde de manière immédiate en acide DHA puis déhydro-DHA. L'acide oxo-DHA apparaît lui plus tard dans la chaîne d'oxydation de l'acide abiétique. Cependant, il est présent en plus grande quantité dans les mélanges riches en huile de lin. La présence importante des espèces radicalaires de l'huile lors de la siccation entraîne une oxydation « accélérée » de l'acide abiétique en acide oxo-DHA. Une étude sur les états de dégradation et d'oxydation des composés de la colophane [van den Berg *et al.*, 2000] montre des résultats similaires et présente le calcul d'un indice d'oxydation permettant de qualifier l'état de la colophane quand elle est fraîche, ou présente dans un vernis ancien.

La quantification des composants d'un mélange n'est pas plus évidente par méthodes séparatives, des écarts significatifs pouvant être obtenus en particulier pour des teneurs faibles. De plus, les états de dégradation des composés posent également problème, le mélange des deux matériaux évoluant vers un état d'oxydation différent des composés de référence. Le recours à une quantification relative pour s'affranchir de la disponibilité d'échantillons standards pertinents ne résout pas l'ensemble des problèmes analytiques posés par ces composés naturels complexes. Les approches par méthodes séparatives se heurtent ainsi aux limites de la connaissance de l'évolution des composés. Au-delà de la quantification des constituants, les mécanismes d'évolution des produits envisagés à partir des analyses Raman et infrarouge sont confirmés par méthodes séparatives.

CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Les analyses sur les vernis expérimentaux effectués par techniques vibrationnelles FT-Raman, IR-ATR et IR-RS et par techniques séparatives présentent des résultats similaires et cohérents : il est donc raisonnable de penser que les proportions obtenues par une approche utilisant des spectroscopies vibrationnelles (voir bilan, partie B-4/) sont pertinentes et que la méthodologie pourrait être appliquée sur des vernis anciens.

De plus, une des nouveautés de cette étude est l'utilisation d'un spectromètre infrarouge portable ne nécessitant aucun contact avec l'objet pour une analyse quantitative. Ce critère est un point fort lorsque des objets recouverts de matière organique doivent être analysés *in situ*. Cependant, la complexité des échantillons est toujours un problème, trouver les bonnes références présentant les mêmes états de dégradation que les objets analysés est un point délicat.

Nous verrons dans le chapitre suivant l'application de cette méthodologie sur un ensemble d'instruments de musique, des violons du XVIII^{ème} siècle, dont les vernis sont supposés d'origine ; et dont la composition, préalablement étudiée par méthodes séparatives, est faite d'huile siccative et de résine de pin. D'autres instruments seront également abordés mais leur vernis est composé d'un unique matériau, nous présenterons donc d'autres approches permettant de les reconnaître, reprenant les outils développés dans le chapitre 3.

CHAPITRE 5
APPLICATIONS AUX OBJETS DU PATRIMOINE

A/ Mesures en laboratoire	131
A-1/ Identification de matériaux bruts : le fonds Pinondel	131
A-2/ Identification de vernis d'instruments de musique	135
A-2-1/ Analyse sur micro-prélèvement : piano Erard	135
A-2-2/ Analyse sur L'objet : tuyau d'orgue en bois	138
B/ Mesures sur site : corpus de violons du XVIII^{ème} siècle	140
Conclusion	150

CHAPITRE 5

APPLICATIONS AUX OBJETS DU PATRIMOINE

Analyser des objets du patrimoine est toujours une tâche délicate, et différents paramètres sont à prendre en compte, que se soit des éléments propres à l'objet : son histoire – de sa création jusqu'à sa découverte, incluant les interventions qu'il peut avoir subi – sa valeur, son état de conservation ; ou des critères liés à l'analyse de cet objet : sa forme, la géométrie de l'interface de mesure, la possibilité de prélever des échantillons, la quantité de matière à analyser, etc. L'étude d'objets du patrimoine culturel demande l'intervention de différents protagonistes, les historiens et historiens de l'art, pouvant enrichir la documentation disponible à propos de l'objet, les conservateurs qui ont le pouvoir de décision sur toutes interventions devant être effectuées sur l'œuvre, les restaurateurs, pouvant renseigner sur l'authenticité de l'ensemble de l'œuvre – a-t-elle subi des restaurations ? Les matériaux semblent-ils tous d'origine ? – et enfin les scientifiques, qui tentent, à l'aide d'un dialogue permanent avec les autres acteurs, d'apporter des réponses à l'ensemble des interrogations posées.

Selon les situations et la stratégie analytique adoptée, les conservateurs en charge des œuvres peuvent permettre ou refuser la réalisation d'un prélèvement dans le cadre des études et interventions qu'ils coordonnent. En effet, la déontologie de conservation-restauration [UNESCO, 1972] prend en compte plusieurs principes dont les applications nécessitent, entres autres, une intervention minimale sur l'œuvre [Mohen, 1999], que se soit pour la restauration ou pour l'étude préalable de l'objet. Ainsi, suivant les techniques d'analyses, différentes situations peuvent être envisagées. Si la technique est non invasive, c'est-à-dire ne nécessite pas de prélèvement et n'entraîne pas de dégradation de la matière, l'analyse sera en conformité avec la déontologie de conservation/restauration. L'œuvre peut parfois être déplacée en laboratoire si aucun problème d'assurance par rapport à la valeur de l'objet ne l'interdit, mais la configuration des appareils de laboratoire implique souvent une impossibilité de mesure (par exemple un objet trop grand pour être placé sous un microscope). Il faut alors se tourner vers des appareils portables, dont les configurations et dimensions sont étudiées pour analyser des zones de l'objet difficiles à atteindre, et qui, de plus, permettent d'aller sur les sites d'exposition ou de stockage des œuvres pour éviter leur déplacement. Si la technique est non destructive, c'est-à-dire qu'elle nécessite un prélèvement mais qui peut être conservé pour de futures études, le prélèvement de matière peut être envisageable s'il ne porte pas atteinte à la valeur, à l'image ou à l'intégrité de l'objet (objet altéré, fragmenté) ; ou si la quantité de matière est importante (comme des matériaux bruts retrouvés en

contexte archéologique). Il peut également être effectué dans une partie de l'œuvre dissimulée, masquée par d'autres éléments (un cadre, une structure) ; ou s'intégrer à une opération de restauration. Il sera alors possible d'étudier ce prélèvement par des méthodes de laboratoire, dont les appareillages sont plus perfectionnés que ceux des méthodes portables. Enfin, si la méthode d'analyse nécessite un prélèvement et qui plus est, sa destruction, elle sera effectuée en dernier lieu dans le cadre de la stratégie analytique.

Dans notre cas, des analyses non invasives peuvent être effectuées par spectroscopie Raman et IR. Pour l'analyse de matière organique, la spectroscopie Raman (à 785 nm, afin de limiter les problèmes de fluorescence) peut être utilisée, des dispositifs portables équipés de fibres optiques étant disponibles (voir chapitre 2, partie A-2-1/). La spectroscopie IR par réflexion (voir chapitres 2 et 4) permet également l'obtention de données structurales sans aucun contact avec la matière, sans problème de fluorescence, et sans souci de détérioration de la matière par une puissance laser trop élevée. Si un prélèvement est effectué, les deux techniques s'avèrent non destructives : l'étude sous microscope permet d'analyser l'échantillon avec des conditions expérimentales optimales : temps d'analyse courts, répétabilité des mesures, visualisation de l'échantillon, etc. De plus, il est possible d'étudier un même prélèvement par les deux techniques vibrationnelles, et de le conserver par la suite. Plus globalement, l'étude d'objets par des appareillages de laboratoire (Raman et infrarouge) est surtout limitée par leur taille et/ou leur géométrie.

Ce chapitre est consacré à la présentation des applications des méthodologies développées dans les chapitres précédents sur des objets du patrimoine culturel. Une application a cependant déjà été abordée dans le chapitre 3 sur les copals archéologiques de Sharma, échantillons du patrimoine « modèles » pour la caractérisation du vieillissement des matériaux naturels organiques (chapitre 3, partie D/). Dans ce chapitre, nous nous intéressons en premier lieu à des analyses en laboratoire par FT-Raman et IR-ATR, sur des prélèvements ou sur l'objet directement ; et en second lieu, à des analyses *in situ* par spectroscopie IR-RS. Nous aborderons ainsi la procédure de reconnaissance des matériaux organiques d'origine naturelle développée au chapitre 3 à l'aide d'une observation comparative des spectres, ou par une approche plus élaborée comme la décomposition spectrale et l'analyse en composantes principales sur un corpus de matériaux bruts provenant du fonds de commerce d'un marchand de matériel d'art du XIX^{ème} siècle ; et également l'identification des composants de vernis (chapitre 4) sur un corpus d'instruments de musique : piano, orgue, violons ; en vue, pour certains, de leur quantification par spectroscopie vibrationnelle à l'aide d'outils d'analyse morphologique des spectres. Les différents objets du patrimoine abordés permettent d'approcher un éventail représentatif des questions et situations auxquelles il est possible d'être confronté pour l'étude de substances naturelles organiques des matériaux du patrimoine.

A/ Mesures en laboratoire

Les analyses effectuées en laboratoire ont été faites d'une part sur des matériaux bruts issus d'un corpus d'échantillons du XIX^{ème} siècle, avec prélèvements sur ces derniers lorsque nécessaire ; et d'autre part sur des vernis d'instruments de musique issus de la collection du musée de la musique (Paris) : un piano des frères Erard datant de 1803, et un orgue en bois du XVIII^{ème} siècle.

A-1/ Identification de matériaux bruts : Le fonds Pinondel

Les échantillons étudiés dans cette partie sont issus d'un corpus de matériaux conservé depuis 1974 au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) dont l'inventaire est disponible sur la base de données Castor du LRMH [LRMH site Internet]. Ils ont été retrouvés dans leurs contenants d'origine, comportant des indications plus ou moins certaines (voir chapitre 1, partie B-2-2/). Le manque d'information sur cet inventaire, du point de vue de la composition chimique et de l'utilité de chacun des matériaux, montre la nécessité d'effectuer des analyses chimiques. Caractériser cet ensemble de matériaux permet de documenter les substances disponibles pour des artistes dans le commerce à Paris au XIX^{ème} siècle. De plus, la forme « brute » de ces échantillons en fait des candidats adéquats pour appliquer la méthodologie d'identification des matériaux. Une quinzaine d'échantillons a été sélectionnée (chapitre 1, partie B-2-2/, tab. 1-3) dont les aspects (et les familles chimiques si indiquées) correspondent à des matériaux organiques, mais qui visuellement ne peuvent être clairement identifiés. Ils ont alors été analysés par FT-Raman en mode macro, avec une puissance du laser de 350 mW sur l'échantillon et une moyenne de 1500 accumulations par spectre, et en IR-ATR avec 200 accumulations par spectre. Pour les deux techniques plusieurs points d'analyse/de contact ont été effectués afin de vérifier l'homogénéité des échantillons. En IR-ATR, la configuration, l'aspect de surface et la dureté de certains échantillons comme les colles ou les gommes n'ont pas permis d'obtenir un contact optimal entre le cristal ATR et l'échantillon. Ceci entraîne des spectres IR-ATR moins structurés, et donc moins évidents à traiter.

La méthodologie développée et présentée dans le chapitre 3 a ensuite été appliquée à l'ensemble de ces échantillons : coupure spectrale (massif CH), retrait de ligne de base, normalisation, et enfin décomposition spectrale (précédée du calcul de la dérivée seconde). Les données des ajustements obtenues ont ensuite été intégrées aux calculs par analyse en composantes principales sur les échantillons de référence. Ces matériaux du patrimoine n'étant pas certifiés, et dans l'optique de déterminer leur nature sur la base de nos références, nous avons choisi de les considérer comme individus supplémentaires dans les analyses multivariées (voir chapitre 3, partie C/). Les projections des individus sur les composantes principales 1 et 2

construites sur la base des variables des échantillons de référence sont présentées sur les figures 5-1 et 5-2 pour les résultats en diffusion Raman, et 5-3 pour ceux en absorption infrarouge. Nous pouvons voir que pour les données en Raman, la quasi-totalité des échantillons se place dans les groupes attendus (fig. 5-1), seul l'échantillon supposé comme étant de la myrrhe n'est pas isolé dans un des groupes de référence en raison de l'absence d'échantillon de cette nature dans notre référentiel. Etant donnée la nature chimique différente de cet échantillon (chapitre 1, partie A-2-1/), il se place entre les groupes. Le dammar semble un peu éloigné des deux références de notre corpus. Le nombre de dammars analysés n'est pas suffisamment représentatif de la variabilité intrinsèque de ce matériau. Il en est de même pour les gommes : les trois gommes du corpus de Pinondel sont rapprochées mais légèrement à côté des gommes de référence. Un point remarquable est celui de l'identification de la résine inconnue (PINR10) comme étant un copal africain ou de Madagascar, et la certification de la colophane (PINR09) comme telle. Parmi les trois familles relativement rapprochées (olibans, sandaraques/copals manille, et colles, voir chapitre 3, fig. 3-12) se placent trois échantillons du corpus Pinondel. En restreignant l'ACP à ces trois familles (fig. 5-2) nous pouvons constater que les échantillons du fonds de Pinondel s'individualisent dans les groupes qui leur correspondent. Cette démarche permet d'exclure de manière séquentielle les groupes de matériaux qui sont trop éloignés des échantillons inconnus à caractériser, afin de voir comment se répartissent les individus restant dans ce nouveau référentiel.

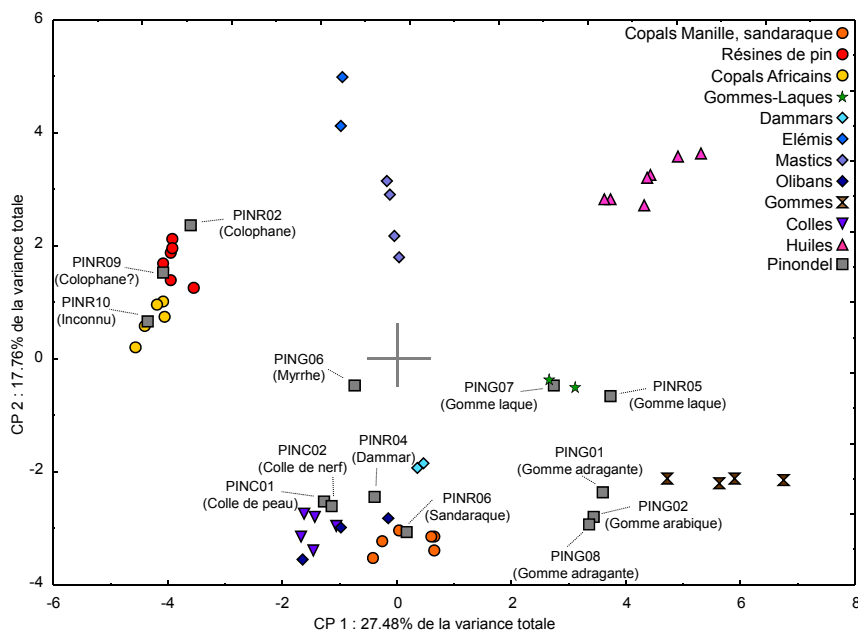


Fig. 5-1 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus actifs : 47 matériaux de référence, individus supplémentaires : 13 échantillons du fonds Pinondel.

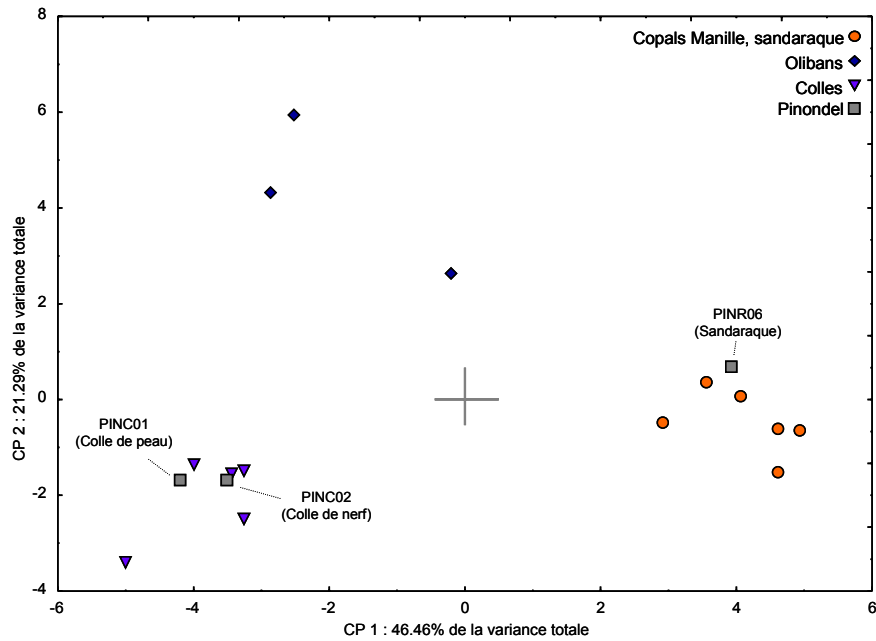


Fig. 5-2 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus actifs : 14 matériaux de référence constituant trois familles chimiques proches (voir fig. 5-1 et fig. 3 12), individus supplémentaires : 3 échantillons du fonds Pinondel appartenant à ces familles.

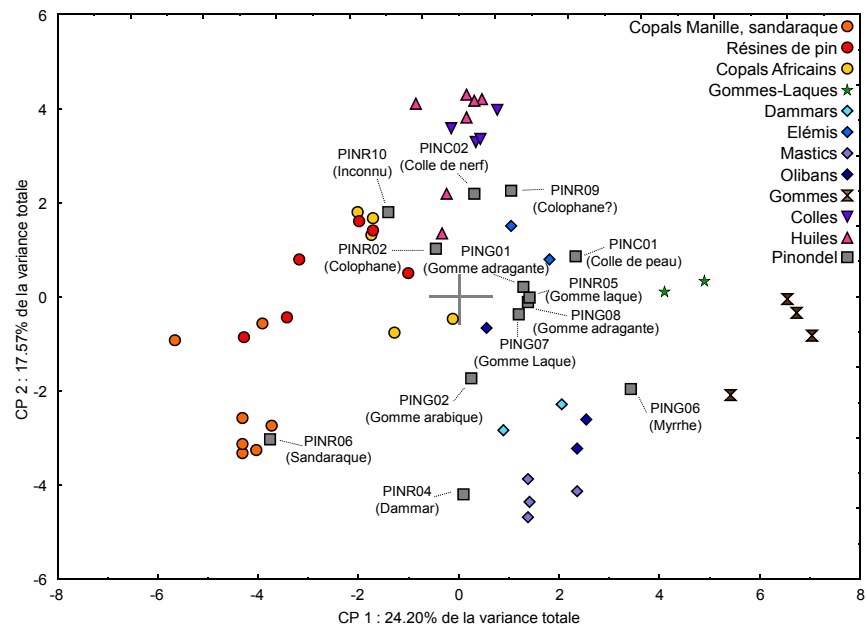


Fig. 5-3 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (IR-ATR), individus actifs : 46 matériaux de référence, individus supplémentaires : 13 échantillons du fonds Pinondel.

Composition chimique	Matériau	Echantillon	Identification composition chimique		Identification matériau	
			Raman	IR	Raman	IR
Diterpènes	Colophane	PINR02	✓	(✓)	✓	✗
	Sandaraque	PINR06	✓	✓	✓	✓
	Colophane ?	PINR09	✓	✗	✓	✗
Terpènes	Gomme laque	PINR05	✓	✗	✓	✗
	Gomme laque blonde	PING07	✓	✗	✓	✗
Triterpènes	Dammar	PINR04	✓	✓	(✗)	✗
	Myrrhe	PING06	✓	✓	?	?
Protéines	Colle de peau	PINC01	✓	✗	✓	✗
	Colle de nerf	PINC02	✓	✓	✓	✓
Polysaccharides	Gomme adragante	PING08	✓	✗	✓	✗
	Gomme arabique	PING10	✓	✗	✓	✗
	Gomme adragante	PING01	✓	✗	✓	✗
	Gomme arabique	PING02	✓	✗	✓	✗
Inconnu	Inconnu	PINR10	✓	✓	✓	(✓)

Tab. 5-1 : Tableau récapitulatif des résultats d'identification des matériaux ou de leur famille chimique issus du corpus de Pinondel par la méthodologie développée sur des matériaux de référence (chapitre 3). Le signe ✓ indique l'identification correcte du matériau, le signe ✗ indique une impossibilité d'identification, le signe ? indique une absence de références permettant l'identification.

En infrarouge, la pertinence des résultats est variable (fig. 5-3). Les colles et les gommes ayant donné des spectres moins structurés, il n'est pas étonnant de ne pas facilement les grouper. Seule la sandaraque (PINR06) est clairement identifiée, les autres résines diterpéniques de référence étant très dispersées (voir chapitre 3), l'attestation de la nature chimique de celles du corpus Pinondel est délicate. La myrrhe et le dammar se placent toutefois dans la région des résines triterpéniques sans pour autant être dans le sous-groupe attendu. Le tableau 5-1 fait le bilan des résultats et des identifications proposées sur ces échantillons du fonds Pinondel.

De manière générale, il est possible en suivant la méthodologie de reconnaissance des matériaux développée à partir des paramètres de décomposition spectrale des massifs CH des spectres Raman, de proposer une identification d'un matériau inconnu. Les analyses en IR sont moins efficaces, mais peuvent, dans certains cas, confirmer les identifications obtenues par les mesures en Raman. Par exemple, l'échantillon PINR06 (sandaraque) se retrouve dans le groupe des échantillons des copals de Manille et de la sandaraque, relativement bien isolés à partir des données IR, et plus difficiles à distinguer à partir de l'ensemble des données Raman. Cette validation par des objets incertains et/ou inconnus, bien que déjà observée dans le chapitre 3 sur un corpus de copals archéologiques, permet de conclure à la forte potentialité des techniques vibrationnelles pour identifier les familles chimiques des matériaux naturels organiques quel que soit leur âge. Cependant, il est nécessaire d'avoir établi au préalable une base de référence sur laquelle doit être construite l'approche multivariée. Cette base doit être la plus pertinente et la

plus représentative possible : elle doit regrouper un grand nombre de familles chimiques correspondant aux matériaux éventuellement soupçonnés, et si possible un certain nombre d'échantillons par familles chimiques, permettant ainsi d'observer la variabilité « naturelle » de ces matériaux. Par la suite, si un échantillon inconnu se positionne en dehors de tous les groupes formés par les références, il est possible qu'il ne soit pas représenté dans la base utilisée, ou qu'il ait été transformé ou préparé (mélangé), s'il provient, comme dans cette étude, d'un marchand de couleur et son identification par cette approche sera donc impossible.

A-2/ Identification de vernis d'instruments de musique

A-2-1/ Analyse sur micro-prélèvement : piano Erard

Le grand piano (fig. 5-4-a) et b)) des frères Erard (1803) a été étudié dans le cadre d'un projet du musée de la musique, qui a pour objectif de fabriquer des fac-similés d'instruments de musique afin de tenter de reproduire le son et le jeu de l'époque de leur fabrication. En effet, certains instruments ne sont plus en état d'être joués ou sont considérés comme des objets de musées fragiles et les utiliser pourrait les « modifier », leur faire perdre leur caractéristiques jusqu'alors conservées. Dans l'optique d'une reproduction la plus fidèle possible, il est nécessaire d'identifier l'ensemble des matériaux utilisés, du feutre et/ou du cuir du marteau du piano à son vernis, tous les éléments pouvant avoir un rôle non négligeable sur l'acoustique de l'instrument. Quelques micro-prélèvements ont été effectués à différents endroits vernis du piano, dans des zones discrètes de l'instrument (sous le piano par exemple).

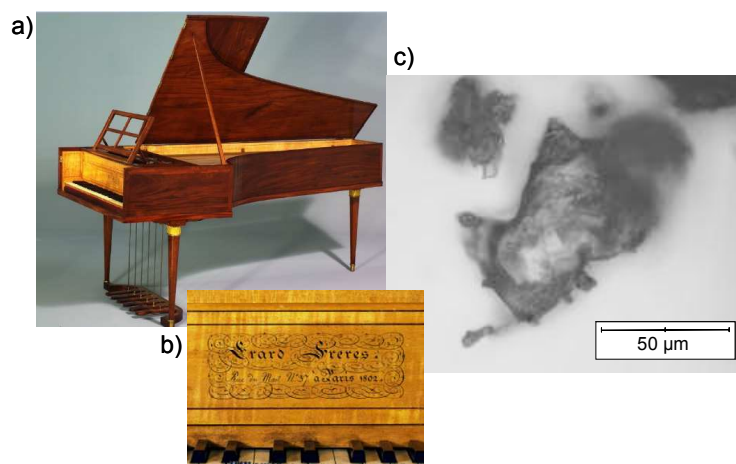


Fig. 5-4 : a) et b) Photographies du Grand piano, Erard Frères, Paris, 1802 (réf. : E.986.8.1, photographies Musée de la Musique, Paris) ; et c) photographie du micro-prélèvement de vernis analysé par FT-Raman (obj. x40) et IR-ATR.

Le prélèvement étudié (fig. 5-4-c)) a été placé sur un miroir recouvert d'or, et analysé en FT-Raman sous microscope avec un objectif x40, 500 mW de sortie de laser soit 240 mW sur l'échantillon, et une accumulation de 2000 scans ; et en IR avec l'objectif muni d'un cristal ATR entrant en contact avec le prélèvement, et 200 accumulations. Malgré l'écrasement du prélèvement par le cristal ATR, il a pu être récupéré pour de futures analyses, attestant le caractère non destructif de ces analyses. Les spectres obtenus par ces deux techniques sont présentés sur la figure 5-5. Le spectre Raman est de qualité moyenne, ce qui pourrait poser problème pour l'identification de la composition du vernis. En utilisant l'organigramme développé dans notre première approche (chapitre 3, fig. 3-3), nous ne regardons que les bandes les plus intenses, et la qualité du spectre Raman est suffisante pour observer la présence et l'absence de bandes spécifiques d'un matériau. Nous pouvons retrouver, si nous suivons l'organigramme, la présence de sandaraque dans ce vernis : la bande à environ 3080 cm^{-1} en Raman et en IR indique la présence d'une résine diterpénique, (copal de Manille/sandaraque ou alors résine de pin). La bande à 1648 cm^{-1} sur le spectre Raman du vernis ainsi que celles à 1648 et 894 cm^{-1} sur le spectre IR laisserait penser qu'il s'agirait plutôt d'une résine type sandaraque. Cependant, l'épaule à 1618 cm^{-1} sur le spectre IR pourrait suggérer une résine de pin, mais comme expliqué dans le chapitre 3 partie D/, ces résines en vieillissant peuvent s'altérer, et des molécules aromatiques peuvent se former, entraînant alors des bandes dans la région des vibrations d'élongation des liaisons C=C. Ceci peut être vérifié sur le spectre Raman du vernis qui présente, dans cette zone spectrale bien que mal résolue, un massif large, preuve de la formation de liaisons C=C conjuguées dont les vibrations se font à des fréquences inférieures à celles des liaisons C=C isolées.

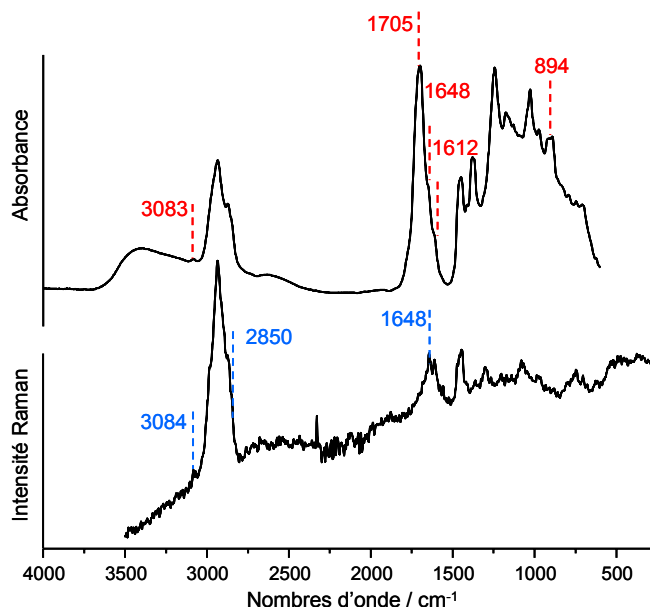


Fig. 5-5 : Spectres FT-Raman et IR-ATR du micro-prélèvement de vernis du piano Erard. Les bandes indexées sont celles qui permettent de déterminer la nature du vernis.

Nous pouvons alors supposer qu'il s'agit bien de sandaraque mais qui, étant donné l'âge du piano, se serait dégradée. Afin de confirmer cette identification, les massifs CH des spectres Raman et IR du vernis ont été traités suivant la même méthodologie (voir annexe 5-1) que les matériaux bruts – le spectre Raman ayant été légèrement lissé pour faciliter la lecture de la dérivée seconde – et les paramètres de décomposition ont été intégrés aux analyses multivariées effectuées sur la base des paramètres de décomposition des matériaux de notre corpus de référence. Les projections des individus sur les composantes principales 1 et 2 construites sur la base des individus de référence sont présentées pour le Raman sur la figure 5-6 et pour l'infrarouge sur la figure 5-7. Nous pouvons remarquer que les résultats obtenus par spectroscopie vibrationnelle convergent vers une même identification : le vernis du piano des frères Erard se retrouve dans les deux cas dans le groupe des copals de Manille et de la sandaraque. Cette ACP réalisée sur des données extraites d'un spectre Raman bruité a donné un résultat correct, qui démontre la pertinence du choix de la région spectrale exploitable malgré la qualité du spectre, et l'efficacité de cette méthodologie. De plus, l'ACP réalisée sur les données issues du spectre infrarouge confirme clairement l'identification par diffusion Raman. Bien qu'aucune analyse moléculaire supplémentaire n'ait été effectuée sur cet instrument (par exemple une analyse par GC/MS), ce résultat est cohérent avec une évaluation par le restaurateur en charge de la mission au musée de la musique qui suggérait la présence de sandaraque par un test simple : un frottement du vernis avec un doigt humide permet de dégager une odeur caractéristique de cette résine.

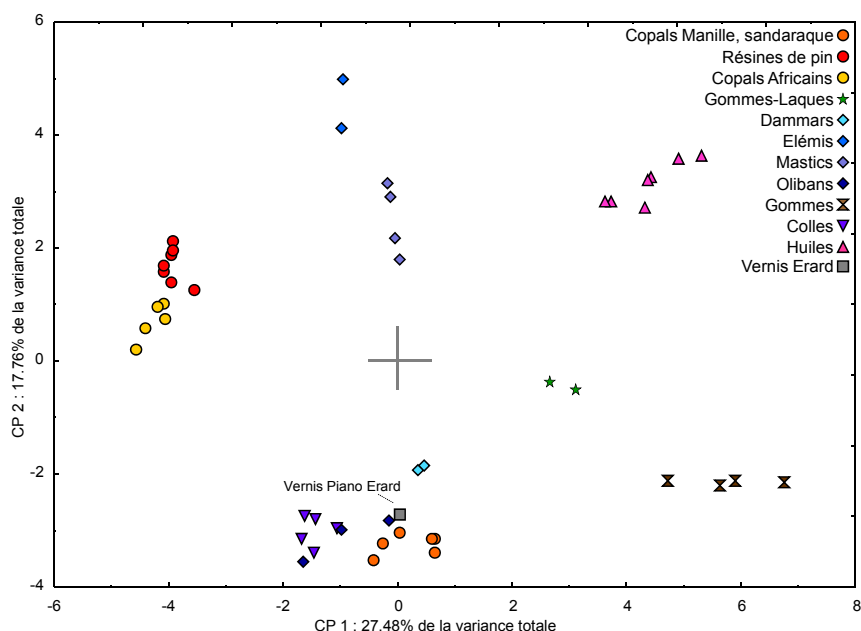


Fig. 5-6 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus actifs : 47 matériaux de référence, individu supplémentaire : vernis Erard.

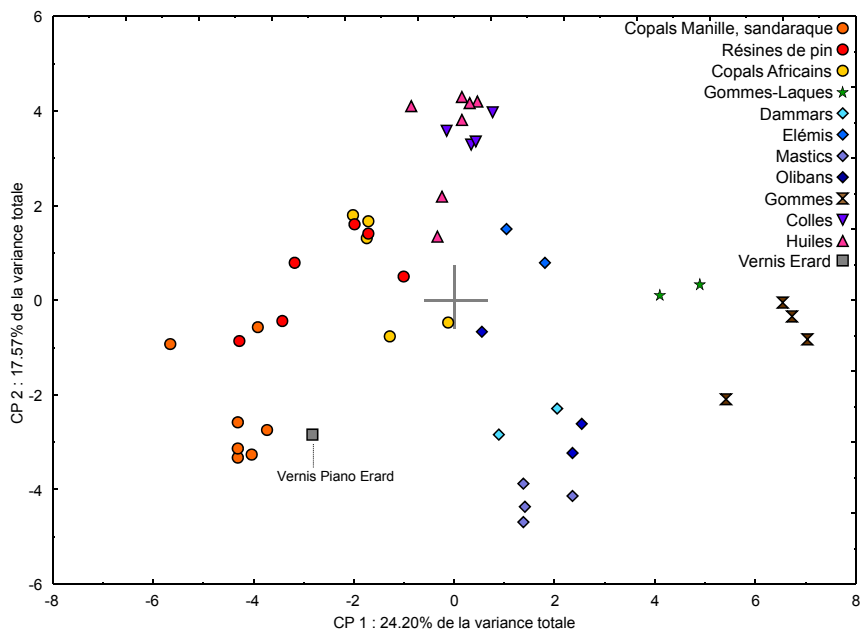


Fig. 5-7 : Projection des individus sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (IR-ATR), individus actifs : 46 matériaux de référence, individu supplémentaire : vernis Erard.

A-2-2/ Analyse sur l'objet : tuyau d'orgue en bois

L'étude de ce tuyau d'orgue en bois relève plus d'une stratégie globale de conservation-restauration que d'une simple identification. Ce tuyau provient d'un orgue en bois du XVIII^{ème} siècle qui a reçu il y a une vingtaine d'années un vernis coloré (brun-rouge). Ce vernis n'étant pas d'origine, il a été décidé de le retirer afin de rendre à l'instrument son aspect initial. Afin de déterminer quel solvant est le plus adapté au retrait du vernis, mais aussi afin de pouvoir documenter les opérations effectuées sur l'objet, il est nécessaire d'identifier sa nature chimique.

Les dimensions du tuyau d'orgue étant de l'ordre d'une quinzaine de centimètres, il était possible d'en analyser le vernis sans effectuer de prélèvement. Néanmoins, étant donné sa coloration, nous avons choisi de l'analyser tout d'abord par IR-ATR (fig. 5-8), et uniquement si l'identification n'est pas certaine, de tenter des analyses par FT-Raman qui, comme nous l'avons vu au chapitre 2, peut entraîner sur les matériaux fortement colorés une fluorescence ou une chauffe due à l'absorption du laser risquant alors d'altérer l'objet. Le tuyau a donc été analysé en infrarouge à l'aide de l'objectif muni du cristal ATR. Différents points de contact ont été effectués (200 scans par spectres), en prenant garde d'analyser les zones présentant des surépaisseurs de vernis (coulures, gouttes), et en maîtrisant la pression exercée par le cristal pour éviter toute trace du contact sur le tuyau. Les spectres obtenus sont similaires, et l'un d'entre eux est présenté sur la figure 5-9.



Fig. 5-8 : Photographie du tuyau d'orgue au cours de l'analyse de son vernis par micro-ATR. Les zones d'analyses choisies correspondent à des surépaisseurs de vernis comme des coulures.

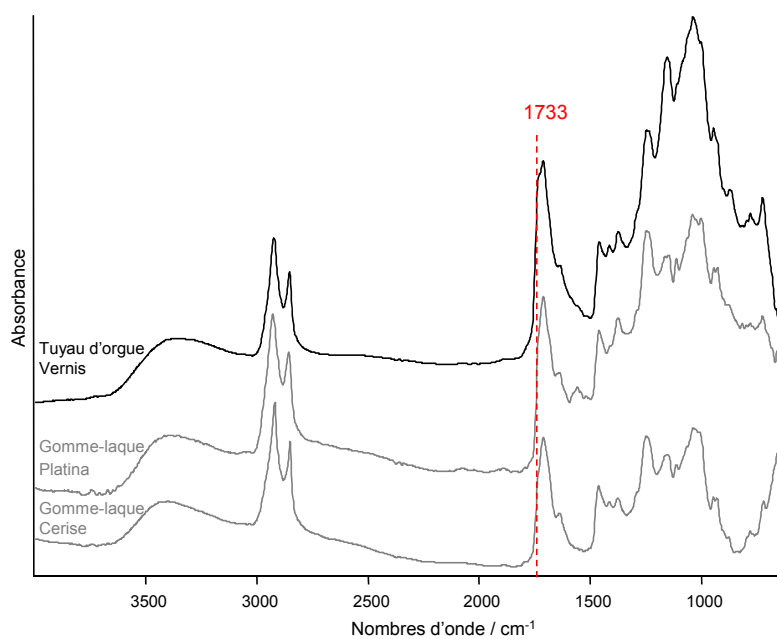


Fig. 5-9 : Spectres IR-ATR du vernis du tuyau d'orgue et des gomme-laques (Platina et Cerise). Les bandes présentes sur le spectre du vernis sont pour l'ensemble retrouvées sur les spectres des deux matériaux de référence. L'épaule à 1733 cm^{-1} oriente l'identification vers une gomme-laque Cerise (colorée).

Etant donné que nous ne disposons que du spectre IR-ATR, nous devons prendre sur l'organigramme (fig. 3-3), uniquement les indications relatives à des bandes IR, et observer globalement les spectres pour rechercher un maximum de critères de comparaison. La figure 5-9 présente les spectres des références les plus ressemblants à celui du vernis : la gomme-laque Platina et la gomme-laque Cerise.

Les spectres des deux gommes-laques sont très similaires, et les bandes présentes sur le spectre du vernis du tuyau d'orgue correspondent à celles des deux gommes-laques. Cependant un épaulement à 1733 cm^{-1} est présent sur le spectre du vernis et sur celui de la gomme-laque Cerise et correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O des cires, présentes en plus grande quantité dans la gomme-laque Cerise. De plus, la coloration rouge-brune du vernis permet d'appuyer cette identification. Les mesures en IR étant concluantes et compatibles avec l'aspect du vernis, l'analyse en Raman n'a pas été jugée nécessaire, étant donné par ailleurs le risque de dégradation de l'objet.

B/ Mesures sur site : corpus de violons du XVIII^{ème} siècle

Les mesures sur site ont été effectuées au laboratoire de recherche et restauration du Musée de la musique (Cité de la musique, Paris) à l'aide du spectromètre infrarouge portable Alpha (Bruker). Un corpus de six instruments (ou partie d'instruments) issus des collections du musée de la musique a été étudié (tab. 5-2), datant pour la plupart du XVIII^{ème} siècle, un seul datant du début du XIX^{ème} siècle. Parmi ces instruments, trois proviennent de facteurs italiens : Antonio Stradivari et Giuseppe Guarneri ; deux ont été fabriqués par des facteurs allemands, Gabriel David Buchstetter et Léopold Widhalm ; et enfin un dernier par un luthier français, Nicolas Lupot. A cette époque, bien que les vernis à l'essence ou à l'alcool soient de plus en plus répandus [Foucher, 1911], les vernis demeurant les plus utilisés par les facteurs italiens et allemands sont les vernis à l'huile [Romain, 1908 ; Malecki, 2006 ; Meyer, 2006 ; Echard *et al.*, 2007, Echard et Lavédrine, 2008]. Ces vernis sont des systèmes multicouches composés d'une sous-couche appliquée sur le bois servant à l'imperméabiliser et composée de matériaux protéiques [Caruso *et al.*, 2007 ; Echard *et al.*, 2008] ou d'huile siccative ; et d'une ou plusieurs couches de vernis. Certains instruments du corpus ont déjà été analysés par méthodes séparatives couplées à la spectrométrie de masse [Echard, 2010] et les compositions obtenues sont indiquées dans le tableau 5-2 : ce sont pour la plupart des mélanges d'huile siccative (type huile de lin) et de résine(s) de conifères (colophane, térébenthine de Venise, térébenthine de Strasbourg).

L'enjeu de cette étude est d'estimer la potentialité de la spectroscopie infrarouge par réflexion spéculaire pour l'identification de la nature des vernis d'instruments de musique en

profitant des qualités de surface de ces objets ; et d'évaluer la pertinence des résultats que nous pouvons obtenir à partir d'analyses totalement non-destructives. En effet, ces analyses se doivent d'être le moins invasives possible, et l'étude à l'aide du spectromètre Alpha en réflexion (fig. 5-10) permet d'obtenir des informations sans aucun contact avec l'objet, et sans aucun risque de modification du matériau par le rayonnement (contrairement à un laser par exemple).

Les instruments du corpus ont tous été analysés en différents points : sur le vernis de surface à différents endroits de l'instrument, et lorsqu'une zone d'usure (zone de frottement lors du jeu, lacune de vernis) permet d'observer une stratigraphie montrant le bois, une sous-couche éventuelle et le vernis, une ligne de spectres a été réalisée. La figure 5-11 montre les photographies des instruments ou des parties d'instruments avec les points et lignes de mesure indiqués par des croix et des flèches. Le nombre de spectres exploitables par rapport au nombre total de spectres enregistrés est indiqué dans le tableau 5-2. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} avec 200 accumulations par spectre.



Fig. 5-10 : Photographie au cours des mesures en IR-RS à l'aide du spectromètre Alpha (Bruker) sur le violon « le Provigny » sur le dos (haut), et sur l'éclisse aigüe (bas) de l'instrument.

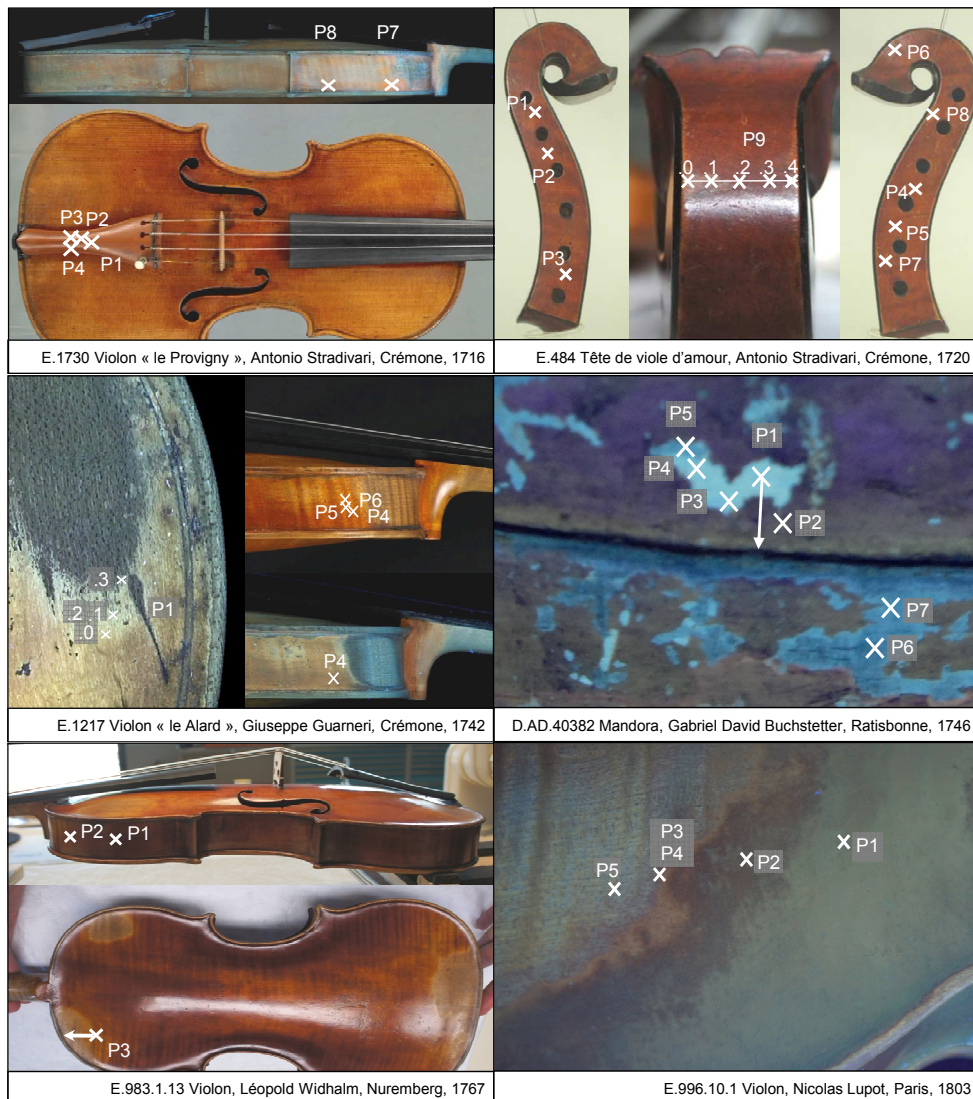


Fig. 5-11 : Photographies (sous lumière visible et/ou UV) des instruments ou parties d'instrument analysés en IR-RS à l'aide du spectromètre Alpha (Bruker). Les points (croix) et lignes (flèches) de mesures sont indiqués pour chaque instrument (Photographies © Cité de la musique).

Instrument	Facteur, ville	Année	Description de la surface vernie	Composition du vernis (déterminée par GC et GC/MS)	IR-RS Spectres exploitables
E. 1730 Violon "le Provigny"	Antonio Stradivari, Crémone	1716	Brillante, zones d'usures montrant la sous couche	Vernis: Huile + résine de pin Sous couche : Huile siccativ	9 spectres sur 11
E.484 Tête de viole d'amour	Antonio Stradivari, Crémone	1720	Brillante, zones d'usures montrant la sous-couche ou le bois	Vernis: Huile + résine de pin Sous couche : Huile siccativ	11 spectres sur 14
E.1217 Violon "le Alard"	Bartolomeo Giuseppe Antonio Garneri dit Del Gesù, Crémone	1742	Peu brillante, craquelée, zones d'usures importantes montrant la sous couche et le bois	Pas d'analyses, prélèvement non envisagé Intervention : Vaseline + Talc	1 spectre sur 8
D.AD.40382 Mandora	Gabriel David Buchstetter, Ratisbonne	1746	Brillante, lacunes de vernis montrant la sous-couche ou le bois	Vernis: Huile + résine de pin Sous couche : Colle animale	8 spectres sur 13
E.983.1.13 Violon	Léopold Widhalm, Nuremberg	1767	Brillante, zones d'usures montrant la sous-couche ou le bois	Pas d'analyses	6 spectres sur 7
E.996.10.1 Violon	Nicolas Lupot, Paris	1803	Brillante, zones d'usures importantes montrant la sous-couche ou le bois	Pas d'analyses, vernis : Huile ? + ? Sous couche : Gomme laque ?	4 spectres sur 5

Tab. 5-2 : Tableau récapitulatif des instruments ou partie d'instruments étudiés avec leurs références et les données analytiques disponibles.

La figure 5-12 présente les spectres bruts, autrement dit en réflectance, obtenus sur les six instruments. Pour chacun d'entre eux, un spectre du vernis de surface, et un spectre enregistré sur une zone pouvant montrer une sous-couche, sont présentés. De manière générale, nous pouvons remarquer que les spectres montrent une ligne de base très variable, des bandes en dispersion et même après la correction atmosphérique, des régions spectrales très bruitées (encadrées en rouge sur la figure 5-12). Etudier les spectres bruts peut être une méthode permettant de s'affranchir des calculs mathématiques (transformée de Kramers-Kronig). Les spectres des échantillons inconnus sont alors comparés à ceux de matériaux de référence obtenus dans les mêmes conditions expérimentales et/ou obtenus en IR en transmission [Vetter *et al.*, 2011 ; Miliani *et al.*, 2011]. Certaines études montrent l'utilisation des spectres bruts en tant que variables pour des analyses en composantes principales [Rosi *et al.*, 2009], ou en passant par une étape de calcul des dérivées premières des spectres en réflectance [Vagnini *et al.*, 2009]. Cependant, la grande majorité de ces études concernent des matériaux inorganiques comme des pigments ou des charges dont les signatures vibrationnelles montrent des différences beaucoup plus marquées. Les bandes sont moins nombreuses et leurs localisations plus précises et caractéristiques. Nous avons donc choisi, dans la mesure du possible, d'essayer de traiter des spectres significatifs en absorbance, c'est-à-dire après KKT, afin d'avoir des informations ne rendant compte que de la chimie des matériaux et comparables aux références disponibles.

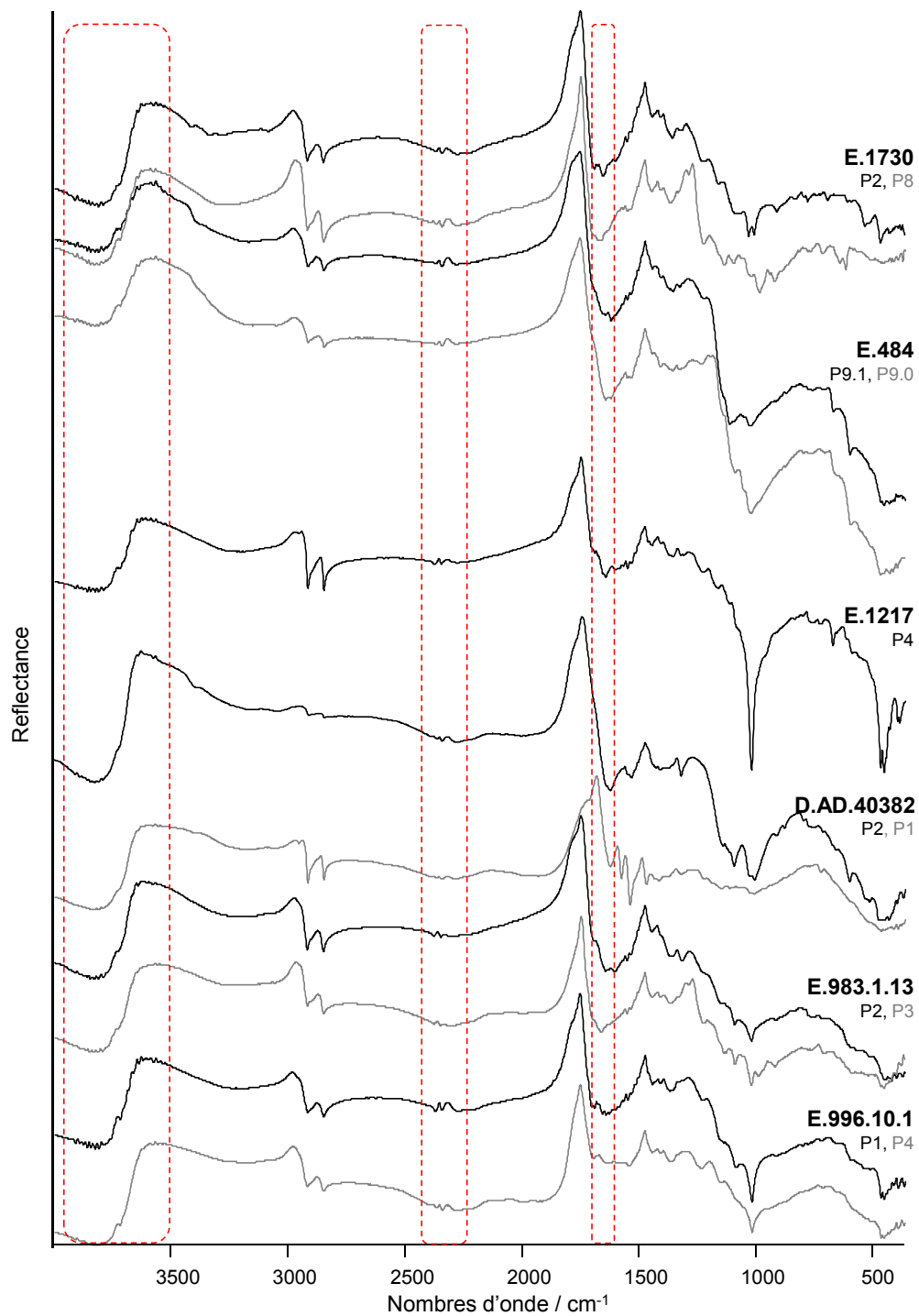


Fig. 5-12 : Spectres IR-RS « bruts » (après correction atmosphérique) obtenus sur les instruments ou parties d'instrument : sur le vernis (spectre noir), sur la sous-couche (spectre gris). Les points correspondants sont également indiqués. Les zones encadrées en rouge sont celles qui, malgré la correction atmosphérique, conservent une contribution de l'eau et du dioxygène de l'air.

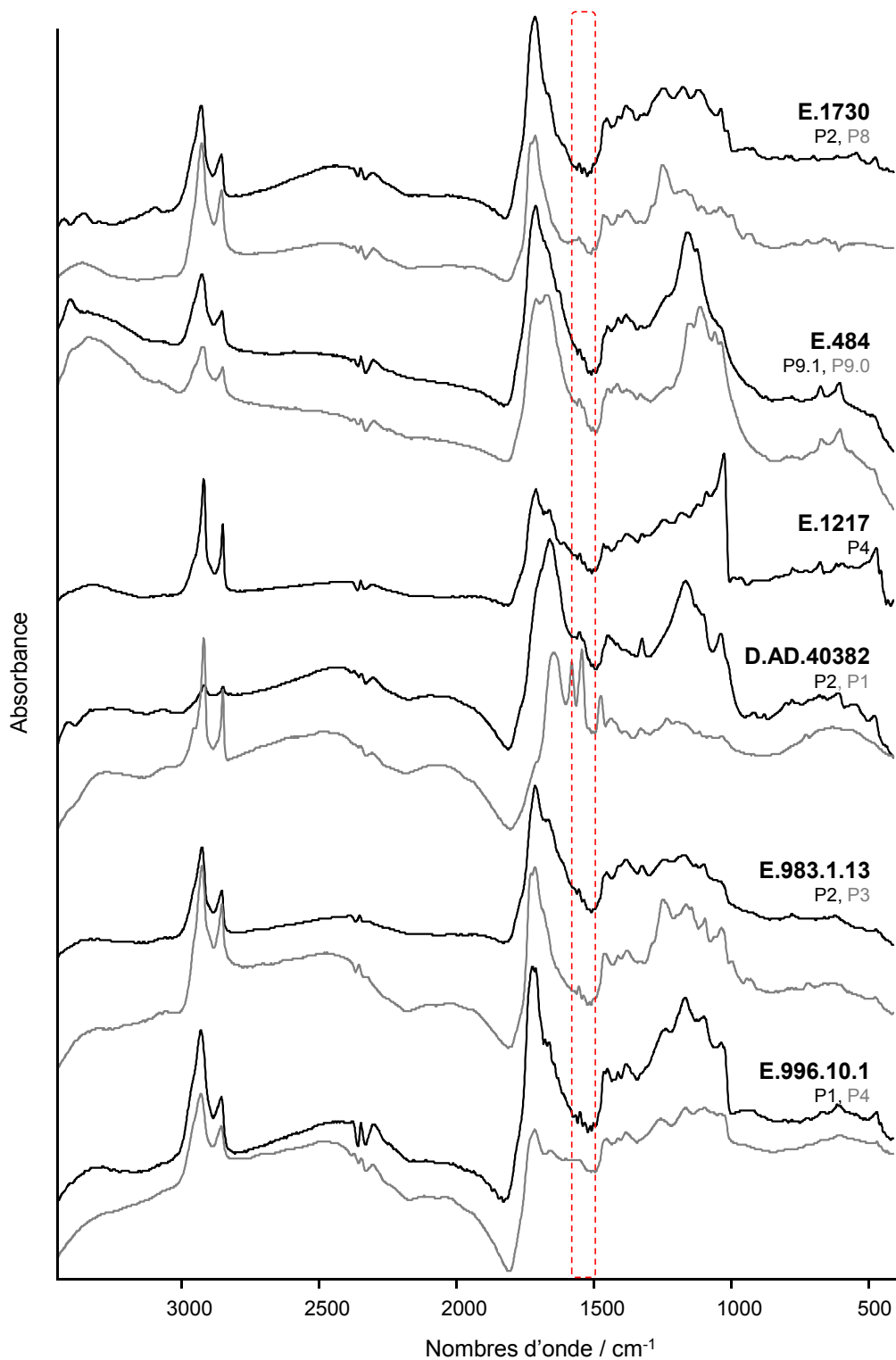


Fig. 5-13 : Spectres IR-RS « en absorbance » (après correction atmosphérique et KKT) obtenus sur les instruments ou parties d'instrument : sur le vernis (spectre noir), sur la sous-couche (spectre gris). Les points correspondants sont également indiqués. La zone encadrée en rouge montre une contribution de l'eau de l'air, pouvant gêner l'interprétation des spectres.

« Le Alard » E.1217 – G. Guarneri

La comparaison de l'ensemble de nos spectres bruts met en évidence, pour certains, des bandes très fines comme pour le violon « Alard » (fig. 5-12, spectre E.1217, vers 2900 et 1000 cm^{-1}). Ce violon présente de larges zones d'usure (fig. 5-11) où le vernis est totalement absent (perte de brillance), et les zones encore recouvertes sont très écaillées (perte de la surface lisse). Par ailleurs, pour des mesures de réflectivité optique, il a été enduit de vaseline et de talc (1996). Il est alors possible que le retrait de ces composés n'ait pas été total, donnant un aspect différent au violon. Cet instrument n'a montré qu'un spectre exploitable sur les huit spectres enregistrés (tab. 5-2). Comme nous enregistrons la réflexion spéculaire issue de la surface de l'instrument, le fait que cette dernière soit rugueuse et peu brillante peut entraîner une perte des informations par une réflexion diffuse importante, montrant alors des artefacts de mesures. Il n'est donc pas toujours évident de travailler sur les données obtenues par réflexion spéculaire si la surface de l'objet analysé ne remplit pas totalement les conditions nécessaires à ce mode d'analyse, l'état de surface peut en effet biaiser le résultat. Le calcul des spectres en absorbance par une transformée de Kramers-Kronig (KKT) permet d'observer le comportement des bandes [Korte et Staat, 1993]. Les spectres obtenus après ce calcul sont présentés sur la figure 5-13. La remarque faite sur le spectre brut du « Alard » (E.1217) se vérifie sur le spectre en absorbance de l'instrument : les bandes de vibration d'élongation des liaisons CH (vers 2900 cm^{-1}) sont très fines et semblent déformées ; et à 1000 cm^{-1} , la bande fine en réflectance devient après la KKT une rupture de la ligne de base ne pouvant correspondre à une vibration. A ce stade, aucune conclusion ne peut alors être tirée des premières analyses du vernis de cet instrument.

La mandora D.AD.40382 –D. Buchstetter

La mandora (D.AD.40382) présente beaucoup de lacunes de vernis laissant apparaître une sous-couche qui, sous lumière UV, ne montre pas la même fluorescence que le vernis (fig. 5-11). Cette sous-couche est faite d'un matériau protéique (colle animale) [Echard, 2010] et le vernis est à base d'huile de lin et de résine de pin. Le spectre du vernis de la mandora montre une ligne de base très variable et un massif CH presque absent. Le spectre de la sous-couche protéinique ressemble à celui du vernis du violon « Alard » : des bandes très fines et légèrement déformées (pieds de bandes « cassés »), il peut être difficile de l'interpréter. Ce spectre peut également correspondre à celui d'une surface où la réflexion spéculaire est faible : en effet, la couche protéinique n'est pas aussi brillante qu'une surface vernie. Par ailleurs, l'absence de spectres de référence de matériaux protéiniques enregistrés en réflexion spéculaire pouvant être comparés aux spectres de la sous-couche ne nous permet pas de conclure quant à la nature exacte de cette couche par notre approche. A partir des spectres enregistrés sur cet instrument, nous pouvons mettre en évidence la possibilité, par spectroscopie IR-RS de différencier les compositions de deux couches stratigraphiques. Cependant, il nous est impossible de traiter les spectres de manière plus approfondie, la réflexion spéculaire enregistrée étant biaisée par l'état de surface, ou trop faible.

« Le Provigny » E.1730 et la tête de viole d'amour E.484 – A. Stradivari

Le « Provigny » (E.1730) montre des spectres de vernis et de sous-couche relativement proches et surtout de bonne qualité. Les études réalisées par GC/MS ont montré que le vernis est composé d'huile de lin et de résine(s) de pin, alors que la sous-couche n'est elle formée que d'huile siccatrice (tab. 5-2) [Echard, 2010]. Les petites différences peuvent être dues à la présence de résine de pin dans le vernis. Il en est de même pour la tête de viole d'amour (E.484) : les bandes vibrationnelles présentes sur le spectre du vernis (E.484, P9.1) se retrouvent sur celui de la sous-couche (E.484, P9.0), mais avec des intensités relatives variables. Afin de rendre compte de la présence de la résine de pin dans le vernis et de son absence dans la sous-couche, nous avons choisi d'appliquer la méthodologie d'ajustement des spectres de vernis par des spectres des produits purs suspectés ou déjà identifiés. La zone encadrée en rouge qui, suite au retrait imparfait de la contribution de l'eau montre des artefacts importants, correspond à la région 2 traitée suivant la méthodologie développée dans le chapitre précédent (chapitre 4). Il est donc difficile de suivre le protocole d'ajustement des spectres sur cette région très bruitée. De plus, le massif entre 1750 et 1600 cm^{-1} est très large sur les spectres des vernis d'instruments (en comparaison avec ceux des vernis des matériaux purs) reflétant l'altération plus importante du vernis entraînant l'apparition de liaisons C=C aromatiques (voir chapitre 4).

Nous avons donc choisi d'appliquer ce protocole de traitement des données en utilisant la région 1 autrement dit le massif d'élongation des liaisons CH des spectres du « Provigny ». Après une coupure spectrale entre 3180 et 2695 cm^{-1} et un retrait de ligne de base, les spectres des différents points d'analyse ont été ajustés par les spectres des films de colophane et d'huile de lin de référence (logiciel PALME, voir chapitre 4). Les résultats des ajustements ont montré des comportements différents suivant les zones analysées et sont présentés sur la figure 5-14.

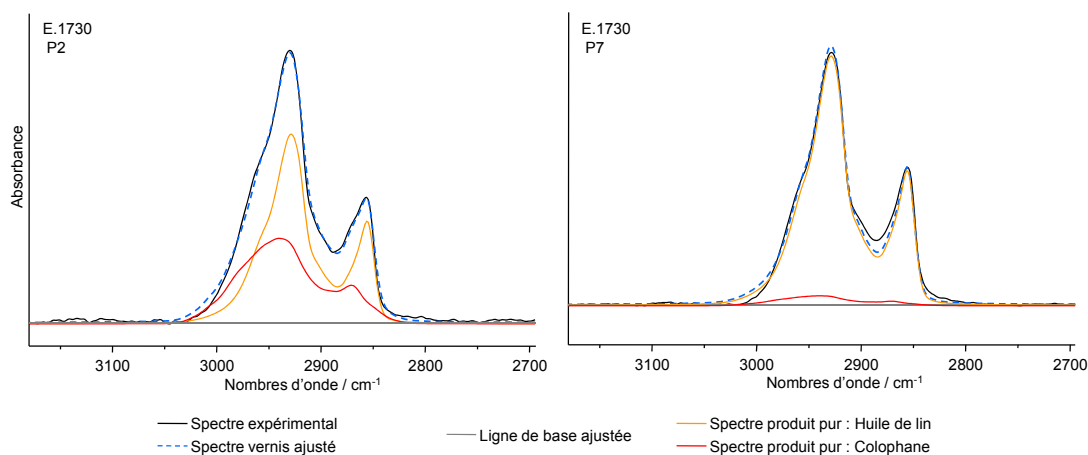


Fig. 5-14 : Ajustement de la région spectrale 1 de deux spectres du « Provigny » : P2, enregistré sur le vernis, et P7 enregistré sur la sous-couche.

Nous pouvons remarquer que pour le point P2 (sur le vernis) il est possible d'ajuster le spectre de mélange avec ceux des films de matériaux purs de référence. Pour le point P7 (sur la sous-couche), le spectre de colophane ne contribue quasiment pas à l'ajustement. Nous pouvons alors en déduire que la stratégie de décomposition des spectres de vernis par ceux des produits purs de référence peut être un moyen d'identifier la présence d'un composé dans un mélange. Si nous souhaitons aller plus loin dans l'analyse et apporter une estimation de la quantité de chacun des deux composés, nous pouvons extraire les coefficients en proportion d'aire calculés par le logiciel PALME : 40% de colophane et 60 % d'huile de lin pour le point P2 (vernis), et 5% de colophane et 95% d'huile de lin pour le point P7 (sous-couche). Ces valeurs, difficiles à certifier, sont toutefois cohérentes : dans le vernis, la quantité de colophane déterminée semble élevée mais il est possible qu'elle englobe d'autres résines diterpéniques comme la térébenthine de Venise, qui présente, en IR, un spectre similaire à celui de la colophane ; dans la sous-couche, les 5% de colophane estimés peuvent provenir de la couche de vernis supérieure, la zone P7 analysée correspondant plus à un profil d'usure qu'une lacune bien définie de vernis.

Le violon E.983.1.13 – L. Widhalm

Les spectres (fig. 5-13) du vernis de ce violon montrent des bandes vibrationnelles proches de celles des instruments réalisés par Stradivari, malgré des intensités relatives et des lignes de base très variables. Cependant, la méthodologie permettant de retrouver les matériaux constituant le vernis ne peut être appliquée ici, les bandes de vibration d'élongation des liaisons CH étant légèrement déformées. Cet instrument n'ayant jamais été analysé, il serait intéressant de reprendre de nouvelles mesures en réflexion spéculaire, et si la ressemblance avec les spectres de vernis à l'huile persiste, il sera alors possible de déterminer la composition du mélange avec les mêmes références que pour les instruments de A. Stradivari.

Le violon E.996.10.1 – N. Lupot

Le vernis de ce violon n'a, comme le précédent, jamais subi d'analyses chimiques. Les spectres IR-RS en absorbance de cet instrument montrent des lignes de base très variables et tout comme « le Alard » une rupture nette de ligne de base vers 1000 cm^{-1} . Cependant, le spectre enregistré sur le point P1 (donc sur la surface du vernis) est relativement semblable aux spectres des vernis des instruments de A. Stradivari, sans déformation. Il est toutefois supposé sur cet instrument la présence de gomme-laque. Comme pour la mandora (Buchstetter) l'absence de spectres de matériaux de référence enregistrés en RS empêche l'application de la méthodologie de décomposition des spectres de mélanges par ceux des références « pures ».

Bilan de l'approche par IR-RS

Cette étude par spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire totalement non invasive est une première approche qui offre des résultats très prometteurs. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des spectres en absorbance (après la correction de Kramers-Kronig des spectres

en réflectance) comparables aux spectres obtenus par infrarouge « conventionnel » (voir chapitre 4, fig. 4-4), et exploitables. Il est cependant nécessaire d'effectuer un plus grand nombre d'accumulations par spectre afin d'augmenter le rapport signal sur bruit pour une meilleure analyse des données. De plus, nous avons pu différencier les spectres des différentes couches présentes sur l'instrument lorsque des lacunes de vernis ou des profils d'usure sont observés, mettant ainsi la stratigraphie du vernis en évidence. Toutefois, si l'aspect de surface ne remplit pas les conditions nécessaires à l'obtention d'une réflexion spéculaire optimale, les spectres sont déformés, et le calcul de la KKT n'est pas satisfaisant, empêchant de travailler sur des spectres IR « classiques » en absorbance. Le mélange des informations « chimiques » (réflexion spéculaire) et des états de surface (réflexion diffuse) complique le travail d'identification des composés. Enfin, nous avons proposé une tentative de quantification du vernis d'un instrument, avec un cas favorable : le violon « Provigny » par Antonio Stradivari. Nous avons alors mis en avant la forte potentialité de la méthodologie de quantification par IR-RS. Cependant, la méconnaissance de l'épaisseur de matériau sondée par ce mode d'analyse peut biaiser cette quantification : en effet, si le spectre du bois ou de la sous-couche contribue au spectre total enregistré sur le vernis, la détermination des composés et de leur proportions est faussée. De plus, les spectres de référence utilisés pour l'estimation de la proportion de chacun des constituants dans les vernis d'instruments ont été appliqués et enregistrés avec pour support une lame de verre. Ainsi, seuls les vernis relativement épais (afin d'éviter toute contribution du support) et remplissant les conditions optimales pour la RS (surface lisse et brillante) peuvent subir ce traitement.

CONCLUSION DU CHAPITRE 5

L'étude de matériaux ou d'objets du patrimoine a permis d'éprouver les méthodologies présentées dans les chapitres précédents avec des problématiques et contraintes de mesure représentatives des diverses situations auxquelles il est possible d'être confronté. La reconnaissance des matériaux bruts est efficace surtout par spectroscopie Raman où les spectres sont plus structurés permettant d'augmenter le nombre et la pertinence des critères discriminatifs. L'étude d'un corpus d'échantillons bruts du XIX^{ème} siècle retrouvés 100 ans plus tard, ainsi que celui de copals archéologiques du XI^{ème} siècle (chapitre 3), permet de montrer que les possibles altérations ou transformations des échantillons au cours du temps ne sont pas un obstacle à la différenciation des matériaux. En infrarouge, les profils des spectres étant moins spécifiques, la méthodologie est moins performante, mais permet d'affirmer dans certains cas, les incertitudes parfois obtenues en Raman. Par ailleurs, cette approche par décomposition spectrale et analyse en composantes principales peut être effectuée sur des matériaux transformés comme des vernis. L'application de cette méthodologie sur un vernis d'instrument de musique (piano des frères Erard, 1803) a permis son identification de manière certaine. Cet exemple a montré encore une fois la complémentarité entre les spectroscopies Raman et infrarouge. Ces deux exemples peuvent être considérés comme « modèles » car dans les deux cas les prélèvements sur les matériaux ou l'objet étaient possibles, mais les techniques d'analyse étant non destructives les prélèvements ont été conservés pour de futures analyses.

La limite de la méthodologie de différenciation des matériaux naturels organiques proposée est atteinte lorsque nous sommes confrontés à des mélanges de matériaux. Pour répondre à la problématique de l'identification des constituants d'un mélange comme un vernis, il est possible d'avoir recours à un outil construit sur la base de spectres Raman et IR de matériaux de référence dont les critères différenciatifs sont les bandes vibrationnelles spécifiques à une famille ou une sous-famille de matériaux. Cependant, ces critères peuvent disparaître si le composé est transformé (interactions entre les constituants du mélange) ou s'il est en trop faible quantité : il est alors nécessaire d'aller plus loin dans l'analyse des spectres et d'étudier le profil des bandes. Une approche totalement non invasive développée en spectroscopie infrarouge par réflexion spéculaire a permis d'attester la composition de vernis de violons du XVIII^{ème} siècle, et de proposer une quantification des composés. Cette nouvelle approche très prometteuse pourrait permettre d'obtenir des informations sur l'histoire des techniques de vernissage sur des objets de valeurs sur lesquels les prélèvements sont rarement possibles. De plus, elle permet une approche globale de l'objet : les prélèvements, lorsque possibles, sont effectués dans quelques zones discrètes de

l'objet, et ne sont pas toujours représentatifs de sa complexité, de son hétérogénéité et de son histoire. Cependant, les mesures par réflexion spéculaire nécessitent des contraintes sur l'aspect de surface de l'objet ne pouvant être toujours satisfaites dans le cadre des objets du patrimoine qui peuvent présenter des états de conservation variables. Par ailleurs, le temps d'analyse est variable et peut être conséquent : multiplier les zones d'analyse afin de rendre l'étude de l'objet globale et complète, tout en essayant d'optimiser les conditions d'analyse nécessite un investissement important tant pour l'acquisition des spectres que pour leur traitement.

Les exemples présentés illustrent la souplesse de mise en œuvre des analyses, en laboratoire ou sur site, sans préparation des échantillons, en soulignant la performance des spectroscopies Raman et infrarouge pour l'étude des matériaux et objets du patrimoine. Les différentes méthodologies de traitement des données élaborées dans ce travail ont montré la pertinence des résultats obtenus, avec dans la plupart des cas une réponse appropriée aux questions posées. Les principales limites sont rencontrées avec les analyses sur site en IR-RS pour lesquelles les états de surface des objets peuvent entraver une interprétation poussée des données.

CONCLUSION
BILAN GENERAL ET PERSPECTIVES

CONCLUSION

BILAN GENERAL ET PERSPECTIVES

Les substances naturelles organiques provenant du monde végétal comme les résines d'arbres, les gommes ou les huiles ; ou du monde animal comme les colles, sont des matériaux complexes et l'étendue des utilisations qui en étaient et en sont toujours faites traduit la nécessité de les identifier. Elles ont été employées sous leur forme brute, ou transformées (chauffées, mélangées, etc.) et dans différents contextes ou applications, comme la médecine, les rituels religieux ou encore le domaine artistique. Ces diverses utilisations à travers le temps et suivant les différentes cultures ont entraîné des appellations variées rendant leur identification matérielle délicate. Par ailleurs, ces matériaux ont des aspects très proches, et les discerner par une simple observation visuelle est une tâche difficile. De plus, ces substances organiques évoluent rapidement vers des composés « dégradés » que ce soit par une altération naturelle ou des transformations qu'elles ont pu subir. Il est donc essentiel, afin de mettre en évidence les exploitations de ces matériaux par l'Homme, de pouvoir reconnaître ces matériaux et évaluer les transformations subies ; et pour ce faire, il est nécessaire d'en étudier la chimie.

A cet effet, différentes méthodes d'analyse structurale peuvent être employées, les plus courantes étant les méthodes séparatives, principalement la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse [Colombini et Modugno, 2009]. Les études menées par GC/MS dans le domaine du patrimoine sont pour la plupart des développements de méthodologies de traitement et d'analyse des échantillons pour leur d'identification à partir de composés de référence [Marinach *et al.*, 2004]. D'autres travaux sont effectués sur des objets patrimoniaux anciens ou retrouvés en contexte archéologique, dans le but d'identifier les biomarqueurs de dégradation [Doménech-Carbó *et al.*, 2009], ou de comprendre les modifications pouvant avoir lieu au sein du matériau lors de son vieillissement [Scalarone *et al.*, 2002 ; Dietemann *et al.*, 2009]. Cependant, ces techniques nécessitent un prélèvement destructif du matériau peu indiqué dans le domaine du patrimoine, ainsi qu'une adaptation du protocole expérimental à la nature chimique de l'échantillon [Evershed, 2008] entraînant des temps d'analyse parfois trop importants pour traiter un grand nombre d'échantillons. Il faut alors se tourner vers des méthodes non destructives qui offrent le même type d'information que le couplage GC/MS, à savoir une caractérisation de la composition moléculaire et structurale des matériaux.

Les spectroscopies Raman et infrarouge offrent l'accès aux vibrations des molécules – et ainsi à leur structure et composition chimique – et ont l'avantage d'avoir une mise en œuvre rapide sans grande préparation d'échantillon. Dans le domaine du patrimoine, la spectroscopie infrarouge est depuis longtemps utilisée en tant que technique préliminaire aux méthodes séparatives [Massechelein-Kleiner *et al.*, 1968], ou pour caractériser les substances naturelles organiques [Low et Baer, 1977]; alors que la spectrométrie Raman sert initialement beaucoup plus à l'analyse de minéraux [Bell *et al.*, 1997; Vandenabeele *et al.*, 2007], les sources dans le visible entraînant une forte fluorescence pour les composés organiques. Depuis l'apparition de sources dans le proche infrarouge excitant peu la fluorescence (785 et 1064 nm), un certain nombre d'études se sont intéressées aux substances naturelles organiques comme des liants et vernis [Vandenabeele *et al.*, 2001; Burgio et Clark, 2001] ou plus précisément des résines d'arbres [Edwards *et al.*, 1996; Vandenabeele *et al.*, 2003]. La majorité de ces études proposent des catalogues de spectres Raman de ces substances, constituant des bases de référence pour leur identification. Certains travaux sur des composés archéologiques tentent de mettre en évidence les transformations chimiques pouvant avoir lieu lors du vieillissement de ces matériaux en exploitant des modifications des signatures vibrationnelles principalement des rapports d'intensité [Winkler *et al.*, 2001; Brody *et al.*, 2001].

Ce travail de thèse a cherché à exploiter les potentialités des spectroscopies Raman et infrarouge en tentant de construire des méthodologies de traitements des signatures vibrationnelles qui mettent en évidence les différences entre les familles chimiques de nos corpus tout en gardant un lien avec la chimie de ces matériaux. Le peu d'études mettant en avant des critères de différenciation comme des absences et présences de bandes s'intéressent à des corpus restreints de matériaux comme des résines di- et triterpéniques [Brody *et al.*, 2002], ou des gommes [Edwards *et al.*, 1998]; ou ne se basent que sur l'une des deux techniques vibrationnelles [Derrick, 1989]. Nous avons étudié différents matériaux naturels organiques pouvant être retrouvés sur des objets du patrimoine et/ou entrant dans la composition de vernis anciens : des colles animales, des gommes, des huiles siccatives, et des résines d'arbres terpéniques. Les différents corpus de notre étude correspondent à des matériaux de référence sous forme brute regroupant plusieurs échantillons des familles chimiques précitées, ainsi qu'à des échantillons du patrimoine, issus d'un site médiéval au Yémen et d'un fonds de commerce de matériaux pour peintres du XIX^{ème} siècle.

Une première approche basée, comme les précédentes études citées, sur des absences et présences de bandes mais combinant les signatures vibrationnelles obtenues par diffusion Raman et absorption infrarouge a été développée et a conduit à un organigramme discriminatif [Daher *et al.*, 2010]. Une application a été proposée : en suivant les indications de cet organigramme, nous avons pu identifier le vernis d'un piano du début du XIX^{ème} siècle à l'aide de ses spectres Raman et IR enregistrés de manière non destructive sur un micro-prélèvement.

Toutefois, les critères choisis correspondent à des présences et des positions de bandes pouvant évoluer lorsque les substances analysées sont dégradées ou si les spectres obtenus sont de mauvaise qualité : ce type d'outil trouve alors ses limites et il est nécessaire de trouver une approche discriminative considérant un plus grand nombre de paramètres en même temps. Pour cela, nous avons cherché à exploiter la morphologie du spectre de manière plus approfondie, en utilisant des outils comme la décomposition en bandes élémentaires [Shashoua *et al.*, 2006]. Une zone spectrale a été préférentiellement choisie : entre 3200 et 2800 cm^{-1} , région de vibration d'élongation des liaisons C-H, car bien qu'elle ne soit que très peu exploitée par rapport à la région dite « fingerprint » (entre 1800 et 200 cm^{-1}), elle montre des profils variables suivant les familles chimiques de notre corpus, et est la plus intense des spectres. Une méthodologie de traitement de l'ensemble des spectres Raman et infrarouge des matériaux de référence a été proposée, et les paramètres de bandes ont été introduits dans une analyse en composantes principales. Ainsi les matériaux ont été classés en fonction des paramètres d'ajustement qui les rassemblent : les différentes familles chimiques (résines, huiles, colles et gommés) sont séparées les unes des autres, et au sein même des résines certains sous-groupes sont formés jusqu'aux différentes espèces d'arbres sécrétant ces substances. Une interprétation de la répartition des échantillons dans l'espace des composantes principales (combinaison des variables) a été proposée, en mettant en avant les similitudes chimiques entre les matériaux. Ces outils ont permis également de caractériser les altérations de ce type de matériaux, de proposer des réactions pouvant avoir eu lieu lors de leur vieillissement et de déterminer des critères spectroscopiques constituant une échelle de dégradation. Par ailleurs, l'application de cette méthodologie à un corpus de résines archéologiques du XI^{ème} siècle plus ou moins altérées, ainsi qu'à un ensemble de matériaux organiques bruts issus du fonds de commerce d'un marchand de couleur du XIX^{ème} siècle, a permis d'éprouver cette nouvelle approche discriminative et de montrer que la dégradation ou le vieillissement de ces matériaux n'a pas d'influence sur leur identification.

Cependant, cette démarche peut ne pas être concluante dans le cas de mélanges, pour lesquels il faut s'attendre à ce que les signatures présentent les caractéristiques des différents composés le constituant. L'approche initiale basée sur des absences et présences de bandes peut être utilisée mais il est alors nécessaire de s'orienter sur des branches différentes de l'organigramme de discrimination soulignant la présence de plusieurs composés. Nous avons alors choisi d'explorer d'autres outils permettant de rendre compte de la présence d'un composé dans un mélange. Nous avons dans un premier temps préparé des vernis expérimentaux avec des proportions variables de colophane dans de l'huile de lin et enregistré pour les différents échantillons leurs spectres FT-Raman et infrarouge en ATR et en réflexion spéculaire (RS). Nous avons ensuite cherché à effectuer une analyse multivariée des données, autrement dit à exploiter le spectre dans son ensemble, en combinant les signatures des composés purs pour reproduire le spectre expérimental. Ces approches ont conduit à une estimation des proportions des composés majoritaires, résultats comparés à ceux obtenus par méthodes séparatives, et qui se sont avérés

dans l'ensemble satisfaisants par rapport aux proportions attendues. Cette méthodologie a été appliquée sur un corpus d'instruments de musique en bois vernis du XVIII^{ème} siècle en infrarouge par réflexion spéculaire, autrement dit sans aucun contact avec les objets.

L'ensemble de ces démarches avait pour objectif de remettre en avant la potentialité des spectroscopies IR et Raman qui, dans la stratégie analytique générale, sont encore actuellement sous exploitées et ne servent très souvent qu'à une identification globale de la famille chimique du matériau en amont des techniques séparatives. Par ailleurs, les nouveaux outils mathématiques permettant d'extraire les données des signatures vibrationnelles sont de plus en plus utilisés mais l'interprétation structurale des résultats est quasi-inexistante : les différents travaux y référant se contentent de grouper les individus d'intérêt sans rechercher les informations à l'origine des rapprochements mis en évidence [Prati *et al.*, 2011 ; Nevin *et al.*, 2007 ; Navas *et al.*, 2010]. Avec notre approche, nous avons pu montrer que sur des corpus de référence ou sur des objets ou matériaux anciens, il était possible d'identifier la nature chimique des composés ou leurs proportions dans des mélanges.

L'intérêt des spectroscopies vibrationnelles dans la stratégie d'analyse générale des objets du patrimoine est la possibilité d'effectuer des analyses non destructives voire non invasives pouvant apporter des réponses avancées quant à la nature chimique des matériaux. Depuis peu, des appareillages portables fonctionnant en IR-RS sont disponibles, permettant des analyses *in situ*. Nous avons pu mettre en avant cette caractéristique des spectroscopies vibrationnelles par les analyses en réflexion spéculaire des vernis de violons anciens suivies de traitements mathématiques et d'une interprétation réfléchie des données. Cette étude, abordée en fin de thèse, montre des résultats très prometteurs et nécessiterait un approfondissement concernant l'enregistrement des spectres et le traitement des données. En effet, pour certains instruments, par manque de spectres de référence enregistrés par IR-RS, nous n'avons pas pu poursuivre la démarche analytique. Par ailleurs, nous avons vu que pour ces mesures en IR-RS les spectres obtenus contiennent un ensemble d'informations : les signatures vibrationnelles du matériau, les états de surface des objets, parfois affectés par les contraintes d'analyses qui ne sont pas toujours remplies (angle d'incidence du rayonnement, brillance des surfaces, etc.). Ceci peut entraîner des artefacts de mesure et étant donné la subtilité des différences qu'il est nécessaire de mettre en évidence sur le spectre d'un vernis (par exemple des bandes vibrationnelles relatives à l'un ou l'autre des composés organiques le constituant), il faut être certain de retrouver des « éléments de contrôle », autrement dit les critères spectroscopiques habituels, pour éviter toute surinterprétation des données. Une approche par ACP sur les spectres bruts (en réflectance) aurait pu être envisagée [Rosi *et al.*, 2009] mais le lien avec la chimie des matériaux serait alors rompu, comme cela peut être le cas pour les études dans le proche infrarouge où les bandes étudiées sont difficiles à attribuer [Vagnini *et al.*, 2009].

Comme montré au chapitre 5, dans les situations favorables, l'ensemble des informations accessibles par spectroscopies vibrationnelles peuvent être obtenues de manière non invasive. Pour des objets volumineux n'ayant pas les qualités de surface requises pour des mesures par IR-RS, ou pour des échantillons présentant des stratigraphies, il faut passer à l'étape suivante de la stratégie analytique et s'orienter vers une autre technique qui peut être invasive (donc nécessiter un prélèvement) mais non destructive (le prélèvement peut être conservé). Il est alors possible d'étudier les matériaux organiques préférentiellement en FT-Raman sous microscope (les longueurs d'onde dans le visible montrent trop souvent de la fluorescence et celle à 785 nm fonctionne en couplage avec des détecteurs peu efficaces au-delà de 2000 cm^{-1}). Dans certains cas, comme par exemple des échantillons organiques carbonisés (les encens) aucune signature n'est obtenue en FT-Raman, il est alors possible d'avoir recours à une méthode destructive mais pouvant apporter des réponses : la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS). En effet, les mesures par SERS peuvent entraîner une pollution de l'échantillon car une solution colloïdale est déposée sur ce dernier. Nous avons tenté quelques analyses par cette technique sur les échantillons qui n'ont donné aucun spectre exploitable en Raman et FT-Raman, comme les olibans carbonisés du site de Sharma. Ces échantillons présents en quantités suffisantes peuvent être prélevés : les premiers résultats obtenus semblent prometteurs mais nécessiteraient un approfondissement important de cette approche qui dépassait le cadre de cette thèse. Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge en ATR (sous microscope) peut offrir des spectres exploitables de manière rapide et non destructive : malgré le contact avec l'échantillon, ce dernier peut être récupéré pour d'autres analyses.

Ce travail de thèse a permis de mettre en avant les capacités des spectroscopies infrarouge et Raman à caractériser des matériaux naturels organiques en traitant un grand nombre d'échantillons. Cependant, il reste encore un grand nombre de familles chimiques non abordées dans cette étude qui peuvent être retrouvées sur des objets du patrimoine comme les cires, les graisses animales, les goudrons et bitumes, les composés protéiniques comme l'œuf, etc. Par ailleurs, étant donné la diversité des origines botaniques de certaines substances comme les résines, il peut être intéressant d'en varier les provenances selon l'ancrage géographique. Il est donc important d'augmenter la base des échantillons de référence afin de recouvrir le plus grand nombre possible de situations, ceci permettant également d'éprouver les différentes méthodologies développées.

De manière plus générale, les spectroscopies Raman et infrarouge peuvent correspondre à un stade plus ou moins avancé de la stratégie analytique mise en place par les différents acteurs : conservateurs, restaurateurs, archéologues, scientifiques, etc. En effet, en fonction de la problématique abordée, du contexte de l'étude, de l'idée hypothétique sur la nature de l'objet, de la possibilité de prélever un échantillon, etc., les spectroscopies vibrationnelles apportent des réponses plus ou moins approfondies. Si l'objectif est d'estimer l'état général d'un objet, les

dégradations subies, les possibles restaurations effectuées, il est possible d'avoir recours à une technique non invasive comme l'infrarouge en réflexion spéculaire ou la diffusion Raman à l'aide d'appareils portables. Si la problématique de conservation-restauration est de caractériser la matière, comme par exemple identifier la nature chimique d'une restauration antérieure dans le but de la retirer, nous pouvons avoir accès à un prélèvement de matière pour des analyses en laboratoires plus précises et rapides à mettre en œuvre si les dimensions de l'objet ne permettent pas une analyse directe. Il est par ailleurs possible d'enrichir l'Histoire, de retrouver les routes commerciales des époques passées par l'identification des matériaux retrouvés en contextes archéologiques ou sur des objets anciens en déterminant leurs origines géographiques ou géologiques. Dans le but de reconstituer, de comprendre et d'étoffer l'histoire des techniques, des analyses vibrationnelles plus poussées, des traitements de données plus approfondis peuvent mettre en évidence des mécanismes de vieillissement, des transformations comme un chauffage du matériau, ou des mélanges. Enfin, si un large corpus d'objets nécessite d'être étudié, les spectroscopies vibrationnelles peuvent permettre de distinguer des « lots » d'objets en amont d'analyses plus avancées comme les techniques séparatives, réduisant ainsi le nombre de prélèvements à effectuer et les temps d'analyse. Dans tous ces différents cas, et compte tenu, d'une part de l'étendue actuelle des appareillages vibrationnels (avec à l'avenir des miniaturisations et des optimisations instrumentales encore possibles) permettant pour certains d'être déplacés vers les lieux d'exposition ou de stockage des œuvres ; et d'autre part de la palette d'outils disponibles pour le traitement des réponses, ce travail a permis de souligner que la démarche analytique peut très souvent s'adapter à la demande en prévalant les analyses non destructives, voire non invasives.

REFERENCES

REFERENCES

- Archier P. et Vieillescazes C. (2000). Characterisation of various geographical origin incense based on chemical criteria, *Analisis*, **28**, 233-237
- Baker M.T. et Von Endt D.W. (1988). Use of FTIR-Microscopy in examinations of artistic and historic works, *Materials Research Society (MRS)*, **123**
- Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhaye M., Dhamelincourt P. et Fillaux F. (1999) Spectrométrie Raman, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*
- Baumer U., Dietemann P. et Koller J. (2009). Identification of resinous materials on 16th and 17th century reverse-glass objects by gas chromatography/mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, **284**, 131-141
- Bell I.M., Clark R.J.H. et Gibbs P.J. (1997). Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- 1850 AD), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **53**, 2159-2179
- Bernad S., Soulimane T. et Lecomte S. (2004). Redox and conformational equilibria of cytochrome *c*₅₅₂ from *thermus thermophilus* adsorbed on chemically modified silver electrode probed by SER spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 47-54
- Bertrand L., Robinet L., Cohen S.X., Sandt C., Le Hô A.-S., Soulier B., Lattuati-Derieux A. et Echard J.-P. (2011). Identification of the finishing technique of an early eighteenth century musical instrument using FTIR spectromicroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **399**, 3025-3032
- Bounnani F. (1733). *Traité des vernis*, Eds., De l'imprimerie de la Veuve Laurent d'Houry, Paris,
- Boyer H. et Oswald J. (2000). Dispersive Raman microscopy, *Analisis*, **28**
- Brambilla A., Osticioli I., Nevin A., Comelli D., D'Andrea C., Lofrumento C., Valentini G. et Cubeddu R. (2011). A remote scanning Raman spectrometer for in situ measurements of works of art, *Review of Scientific Instruments*, **82**, art. 063109, 1-8
- Brambilla L., Riedo C., Baraldi C., Nevin A., Gamberini M., D'Andrea C., Chiantore O., Goidanich S. et Toniolo L. (2011). Characterization of fresh and aged natural ingredients used in historical ointments by molecular spectroscopic techniques: IR, Raman and fluorescence, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **401**, 1827-1837
- Brody R.H., Edwards H.G.M. et Pollard A.M. (2001). A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **57**, 1325-1338
- Brody R.H., Edwards H.G.M. et Pollard A.M. (2002). Fourier transform-Raman spectroscopic study of natural resins of archaeological interest, *Biopolymers*, **67**, 129-141
- Brosseau C.L., Rayner K.S., Casadio F., Grzywacz C.M. et Duyne R.P. (2009). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Direct Method to Identity Colorants in Various Artist Media, *Analytical Chemistry*, **81**, 7443-7447
- Bruni S., Guglielmi V. et Pozzi F. (2009). Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) on silver colloids for the identification of ancient textile dyes: Tyrian purple and madder, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 175-180

- Burgio L. et Clark R.J.H. (2001). Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **57**, 1491-1521
- Burrafato G., Calabrese M., Cosentino A., Gueli A.M., Troja S.O. et Zuccarello A. (2004). ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 879-886
- Cartoni G., Russo M. V., Spinelli F. et Talarico F. (2004). Characterisation of fresh and aged terpenic resins by MICRO-FTIR and GC-MS analyses of varnishes in XVI-XVII centuries paintings, *Annali Di Chimica*, **93**, 849-861
- Caruso F., Orecchio S., Cicero M. G. et Di Stefano C. (2007). Gas chromatography-mass spectrometry characterization of the varnish and glue of an ancient 18th century double bass, *Journal of Chromatography A*, **1147**, 206-212
- Casadio F., Leona M., Lombardi J.R. et Van Duyne R. (2010). Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints, and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Accounts of Chemical Research*, **43**, 782-791
- Cebulak S., Matuszewska A. et Langier-Kuzniarowa A. (2003). Diversification of natural resins of various origin - Oxyreactive thermal analysis and infrared spectroscopy, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 905-914
- Chiavari G., Montalbani S. et Otero V. (2008). Characterisation of varnishes used in violins by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **22**, 3711-3718
- Colomban Ph. et Tournié A. (2007). On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris, *Journal of Cultural Heritage*, **8**, 242-256
- Colombini M.P., Modugno F., Giannarelli S., Fuoco R. et Matteini M. (2000). GC-MS characterization of paint varnishes, *Microchemical Journal*, **67**, 385-396
- Colombini M.P., Giachi G., Modugno F., Pallecchi P. et Ribechini E. (2003). The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks found at the archaeological site of the Etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy), *Archaeometry*, **45**, 659-674
- Colombini M.P., Modugno F. et Ribechini E. (2005). Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae, *Journal of Mass Spectrometry*, **40**, 675-687
- Colombini M.P. et Modugno F., Eds. (2009). Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology, *Wiley-Blackwell*, pp. 508
- Czechowski F., Simoneit B.R.T., Sachanbinski M., Chojcan J. et Wolowiec S. (1996). Physicochemical structural characterization of ambers from deposits in Poland, *Applied Geochemistry*, **11**, 811-834
- Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., Bellot-Gurlet L. et Echard J.-P. (2010). A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1204-1209
- Dalibart M. et Servant L. (2000) Spectroscopie dans l'infrarouge, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*
- Dallongeville S., Koperska M., Garnier N., Reille-Taillefert G., Rolando C. et Tokarski C. (2011). Identification of Animal Glue Species in Artworks Using Proteomics: Application to a 18th Century Gilt Sample, *Analytical Chemistry*, **83**, 9431-9437
- de Cordemoy H.J. (1911). Les plantes à gommés et à résines, Eds., Doin Paris, 412

- de Faria D.L.A., Edwards H.G.M., Afonso M.C., Brody R.H. et Morais J.L. (2004). Raman spectroscopic analysis of a tembaga: a resin archaeological artefact in need of conservation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**, 1505-1513
- De Gelder J., De Gussem K., Vandenaebelle P. et Moens L. (2007). Reference database of Raman spectra of biological molecules, *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 1133-1147
- De la Cruz-Canizares J., Doménech-Carbo M.T., Gimeno-Adelantado J.V., Mateo-Castro R. et Bosch-Reig F. (2005). Study of Burseraceae resins used in binding media and varnishes from artworks by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1093**, 177-194
- de Veij M., Vandenaebelle P., De Beer T., Remon J.-P. et Moens L. (2009). Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients, *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 297-307
- Derieux A., Rochut S., Papillon M.-C. et Pepe C. (2001). Identification des colles protéiques présentes dans les oeuvres d'art par couplage CG/SM à trappe d'ions, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, **4**, 295-300
- Derrick M. (1989). Fourier transform Infrared spectral analysis of natural resins used in furniture finishes, *Journal of American Institute for Conservation (JAIC)*, **28**, 43-56
- Derrick M., Stulik S.C. et Landry J.M. (1999). Infrared Spectroscopy in Conservation Science, *Scientific Tools for Conservation*, Eds., Getty Trust Publications: Getty Conservation Institute, **Chapter 5**, 248
- Dietemann P., Edelmann M.J., Meisterhans C., Pfeiffer C., Zumbuhl S., Knochenmuss R. et Zenobi R. (2000). Artificial photoaging of triterpenes studied by graphite-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, *Helvetica Chimica Acta*, **83**, 1766-1777
- Dietemann P., Higgitt C., Kalin M., Edelmann M.J., Knochenmuss R. et Zenobi R. (2009). Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes - Influence of aging conditions and resin composition, *Journal of Cultural Heritage*, **10**, 30-40
- Dizabo P. et Pepe C. (1990). Détection de l'acide abiétique présent dans des micro-prélèvements, *Pigments et colorants - Ouvrage collectif : De l'Antiquité au Moyen-Âge*, éditions CNRS, Paris
- Doménech Carbó M.T., Osete-Cortina L., Canizares J.D., Bolivar-Galiano F., Romero-Noguera J., Fernandez-Vivas M.A. et Martin-Sanchez I. (2006). Study of the microbiodegradation of terpenoid resin-based varnishes from easel painting using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385**, 1265-1280
- Doménech Carbó M.T. (2008). Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks, *Analytica Chimica Acta*, **621**, 109-139
- Doménech Carbó M.T., de la Cruz-Canizares J., Osete-Cortina L., Doménech Carbó A. et David H. (2009). Ageing behaviour and analytical characterization of the Jatoba resin collected from *Hymenaea stigonocarpa* Mart, *International Journal of Mass Spectrometry*, **284**, 81-92
- Döpner S., Hildebrandt P., Grant Mauk G.A., Lenk H. et Stempfle W. (1996). Analysis of vibrational spectra of multicomponent systems. Application to pH-dependent resonance Raman spectra of ferricytochrome C, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **52**, 573-584
- Echard J.-P. (2006). La vie des vernis : Analyses chimiques et caractérisations, *Actes de la journée d'étude du 17 juin 2006 - Musée de la musique*, 69-81

- Echard J.-P., Benoit C., Peris-Vicente J., Malecki V., Gimeno-Adelantado J.V. et Vaiedelich S. (2007). Gas chromatography/mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin, *Analytica Chimica Acta*, **584**, 172-180
- Echard J.-P., Cotte M., Dooryhee E. et Bertrand L. (2008). Insights into the varnishes of historical musical instruments using synchrotron micro-analytical methods, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **92**, 77-81
- Echard J.-P. et Lavédrine B. (2008). Review on the characterisation of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy, *Journal of Cultural Heritage*, **9**, 420-429
- Echard J.-P. et Vaiedelich S. (2008). De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs, *De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, Eds., Cité de la musique, Paris, pp. 104-113
- Echard J.-P. (2010). Etude physico-chimique des vernis d'un corpus d'instruments de musique européens du XVe au XVIIIe siècle - Approche historique et perspectives de conservation, *Muséum National d'Histoire Naturelle*
- Echard J.-P., Bertrand L., von Bohlen A., Le Hô A.-S., Paris C., Bellot-Gurlet L., Soulier B., Lattuati-Derieux A., Thao S., Robinet L., Lavedrine B. et Vaiedelich S. (2010). The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments, *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 197-201
- Edwards H.G.M., Farwell D.W. et L. D. (1996). Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **52**, 1639-1648
- Edwards H.G.M. et Falk M.J. (1997). Fourier Transform Raman Spectroscopic Study of Ancient Resins: a Feasibility Study of Application to Archaeological Artefacts, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 211-218
- Edwards H.G.M. et Falk M.J. (1997). Fourier-transform Raman spectroscopic study of frankincense and myrrh, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **53**, 2393-2401
- Edwards H.G.M., Falk M.J., Sibley M.G., Alvarez-Benedi J. et Rull F. (1998). FT-Raman spectroscopy of gums of technological significance, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **54**, 903-920
- Edwards H.G.M., Sibley M.G., Derham B. et Heron C.P. (2004). Raman spectroscopy of archaeological samples from the Barber-Surgeon's medicine chest on the Mary Rose, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 746-753
- Edwards H.G.M., Villar S.E.J., David A.R. et de Faria D.L.A. (2004). Nondestructive analysis of ancient Egyptian funerary relics by Raman spectroscopic techniques, *Analytica Chimica Acta*, **503**, 223-233
- Edwards H.G.M., Villar S.E.J. et Eremin K.A. (2004). Raman spectroscopic analysis of pigments from dynastic Egyptian funerary artefacts, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 786-795
- Edwards H.G.M. et Chalmers J.M., Eds. (2005). Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, *Royal Society of Chemistry*
- Edwards H.G.M., Farwell D.W. et Villar S.E.J. (2007). Raman microspectroscopic studies of amber resins with insect inclusions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, 1089-1095
- Edwards H.G.M., David A.R. et Brody R.H. (2008). Fourier-transform Raman spectroscopy of archaeological resins, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 966-971

- Edwards H.G.M., Stern B., Burgio L. et Kite M. (2009). Analysis of yellow "fat" deposits on Inuit boots, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **73**, 561-565
- Edwards H.G.M. (2010). Vibrational spectroscopic analysis of an amber necklace-a forensic historical study, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **397**, 2677-2683
- Edwards H.G.M. et Ali E.M.A. (2011). Raman spectroscopy of archaeological and ancient resins: Problems with database construction for applications in conservation and historical provenancing, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **80**, 49-54
- Elias M., Simonot L., Thoury M. et Frigerio J.M. (2004). Bi-directional reflectance of a varnished painting Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices, of the surface states and of the absorption of the varnish - experiments and simulations, *Optics Communications*, **231**, 25-33
- Evershed R.P., van Bergen P.F., Peakman T.M., Leigh Firbank E.C., Horton M.C., Edwards D., Biddle M., Kjolbye Biddle B. et Rowley Conwy P.A. (1997). Archaeological frankincense, *Nature*, **390**, 667-668
- Evershed R.P. (2008). Organic Residue Analysis in Archaeology: the Archaeological Biomarker Revolution, *Archaeometry*, **50**, 895-924
- Feist M., Lamprecht I. et Muller F. (2007). Thermal investigations of amber and copal, *Thermochimica Acta*, **458**, 162-170
- Findeisen A., Kolivoska V., Kaml I., Baatz W. et Kenndler E. (2007). Analysis of diterpenoic compounds in natural resins applied as binders in museum objects by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, **1157**, 454-461
- Foucher G. (1911). Violin Varnish and how to make it, Edition Fenning E., Londres
- Garnier N., Cren-Olive C., Rolando C. et Regert M. (2002). Characterization of archaeological beeswax by electron ionization and electrospray ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **74**, 4868-4877
- Guiliano M., Mille G., Onoratini G. et Simon P. (2006). Presence of amber in the Upper Cretaceous (Santonian) of La 'Mede' (Martigues, southeastern France). IRTF characterization, *Comptes Rendus Palevol*, **5**, 851-858
- Guiliano M., Asia L., Onoratini G. et Mille G. (2007). Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **67**, 1407-1411
- He L., Nie M.Q., Chiavari G. et Mazzeo R. (2007). Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Microchemical Journal*, **85**, 347-353
- Hollas M.J. (2003). Spectroscopie, *Sciences Sup*, Edition Dunod, Paris
- Hopkins W.G. (2003). Physiologie végétale, Edition de boeck, Paris, pp. 514
- Hugon P. et Stefannaggi M. (2006). Pinondel : un fabricant et marchand de couleur du XIXe siècle
- Ingham Clark R. (1891). A few notes on varnishes and fossil resins, Edition Charles Letts, Londres
- Jehlicka J., Villar S.E.J. et Edwards H.G.M. (2004). Fourier transform Raman spectra of Czech and Moravian fossil resins from freshwater sediments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 761-767

- Jehlicka J., Vitek P., Edwards H.G.M., Hargreaves M. et Capoun T. (2009). Rapid outdoor non-destructive detection of organic minerals using a portable Raman spectrometer, *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 1645-1651
- Jehlicka J., Culka A., Vandenabeele P. et Edwards H.G.M. (2011). Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785 nm) excitation for field identification of minerals, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **80**, 36-40
- Joseph E., Prati S., Sciutto G., Ioele M., Santopadre P. et Mazzeo R. (2010). Performance evaluation of mapping and linear imaging FTIR microspectroscopy for the characterisation of paint cross sections, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **396**, 899-910
- Korte E.H. et Staat H. (1993). Infrared reflection studies of historical varnishes, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **347**, 454-457
- Lambert J.B., Wu Y. et Santiago-Blay J.A. (2005). Taxonomic and chemical relationships revealed by nuclear magnetic resonance spectra of plant exudates, *Journal of Natural Products*, **68**, 635-648
- Lambert J.B., Kozminski M.A., Fahlstrom C.A. et Santiago-Blay J.A. (2007a). Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Resins from the Family Pinaceae, *Journal of Natural Products*, **70**, 188-195
- Lambert J.B., Kozminski M.A. et Santiago-Blay J.A. (2007b). Distinctions among conifer exudates by proton magnetic resonance spectroscopy, *Journal of Natural Products*, **70**, 1283-1294
- Lambert J.B., Santiago-Blay J.A. et Anderson K.B. (2008). Chemical signatures of fossilized resins and recent plant exudates, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 9608-9616
- Langenheim J.H. (2003). Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany, Eds., Timber Press, 612
- Lau D., Livett M. et Prawer S. (2008). Application of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) to the analysis of natural resins in artworks, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 545-552
- Leona M., Stenger J. et Ferloni E. (2006). Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 981-992
- Leroy C. (2009). La forêt redécouverte, Edition Belin, Paris, 736
- Lewis W. (1782). The new dispensatory, Edition William Colles, Dublin
- Livigstone Fernbach R. (1907). Glues and gelatine, a practical treatise on the methods of testing and use, D. van Nostrand Company, The Plimpton Press Norwood Mass. U.S.A., New York
- Lliveras A., Bonaduce I., Andreotti A. et Colombini M.P. (2010). GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipids, Natural Waxes, Terpenoid Resins, Proteinaceous and Polysaccharide Materials in the Same Paint Microsample Avoiding Interferences from Inorganic Media, *Analytical Chemistry*, **82**, 376-386
- Lombardi J.R., Leona M., Vo-Dinh T. et Antoci P. (2009). Development of advanced raman spectroscopy methods and databases for the evaluation of trace evidence and the examination of questioned documents (Phase I), 1-146
- Long D.A. (1977). Raman Spectroscopy, Eds., Mcgraw-Hill International Book Compagny, New York, 276

- Low M.J.D. et Baer N.S. (1977). Application of Infrared Fourier transform spectroscopy to problems in conservation, *Studies in Conservation*, **22**, 116-128
- LRMH site Internet - Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques Base Castor (<http://www.lrmh.culture.fr/lrmh/html/accueil.htm>)
- Malecki V. (2006). Les recettes anciennes : sources bibliographiques originales, *Actes de la journée d'étude du 17 juin 2006 - Musée de la musique*, 4-11
- Malepeyre M.F. (1856). Nouveau manuel complet de la fabrication des colles, *Manuel Roret*, Eds., Librairie encyclopédique de Roret, Paris
- Mallégol J., Gardette J.L. et Lemaire J. (1999). Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **76**, 967-976
- Mallégol J., Gardette J.L. et Lemaire J. (2000). Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo- and thermooxidation of cured linseed oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **77**, 257-263
- Mallégol J., Lemaire J. et Gardette J.L. (2000). Drier influence on the curing of linseed oil, *Progress in Organic Coatings*, **39**, 107-113
- Marinach C., Papillon M.-C. et Pepe C. (2004). Identification of binding media in works of art by gas chromatography / mass spectrometry, *Journal of Cultural Heritage*, **5**, 231-240
- Masschelein-Kleiner L., Heylen J. et Tricot-Marckx F. (1968). Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens, *Studies in Conservation*, **13**, 105-121
- Mathe C., Culioli G., Archier P. et Vieillescazes C. (2004). Characterization of archaeological frankincense by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1023**, 277-285
- Mathe C., Culioli G., Archier P. et Vieillescazes C. (2004). High-performance liquid chromatographic analysis of triterpenoids in commercial frankincense, *Chromatographia*, **60**, 493-499
- Mathe C., Connan J., Archier P., Mouton M. et Vieillescazes C. (2007). Analysis of frankincense in archaeological samples by gas chromatography-mass spectrometry, *Annali Di Chimica*, **97**, 433-445
- Mazzeo R., Joseph E., Prati S. et Millemaggi A. (2007). Attenuated total reflection-fourier transform infrared microspectroscopic mapping for the characterisation of paint cross-sections, *Analytica Chimica Acta*, **599**, 107-117
- Meyer F. (2006). La tradition allemande au XIXe siècle : recettes anciennes et reconstitutions expérimentales, *Actes de la journée d'étude du 17 juin 2006 - Musée de la musique*, 12-24
- Miliani C., Rosi F., Daveri A. et Brunetti B. (2011). Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **106**, 295-307
- Mills J.S. et White R. (1994). The Organic Chemistry of Museum Objects, *Conservation and Museology*, Eds., Butterworth - Heinemann, 206
- Modugno F., Ribechini E. et Colombini M.P. (2006). Chemical study of triterpenoid resinous materials in archaeological findings by means of direct exposure electron ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **20**, 1787-1800
- Mohen J.-P. (1999). Les Sciences du Patrimoine : Identifier, Conserver, Restaurer, *Sciences et art*, Eds., Odile Jacob, Paris, 370

- Monnier J. (2008). Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques : caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation., *Université Paris-Est*
- Monnier J., Bellot-Gurlet L., Baron D., Neff D., Guillot I. et Dillmann Ph. (2011). A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products, *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, 773-781
- Moskovits M. (2005). Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective, *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**, 485-496
- Murray A.P., Edwards D., Hope J.M., Boreham C.J., Booth W.E., Alexander R.A. et Summons R.E. (1998). Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons, *Organic Geochemistry*, **29**, 1199-1214
- Nabors M. (2008). Biologie végétale : Structures, fonctionnement, écologie et biotechnologies, *Sciences*, Eds., Pearson, 640
- Navas N., Romero-Pastor J., Manzano E. et Cardell C. (2008). Benefits of applying combined diffuse reflectance FTIR spectroscopy and principal component analysis for the study of blue tempera historical painting, *Analytica Chimica Acta*, **630**, 141-149
- Navas N., Romero-Pastor J., Manzano E. et Cardell C. (2010). Raman spectroscopic discrimination of pigments and tempera paint model samples by principal component analysis on first-derivative spectra, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1486-1493
- Nevin A., Osticioli I., Anglos D., Burnstock A., Cather S. et Castellucci E. (2007). Raman spectra of proteinaceous materials used in paintings: A Multivariate analytical approach for classification and identification, *Analytical Chemistry*, **79**, 6143-6151
- Nevin A., Osticioli I., Demetrios Anglos D., Burnstock A., Cather S. et Castellucci E. (2008). The analysis of naturally and artificially aged protein-based paint media using Raman spectroscopy combined with Principal Component Analysis, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 993-1000
- Nevin A., Comelli D., Osticioli I., Toniolo L., Valentini G. et Cubeddu R. (2009). Assessment of the ageing of triterpenoid paint varnishes using fluorescence, Raman and FTIR spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395**, 2139-2149
- Nevin A., Comelli D., Valentini G. et Cubeddu R. (2009). Total Synchronous Fluorescence Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis: Method for the Classification of Selected Resins, Oils, and Protein-Based Media Used in Paintings, *Analytical Chemistry*, **81**, 1784-1791
- Nevin A., Echard J.-P., Thoury M., Comelli D., Valentini G. et Cubeddu R. (2009). Excitation Emission and Time-resolved fluorescence spectroscopy of selected varnishes used in historical musical instruments and easel paintings, *Talanta*, **80**, 286-293
- Newton Friend J. (1917). The chemistry of linseed oil, *Chemical monographs*, A. C. Cumming, Edition Gurney and Jackson, Londres
- Oakley L.H., Dinehart S.A., Svoboda S.A. et Wustholz K.L. (2011). Identification of Organic Materials in Historic Oil Paintings Using Correlated Extractionless Surface-Enhanced Raman Scattering and Fluorescence Microscopy, *Analytical Chemistry*, **83**, 3986-3989
- Osete-Cortina L., Doménech Carbó M.T., Mateo-Castro R., Gimeno-Adelantado J.V. et Bosch-Reig F. (2004). Identification of diterpenes in canvas painting varnishes by gas chromatography-mass spectrometry with combined derivatisation, *Journal of Chromatography A*, **1024**, 187-194
- Osete-Cortina L. et Doménech-Carbó M.T. (2005). Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with on line trimethylsilylation, *Journal of Chromatography A*, **1065**, 265-278

- Pan A., Rebollar E., Chiussi S., Serra J., Gonzalez P. et Leon B. (2010). Optimisation of Raman analysis of walnut oil used as protective coating of Galician granite monuments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1449-1454
- Parry E.J. (1918). Gums & resins, their occurrence, properties and uses, Edition Sir Isaac Pitman & Sons, Londres
- Pastorova I., van den Berg K.J., J.J. B. et Verhoeven J.W. (1997). Analysis of oxidised diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **43**, 41-57
- Perego F. (2005). Dictionnaire des matériaux du peintre, Edition Belin
- Petit J., Roire J. et Valot H. (2005). Encyclopédie de la peinture : formuler, fabriquer, appliquer, Eds., EREC éditeur, volumes 1, 2 et 3
- Pilc J. et White R. (1995). The Application of FTIR-Microscopy to the Analysis of Paint Binders in Easel Paintings, *The National Gallery Technical Bulletin*, **16**, 73-84
- Pitthard V., Griesser M. et Stanek S. (2006). Methodology and application of GC-MS to study altered organic binding media from objects of the Kunsthistorisches Museum, Vienna, *Annali Di Chimica*, **96**, 561-573
- Pline l'Ancien Histoire Naturelle, Eds., **Livres XII, XXVI**
- Prati S., Sciutto G., Mazzeo R., Torri C. et Fabbri D. (2011). Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **399**, 3081-3091
- Regert M. (2004). Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Separation Science*, **27**, 244-254
- Regert M., Alexandre V., Thomas N. et Lattuati-Derieux A. (2006). Molecular characterisation of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry: a new way for identifying archaeological glues, *Journal of Chromatography A*, **1101**, 245-53
- Regert M., Devière T., Le Hô A.-S. et Rougeulle A. (2008). Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the Middle Ages using structural characterization of terpenoid resins, *Archaeometry*, **50**, 668-695
- Regert M. (2010). Analytical strategies for discriminating archeological fatty substances from animal origin, *Mass Spectrometry Reviews*, **30**, 177-220
- Ribechini E., Modugno F., Colombini M.P. et Evershed R.P. (2008). Gas chromatographic and mass spectrometric investigations of organic residues from Roman glass unguentaria, *Journal of Chromatography A*, **1183**, 158-169
- Ribechini E., Orsini S., Silvano F. et Colombini M.P. (2009). Py-GC/MS, GC/MS and FTIR investigations on LATE Roman-Egyptian adhesives from opus sectile: New insights into ancient recipes and technologies, *Analytica Chimica Acta*, **638**, 79-87
- Rizzo A. (2008). Progress in the application of ATR-FTIR microscopy to the study of multi-layered cross-sections from works of art, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **392**, 47-55
- Romain A. (1908). Fabricant de vernis de toute espèce, *Manuel Roret*, Edition Librairie encyclopédique de Roret, Paris
- Romero-Noguera J., Bolivar-Galiano F.C., Ramos-Lopez J.M., Fernandez-Vivas M.A. et Martin-Sanchez I. (2008). Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting: Colophony and Venetian turpentine, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **62**, 427-433

- Rosi F., Daveri A., Miliani C., Verri G., Benedetti P., Pique F., Brunetti B.G. et Sgamellotti A. (2009). Non-invasive identification of organic materials in wall paintings by fiber optic reflectance infrared spectroscopy: a statistical multivariate approach, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395**, 2097-2106
- Rougeulle A. (2004). Le Yémen entre Orient et Afrique : Sharma, un entrepôt du commerce médiéval sur la côte sud de l'Arabie, *Annales Islamologiques*, **38**, 201-253
- Rougeulle A. (2005). The Sharma horizon: sgraffiato wares and other glazed ceramics of the Indian Ocean trade (ca 980-1150), *Proceedings of the Seminar for Arabian Studies*, **35**, 223-246
- Rougeulle A. (2007). Ceramic production in medieval Yemen: the Yadhghat kiln site, *Proceedings of the Seminar for Arabian Studies*, **37**, 239-252
- Salpin F., Trivier F., Lecomte S. et Couprie C. (2006). A new quantitative method: non-destructive study by Raman spectroscopy of dyes fixed on wool fibres, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 1403-1410
- Salpin F. (2008). Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman., *Université Pierre et Marie Curie-Paris 6*
- Salvado N., Buti S., Tobin M.J., Pantos E., Prag Ajnw et Pradell T. (2005). Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: Applications to cultural heritage, *Analytical Chemistry*, **77**, 3444-3451
- Santiago-Blay J.A. et Lambert J.B. (2007). Amber's botanical origins revealed, *American Scientist*, **95**, 150-157
- Scalarone D., Lazzari M. et Chiantore O. (2002). Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **64**, 345-361
- Scalarone D., Lazzari M. et Chiantore O. (2003). Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 115-136
- Scalarone D., van der Horst J., Boon J.J. et Chiantore O. (2003). Direct-temperature mass spectrometric detection of volatile terpenoids and natural terpenoid polymers in fresh and artificially aged resins, *Journal of Mass Spectrometry*, **38**, 607-617
- Scalarone D., Duursma M.C., Boon J.J. et Chiantore O. (2005). MALDI-TOF mass spectrometry on cellulosic surfaces of fresh and photo-aged di- and triterpenoid varnish resins, *Journal of Mass Spectrometry*, **40**, 1527-1535
- Schonemann A. et Edwards H.G.M. (2011). Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **400**, 1173-1180
- Schrader B., Schulz H., Andreev G.N., Klump H.H. et Sawatzki J. (2000). Non-destructive NIR-FT-Raman spectroscopy of plant and animal tissues, of food and works of art, *Talanta*, **53**, 35-45
- Schulz H. et Baranska M. (2007). Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, **43**, 13-25
- Shashoua Y., Berthelsen M.B.L.D. et Nielsen O.F. (2006). Raman and ATR-FTIR spectroscopies applied to the conservation of archaeological Baltic amber, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 1221-1227
- Shen T. et Lou H.-X. (2008). Bioactive Constituents of Myrrh and Frankincense, Two Simultaneously Prescribed Gum Resins in Chinese Traditional Medicine, *Chemistry & Biodiversity*, **5**, 540-553

- Shillito L.M., Almond M.J., Wicks K., Marshall L.J.R. et Matthews W. (2009). The use of FT-IR as a screening technique for organic residue analysis of archaeological samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **72**, 120-125
- Smith G.D. et Clark R.J.H. (2004). Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, **31**, 1137-1160
- Stacey R.J., Cartwright C.R. et McEwan C. (2006). Chemical characterization of ancient Mesoamerican 'copal' resins: Preliminary results, *Archaeometry*, **48**, 323-340
- Teodor E.S., Teodor E.D., Virgolici M., Manea M.M., Truica G. et Litescu S.C. (2010). Non-destructive analysis of amber artefacts from the prehistoric Cioclovina hoard (Romania), *Journal of Archaeological Science*, **37**, 2386-2396
- Theodorakopoulos C., Boon J.J. et Zafirooulos V. (2009). Direct temperature mass spectrometric study on the depth-dependent compositional gradients of aged triterpenoid varnishes, *International Journal of Mass Spectrometry*, **284**, 98-107
- Thoury M. (2006). Identification non-destructive des vernis des œuvres d'art par fluorescence UV, *Université Pierre et Marie Curie-Paris 6*
- Thoury M., Elias M., Frigerio J.M. et Barthou C. (2007). Nondestructive varnish identification by ultraviolet fluorescence spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **61**, 1275-1282
- UNESCO (1972). Convention concernant la protection du patrimoine mondial, culturel et naturel,
- Vagnini M., Miliani C., Cartechini L., Rocchi P., Brunetti B.G. et Sgamellotti A. (2009). FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395**, 2107-2118
- van den Berg K.J., Pastorova I., Spetter L.F.M. et Boon J.J. (1996). State of oxidation of diterpenoid Pinaceae resins in varnish, wax lining material, 18th Century resin oil paint, and a recent copper resinate glaze, *11th Triennial Meeting Edinburg preprints, ICOM Comitee for Conservation*, **2**, 930-937
- van den Berg K.J., Boon J.J., Pastorova I. et Spetter L.F.M. (2000). Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidized diterpenoid acids in Old Master paintings, *Journal of Mass Spectrometry*, **35**, 512-533
- van der Doelen G.A., van den Berg K.J., Boon J.J., Shibayama N., de la Rie E.R. et Genuit W.J.L. (1998). Analysis of fresh triterpenoid resins and aged triterpenoid varnishes by high-performance liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionisation (tandem) mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **809**, 21-37
- van der Doelen G.A. et Boon J.J. (2000). Artificial ageing of varnish triterpenoids in solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **134**, 45-57
- van der Weerd J., Heeren R.M.A. et Boon J.J. (2004). Preparation methods and accessories for the infrared spectroscopic analysis of multi-layer paint films, *Studies in Conservation*, **49**, 193-210
- Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M. et Van Hooydonk G. (2001). Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta*, **407**, 261-274
- Vandenabeele P., Grimaldi D.M., Edwards H.G.M. et Moens L. (2003). Raman spectroscopy of different types of Mexican copal resins, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59**, 2221-2229
- Vandenabeele P., Edwards H.G.M. et Moens L. (2007). A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, *Chemical Reviews (ACS)*, **107**, 675 - 686

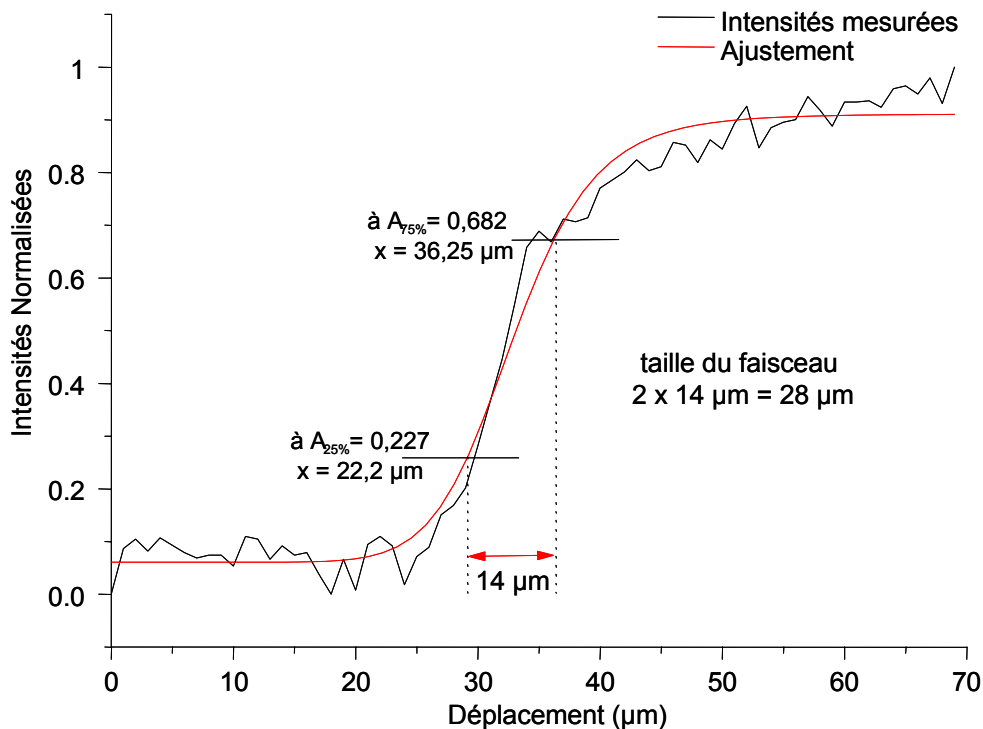
- Vandenabeele P., Ortega-Aviles M., Castilleros D.T. et Moens L. (2007). Raman spectroscopic analysis of Mexican natural artists' materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, 1085-1088
- Van Elslande E., Lecomte S. et Le Hô A.-S. (2008). Micro-Raman spectroscopy (MRS) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) on organic colourants in archaeological pigments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 1001-1006
- Vetter W. et Schreiner M. (2011). Characterization of pigment-binding media systems - Comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission FTIR microscopy, *e-PRESERVATION Science*, 10-22
- Vitek P., Ali E.M.A., Edwards H.G.M., Jehlicka J., Cox R. et Page K. (2012). Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064 nm excitation for geological and forensic applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **86**, 320-327
- Watin J.F. (1772). *L'art de faire ou d'employer le vernis, ou l'art du vernisseur*, Edition Quillau, imprimeur-libraire, Paris
- Wexler H. (1964). Polymerization of Drying Oils, *Chemical Reviews*, **64**, 591-611
- White R. et Kirby J. (2001). A Survey of Nineteenth- and Early Twentieth-Century Varnish Compositions found on a Selection of Paintings in the National Gallery Collection, *The National Gallery Technical Bulletin*, **22**, 64-84
- Winkler W., Kirchner E.Ch., Asenbaum A. et Musso M. (2001). A Raman spectroscopic approach to the maturation process of fossil resins, *Journal of Raman Spectroscopy*, **32**, 59-63

ANNEXES

Annexes du chapitre 2.....	171
Annexes du chapitre 3.....	175
Annexes du chapitre 4.....	187
Annexes du chapitre 5.....	195

ANNEXE 2-1

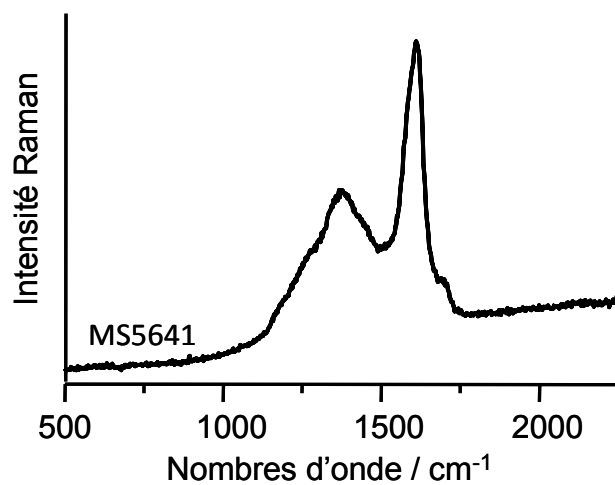
Détermination de la taille du spot du laser pour un objectif x40
(Leica, IR/LWD/0,65), Ramanscope III
spectromètre FT-Raman RFS100/S, Bruker



Nous avons cherché à déterminer la taille du faisceau laser incident sur l'échantillon lorsque ce dernier est placé sous l'objectif x40 de l'interface microscope du RFS 100/S (Bruker). Pour cela, nous avons choisi un échantillon possédant une interface nette entre deux matériaux ayant des réponses différentes, ici l'inclusion polie d'un métal dans une résine. Le métal réfléchissant ne donne aucun signal Raman, alors que la résine d'enrobage montre des bandes vibrationnelles. Une série de 70 spectres a été enregistrée sur 70 μm traversant l'interface. Nous avons suivi l'évolution de l'intensité d'une des bandes (intégrée entre 1540 et 1660 cm^{-1}) de la résine sur les 70 spectres. Lorsque l'intensité atteint la moitié de sa valeur maximale, le centre du faisceau se trouve exactement à l'interface. En mesurant la distance parcourue entre 25% et 75% de l'intensité maximale, on obtient la demi-largeur du faisceau. La figure ci-dessus montre l'intensité normalisée de cette bande en fonction du déplacement sur l'échantillon, son ajustement et les bornes d'intensités retenues. Cette mesure permet d'estimer le diamètre du faisceau sur l'échantillon à 28 μm .

ANNEXE 2-2

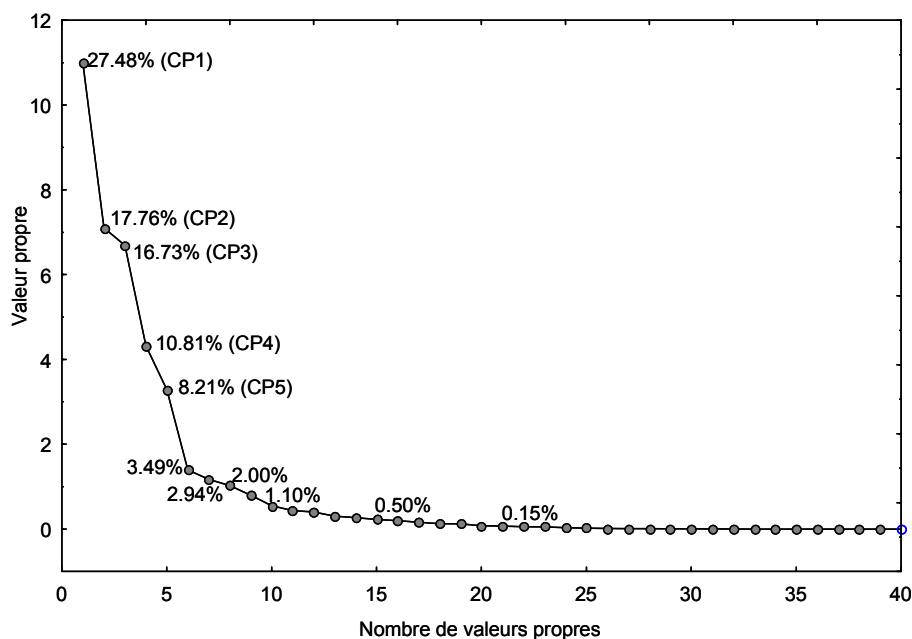
Spectre Raman d'un oliban carbonisé (MS5641)



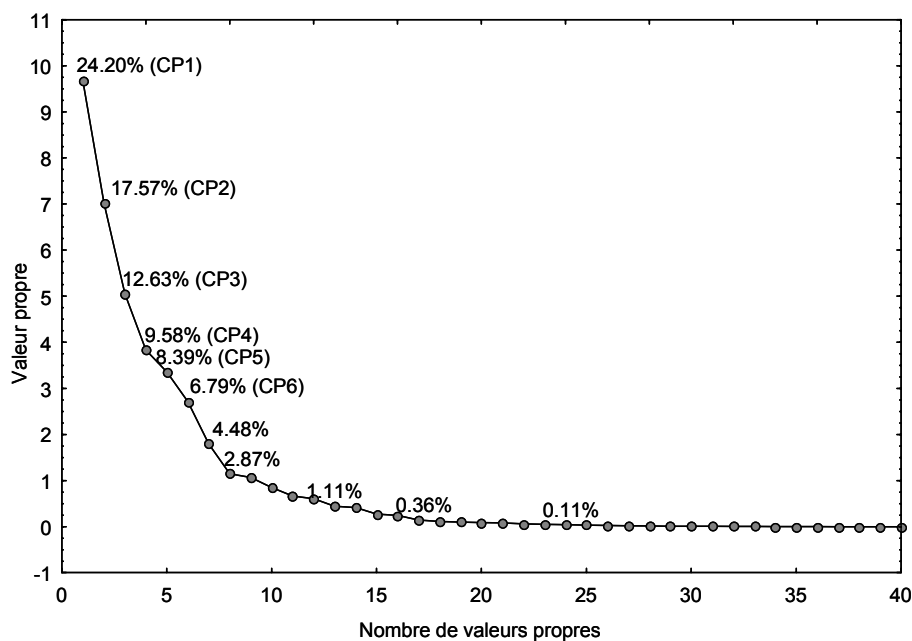
Spectre Raman (extrait) d'un oliban (MS5641) enregistré avec une excitation à 458 nm montrant la présence de noir de carbone (bandes à 1300 et 1600 cm⁻¹).

ANNEXE 3-1

Tracé des valeurs propres



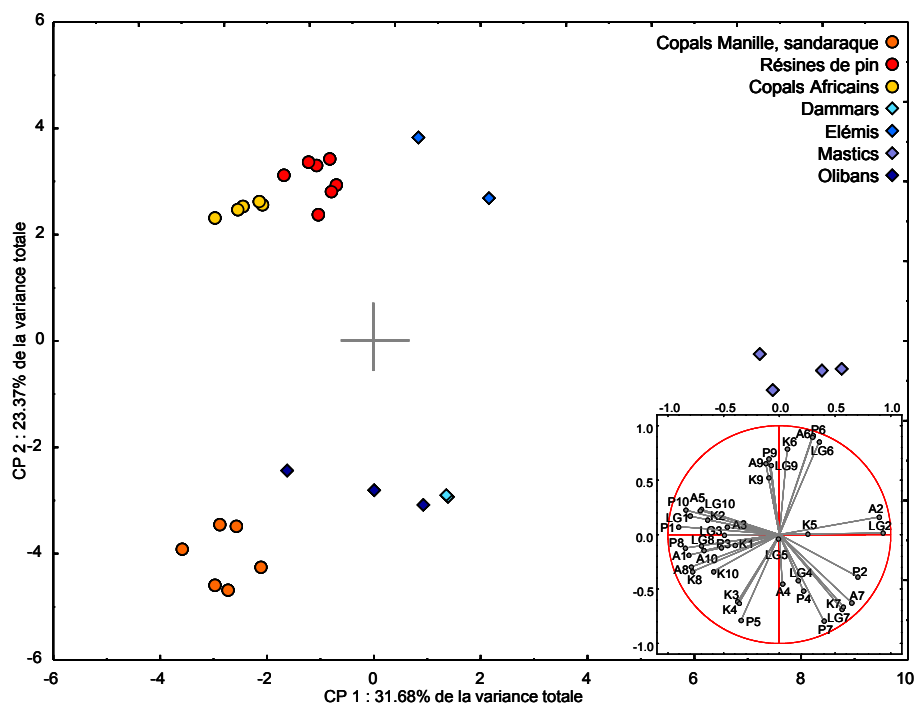
Tracé des valeurs propres (part de la variance exprimée par composante principale) pour les ACP sur les paramètres d'ajustement des massifs CH en FT-Raman (voir fig. 3-10). Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH, individus : 47 matériaux de référence.



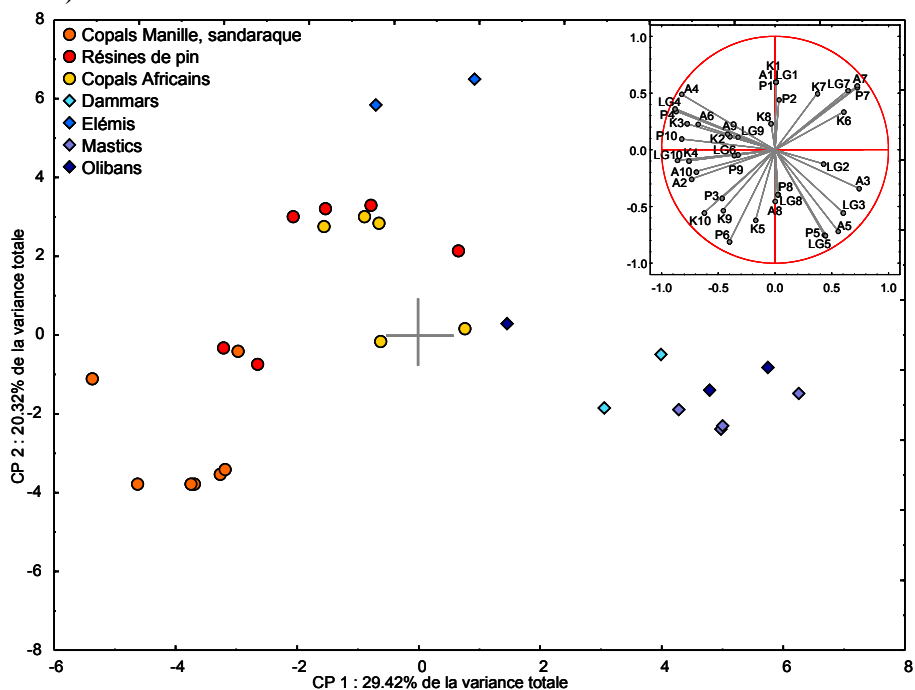
Tracé des valeurs propres (part de la variance exprimée par composante principale) pour les ACP sur les paramètres d'ajustement des massifs CH en infrarouge (voir fig. 3-12). Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH, individus : 46 matériaux de référence.

ANNEXE 3-2

Analyses en composantes principales sur les résines terpéniques



Projection des individus (graphique principal) et des variables (encart) sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (FT-Raman), individus : 29 résines di- et triterpéniques (matériaux de référence).



Projection des individus (graphique principal) et des variables (encart) sur les composantes principales 1 et 2. Variables : 40 paramètres de décomposition des bandes du massif CH (IR-ATR), individus : 29 résines di- et triterpéniques (matériaux de référence).

ANNEXE 3-3

Evolution des paramètres de bandes de décomposition des massifs CH des spectres Raman des copals archéologiques entre les prélèvements internes (PI) et externes (PE) (voir fig. 3-21)

Bande 1

Matériau	A1 (PI)	A1 (PE)	A1% (PI)	A1% (PE)	Ecart A1 %	LG1 (PI)	LG1 (PE)	Ecart LG1	K1 (PI)	K1 (PE)
MR1210	2,31E+01	1,73E+01	9%	7%	-23%	14,0	13,8	-2%	0,078	0,145
MR1211	2,68E+01	1,78E+01	10%	7%	-28%	12,6	14,1	12%	0,263	0,168
MR1212	2,06E+01	1,75E+01	8%	7%	-13%	13,5	13,9	3%	0,232	0,241
MR1213	2,21E+01	1,51E+01	9%	6%	-28%	14,2	15,3	8%	0	0,003
MS5673	2,04E+01	1,65E+01	8%	7%	-17%	14,1	15,2	7%	0,104	0,008
MS5676	2,26E+01	1,36E+01	9%	6%	-35%	13,1	14,8	14%	0,200	0,148
MR1214	2,67E+01	1,51E+01	11%	7%	-39%	14,4	15,2	6%	0,327	0,270
MR1225	3,26E+01	1,82E+01	12%	8%	-38%	13,1	15,1	16%	0,350	0,392
MR1226	2,66E+01	1,47E+01	11%	6%	-40%	13,8	15,5	12%	0,126	0,032
MR1234	2,66E+01	1,16E+01	11%	5%	-52%	13,5	14,7	9%	0,141	0,023

Bande 2

Matériau	A2 (PI)	A2 (PE)	A2% (PI)	A2% (PE)	Ecart A2 %	LG2 (PI)	LG2 (PE)	Ecart LG2	K1 (PI)	K2 (PE)
MR1210	3,07E+01	2,98E+01	12%	12%	-1%	12,5	13,5	8%	0,845	0,608
MR1211	2,95E+01	2,44E+01	11%	10%	-11%	11,9	13	9%	0,840	0,532
MR1212	3,13E+01	2,86E+01	13%	12%	-6%	13,5	13,7	2%	0,609	0,576
MR1213	2,71E+01	2,24E+01	11%	10%	-12%	11,9	13,0	10%	1	0,697
MS5673	2,72E+01	2,47E+01	11%	10%	-7%	12,2	13,0	6%	0,929	0,791
MS5676	3,15E+01	2,23E+01	13%	10%	-24%	12,4	13,4	8%	0,797	0,363
MR1214	2,37E+01	2,22E+01	9%	10%	1%	12,0	13,6	14%	1	0,645
MR1225	2,94E+01	1,99E+01	11%	8%	-25%	11,2	13,1	17%	1	0,508
MR1226	2,90E+01	2,10E+01	12%	9%	-21%	11,4	13,0	14%	0,935	0,547
MR1234	2,69E+01	1,92E+01	11%	9%	-20%	11,1	13,2	18%	0,990	0,290

Bande 3

Matériau	A3 (PI)	A3 (PE)	A3% (PI)	A3% (PE)	Ecart A3 %	LG3 (PI)	LG3 (PE)	Ecart LG3	K3 (PI)	K3 (PE)
MR1210	4,75E+01	4,33E+01	19%	18%	-7%	19,3	19,1	-1%	0	0,049
MR1211	4,66E+01	4,24E+01	18%	18%	-2%	19,3	19,3	0%	0,036	0
MR1212	4,60E+01	4,31E+01	19%	18%	-4%	19,3	19,5	1%	0	0
MR1213	4,76E+01	4,11E+01	19%	18%	-8%	20,2	19,9	-2%	0	0
MS5673	4,78E+01	4,33E+01	20%	18%	-7%	19,9	19,5	-2%	0	0
MS5676	4,67E+01	4,02E+01	19%	17%	-7%	18,9	19,0	1%	0	0
MR1214	5,01E+01	4,20E+01	20%	18%	-10%	20,7	20,6	-1%	0	0
MR1225	4,96E+01	4,21E+01	19%	18%	-6%	18,5	20,2	9%	0,087	0
MR1226	4,34E+01	4,02E+01	17%	17%	1%	18,2	19,6	8%	0	0
MR1234	5,30E+01	4,19E+01	21%	19%	-12%	20,2	19,9	-1%	0	0

Bande 5

Matériau	A5 (PI)	A5 (PE)	A5% (PI)	A5% (PE)	Ecart A5 %	LG5 (PI)	LG5 (PE)	Ecart LG5	K5 (PI)	K5 (PE)
MR1210	5,86E+01	6,13E+01	24%	25%	7%	17,5	18,4	5%	0,182	0,221
MR1211	6,61E+01	6,12E+01	26%	26%	0%	18,3	19,0	4%	0,356	0,119
MR1212	5,88E+01	5,82E+01	24%	24%	1%	18,0	18,7	4%	0,168	0,099
MR1213	6,10E+01	5,98E+01	25%	26%	4%	17,4	19,0	9%	0,277	0,119
MS5673	5,94E+01	6,06E+01	25%	26%	5%	17,8	18,8	5%	0,124	0,051
MS5676	5,92E+01	5,78E+01	24%	25%	5%	17,5	19,1	9%	0,139	0
MR1214	6,21E+01	6,21E+01	25%	27%	8%	19,1	20,1	5%	0,057	0,035
MR1225	6,32E+01	5,77E+01	24%	24%	1%	17,6	19,8	13%	0,201	0
MR1226	7,31E+01	6,07E+01	29%	26%	-9%	19,0	19,7	4%	0,248	0,057
MR1234	6,27E+01	5,91E+01	25%	26%	5%	17,9	19,4	8%	0,139	0,011

Bande 6

Matériau	A6 (PI)	A6 (PE)	A6% (PI)	A6% (PE)	Ecart A6 %	LG6 (PI)	LG6 (PE)	Ecart LG6	K6 (PI)	K6 (PE)
MR1210	5,05E+01	5,05E+01	20%	21%	2%	18,1	19,4	7%	0,487	0,407
MR1211	5,79E+01	4,86E+01	22%	20%	-10%	18,9	20,3	7%	0,799	0,282
MR1212	4,90E+01	5,15E+01	20%	21%	8%	19,3	20,7	7%	0,292	0,285
MR1213	5,10E+01	5,23E+01	21%	22%	9%	17,1	20,3	19%	0,703	0,425
MS5673	4,95E+01	4,91E+01	20%	21%	2%	18,1	19,2	6%	0,456	0,449
MS5676	5,05E+01	5,09E+01	20%	22%	9%	18	21,2	18%	0,480	0,321
MR1214	5,07E+01	4,98E+01	20%	21%	6%	19,5	23,2	19%	0,568	0,276
MR1225	4,67E+01	5,26E+01	18%	22%	25%	16,2	22,5	39%	0,613	0,289
MR1226	4,38E+01	5,28E+01	17%	23%	31%	16,7	21,9	32%	0,636	0,350
MR1234	4,48E+01	5,00E+01	18%	22%	24%	17,4	22,5	30%	0,460	0,232

Bande 8

Matériau	A8 (PI)	A8 (PE)	A8% (PI)	A8% (PE)	Ecart A8 %	LG8 (PI)	LG8 (PE)	Ecart LG8	K8 (PI)	K8 (PE)
MR1210	3,59E+01	3,99E+01	14%	16%	14%	19,2	22,4	17%	1	0,910
MR1211	2,79E+01	4,38E+01	11%	18%	69%	15,8	22,6	43%	1	1
MR1212	3,86E+01	4,01E+01	16%	17%	6%	21,3	23,2	9%	0,987	0,942
MR1213	3,56E+01	4,15E+01	14%	18%	24%	17	22,3	31%	1	0,940
MS5673	3,59E+01	4,07E+01	15%	17%	17%	18,1	21,6	19%	1	1
MS5676	3,44E+01	4,43E+01	14%	19%	39%	17,8	24,7	39%	1	0,956
MR1214	3,54E+01	4,03E+01	14%	17%	23%	21,0	25,8	23%	1	0,998
MR1225	3,43E+01	4,38E+01	13%	19%	41%	16,2	24,7	53%	1	1
MR1226	3,21E+01	4,00E+01	13%	17%	36%	16,3	23,9	47%	1	0,919
MR1234	3,22E+01	4,07E+01	13%	18%	41%	17,3	25,3	47%	1	0,815

Bande 10

Matériau	A10 (PI)	A10 (PE)	A10% (PI)	A10% (PE)	Ecart A10 %	LG10 (PI)	LG10 (PE)	Ecart LG10	K10 (PI)	K10 (PE)
MR1210	2,64E+00	1,18E+00	1%	0%	-54%	11,1	11,7	5%	0,983	0,124
MR1211	3,07E+00	1,15E+00	1%	0%	-60%	9,9	11,6	18%	0,811	0
MR1212	1,61E+00	1,01E+00	1%	0%	-35%	11,5	11,9	3%	0,499	0,236
MR1213	3,55E+00	1,39E+00	1%	1%	-58%	10,6	11,3	7%	0,868	0,437
MS5673	2,32E+00	1,37E+00	1%	1%	-40%	10,4	11,7	12%	1	0,510
MS5676	3,31E+00	1,11E+00	1%	0%	-64%	12,3	17,4	41%	1	0
MR1214	1,87E+00	6,48E-01	1%	0%	-63%	10,0	14,6	46%	1	0
MR1225	5,14E+00	1,57E+00	2%	1%	-66%	13,2	22,6	70%	1	0
MR1226	3,27E+00	1,05E+00	1%	0%	-65%	10,8	14,8	37%	0,951	0
MR1234	2,61E+00	1,05E+00	1%	0%	-55%	9,7	18,8	94%	0,957	0

ANNEXE 3-4

Evolution des paramètres de bandes de décomposition des massifs CH des spectres IR-ATR des copals archéologiques entre les prélèvements internes (PI) et externes (PE) (voir fig. 3-21)

Bande 2

Matériau	A2 (PI)	A2 (PE)	A2% (PI)	A2% (PE)	Ecart A2 %	LG2 (PI)	LG2 (PE)	Ecart LG2	K2 (PI)	K2 (PE)
MR1210	3,35E+01	3,18E+01	14%	14%	-2%	15,4	16,1	4%	0,901	0,769
MR1211	4,79E+01	5,27E+01	18%	20%	11%	18,4	22,9	25%	1	1
MR1212	3,15E+01	3,11E+01	13%	13%	-2%	15,1	16,8	11%	0,826	1
MR1213	2,65E+01	2,25E+01	11%	10%	-8%	13,4	17,2	29%	0,757	0,821
MS5673	4,06E+01	4,98E+01	17%	20%	14%	16,1	23,2	44%	0,868	1
MS5676	2,98E+01	2,56E+01	12%	11%	-8%	15,0	18,1	20%	0,749	0,785
MR1214	3,74E+01	3,19E+01	15%	14%	-10%	16,1	18,2	13%	0,933	1
MR1225	4,43E+01	3,19E+01	20%	14%	-31%	15,3	18,7	22%	0,982	0,914
MR1226	2,93E+01	3,02E+01	12%	13%	5%	14,4	18,2	26%	0,744	0,837
MR1234	3,52E+01	2,72E+01	15%	11%	-23%	15,3	19,2	25%	0,812	0,944

Bande 3

Matériau	A3 (PI)	A3 (PE)	A3% (PI)	A3% (PE)	Ecart A3 %	LG3 (PI)	LG3 (PE)	Ecart LG3	K3 (PI)	K3 (PE)
MR1210	3,64E+01	3,56E+01	15%	15%	0%	15,7	15,4	-2%	1	1
MR1211	1,69E+01	3,11E+01	6%	12%	86%	12,4	16,4	32%	1	0,991
MR1212	3,73E+01	3,76E+01	16%	16%	-1%	15,8	16,9	7%	1	1
MR1213	3,12E+01	2,99E+01	13%	13%	4%	15	15,9	6%	1	0,475
MS5673	2,78E+01	3,32E+01	12%	13%	12%	14,3	16,4	15%	1	0,621
MS5676	3,73E+01	3,36E+01	16%	15%	-4%	16,2	17,0	5%	1	0,464
MR1214	2,97E+01	3,47E+01	12%	15%	24%	16,0	16,7	4%	1	0,864
MR1225	2,61E+01	3,43E+01	12%	15%	26%	14,1	17,3	23%	1	0,644
MR1226	3,22E+01	3,08E+01	14%	13%	-3%	15,1	16,2	7%	1	0,698
MR1234	3,74E+01	3,44E+01	16%	14%	-8%	16,0	17,1	7%	1	0,390

Bande 4

Matériau	A4 (PI)	A4 (PE)	A4% (PI)	A4% (PE)	Ecart A4 %	LG4 (PI)	LG4 (PE)	Ecart LG4	K4 (PI)	K4 (PE)
MR1210	3,85E+01	4,03E+01	16%	17%	8%	22,4	23,6	5%	0,244	0
MR1211	7,01E+01	4,95E+01	27%	19%	-29%	29,1	23,4	-19%	1	0,921
MR1212	3,95E+01	3,92E+01	17%	17%	-2%	23,5	24,5	5%	0,119	0,166
MR1213	5,22E+01	3,76E+01	21%	17%	-22%	24,3	22,2	-8%	1	0,167
MS5673	4,91E+01	2,93E+01	21%	12%	-44%	23,4	19,6	-16%	0,417	0,003
MS5676	4,16E+01	3,88E+01	17%	17%	-1%	24,1	22,9	-5%	0,185	0,051
MR1214	5,34E+01	4,32E+01	21%	18%	-14%	26,5	24,4	-8%	0,359	0,150
MR1225	4,15E+01	4,14E+01	18%	18%	-4%	21,5	23,3	9%	0,476	0,309
MR1226	4,72E+01	4,02E+01	20%	17%	-13%	24,4	23,8	-3%	0,486	0,038
MR1234	4,35E+01	4,12E+01	18%	17%	-5%	23,2	22,1	-5%	0,208	0,210

Bande 6

Matériau	A6 (PI)	A6 (PE)	A6% (PI)	A6% (PE)	Ecart A6 %	LG6 (PI)	LG6 (PE)	Ecart LG6	K6 (PI)	K6 (PE)
MR1210	5,75E+01	5,18E+01	24%	22%	-7%	18,2	18,2	0%	0,290	0,149
MR1211	6,37E+01	6,22E+01	24%	24%	-1%	18,8	20,0	6%	0,46	0,216
MR1212	5,61E+01	5,63E+01	24%	24%	-1%	18,2	20,2	11%	0,274	0,247
MR1213	5,64E+01	5,34E+01	23%	24%	2%	17,7	21,2	20%	0,381	0,025
MS5673	5,28E+01	4,35E+01	22%	17%	-23%	17,2	19,2	12%	0,183	0,076
MS5676	5,56E+01	5,59E+01	23%	25%	7%	18,1	20,2	12%	0,230	0
MR1214	5,56E+01	5,90E+01	22%	25%	12%	18,0	20,0	11%	0,309	0,098
MR1225	5,99E+01	5,77E+01	27%	25%	-8%	17,0	20,2	19%	0,259	0,084
MR1226	5,44E+01	5,57E+01	23%	24%	5%	17,6	21,1	20%	0,286	0
MR1234	5,65E+01	5,54E+01	24%	23%	-2%	18,0	20,6	15%	0,180	0,071

Bande 7

Matériau	A7 (PI)	A7 (PE)	A7% (PI)	A7% (PE)	Ecart A7 %	LG7 (PI)	LG7 (PE)	Ecart LG7	K7 (PI)	K7 (PE)
MR1210	4,37E+01	4,38E+01	18%	19%	3%	21,1	21,1	0%	0,336	0,321
MR1211	4,33E+01	4,09E+01	17%	16%	-4%	22,9	22,7	-1%	0,380	0,109
MR1212	3,94E+01	3,80E+01	17%	16%	-5%	21,2	23,5	11%	0,285	0,077
MR1213	4,51E+01	4,43E+01	19%	20%	6%	21,5	25,7	19%	0,459	0,027
MS5673	3,83E+01	7,26E+01	16%	29%	77%	19,5	27,7	42%	0,203	0,285
MS5676	4,31E+01	4,26E+01	18%	19%	5%	21,3	24,2	14%	0,276	0
MR1214	4,39E+01	4,67E+01	18%	20%	13%	21,6	23,1	7%	0	0
MR1225	3,36E+01	4,31E+01	15%	18%	23%	19,5	22,5	15%	0	0
MR1226	4,24E+01	4,30E+01	18%	19%	4%	20,9	26,1	25%	0,318	0
MR1234	4,07E+01	4,73E+01	17%	20%	16%	20,9	24,4	17%	0,118	0

Bandes 8 et 9

Matériau	A8/9 (PI)	A8/9 (PE)	A8/9% (PI)	A8/9% (PE)	Ecart A8/9 %	LG8/9 (PI)	LG8/9 (PE)	Ecart LG8/9	K8/9 (PI)	K8/9 (PE)
MR1210	2,91E+01	2,95E+01	12%	13%	4%	25,4	26,9	6%	0,389	0,076
MR1211	1,61E+01	2,11E+01	6%	8%	32%	20,3	21,3	5%	0,087	0
MR1212	2,90E+01	3,42E+01	12%	14%	16%	27,3	28,5	4%	0,125	0,013
MR1213	2,92E+01	3,70E+01	12%	16%	37%	25,4	27,9	10%	0,418	0,129
MS5673	2,50E+01	2,36E+01	11%	9%	-12%	25,8	25,5	-1%	0,003	0
MS5676	3,03E+01	2,74E+01	13%	12%	-4%	26,4	26,6	1%	0,405	0
MR1214	2,89E+01	1,99E+01	12%	8%	-27%	24,6	24,2	-2%	0,799	0
MR1225	1,72E+01	2,53E+01	8%	11%	41%	22,0	24,6	12%	0	0
MR1226	2,83E+01	3,06E+01	12%	13%	10%	26,2	27,1	3%	0,225	0
MR1234	2,45E+01	3,31E+01	10%	14%	35%	26,9	26,0	-3%	0,032	0

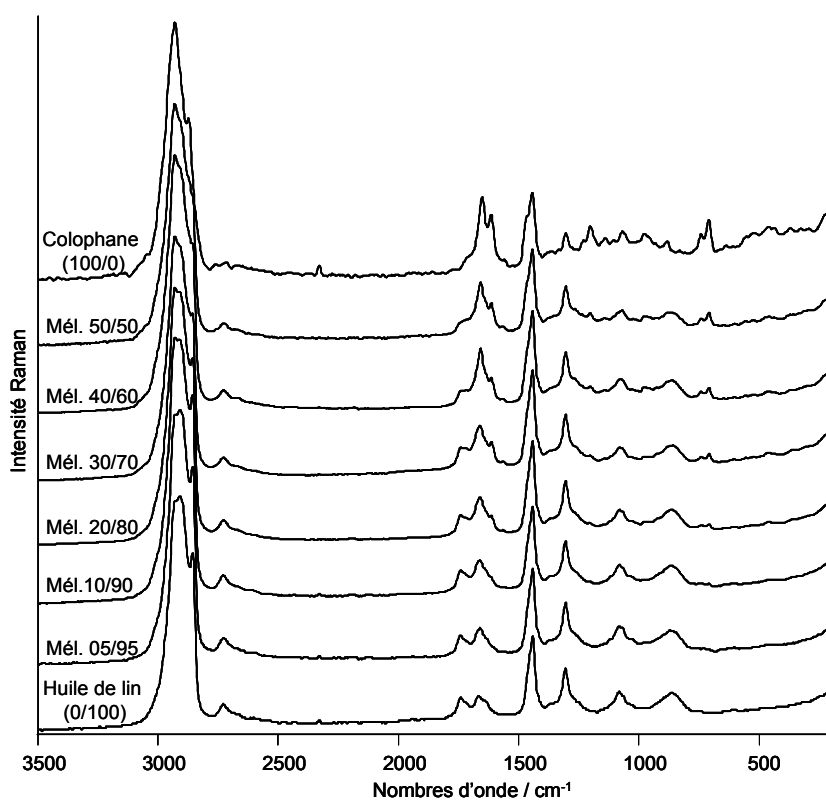
Les bandes 8 et 9 correspondent à la même bande (voir tab. 3-2) si l'une est présente, l'autre est absente et inversement.

Bande 10

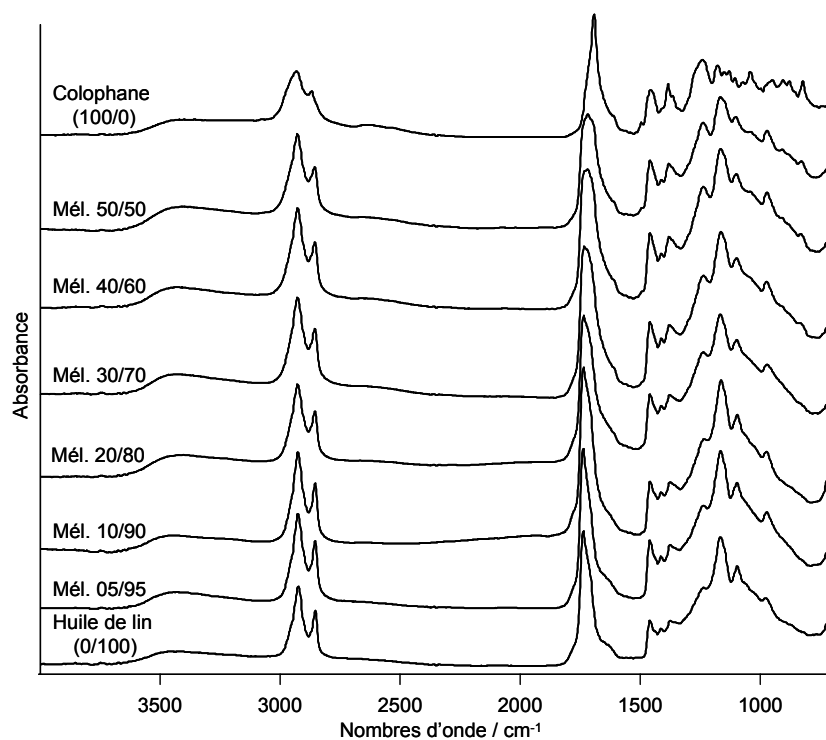
Matériau	A10 (PI)	A10 (PE)	A10% (PI)	A10% (PE)	Ecart A10 %	LG10 (PI)	LG10 (PE)	Ecart LG10	K10 (PI)	K10 (PE)
MR1210	1,20E+00	6,16E-01	1%	0%	-47%	10,0	8,4	-16%	0	0
MR1211	3,28E+00	8,33E-01	1%	0%	-74%	12,9	11,2	-13%	1	0,689
MR1212	8,96E-01	3,65E-01	0%	0%	-60%	9,7	7,6	-21%	0	0
MR1213	2,70E+00	3,40E-01	1%	0%	-86%	10,7	7,7	-28%	0,446	0
MS5673	1,71E+00	2,74E-01	1%	0%	-85%	10,5	8,4	-20%	0	0
MS5676	1,38E+00	8,15E-01	1%	0%	-37%	10,2	22,1	116%	0,073	0,146
MR1214	9,60E-01	4,96E-01	0%	0%	-45%	9,6	13,3	38%	0	0
MR1225	1,90E+00	4,14E-01	1%	0%	-79%	9,1	8,4	-7%	0	0
MR1226	1,56E+00	3,37E-01	1%	0%	-78%	10,2	9,6	-5%	0,006	0
MR1234	1,14E+00	2,15E-01	0%	0%	-81%	9,4	8,9	-6%	0	0

ANNEXE 4-1

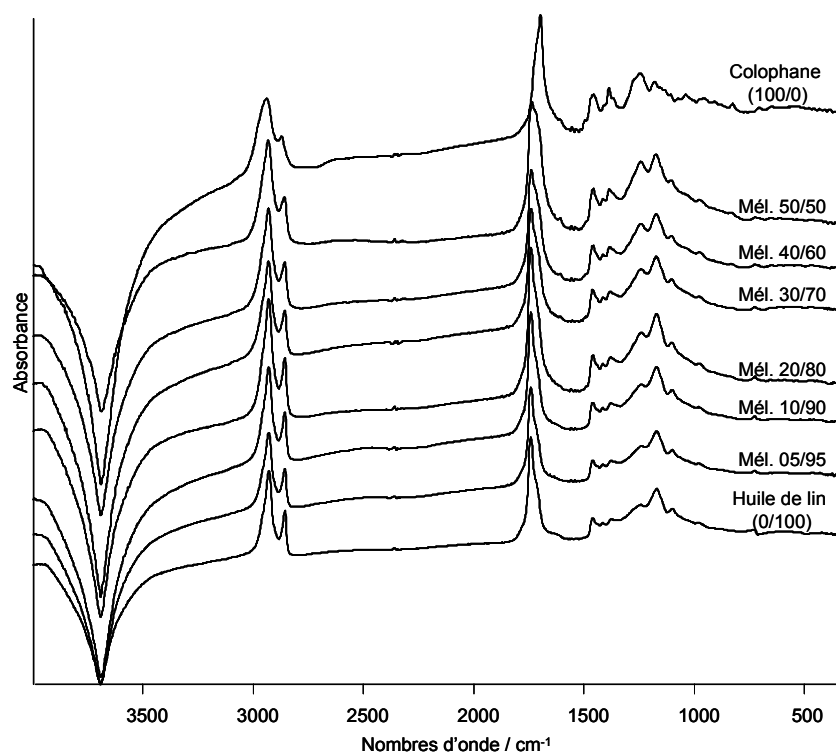
Spectres des différents vernis expérimentaux (mélanges et produits purs)



Spectres FT-Raman des différents vernis expérimentaux (mélanges et produits purs).



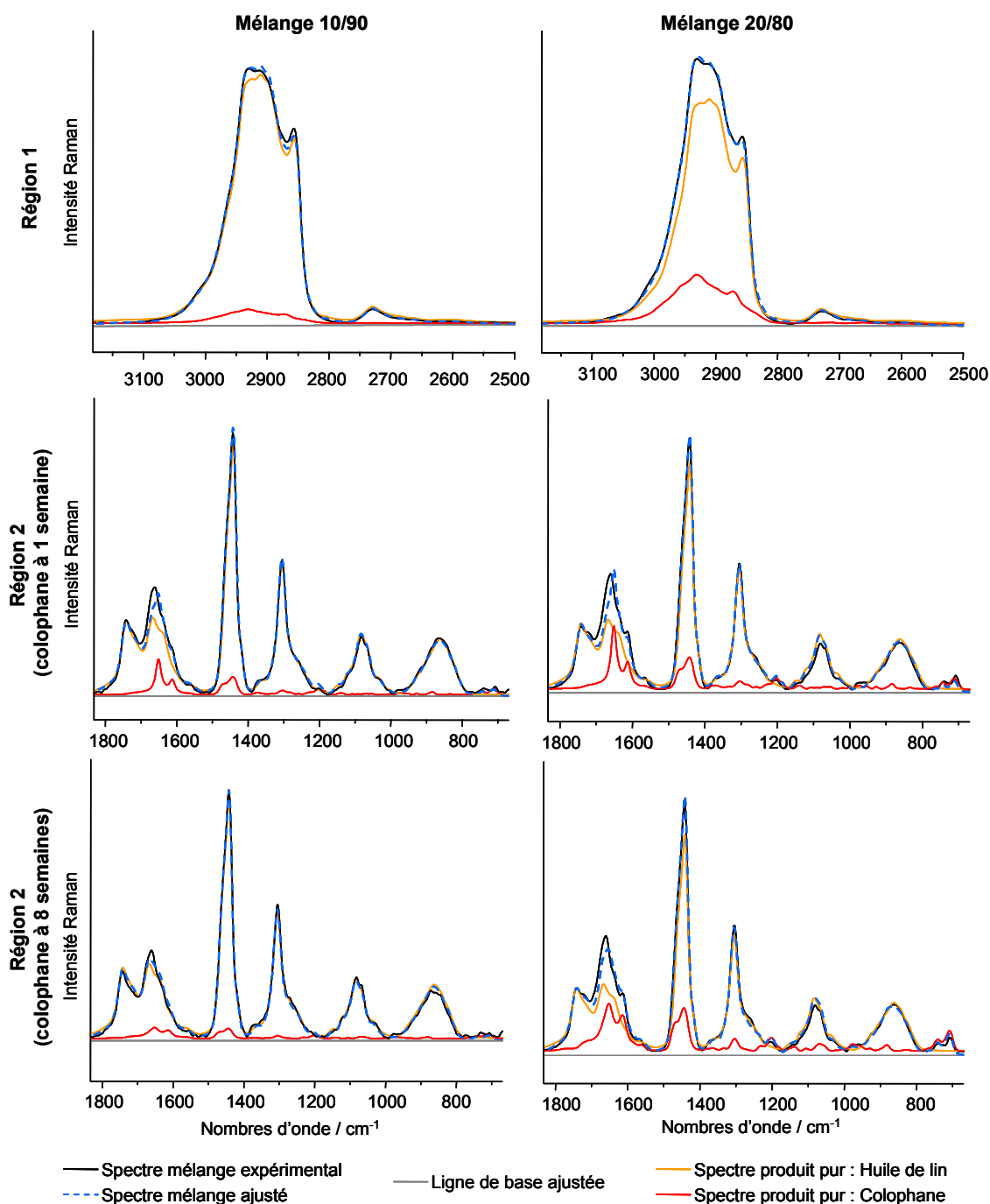
Spectres IR-ATR des différents vernis expérimentaux (mélanges et produits purs) après la correction atmosphérique.



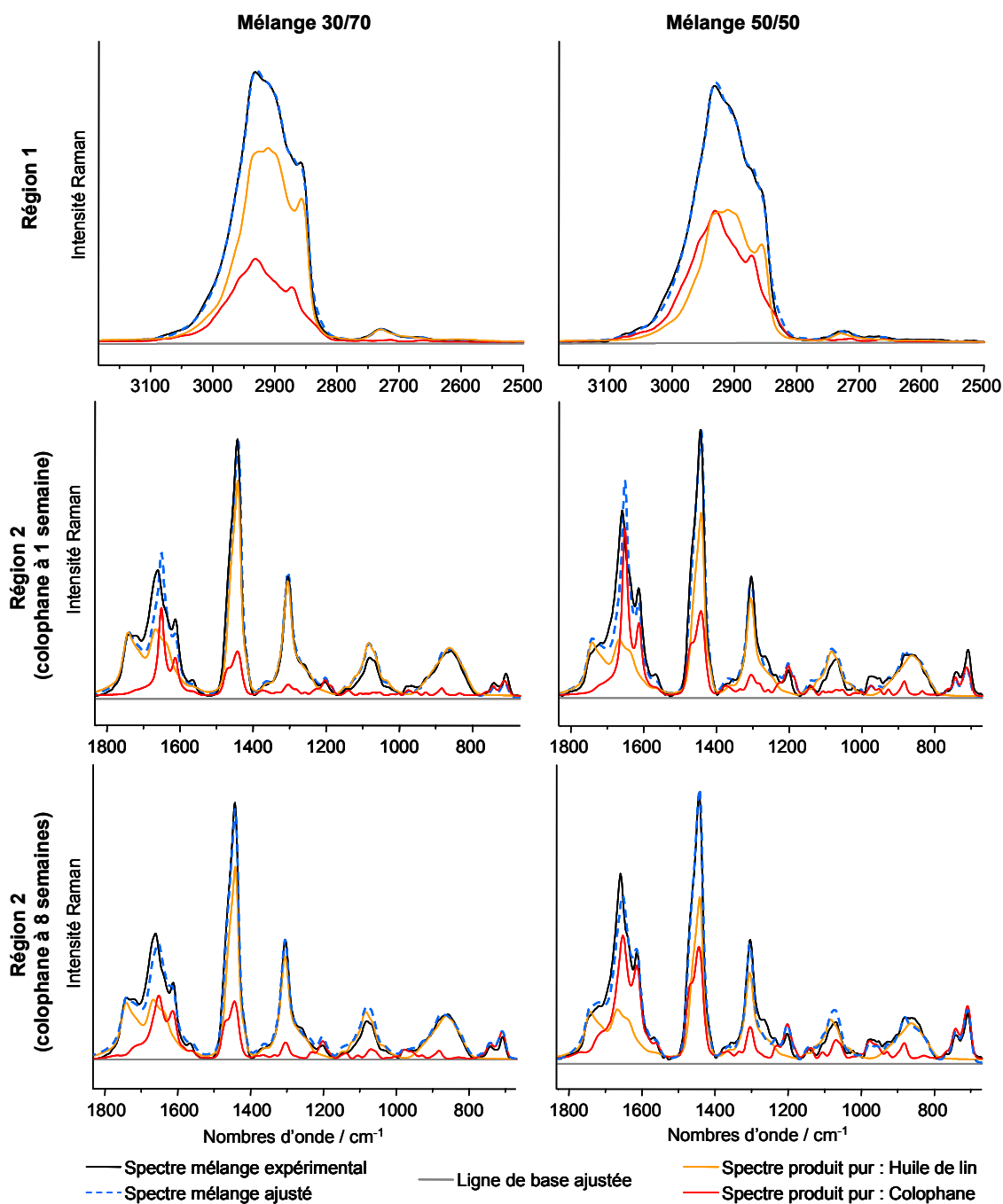
Spectres IR-RS des différents vernis expérimentaux (mélanges et produits purs) après la correction atmosphérique et le calcul de la KKT.

ANNEXE 4-2

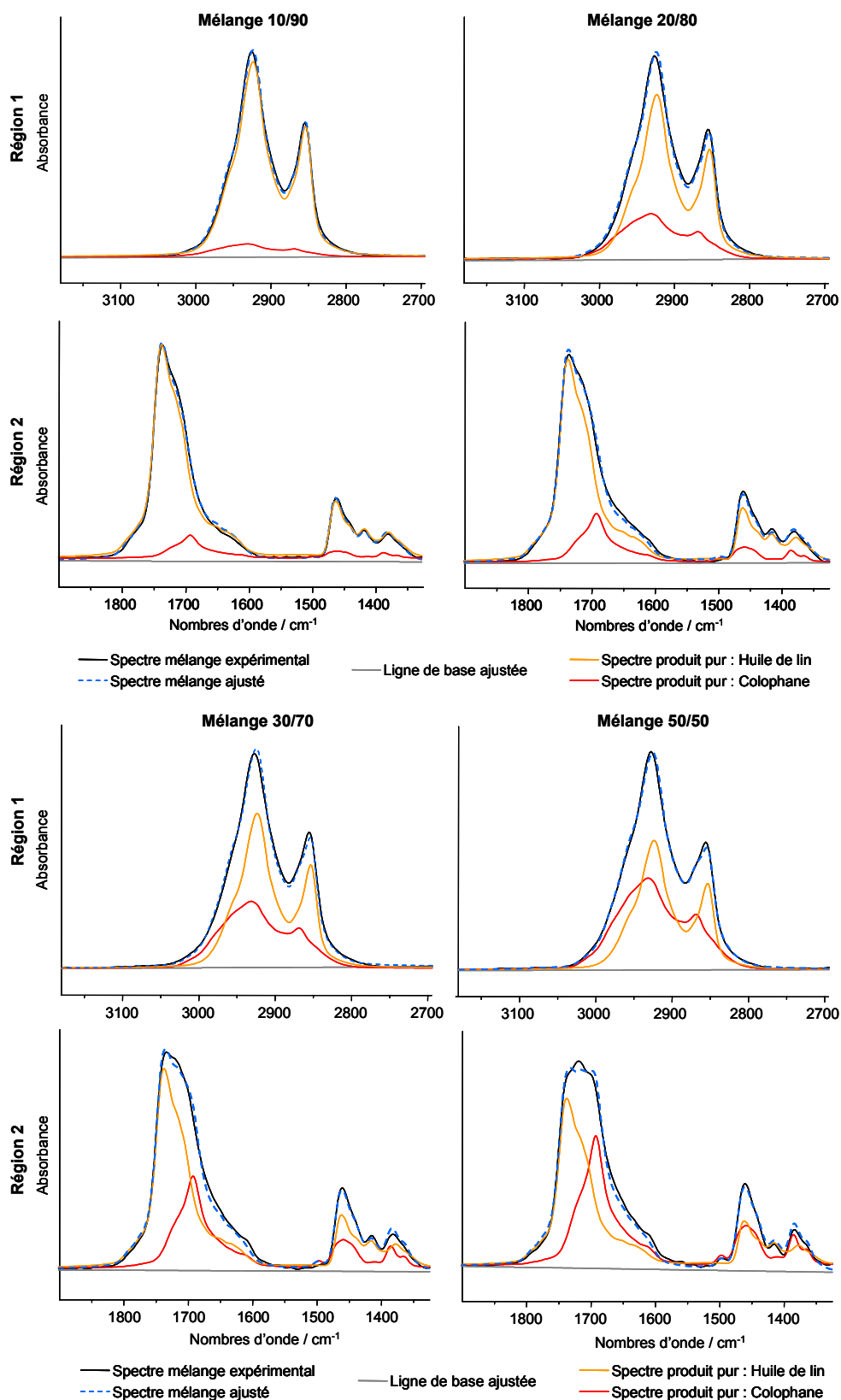
Ajustements des spectres des différents vernis expérimentaux par ceux des produits purs (colophane et huile de lin) - logiciel PALME



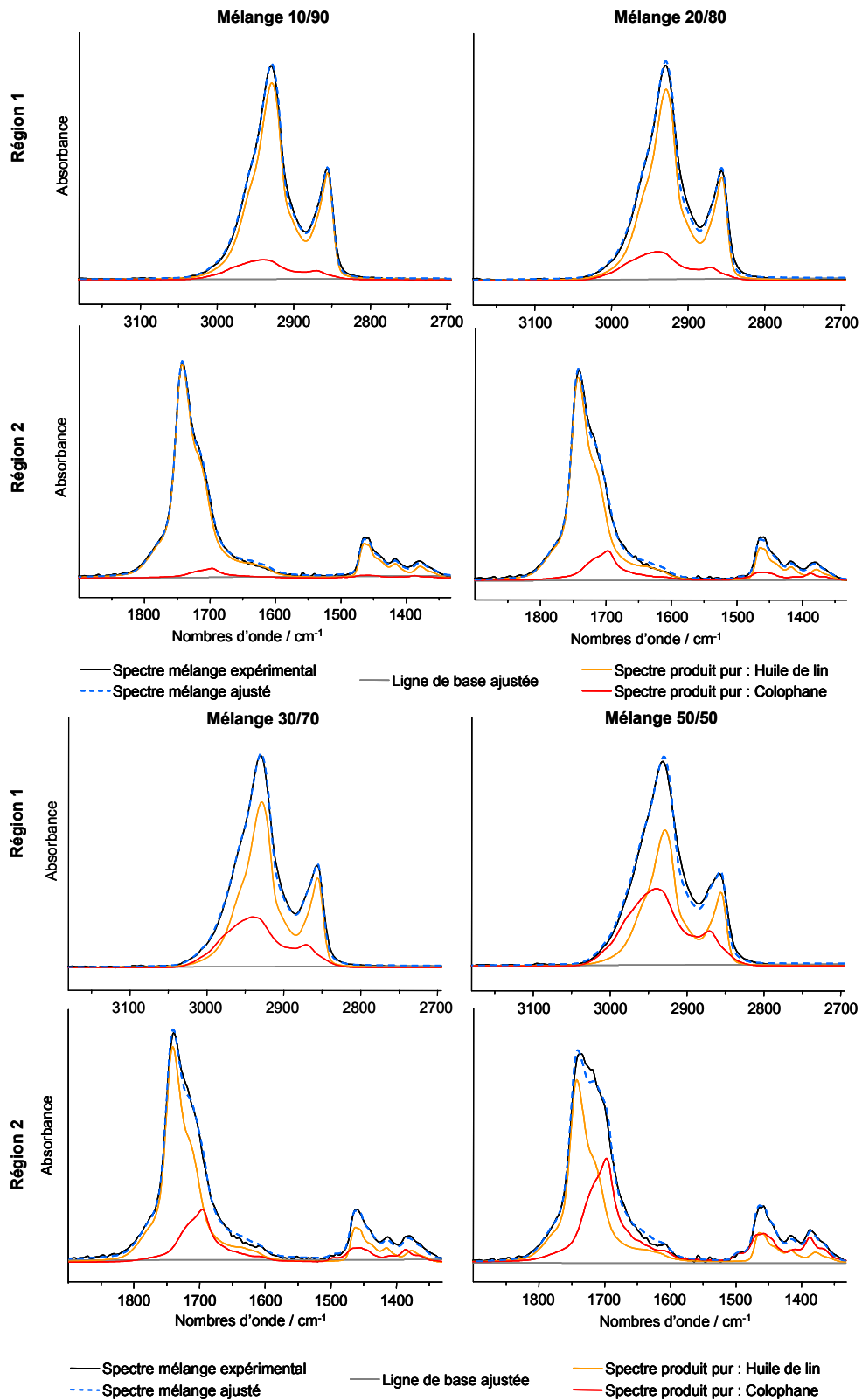
Ajustement des deux régions spectrales en FT-Raman des mélanges 10/90 et 20/80. Deux ajustements de la région 2 des spectres sont présentés : en utilisant tout d'abord pour la colophane un spectre du film à une semaine de séchage, et ensuite un spectre du film à huit semaines de séchage (complément fig. 4-5).



Ajustement des deux régions spectrales en FT-Raman des mélanges 30/70 et 50/50. Deux ajustements de la région 2 des spectres sont présentés : en utilisant tout d'abord pour la colophane un spectre du film à une semaine de séchage, et ensuite un spectre du film à huit semaines de séchage (complément fig. 4-7).



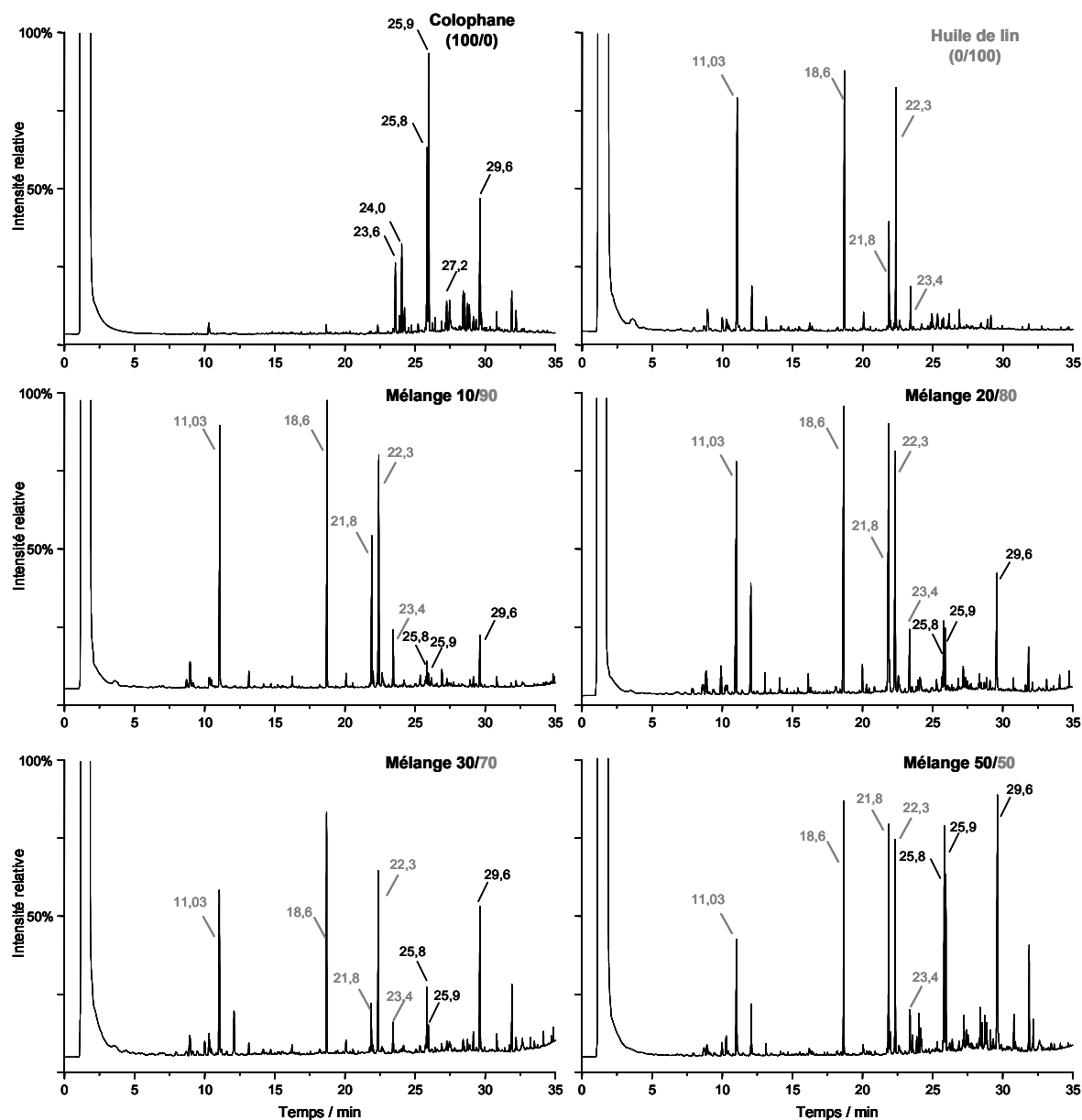
Ajustement des deux régions spectrales en IR-ATR des mélanges 10/90, 20/80, 30/70 et 50/50 (complément fig. 4-8).



Ajustement des deux régions spectrales en IR-RS des mélanges 10/90, 20/80, 30/70 et 50/50 (complément fig. 4-9).

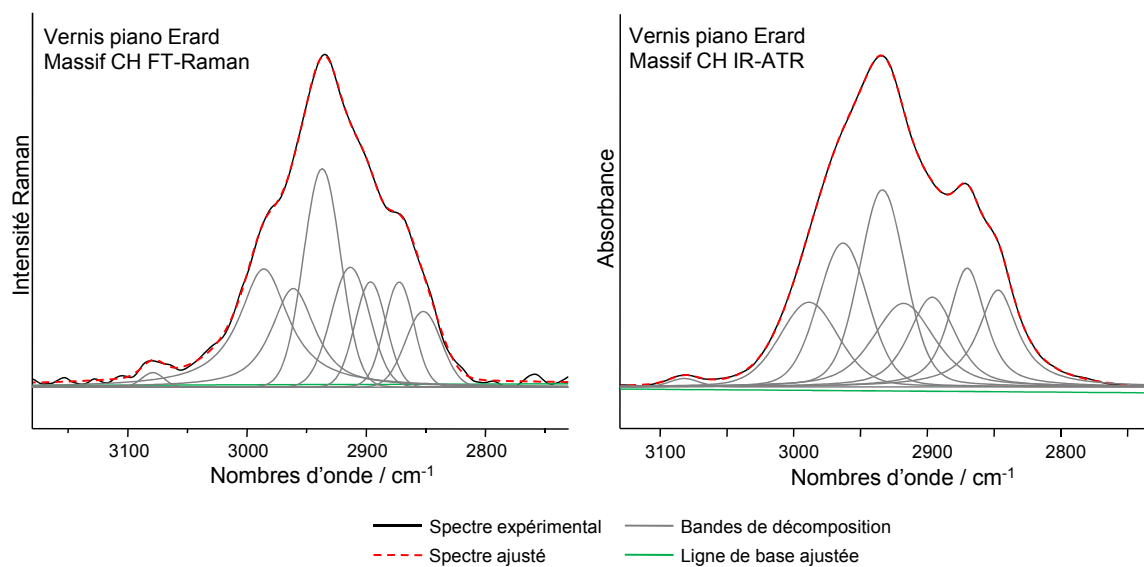
ANNEXE 4-3

Chromatogrammes des vernis expérimentaux (produits purs et mélanges)



Chromatogrammes des films de produits purs (colophane et huile de lin) et des mélanges 10/90, 20/80, 30/70, et 50/50. Les pics chromatographiques indexés sont ceux dont les aires ont permis le calcul des proportions de chacun des deux constituants dans les différents mélanges. En gris les pics relatifs à l'huile de lin, en noir ceux relatifs à la colophane (complément fig. 4-13).

ANNEXE 5-1

Décomposition en bandes élémentaires des spectres (massifs CH) FT-Raman et IR-ATR d'un prélèvement du vernis du piano des frères Erard (1802)

Au bilan, nous obtenons huit bandes de décomposition pour l'ajustement des spectres (massif CH) Raman et infrarouge. Les paramètres d'ajustement ont été par la suite intégrés dans une ACP basée sur les individus de référence (fig. 5-6 et fig. 5-7).

Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications

Céline DAHER

Résumé

Les substances naturelles organiques comme les résines d'arbres, les huiles siccatives, les colles animales, ou encore les gommes ont été employées, dans le domaine du patrimoine, sous leur forme brute ou transformées (chauffées, mélangées, etc.), dans différents contextes et applications (encens, remèdes, vernis, peintures, etc.). Leurs aspects similaires ainsi que leurs compositions chimiques complexes rendent leur identification et leur discernement difficiles. Par ailleurs, ces substances naturelles s'altèrent rapidement, rendant leur reconnaissance encore plus délicate. Les techniques de référence utilisées pour l'analyse de ces substances sont les méthodes séparatives couplées à la spectrométrie de masse, mais nécessitent un prélèvement de l'échantillon (qui sera détruit), alors que la demande accrue de la préservation des biens culturels requiert de plus en plus des analyses non destructives. Les spectroscopies Raman et infrarouge offrent l'accès aux propriétés structurales des matériaux tout en ayant la possibilité d'être non destructives, voire non invasives, elles peuvent donc constituer une alternative aux techniques séparatives.

Dans ce travail de thèse, les potentialités de ces spectroscopies ont été exploitées en tentant de construire des méthodologies de traitement des signatures vibrationnelles qui mettent en évidence les différences entre les familles chimiques de notre corpus tout en gardant un lien avec la chimie de ces matériaux. Ces méthodologies sont élaborées et présentées de manière successive, d'une approche simple basée sur des absences et présences de bandes sur les spectres Raman et IR des différents échantillons de notre corpus ; à des procédures multivariées plus complexes comme des décompositions spectrales suivies d'analyses en composantes principales jusqu'alors jamais utilisées conjointement. Ces méthodologies ont permis de reconnaître des substances naturelles organiques en les classant par familles et sous-familles chimiques, jusqu'aux espèces d'arbres des résines de notre corpus. Le vieillissement de ces matériaux a également été caractérisé, et l'influence qu'il peut avoir sur la reconnaissance des substances a été évaluée, des critères d'altération ont également été définis. Outre le vieillissement, ces matériaux ont souvent été utilisés transformés et mélangés comme c'est le cas pour les vernis anciens. Afin d'évaluer la capacité des spectroscopies vibrationnelles à détecter voire quantifier les composants d'un mélange de substances organiques, une méthodologie d'exploitation des spectres Raman et IR de vernis expérimentaux a été mise en place et validée par des analyses par méthodes séparatives.

L'ensemble des développements méthodologiques a été appliqué à différents types de matériaux du patrimoine, représentatifs des différentes situations pouvant être rencontrées dans le domaine du patrimoine : des résines archéologiques d'un site yéménite du XI^{ème} siècle, des matériaux bruts retrouvés dans le fonds de commerce d'un marchand de couleurs du XIX^{ème} siècle, et enfin un corpus d'instruments de musique vernis issus des collections du Musée de la Musique (Cité de la Musique, Paris).

Mots clés

Patrimoine culturel, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge, analyses multivariées (ACP), substances naturelles organiques, vernis.

Abstract

Natural organic substances such as resins, oils, animal glues and gums are involved in many aspects of the cultural heritage field. Their presence in different forms (raw, transformed, mixtures), with various conservation states, constitute a real challenge regarding their recognition and discrimination. In order to take up this challenge, and provide answers about cultural heritage conservation and historical issues, chemical analyses are required. The characterization of such media usually implies the use of separative techniques coupled to mass spectrometry which requires destructive samplings and specific analytical preparations. Raman and infrared spectroscopies can constitute an alternative technique since they provide information about the material structural properties, with the advantage of being non-destructive and even non-invasive.

New approaches are here proposed, using FT-Raman and infrared spectroscopies for the identification and differentiation of natural organic substances. These methodologies are developed and presented successively: a first approach, based on the presence and/or absence of characteristic bands distinguishing the different chemical families of our corpus, then a more complex procedure combining spectral decomposition and multivariate analyses (Principal Component Analyses) was performed on the CH stretching region of a large set of reference materials. New discriminating criteria were established, clustering the different chemical families and sub-families, and sometimes, for the resins, distinguishing the tree species from which they exude. The ageing of these substances was also characterized, and the impact it could have on the material identification was evaluated, and finally, degradation criteria were defined. Moreover, these materials have often been processed and mixed together for different purposes as for varnishes. In order to evaluate the abilities of Raman and infrared spectroscopies to detect and quantify the different components of a mixture, a specific procedure for treating the vibrational data recorded on a set of experimental varnishes has been implemented, and validated using separative methods.

All the methodological developments have been applied successfully to different types of materials and objects, representative of different cases encountered in the cultural heritage field: archaeological resins from a medieval site in Yemen, raw organic materials from an old commercial inventory of a color maker in Paris during the 19th century, and finally a corpus of varnished musical instruments from the collections of the "Musée de la Musique" (Cité de la Musique, Paris).

Keywords

Cultural heritage, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, multivariate analysis (PCA), natural organic media, varnish.