



HAL
open science

Le patrimoine culturel sur papier. De la compréhension des processus d'altération à la conception de procédés de stabilisation

Anne-Laurence Dupont

► **To cite this version:**

Anne-Laurence Dupont. Le patrimoine culturel sur papier. De la compréhension des processus d'altération à la conception de procédés de stabilisation. Chimie. Université Evry Val d'Essonne, 2014. tel-01115774

HAL Id: tel-01115774

<https://theses.hal.science/tel-01115774>

Submitted on 12 Feb 2015

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.



UNIVERSITE Evry Val d'Essonne

Habilitation à Diriger des Recherches

Année universitaire 2013-2014

Discipline : CHIMIE - SECTION CNU 33

Présentée publiquement par

Anne-Laurence Dupont

Le patrimoine culturel sur papier

De la compréhension des processus d'altération à la conception de procédés de stabilisation



Soutenue le 11 juin 2014, devant le jury constitué de

Gérard Mortha	Professeur INP-Grenoble Pagora	Rapporteur
Anne Varenne	Professeur Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris	Rapporteur
Mireille Defranceschi	Professeur Ecole Centrale de Paris	Rapporteur
Richard Cole	Professeur Université Pierre et Marie Curie	Examineur
Hervé Cheradame	Professeur Université Evry Val d'Essonne	Examineur
Bertrand Lavédrine	Professeur Muséum National d'Histoire Naturelle	Examineur



Table des matières

1. Introduction.....	3
2. Dégradation de la cellulose et stabilité du papier. Caractérisation, mécanismes, développement analytique	6
2.1 Le rôle de l'encollage à la gélatine dans la longévité du papier	6
2.2 Le mécanisme de dissolution de la cellulose par complexation avec LiCl/DMAc	11
2.3 La dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec et la recherche d'antioxydants.....	13
2.4 Caractérisation de marqueurs moléculaires de dégradation du papier.....	23
2.5. Caractérisation intégrale de la dégradation du papier - Taux d'émission des composés organiques volatils.....	30
2.6. Dégradation induite par les polluants volatils sur les matériaux cellulosiques	35
3. Stratégies pour la préservation des documents sur papier : Désacidification et renforcement simultanés des documents sur papier par les polysiloxanes.....	43
4. Projet de recherche	53
4.1. Introduction	53
4.2 Caractérisation en spectrométrie de masse de la dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec du papier.....	53
4.3 Conservation matérielle du papier de presse par les polysiloxanes. Etude des réseaux interpénétrés pour le renforcement et la désacidification des papiers patrimoniaux (CoMPresSil).....	56
4.4. Distribution des masses molaires de celluloses spéciales	60
5. Conclusion et perspectives de la recherche	63
Liste des abréviations	65

6. Identité, activités de recherche et d'enseignement.....	66
6.1 <i>Curriculum vitæ</i>	67
Formation	67
Parcours professionnel	67
Bourses et qualification	67
Champs disciplinaires et compétences	68
Thèmes de recherche.....	68
Bilan des enseignements.....	68
Bilan de la production scientifique	68
Bilan de l'encadrement scientifique et accueil de chercheurs.....	68
6.2 Production scientifique.....	69
Revue à comité de lecture (RCL).....	69
Conférences invitées	71
Actes et résumés de colloques à comité de lecture (ACCL)	72
Communications	73
Chapitre d'ouvrage	74
Communications par affiche	75
6.3 Encadrement de la recherche - Accueil de chercheurs - Enseignement.....	76
Encadrement scientifique	76
Post-doctorant(e)s	76
Doctorant(e)s.....	77
Masters et assimilés	77
CDD (ingénieur(e)s).....	79
Personnel permanent de l'équipe papier/cellulose CRCC USR 3224	79
Accueil de chercheurs étrangers (missions scientifiques de courte durée)	80
Enseignement	80
6.4 Animation et gestion de la recherche - Coopérations - Implications et reconnaissance scientifiques	81
Programmes de recherche et financements.....	81
Reconnaissance internationale et affiliations professionnelles.....	82
Review d'articles.....	82
Activités de valorisation et vulgarisation.....	83

Chapitre 1

Introduction

Mes activités de recherche regroupent deux types de problématiques, celles qui concernent la connaissance des matériaux cellulotiques du patrimoine et l'étude des processus physico-chimiques de leur dégradation – évaluation de l'état de conservation, compréhension des phénomènes d'altération – et celles qui touchent aux questions relatives à l'environnement des collections et le développement de stratégies de préservation par des procédés novateurs préventifs et curatifs. Ces recherches ambitionnent une meilleure compréhension des phénomènes réactionnels se déroulant au cours du vieillissement des matériaux cellulotiques. Une composante indissociable de ces recherches est qu'elles impliquent souvent le développement de méthodes d'analyse applicables aux matériaux du patrimoine, permettant d'apporter des informations précises et nouvelles sur les processus de dégradation et les niveaux d'endommagement.

Une réflexion globale sur les questions de la préservation du patrimoine est à la base de ces travaux. La problématique de la durabilité des matériaux (hémi)cellulosiques et lignocellulosiques, et par conséquent de la stabilité et longévité des documents sur papier, fait partie des préoccupations majeures pour la conservation du patrimoine graphique et écrit au niveau national et international. Une approche scientifique de cette thématique sous des angles variés permet de mieux appréhender l'ensemble des aspects qu'elle revêt. C'est cette approche que j'ai privilégiée et qui m'a guidée dans le choix du plan qui structure le résumé de mes travaux scientifiques et la prospective de recherche que je propose pour les années à venir.

Mes activités de recherche se sont pleinement développées depuis mon recrutement en 2001 au CRCC (MNHN-CNRS-MCC). Elles trouvent toutefois leur origine dans une double formation en biochimie en 1987 (DEA, U. Montpellier) et en conservation-restauration des biens culturels en 1994 (MST, U. Paris I-Sorbonne) et se sont matérialisées d'abord par des stages et contrats à partir de 1993 dans deux institutions étrangères, l'Institut Canadien de Conservation (ICC) et l'Instituut Collectie Nederland (rebaptisé Netherlands Cultural Heritage Agency), avant d'entreprendre mon doctorat en 1998.

Ma recherche doctorale portait sur les aspects macromoléculaires de la cellulose et l'impact de la gélatine en tant qu'agent d'encollage au cours du vieillissement du papier, principalement par chromatographie d'exclusion stérique. La thèse en sciences de la conservation à la National Gallery of Art (NGA) de Washington, dirigée par E. René de la Rie et soutenue en mars 2003 à l'Université d'Amsterdam, a mis en place des travaux dont l'objectif était de mieux comprendre certains aspects de la singulière longévité des documents graphiques. D'autres aspects plus fondamentaux, relevant de la chimie macromoléculaire de la cellulose, y ont été abordés, aspects que nous avons approfondi en 2004 en collaboration avec Gérard Mortha (Pagora INP-Grenoble) en nous intéressant au mécanisme de dissolution de la cellulose dans le solvant d'analyse chromatographique (chlorure de lithium/*N,N*-diméthylacétamide) et en étudiant la nature des liaisons entre sa composante ionique et la cellulose. Un autre thème de recherche dans la continuité de ma thèse a été l'approfondissement de l'étude du jaunissement des papiers

en relation avec la présence de gélatine, en 2005 en collaboration avec Mauro Missori de l'Istituto dei Sistemi Complessi (CNR Rome).

Certaines autres thématiques de recherche que j'ai développées au CRCC ont émergé à partir des thèmes que j'ai abordés durant mes années de formation. Notamment, un sujet auquel je m'étais intéressée lors des années pré-doctorales et dont j'ai repris la recherche en 2008 en collaboration avec René de la Rie (National Gallery of Art, Washington) dans le cadre d'un Programme international de coopération scientifique CNRS (PICS), concerne la dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec, et notamment la compréhension de ce phénomène particulier et extrêmement rapide d'oxydation/hydrolyse de la cellulose. De même lors des projets menés à l'ICC en 1996-97, j'avais abordé le thème de la caractérisation des premiers signes d'altération des objets patrimoniaux, en étudiant la dégradation de la soie textile en conditions d'exposition à la lumière, et la dégradation de la cellulose lors de l'exposition du papier à des microenvironnements de stockage chargés en composés organiques volatils (COV) acides, notamment en acide acétique. Nous poursuivons ces recherches sur l'impact de l'environnement intérieur sur les matériaux cellulosiques depuis 2009, en collaboration avec Jean Tétreault (ICC, Ottawa). L'objectif, outre la compréhension des phénomènes d'altération due aux composés volatils à fonctionnalité carbonyle, carboxyle et peroxyde, est de pouvoir établir des recommandations précises pour des conditions de conservation optimisées, rentables et durables, destinées aux institutions patrimoniales abritant des collections cellulosiques.

En complémentarité des aspects macromoléculaires du comportement de la cellulose au cours du vieillissement, la caractérisation des composés de faible masse molaire issus de la dégradation du papier par électrophorèse capillaire (détection PDA ou spectrométrie de masse) et la mesure des taux d'émission des COV en vue d'identifier et de quantifier des marqueurs moléculaires définissant les niveaux d'altération, recherche soutenue par le Ministère de la culture (MCC) en 2006 et 2010, nous a permis d'appréhender les phénomènes de la dégradation de façon intégrale par une approche analytique multiple.

La recherche que nous menons sur la mise au point d'un traitement de renforcement et désacidification simultanés des papiers acides et fragiles par les aminoalkylalcooxysilanes (AAAS) initiée en 2004 grâce à un projet CNRS Matériaux en collaboration avec Hervé Cheradame (Université Evry) relève, elle, de la thématique de mise au point de nouvelles méthodologies de conservation dans une optique de conservation préventive et curative. Le procédé repose sur la constitution d'un sous-réseau polysiloxane interpénétré au réseau fibreux papetier. Il rejoint une des premières études à laquelle j'avais participé en tant que stagiaire à l'ICC en 1993 sur l'évaluation de plusieurs procédés commerciaux de désacidification de masse des documents d'archives et de bibliothèques. Cette thématique a ensuite été soutenue par le MCC et se poursuit actuellement avec le doctorat de Camille Piovesan financé par la fondation PATRIMA (ComPresSil).

Ces travaux font appel à des compétences multiples. Les sciences de la conservation du patrimoine s'appuient sur un vaste spectre de disciplines scientifiques pour répondre à des questions d'intérêt relatives au domaine de la conservation. Ces disciplines sont aussi diverses que la chimie, la physique, les sciences des matériaux, la biologie ou l'histoire des techniques et l'histoire de l'art. La recherche dans ce domaine pose des problèmes complexes dus à la nature composite et souvent évolutive des objets, à leur vocation artistique et culturelle, ainsi que, dans un sens plus large, à la déontologie et aux évolutions socio-culturelles en matière de préservation du patrimoine. Il faut pouvoir proposer des solutions applicables à des problèmes concrets de terrain quand cela est nécessaire, mais également être capable de concevoir et de conduire des recherches de fond qui contribuent à la maturité et au positionnement de la discipline en tant que discipline scientifique. Un défi majeur est de pouvoir créer un terrain de communication entre sciences, conservation et art, ce qui implique, entre autres, de savoir évoluer sur une base de respect mutuel au-delà des différences de langage et de méthodologie qui souvent éloignent les champs disciplinaires.

Le caractère fortement pluridisciplinaire et souvent interdisciplinaire de la recherche en conservation du patrimoine implique la mise en place de collaborations multiples et diverses. A ce titre, si j'ai pu mener à bien ma recherche c'est largement grâce aux coopérations fructueuses que j'ai eu la chance de pouvoir établir, tant nationales (Pagora INP-Grenoble, Université Evry, Université Cergy-Pontoise, Université Paris Est-Créteil, Université Pierre et Marie Curie, Centre scientifique et technique du bâtiment, Archives nationales, Bibliothèque nationale de France, Centre de recherche et de restauration des musées de France) qu'internationales (National Gallery of Art-Washington, Library of Congress-Washington, Institut canadien de conservation-Ottawa, Fraunhofer ISC-Bronnbach, Institute of Applied physics CNR-Florence, Istituto dei Sistemi Complessi CNR-Rome, Dongguk University-Séoul, University of Natural Resources and Applied Life Sciences BOKU-Vienne, National Research Center-Le Caire, Victoria and Albert Museum-Londres).

Enfin, plus largement, afin d'aborder des questions de fond incluant les nouveaux défis sociétaux, la recherche en sciences de la conservation doit également être menée dans un cadre transdisciplinaire. Certes la conservation du patrimoine est fondée sur la compréhension de l'objet d'art et de culture mais elle doit aussi être utile et bénéfique à la société contemporaine et aux générations futures. C'est en ayant cela à l'esprit que j'ai abordé ma recherche.

Ce document est organisé en chapitres regroupant les thèmes de recherche évoqués au début de cette introduction. Il est basé sur un compromis entre résumé étendu et document exhaustif. En ce sens l'emphase a été mise sur la mise en valeur des résultats essentiels par les figures en appui de l'explication textuelle. Les références bibliographiques sont données simplement pour étayer le propos quand cela est nécessaire et en soutien des faits scientifiques évoqués quand ces derniers sont hors du champ direct de la recherche en question. Chaque contribution est présentée avec suffisamment de détails pour en comprendre les objectifs, l'approche, les choix, les critères et les résultats importants. Le propos est de motiver la recherche d'une information plus détaillée et référencée si besoin dans les publications auxquelles ces travaux ont donné lieu. Pour chaque projet de recherche les publications principales, les collaborations et les étudiants ou post-doctorants impliqués sont cités dans un encadré. Les publications et collaborations sont aussi listées en détail à la fin de ce document dans le chapitre 6.

Chapitre 2

Dégradation de la cellulose et stabilité du papier. Caractérisation, mécanismes, développement analytique

2.1 Le rôle de l'encollage à la gélatine dans la longévité du papier

Cette recherche a constitué mon projet de doctorat, effectué à la National Gallery of Art (NGA, Washington), Scientific Research Department, sous la direction de E. René de la Rie. Elle a été financée par le *Charles E. Culpeper Advanced Fellowship in Conservation Science* et a fait l'objet d'une collaboration avec C. Shahani et G. Harrison (Library of Congress). Au départ, nous avons engagé une réflexion concertée et un dialogue avec les restaurateurs, historiens d'art et scientifiques en conservation de la NGA. Ceci a permis de mieux cerner les préoccupations de terrain et de formuler certaines lacunes en matière de recherche en conservation des documents graphiques. Savoir dialoguer avec les autres professionnels du domaine est une nécessité qui requiert une bonne connaissance des problèmes du terrain et des enjeux, ce à quoi ma formation en conservation-restauration m'a sensibilisée. Suite aux discussions engagées, il est apparu que le thème de l'encollage des papiers et plus particulièrement de la gélatine, produit traditionnellement utilisé par les maîtres papetiers en occident jusqu'au XVIII^e siècle et de son rôle dans la longévité du papier, était encore largement méconnu. Les études qui avaient été consacrées par le passé à la stabilité des papiers anciens (XIV^e-XVIII^e siècles) abordaient le sujet du point de vue de l'analyse élémentaire (présence ou absence de certains cations comme le calcium et le magnésium) ou strictement macroscopique (propriétés mécaniques des papiers). J'ai décidé de conduire ma recherche plus particulièrement au niveau de l'aspect chimique macromoléculaire de la cellulose, qui jusqu'alors avait été négligé.

Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle la fabrication du papier en Europe a fait usage de chiffons de lin, chanvre et coton comme matière première de la pâte, à laquelle étaient éventuellement ajoutées des charges minérales. La gélatine, le plus souvent extraite de peaux et d'os de bovins, parfois aussi de peaux de poisson, était utilisée comme agent d'encollage afin de réduire l'effet buvard et d'améliorer la tenue des encres.^{1,2} Les papetiers ajoutaient généralement aux bains d'encollage des sels d'aluminium (alun). L'alun, sous sa forme de sulfate de potassium et d'aluminium hydraté, extrait de l'alunite, l'ardoise et le schiste, permettait de retarder la biodétérioration par les microorganismes des bains d'encollage. L'alun permettait aussi d'effectuer un meilleur ancrage chimique de la gélatine au papier la rendant insoluble en cas de ré-humidification et d'augmenter l'imperméabilité du papier afin d'éviter la diffusion des encres.³ L'objectif de ma recherche a été de déterminer dans quelle mesure la présence de ces encollages était un facteur favorisant la stabilité du papier au cours de son vieillissement.

¹ Diderot, J.J. Encyclopédie ou Dictionnaire Raisonné de Sciences, des Arts et des Métiers, par une Société de Gens de Lettres, 11, A. Neufchastel, Samuel Faulche et Compagnie (1765)

² De Lalande, J.J.F. Art de faire le papier, Académie Royale des Sciences (1761)

³ Brückle, I. Conference Papers Manchester 1992, The Institute of Paper Conservation, Fairbrass, S. (Ed.) (1992) 201-206

En premier lieu, afin de pouvoir faire une évaluation précise et juste, nous avons mis au point une méthode non dégradante de dissolution de papiers d'origines diverses à des fins d'analyse et de caractérisation de la cellulose, et déterminé les paramètres inhérents au système cellulose-solvant. L'analyse en chromatographie d'exclusion stérique couplée en diffusion multiangulaire de lumière laser et réfractométrie différentielle (SEC/MALS-RI) a permis de montrer que la méthode utilisant le chlorure de lithium/*N,N*-diméthylacétamide (LiCl/DMAc) était non agressive et produisait des solutions de cellulose stables qui pouvaient au besoin être conservées plusieurs mois avant analyse. Les valeurs des masses molaires moyennes (M_r) M_n , M_w , M_z et de la polydispersité (PD) de la cellulose demeurent pratiquement inchangées après 10 mois dans le solvant non dilué (8 % LiCl/DMAc) ou dilué à 2 % LiCl (tableau 1). La valeur moyenne obtenue pour le facteur d'échelle $q^{(4)}$, compris entre 0,5 et 0,6, indique d'une part une conformation en pelote statistique des chaînes de polymère et d'autre part, une bonne qualité de dissolution (fig. 1). A partir du comportement en solution diluée à 0,5 % LiCl/DMAc (solvant chromatographique) il apparait que LiCl/DMAc est, en termes thermodynamiques, un bon solvant de la cellulose, voire un solvant thêta. La conformation de la cellulose dans 0,5 % LiCl/DMAc varie un peu avec la masse molaire, les molécules de M_r supérieur à 10^6 g mol⁻¹ adoptent une conformation légèrement plus rigide ($q > 0,6$), tandis que les molécules de plus faibles masses, inférieures à $3,5 \times 10^5$ g mol⁻¹, ont une conformation plus compacte ($q = 0,43$) (fig. 2). Ceci peut être attribué à une différence dans le degré de complexation de la chaîne macromoléculaire (fonctions hydroxyles) avec la portion saline du solvant, un degré de complexation plus important résultant en une conformation un peu plus rigide due à une répulsion des charges. A l'opposé, la conformation plus compacte en solution de la cellulose dégradée des papiers vieilliss est sans doute due au fait de la présence de groupements fonctionnels oxydés diminuant le degré de complexation avec le solvant. Les analyses ont également permis de déterminer une valeur moyenne du dn/dc de la cellulose dans 0,5 % LiCl/DMAc de 0,077 mL g⁻¹.

Tableau 1. M_r (g mol⁻¹), PD et q de cellulose de Whatman No.1 fraîchement dissous dans 8 % LiCl/DMAc (W8-t0) et de solutions vieilles de 10 mois à 2 % LiCl/DMAc (W2-t10m) et à 8 % LiCl/DMAc (W8-t10m) (Extrait de RCL 7)

Echantillons	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$M_z \times 10^{-5}$	PD	q
W8-t0 (\pm RSD %)	3,96 (\pm 7,8%)	6,68 (\pm 2,0%)	10,09 (\pm 4,6%)	1,70 (\pm 7,1%)	0,59 (\pm 3,6%)
W2-t10m	3,66	6,50	10,29	1,78	0,62
W8-t10m	3,51	6,68	10,80	1,91	0,58

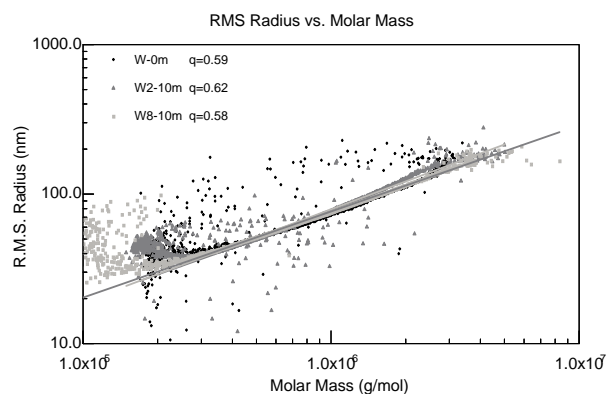


Figure 1. Rayons quadratiques moyens (rms) en fonction de M_r (log-log) pour W8-t0, W2-t10m et W8-t10m (Extrait de RCL 7)

⁽⁴⁾ La relation entre M_r et taille d'un polymère est habituellement représentée par la loi d'échelle: $\sqrt{\langle r_g^2 \rangle} = Q M_r^q$

Le facteur d'échelle q est la pente dans la droite du rayon quadratique moyen (rms) ($\sqrt{\langle r_g^2 \rangle}$) en fonction de M_r (log-log).

Les dimensions d'un polymère dépendent des interactions solvant-polymère, la valeur de q indique la conformation macromoléculaire du polymère en solution.

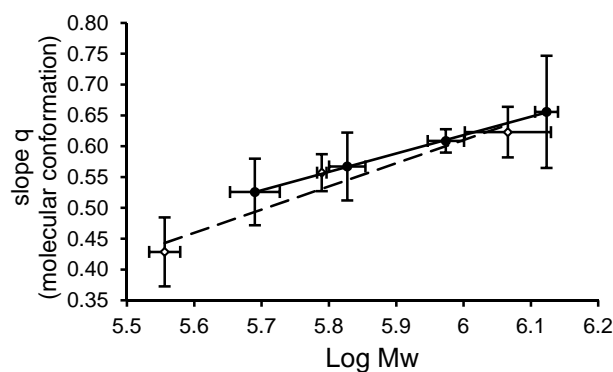


Figure 2. (●) q en fonction de $\log M_w$ sur 4 fractions d'élution de 0,5 mL sur la région du pic chromatographique entre 17 et 19 mL; (◇) q en fonction de $\log M_w$ sur 3 fractions d'élution recouvrant tout le pic (15-22 mL) (Extrait de RCL 10)

Ces chapitres de la thèse ont fait l'objet des publications

Dupont, A.-L. *Polymer* 44, 15 (2003) 4117-4126 (RCL 7)⁽⁵⁾

Dupont, A.-L., Mortha, G. *Journal of Chromatography A* 1026 (2004) 129-141 (RCL 9)

Dupont, A.-L. Harrison, G. *Carbohydrate Polymers* 58, 3 (2004) 233-243 (RCL 10)

La SEC/MALS-RI a donc permis de caractériser la cellulose du point de vue macromoléculaire. Comme l'indiquent les distributions des masses molaires (DMM) représentées à la fig. 3, après un vieillissement hygrothermique, la dépolymérisation de la cellulose est moins importante en présence de gélatine que dans les papiers non encollés. Bien que cela ne soit pas toujours significatif pour les papiers à faible teneur en gélatine, cet effet apparait clairement pour des papiers fortement encollés (8 % de gélatine en poids sec). En outre, l'effet de protection s'est montré particulièrement important pour les papiers encollés à l'alun/gélatine 2 %, sur une large gamme de concentrations en alun, représentatives de recettes anciennes (XVIII^e -XX^e siècles).^{1,2,6,7}

Les analyses SEC/PDA en phase aqueuse de la gélatine extraite des papiers modèles et anciens montrent que les polypeptides subissent une hydrolyse lors du vieillissement hygrothermique avec une perte progressive des chaînes α , β et γ (collagène natif) et une augmentation concomitante de quelques fractions de plus faible masse molaire (inférieure à 50000 g mol⁻¹), indiquant des sites spécifiques d'hydrolyse partielle. Plus précisément, l'accroissement d'un pic caractéristique de M_p 14000 g mol⁻¹ semble être un bon indicateur du niveau de dégradation de la gélatine (fig. 4). Nous avons également montré que l'alun à 1 % n'a pas d'influence sur la dégradation de la gélatine au vieillissement, contrairement à la dégradation croissante observée pour des proportions plus importantes de 10 % et 30 % d'alun dans l'encollage.⁽⁸⁾

⁽⁵⁾ Dans les encadrés, RCL # (Revue à comité de lecture), ACCL # (Actes et résumés de colloques à comité de lecture) et Conférence invitée # renvoient à la numérotation donnée au Chapitre 6 à la Production scientifique (paragraphe 6.2)

⁶ Norris, F.H. *Paper and Paper Making*, Ch.16, Oxford University Press (1952) 228

⁷ Barrett, T. *Paper Conservator*, 13 (1989) 7-27

⁽⁸⁾ Les concentrations des solutions aqueuses d'alun [AlK(SO₄)₂·12H₂O] sont 0,083, 0,83 et 2,49 g L⁻¹, correspondant à 1 %, 10 % et 30 % (poids alun/poids gélatine). Elles sont ajoutées à la gélatine type B Gelita (Kind and Knox, Inc.) en solution aqueuse à 8,3 g L⁻¹ (prise de poids sec : 2 % de gélatine dans le papier)

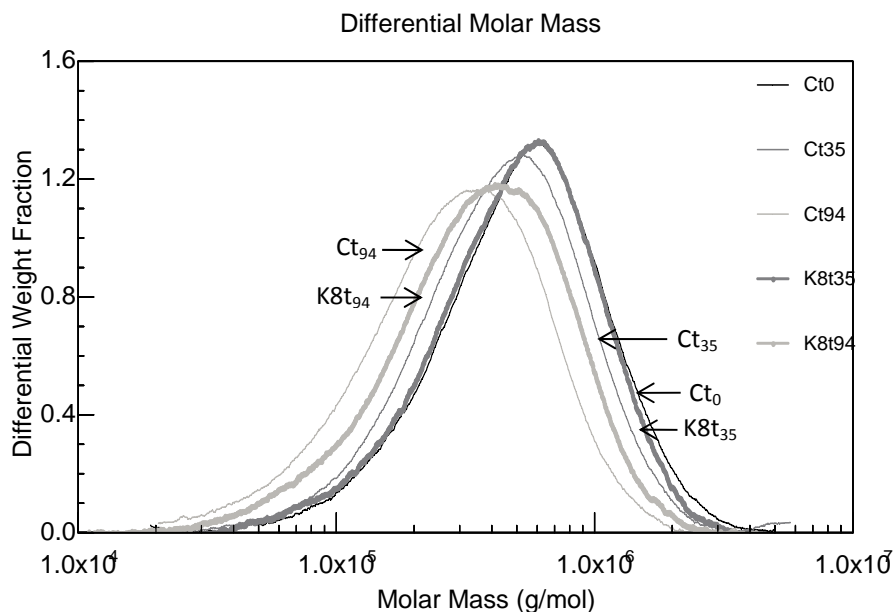


Figure 3. DMM en SEC/MALS-RI des celluloses d'échantillons de Whatman No. 1 témoin (non encollés) et encollés avec 8 % de gélatine (poids sec gélatine/poids sec papier) (Gelita 8039 - Kind & Knox) (K8), non vieillis (t_0) et vieillis 35 et 94 jours à 80 °C et 50 % HR (t_{35} , t_{94}). Dissolution dans 8 % LiCl/DMAc. Conditions SEC : 3 colonnes PSDVB (Polymer Labs.) 300 mm \times 7,5 mm, diamètre particules 10 μ m, phase mobile 0,5 % LiCl/DMAc, débit 1 mL min⁻¹, température 60 °C, injection 100 μ L. (Données extraites de la thèse)

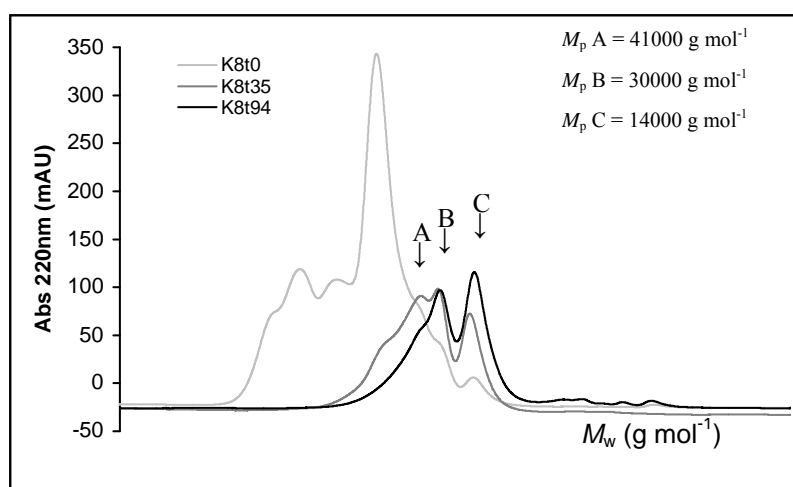


Figure 4. Chromatogrammes SEC/PDA (220 nm) de gélatine Gelita extraite des papiers Whatman No. 1 non vieilli (K8t0), vieilli 35 jours (K8t35) et vieilli 94 jours (K8t94) à 80 °C, 50 % HR. Conditions SEC : 4 colonnes PL-Aquagel-OH 50-40-40-30 (Polymer Labs.) 300 mm \times 7,5 mm, diamètre particules 8 μ m, phase mobile SDS 18 g L⁻¹, débit 0,5 mL min⁻¹, température 50 °C, injection 20 μ L, détection 220 nm (Extrait de RCL 5)

Nous avons donc montré que la gélatine joue un rôle significatif dans la conservation à long terme du papier et augmente sa durée de vie, à différents degrés selon la teneur de l'encollage en alun, ce dernier étant un facteur d'accélération de la dégradation.

La thèse produite par un imprimeur professionnel, condition requise des thèses néerlandaises, se présente sous la forme d'un ouvrage facilement commercialisable, ce que j'ai pu mettre à profit pour la diffuser au sein de la communauté en conservation-restauration (Archetype Publications, UK). Une centaine de copies ont été vendues.

Ces chapitres de la thèse ont fait l'objet des publications

Dupont, A.-L. Support Tracé 4 (2004) 27-31 (RCL 11)

Dupont, A.-L. Journal of Chromatography A 950 (2002) 113-124 (RCL 5)

Dupont, A.-L. Congress of the International Institute for Conservation, Daniels, V.; Donithorne, A.; Smith, P. (Eds), IIC, London (2002) 59-64 (ACCL 1)

Dupont, A.-L. Actes Congrès Art et Chimie, Paris, France, CNRS Ed. (2003) 69-74 (ACCL 2)

La problématique de cette recherche relève de la connaissance des matériaux et des recettes anciennes utilisées pour la manufacture du papier ainsi que du comportement de ces matériaux au vieillissement. Cependant, afin de pouvoir extrapoler avec exactitude et précision les résultats obtenus en laboratoire aux objets réels, la question du vieillissement artificiel et de sa pertinence en relation avec le vieillissement naturel subi par les matériaux au cours du temps se pose. Une observation dérivée de ce travail est que, malgré l'amplitude des recherches dans ce domaine, à ce jour l'utilité et la fidélité des méthodes de vieillissement artificiel pour modéliser le vieillissement naturel demeure une question ouverte. Cette question n'est pas triviale, le nombre important de paramètres et la complexité des phénomènes impliqués lors du vieillissement naturel sont difficiles à reproduire en laboratoire. Cette question est symptomatique de la recherche en sciences de la conservation et résume grandement toute la difficulté rencontrée lors de l'application de connaissances nouvelles à la pratique en conservation-restauration.

Dans la continuité de cette recherche, nous avons approfondi la question de l'étude du jaunissement des papiers encollés à la gélatine en collaboration avec Mauro Missori (CNR Rome). Mes travaux de thèse ont montré que la gélatine accroît le jaunissement des papiers suite au vieillissement hygrothermique. Cependant, pour les papiers anciens vieillis naturellement, la contribution de la gélatine au jaunissement est relativement méconnue et la littérature rend compte de données contradictoires. Ce problème a été abordé en utilisant une technique spectroscopique non invasive de réflectance UV-Vis-proche IR (250–1100 nm). Les spectres de réflexion de papiers anciens du XV^e siècle provenant d'archives historiques ont été comparés avec ceux de papiers modernes encollés et non-encollés ayant subi un vieillissement hygrothermique.

Les résultats confirment que le facteur majeur du jaunissement des papiers modernes suite au vieillissement hygrothermique est bien la présence de gélatine. En revanche les modifications spectrales observées sur les papiers anciens indiquent une cinétique de jaunissement différente. Malgré une modification spectrale comparable à celle des papiers vieillis artificiellement, aux taux de gélatine élevés, leur jaunissement est moindre (fig. 5). Les conditions du vieillissement hygrothermique ont pu causer ou accélérer des réactions chimiques de dégradation de la gélatine par rapport à la cellulose, avec une production variable de chromophores. Notamment, aux conditions choisies, plus drastiques que celles qui avaient été utilisées lors de ma recherche doctorale où le non dépassement de la température de transition vitreuse T_g de la gélatine avait été un paramètre important et vérifié, il est possible dans le cas présent que la T_g ait été atteinte voire dépassée, ce qui aurait entraîné une dénaturation partielle de la protéine.

Ce travail est le fruit d'une coopération avec l'Istituto Centrale per la Patologia del Libro et l'Istituto dei Sistemi Complessi-CNR, Rome (Mauro Missori, Marcofabio Righini)

Missori, M., Righini, M., Dupont, A.-L. Optics Communications 263, 2 (2006) 289-294 (RCL 13)

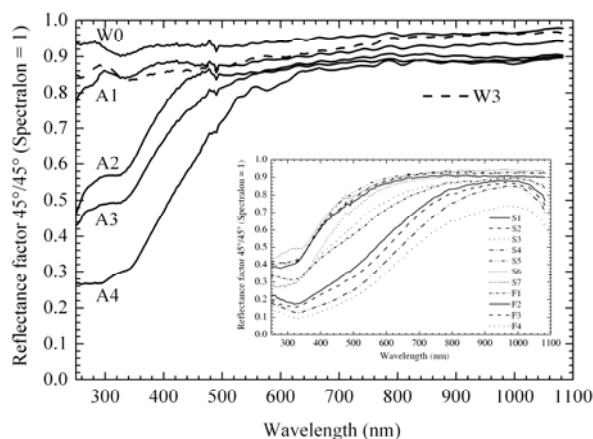


Figure 5. Spectres de réflectance de papier Whatman No.1 non encollé (W0) et encollé à la colle de parchemin (A1-A4) préparée selon une recette traditionnelle.⁹ A1 : non vieilli, A2 : vieilli 21 jours à 80 °C 65% HR, A3 : vieilli 21 jours à 90 °C/ 80 % HR, A4 : vieilli 40 jours à 90 °C/80 % HR. W3 : non encollé et vieilli 21 jours à 90 °C et 80 % HR. Dans l'encadré, les spectres d'échantillons de papiers anciens du XV^e siècle (datés 1413 et 1430) (Extrait de RCL 13)

2.2 Le mécanisme de dissolution de la cellulose par complexation avec LiCl/DMAc

Au terme de cette recherche doctorale, il nous a semblé que certains aspects fondamentaux du mécanisme de dissolution de la cellulose méritaient d'être approfondis. Les analyses par SEC/MALS-RI ont soulevé des questions et fait émerger une hypothèse sur le mécanisme de dissolution de la cellulose dans LiCl/DMAc concernant principalement la nature des liaisons entre la composante saline du solvant et les groupements hydroxyles de la cellulose.

Des travaux datant des années 1980 ont proposé différentes théories à ce sujet qui font encore actuellement l'objet de discussions. Tous les modèles se basent sur la formation de la paire d'ions $[(DMAc)_n + Li]^+ Cl^-$ où l'interaction entre Li^+ et les oxygènes de la fonction carbonyle des molécules de DMAc et la formation d'un macrocation $[DMAc_n Li]^+$ sont mis en avant.^{10,11} En effet, la nature polaire et aprotique du DMAc fait obstacle à la solvataion du contre-ion Cl^- et de ce fait, sa liaison plus forte avec Li^+ donne à l'anion une plus grande liberté pour perturber les liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose. Les interactions $Cl^-/$ cellulose contribueraient pour 80 % des interactions dipolaires solvant/cellulose, tandis que les interactions $[DMAc_n Li]^+/$ cellulose contribueraient seulement pour 10 %.¹²

Dans le modèle le plus récent, Striegel propose que pour former le complexe $[CelloH Cl]^- [DMAc_n Li]^+$, l'hypothèse est (a) que Cl^- doit être séparé de Li^+ par au moins une molécule de DMAc pour satisfaire l'interaction $[DMAc---Li^+---DMAc---Cl^-]_n$, (b) que Cl^- doit pouvoir rompre les liaisons hydrogène de la cellulose et recréer ces liaisons avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et (c) que $[DMAc_n Li]^+$ doit pouvoir créer des liaisons faibles avec les oxygènes de la cellulose (hydroxyles et O-cycliques) (fig. 6).¹³

⁹ F. Brunello (Ed.). De arte illuminandi, Neri Pozza, Vicenza (1975) 92

¹⁰ Panar, M., Betse, L.F. *Macromolecules* 10 (1977) 1401-1406

¹¹ Morgenstern, B., Kammer, H.-M. *Trends Polym. Sci.* 4, 3 (1996) 87-92

¹² Spange, S., Reuter, A., Vilsmier, E., Heinze, T., Keutel, D., Linert, W. *J. Polym. Sci A: Polym. Chem.* 36 (1998) 1945-1954

¹³ Striegel, A. *J. Chil. Chem. Soc.* 48 (2003)

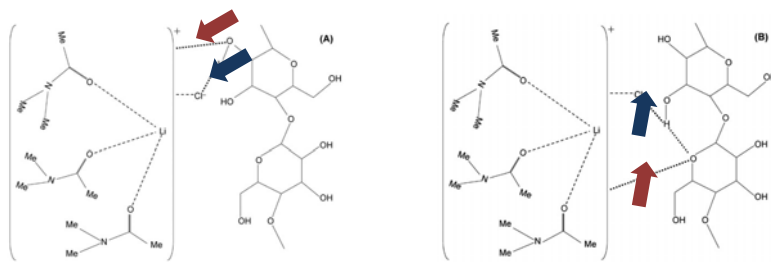


Figure 6. Modèle de Striegel de complexation de la cellulose avec LiCl/DMAc.¹³ (A) interaction entre Cl⁻ et -OH(C3) en bleu et entre le macrocation et -OH(C2) en rouge ; (B) interaction entre Cl⁻ et -OH(C3) en bleu et entre le macrocation et O-cyclique en rouge

Dès lors on peut imaginer que cette complexation du polymère de cellulose avec LiCl/DMAc peut avoir pour effet d'augmenter considérablement la masse molaire « mesurée » de la cellulose en solution par rapport à la masse molaire d'une cellulose « nue », introduisant possiblement une erreur systématique de mesure apparente des masses molaires en détection MALS. De ce fait, tous les autres paramètres mesurés (rayons quadratiques moyens, second coefficient du viriel, incrément spécifique d'indice de réfraction) s'en trouveraient aussi modifiés. Cette possibilité n'avait jamais été envisagée et l'article que nous avons publié en 2004 (RCL 9) avançait cette hypothèse. Les expériences montraient une différence systématique de 40 % à 45 % entre la masse injectée de l'échantillon (concentration \times volume) et la mesure de la masse calculée par le recouvrement du pic chromatographique avec les paramètres de mesure pré-établis, notamment le $dn/dc = 0,077 \text{ mL g}^{-1}$, mesuré par réfractométrie en mode d'injection batch directement dans le réfractomètre (RCL 10). Cette divergence pourrait être le reflet de l'interaction privilégiée de la cellulose avec la composante Cl⁻ du solvant. Un rapide calcul hypothétique de réajustement de la masse d'un anhydroglucose (AGU), monomère de cellulose, tenant compte de l'interaction d'un atome de chlore par hydroxyle libre sur la cellulose, valeur maximale de complexation autorisée (1 AGU 162 g mol⁻¹ + 3 Cl 105 g mol⁻¹ \rightarrow 1 AGU_{CX} = 267 g mol⁻¹), livre un dn/dc hypothétique recalculé de 0,126 mL g⁻¹.

Nous avons engagé une étude par RMN du ⁷Li et du ³⁵Cl en collaboration avec Gérard Mortha (Pagora INP-Grenoble). Les résultats ont confirmé le fort degré de complexation entre LiCl et DMAC, avec un affaiblissement du coefficient de diffusion ⁷Li et des temps de relaxation T1 et T2 ainsi qu'un élargissement considérable du signal ³⁵Cl, indiquant un degré d'interaction relevant quasiment plus de la liaison covalente que ionique. En utilisant du glucose, $\delta(^7\text{Li})$ diminue et les tendances observées avec le solvant seul sont renforcées. Le système cellulose/LiCl/DMAC atteste des mêmes tendances, ce qui confirme l'hypothèse de masse molaire apparente d'une cellulose complexée vs une cellulose nue mesurée en SEC/MALS-RI.

Cette étude mérite d'être approfondie en utilisant une gamme plus large de concentrations en cellulose afin de mieux observer l'évolution des signaux RMN. A des fins pratiques d'analyse, pour parvenir à des valeurs de M_r exactes, la taille réelle du monomère jouant un rôle prépondérant, il apparait donc préférable de déterminer le dn/dc du système cellulose/0,5 % LiCl/DMAC dans les conditions de l'analyse, c'est-à-dire en mode chromatographique et non plus par injection directe en batch dans le réfractomètre comme il avait été fait auparavant, choix qui avait été guidé par un souci d'exactitude et de précision. En effet, par analogie à des systèmes de polymères complexés avec des sels pour lesquels une désalination s'effectue par dialyse, en chromatographie les colonnes jouent ce rôle de dialyse et permettent une désalination partielle du polymère pendant l'analyse. Le dn/dc a donc été remesuré en mode chromatographique par le biais de l'injection des solutions sur les colonnes. Le dn/dc de la cellulose dans 0,5 % LiCl/DMAC est alors de 0,140 mL g⁻¹, valeur de 45 % supérieure à la valeur

déterminée auparavant, ce qui tend à confirmer l'hypothèse de départ. Pour ce calcul il faut présupposer un recouvrement (quasi)total en sortie de colonne de la masse injectée par la mesure de l'aire du pic. Nous avons estimé de manière empirique une erreur de 5 % qui peut être introduite suite à une perte de matière lors de l'étape d'activation précédant la dissolution, étape d'échange dans des solvants qui fait intervenir plusieurs filtrations successives.

Ce travail montre bien la difficulté de l'analyse des masses molaires de la cellulose et explique la grande variété des données trouvées dans la littérature selon le solvant et les paramètres et coefficients utilisés. La nécessité de bien connaître les mécanismes de dissolution et les paramètres de l'analyse chromatographiques en SEC/MALS-RI est essentielle.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le LGP2 INP-Pagora Grenoble (G. Mortha, C. Brochier-Salon)

Dupont, A.-L., Mortha, G., Brochier-Salon, M.-C. 8th International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography, Brugge, Belgique, 4-6 fév. 2004 (Conférence invitée 1)

2.3 La dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec et la recherche d'antioxydants

L'exposition des documents sur papier à un excès d'humidité pose des problèmes de conservation bien connus. Cependant les événements précis impliqués dans les procédés de dégradation sont encore mal compris. La formation de lignes brunes à l'interface humide/sec (*tidelines*, TL)⁽¹⁴⁾ dans le papier en est une des manifestations les plus intrigantes. Ce phénomène a été observé et décrit depuis les années 1930 mais malgré les efforts de recherche le mécanisme de leur formation est encore mal défini.^{15,16} Une meilleure compréhension de ce phénomène est essentielle pour la connaissance de la chimie réactionnelle de dégradation de la cellulose. De plus, une connaissance détaillée des processus chimiques impliqués dans la dégradation du papier peut aider à établir des méthodologies de prévention et de restauration des documents endommagés. Si la dégradation naturelle des documents patrimoniaux sur papier est malheureusement inévitable, elle peut être ralentie et c'est là tout l'enjeu de la recherche sur les procédés de stabilisation.

Le phénomène de tideline s'observe en suspendant une feuille de papier verticalement, la partie inférieure immergée de quelques centimètres dans de l'eau. L'eau monte par capillarité dans le réseau fibreux. Apparaît alors progressivement une ligne de coloration brune à l'interface humide/sec, qui se stabilise en quelques heures à l'équilibre entre montée capillaire et évaporation. On observe une fluorescence de la ligne avant que n'apparaisse la coloration brune (fig. 7). Cette fluorescence ne disparaît pas complètement même après extraction des produits colorés, ces derniers étant solubles dans l'eau. Il semble probable que des espèces chimiques réactives se forment dans le papier en un court laps de temps à température ambiante et migrent avec l'eau en produisant une dégradation sévère perceptible en temps réel, vraisemblablement majoritairement de type oxydatif.

Ce phénomène s'observe avec un papier 100 % cellulose (Whatman No.1, 'W') et de l'eau distillée. De nombreux documents historiques sont affectés de tidelines suite à une exposition à l'humidité. En outre, les lavages à l'eau sont couramment pratiqués par les restaurateurs pour nettoyer taches et salissures des documents de valeur ou effectuer des traitements de blanchiment. Cependant, surtout lorsqu'ils sont appliqués localement, ces traitements risquent

⁽¹⁴⁾ Dans le texte les termes *ligne brune* et *tideline* (TL) sont utilisés indifféremment

¹⁵ Bone, W.H. J. Soc. Dyers Colour. 50 (1934)307-309

¹⁶ Madaras, G.W., Turner, H.A. J. Soc. Dyers Colour. 69 (1953) 371-377

de produire de nouvelles interfaces humide/sec et donc de mener à la formation de nouvelles lignes brunes à court ou moyen terme.

C'est lors de mon stage de MST CRBC à l'Institut Collectie Nederland sous la direction de Han Neevel (ICN, Amsterdam) que j'ai commencé à m'intéresser aux conditions de formation des lignes brunes et aux produits de dégradation de la cellulose présents à cet endroit. J'ai étudié qualitativement l'effet du vieillissement accéléré et des traitements de restauration, tels que le lavage et le blanchiment avec un agent réducteur préconisé en restauration, le borohydrure de sodium, sur la dégradation du papier à l'endroit de la ligne brune. Les résultats ont montré que toute interface humide/sec, même éphémère, est une cause potentielle de dégradation ultérieure du papier, et ce quel que soit le traitement appliqué à posteriori. Le vieillissement hygrothermique entraîne un accroissement du brunissement et une insolubilisation des composés colorés. Les analyses en FTIR, TLC, LC/UV et GC/MS ont montré non seulement la production de composés distincts, scindés de la chaîne de cellulose, tels que des sucres et des acides uroniques, mais également une oxydation de la chaîne de cellulose.

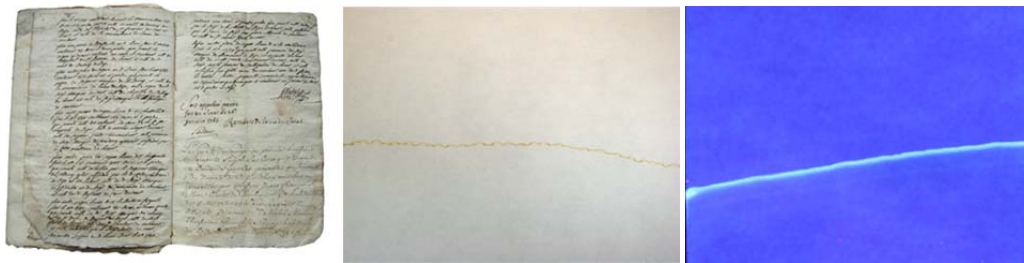


Figure 7. Gauche. Manuscrit du XVIII^e siècle avec une ligne brune dans toute sa partie inférieure. Milieu et Droite. Tideline sur du papier Whatman No.1 en lumière Visible et UV à 365 nm (clichés A.-L. Dupont)

Ce travail préliminaire a fait l'objet de mon mémoire de Master CRBC

Dupont, A.-L. Restaurator, 17 (1996) 1-21 (RCL 1)

Dupont, A.-L. Restaurator, 17 (1996) 145-164 (RCL 2)

En 2006 j'ai entrepris de renouer avec ce thème de recherche en collaboration avec René de la Rie (NGA-Washington). Le travail s'est basé sur le même modèle simple de production de lignes brunes en conditions thermohygrométriques contrôlées (23 °C, 50 % HR), avec comme support d'expérience du papier pure cellulose (W) et de l'eau ultrapure (Millipore).

L'analyse des masses molaires en SEC/MALS-RI indique que la cellulose ne subit pas de dégradation macromoléculaire pendant la migration de l'eau. Nous avons montré que l'abondance des fonctions carbonyles sur la chaîne de cellulose issues de l'oxydation des fonctions hydroxyles était légèrement plus marquée dans la zone sous la ligne brune que dans les autres zones (quantification par marquage fluorescent au CCOA).¹⁷ Par contre les fonctions carboxyles sur la cellulose ne présentent pas de tendance évolutive caractéristique dans les différentes zones (quantification par marquage fluorescent au FDAM).¹⁸ Il est connu que lors d'une oxydation non spécifique de la cellulose, des fonctions carbonyles sont formées en premier, les fonctions carboxyles résultant de l'oxydation prolongée.¹⁹

¹⁷ Röhring, J., Potthast, A., Rosenau, T., Lange, T., Ebner, G., Sixta, H., Kosma, P. *Biomacromolecules* 3 (2002) 959-968

¹⁸ Bohrn, R., Potthast, A., Schiehsler, S., Rosenau, T., Sixta, H., Kosma, P. *Biomacromolecules* 7 (2006) 1743-1750

¹⁹ Lai, Y.-Z. Chemical degradation. In Hon, N. & Shiraishi, S.N. (Eds.), *Wood and cellulosic chemistry* (2nd ed., pp. 443-512). New-York, Basel: Marcel Dekker Inc. (2001) 443-512

Toutefois, la quantité non négligeable d'extractibles hydrosolubles accumulés dans la ligne brune (8,9 % en poids d'une feuille de papier 15×28 cm²) suggère la formation en temps réel pendant l'expérience de composés de dégradation majoritairement polaires scindés de la macromolécule. L'analyse par différentes techniques analytiques et de caractérisation chimique et structurale (FTIR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN CE/PDA, CE/ESI-MS et GC/MS) mettent en évidence un mélange complexe de composés organiques et indiquent la prépondérance de fonctionnalités carbonyle et carboxyle dans les extraits aqueux de lignes brunes. Nous avons identifié des acides organiques de faible masse, principalement acides formique et acétique, présents surtout sous forme de carboxylates (tableau 2), des oligomères du glucose et d'autres composés parmi lesquels des lactones, comme des furanones et des butyrolactones, des hétérocycles de type furfural, ainsi que des phénols. La plupart de ces composés ont également été identifiés lors des recherches sur les marqueurs de dégradation de papiers anciens et papiers vieilliss artificiellement car ils sont produits lors de leur dégradation (cf. 2.4).

Tableau 2. Quantification par CE/PDA des acides formique et acétique dans les extraits aqueux de papier à TL, et dans les zones au-dessus (aTL) et en dessous de TL (bTL) ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{papier}$). Conditions CE : capillaire 75 μm \times 60 cm ($L_{\text{eff}}=50,2$ cm), BGE PDC 5 mM, CTAB 0,5 mM pH 5,6, injection hydrodynamique 0,7 psi 4,5 s, ddp -25 kV, 25 °C, détection : signal 350 nm, référence 200 nm (méthode développée lors des travaux résumés en 2.4) (Extrait de RCL 16)

Zone du papier	[Fo]	[Ac]
aTL	NQ*	NQ
TL	147,4	223
bTL	NQ	NQ

NQ = non quantifiable

La dimension singulière, que l'on peut qualifier de catastrophique puisqu'elle se manifeste en quelques heures, du phénomène de formation d'une ligne brune ainsi que les données de la littérature nous ont engagé sur la piste des espèces oxygénées réactives (EOR), beaucoup moins étudiées dans le cadre du vieillissement du papier que les espèces carbonylées. Afin de les détecter et de les quantifier, nous avons mis au point deux méthodologies basées sur la réactivité de certaines EOR avec des sondes moléculaires spécifiques, travaux effectués par Zied Souguir et Myung-Joon Jeong pendant leurs post-doctorats. Ces sondes sont la triphénylphosphine (TPP) et l'acide téréphtalique (TPA), réagissant respectivement avec les hydroperoxydes (R-OOH) pour former de l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO) et avec les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) pour former de l'acide hydroxytéréphtalique (HTPA) (schéma 1).^{20,21} Ces produits réactionnels sont quantifiés par RPLC, en détection PDA pour le TPPO et FLD pour le HTPA.

Le travail de Zied Souguir a permis de quantifier les hydroperoxydes dans les lignes brunes et a montré qu'ils se trouvent sous la forme de composés de faible masse molaire scindés de la cellulose mais également sous la forme de cellulose fonctionnalisée Cell-OOH (en proportions équitables). Ces espèces sont présentes dans une gamme sub-micromolaire dans des lignes brunes fraîchement produites, en moyenne 0,3 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{papier}$, quantité qui augmente au vieillissement et va jusqu'à tripler suite à une pré-sensibilisation par dopage du papier avec 100 μg de fer par gramme de papier par imprégnation au sulfate de fer.

La formation des radicaux hydroxyles s'est avérée plus complexe à déterminer. Myung-Joon Jeong a montré que ces radicaux préexistent en concentration nanomolaire dans le papier avant l'expérience de tideline et qu'ils ne semblent pas être produits spécifiquement ou plus abondamment à l'interface humide/sec. Ils se forment naturellement dans le papier au contact

²⁰ Barnard, D., Wong, K.C. Anal. Chim. Acta 84 (1976) 355–361

²¹ Fang, X., Mark, G., Sonntag, C. Ultrason. Sonochem. 3 (1996) 57–63

de l'air à une vitesse de 0,025 nmoles par heure par gramme de papier ($\text{nmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) selon la cinétique étudiée.

Ces résultats indiquent clairement la mise en jeu de réactions autocatalysées d'oxydation de la cellulose se déroulant en temps réel lors du contact de l'eau avec le papier. Ces réactions sont complexes et se déclenchent en présence d'un initiateur, lui-même radicalaire (schéma 2). Il est connu que les ions métalliques comme Cu(II) et Fe(II)/Fe(III) peuvent catalyser les réactions d'oxydation de la cellulose. En particulier, dans la réaction de Fenton, incriminée dans la dégradation de la cellulose par les encres à base de fer (ferrogalliques), le couple redox Fe(II)/Fe(III) est à l'origine de la production de radicaux hydroxyles.²² Ces réactions nécessitent toutefois d'être précisées dans le contexte des interfaces humide/sec.

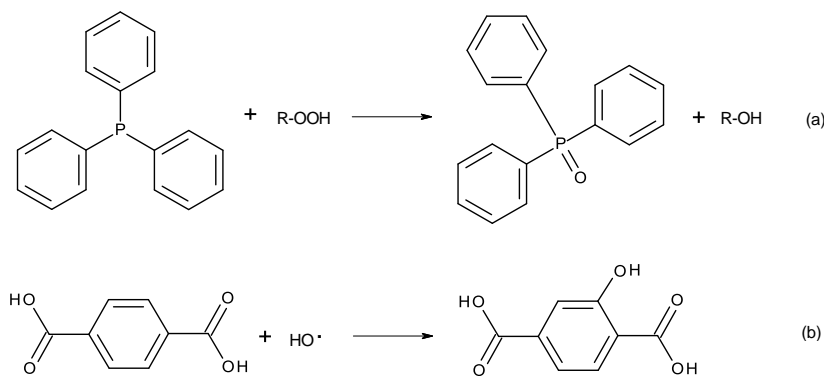


Schéma 1. (a) Réduction d'un hydroperoxyde par la triphénylphosphine (TPP) et formation de triphénylphosphine oxyde (TPPO) et de l'alcool correspondant; (b) hydroxylation de l'acide téréphtalique (TPA) par le radical hydroxyle en acide hydroxytéréphtalique (HTPA) (Extrait de RCL 29)

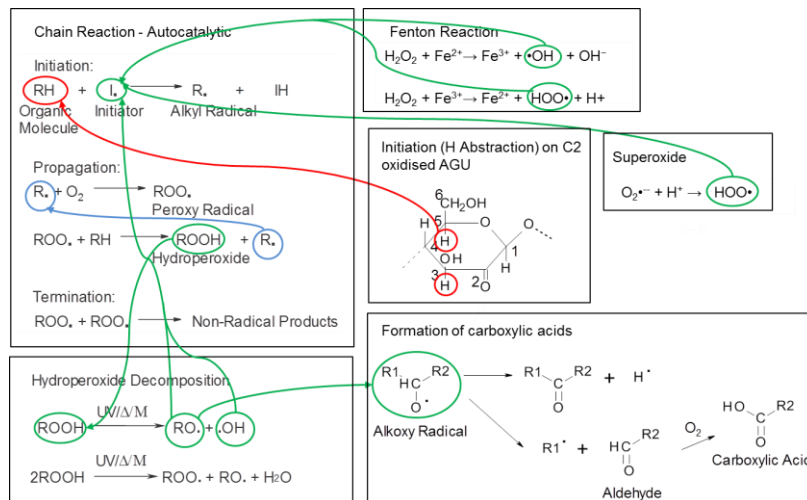


Schéma 2. Réaction d'autooxydation en chaîne et réactions radicalaires associées. UV = catalyseur, Δ = réaction thermique, M = catalyseur ion métallique (Extrait de RCL 29)

Le papier contient naturellement des éléments traces. Ils proviennent de la plante d'origine mais aussi des outils, et selon leur degré de pureté, de l'eau et des additifs utilisés dans sa fabrication. Une analyse par PIXE a confirmé la présence d'un grand nombre d'éléments dans le papier

²² Kolar, J., Štolfa, A., Strlič, M., Pompe, M., Pihlar, B., Budnar, *et al.* Anal. Chim. Acta 555 (2006) 167-174

Whatman No.1, parmi lesquels les métaux de transition Fe, Cu, Mn, Ni, Pb, Cr. L'analyse élémentaire par ICP/MS a montré que les éléments traces les plus abondants dans le papier étaient Na, P et Si (40-60 ppm). Certains éléments (Na, Mg, K, Cu et Mn) se retrouvent en plus fortes concentrations dans la ligne brune que dans les autres zones du papier, alors que les concentrations en P, Si, Al et Fe sont à peu près identiques dans toutes les zones du papier (aTL, TL et bTL) (tableau 3). Ainsi certains éléments se trouvent sous forme hydrosoluble et d'autres sous forme non hydrosoluble ou plus fortement liée à la fibre. Bien qu'en concentration ppm et sub-ppm, ces éléments sont susceptibles d'être associés à des réactions radicalaires autocatalysées. L'analyse de la surface du papier par SEM/EDS montre la présence de matériel recristallisé dans la ligne brune (fig. 8). Si la morphologie des fibres semble intacte, la composition élémentaire de ces cristaux (S, Ca, Cl, Mg, Si, K) indique qu'il s'agit vraisemblablement de sels de sodium et de calcium (possiblement NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ ou CaSO₄). D'autre part l'analyse en CE/PDA a permis de quantifier au niveau de la ligne brune des niveaux 50 à 400 fois plus élevés de nitrates (58 μmol g⁻¹papier), sulfates (105 μmol g⁻¹papier) et chlorures (263 μmol g⁻¹papier) que dans les autres zones du papier (fig. 9).

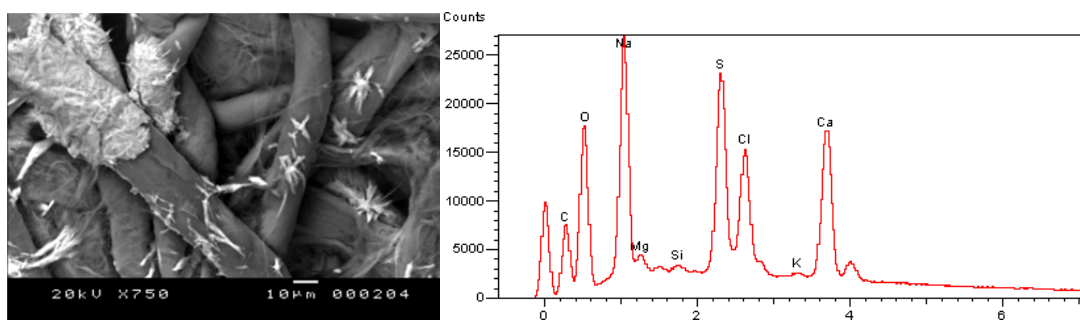


Figure 8. Gauche. Cliché SEM de papier Whatman No.1 au niveau de la ligne brune. Droite. Analyse EDS d'une zone présentant des cristaux et montrant la présence de Na, Mg, Si, S, Cl K et Ca (Extrait de RCL 25)

Tableau 3. Analyse élémentaire par ICP/MS de papier Whatman No.1 avec et sans ligne brune (Extrait de RCL 25)

Eléments	W	TL
Na	55,6	811,9
Mg	2,8	20,2
K	3,1	62,1
P	35,8	30,5
Si	41,9	42,7
Al	2,7	2,9
Fe	3,05	3,15
Cu	0,33	0,78
Mn	0,05	0,27

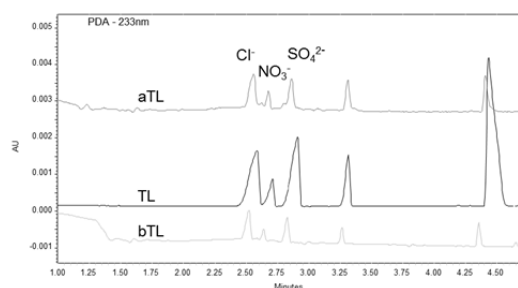


Figure 9. Electrophérogrammes (CE/PDA) dans les extraits aqueux de ligne brune et de papier. Conditions CE: capillaire 75 μm × 61 cm (L_{eff}=50,4 cm), Electrolyte CEofix Anions5 pH 5,4 (Beckman), injection hydrodynamique 0,7 psi 4,5 s, ddp 30 kV, 25 °C, détection 233 nm (Extrait de RCL 25)

Nous avons tenté d'évaluer l'impact des lignes brunes sur la stabilité à long terme du papier afin de mieux estimer l'opportunité de la mise au point de traitements préventifs ou curatifs de type antioxydant. Dans ce but, des expériences de vieillissement hygrothermique des papiers en système clos à 100 °C et ~50-60 % HR (ASTM D6819-02) ont été menées (fig. 10).

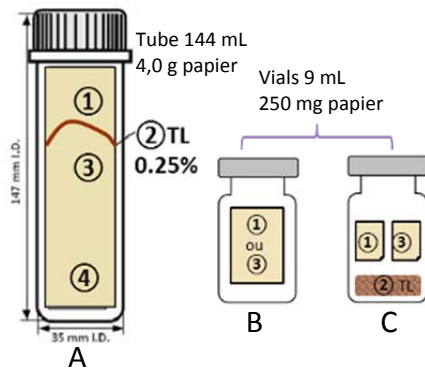


Figure 10. Vieillissement hygrothermique à 100 °C (ASTM D6819-02) des papiers W. Système en feuille entière enroulée dans le tube (A), et systèmes uni-échantillon par zone individuelle (B) et multi-échantillon (C)

Une première expérience a montré que lorsqu'on redépose un extrait aqueux de lignes brunes sur du papier Whatman No.1 propre, la cellulose dans la zone tachée se dépolymérise plus rapidement que dans le reste du papier pendant le vieillissement en feuille entière (A') (fig. 11), et ce d'autant plus que l'extrait déposé est plus concentré. Les acides organiques et les autres espèces identifiées précédemment sont responsables de cette dégradation. Ce résultat initial a permis de démontrer l'effet adverse des produits extraits de lignes brunes sur la cellulose au vieillissement.

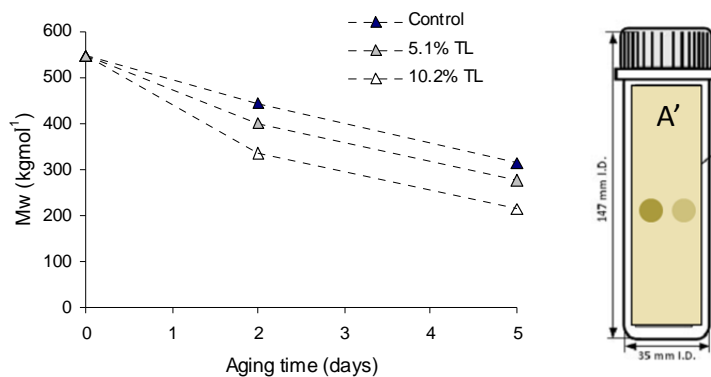


Figure 11. Gauche. M_w (kg mol⁻¹) de la cellulose en fonction du temps de vieillissement du papier W en système (A') dans les zones où des gouttes d'extraits aqueux de TL ont été déposées (Control = zone témoin). Droite. Schéma du tube de vieillissement contenant la feuille de papier enroulée où ont été déposés les extraits aqueux de ligne brune concentrés à 5,1 % et 10,2 % (poids de l'extrait/poids papier) (Extrait de RCL 25)

Les expériences menées par Myung-Joon Jeong a mis en évidence un schéma complexe de dégradation lors des vieillissements en configuration A, B et C (fig. 10). En système uni-échantillon (B), les zones inférieures traversées par l'eau (③ et ④) ont la cinétique de dépolymérisation la plus rapide, et elle l'est d'autant plus que le temps de contact avec l'eau est plus long. La zone ④ est ainsi plus dégradée que la zone ③ et ces deux zones sont proportionnellement plus dégradées après 48 h qu'après 16 h de migration de l'eau. La vitesse réactionnelle se mesure par la constante de clivage des liaisons glycosidiques k' subies à 100 °C/~50 % HR. Cette constante correspond à la pente de la droite représentant la fonction $[1/M_{nt} - 1/M_{nt0} = f(\text{temps de vieillissement})]$ selon le modèle de dégradation de polymères linéaires

proposé par Ekamstam et basé sur une cinétique du premier ordre, modèle le plus souvent appliqué pour la cellulose et utilisé dans nos travaux (fig. 12).²³ Ces résultats confirment à nouveau l'hypothèse de la formation d'espèces réactives, les acides organiques dans les extraits étant en partie responsables des coupures de chaînes macromoléculaires par hydrolyse acide pendant le vieillissement.

Une étude cinétique a permis de déterminer la vitesse de formation des hydroperoxydes et de montrer un accroissement marqué de leur concentration dans toutes les zones de la feuille suite au vieillissement hygrothermique. La même observation a été faite avec les radicaux hydroxyles. En système feuille entière et multi-échantillons (A et C), où toutes ou plusieurs zones de la feuille sont co-vieillies, il a été observé que la présence de la ligne brune (②TL) impactait défavorablement la stabilité des autres zones (①③④) en favorisant leur dépolymérisation et la production de radicaux $\cdot\text{OH}$, et ce, proportionnellement à la quantité de ligne brune (0,25 % à 50 % de la masse totale de papier) dans le vial de vieillissement (fig. 13). Les acides organiques volatils de faible masse (acétique et formique) et probablement une partie des EOR (hydroperoxydes) présents dans la ligne brune se retrouvent donc aussi en phase gazeuse dans l'air du vial, en concentration variable selon la proportion de ligne brune. Ces espèces sont en partie responsables de l'hydrolyse acide plus importante des échantillons ① ③ ④.

Lors de ces expériences une troisième observation, plus inattendue, a été faite. De toutes les zones de la feuille, c'est la ligne brune qui présente la meilleure stabilité au vieillissement, avec une dépolymérisation moins rapide (k' le plus faible, fig. 12) et une production de radicaux $\cdot\text{OH}$ réduite.

Ces résultats témoignent de deux phénomènes. Le premier est que la surproduction de radicaux $\cdot\text{OH}$ dans les échantillons des zones ① ③ ④ co-vieillis avec ②TL est liée à la fraction volatile de la ligne brune. Deuxièmement, une fraction non-volatile de composés dans la ligne brune semble avoir un effet opposé, de diminution ou de consommation des $\cdot\text{OH}$ *in-situ*, i.e. un effet antioxydant.

Les mesures et analyses effectuées jusque-là permettent de relier certaines observations entre elles. La présence de minéraux et d'éléments tels que le sodium et le calcium auxquels il a été fait allusion précédemment, ont sans aucun doute une capacité de tamponnage de l'acidité, notamment par association aux ions carboxylates et autres acides sous forme déprotonée. Ceci est la base des procédés bien connus de désacidification des documents graphiques. Les mesures de pH d'extrait aqueux des papiers corroborent la légère alcalinité de la zone ②TL (pH 7,6) en contraste avec l'acidité des zones au-dessus et en-dessous (pH 5,8). Ainsi les acides formique et acétique, détectés en grande quantité au niveau de ②TL, peuvent plus facilement former des sels : leurs pKa étant de 3,77 et 4,79 respectivement, ils sont effectivement majoritairement sous forme déprotonée à pH 7,6. Cela peut donc en partie expliquer la plus faible vitesse de dégradation macromoléculaire de la cellulose par hydrolyse acide dans la zone TL pendant le vieillissement hygrothermique et la dégradation plus importante dans les autres zones. Notons que l'acide formique en particulier pourrait être un acteur clé puisqu'il est le plus abondant des acides organiques détectés dans les lignes brunes et que par ailleurs nous l'avons désigné dans un travail récent parmi de nombreux COV de faible masse produits par le papier comme très réactif avec la cellulose à température ambiante (RCL 28, recherche résumée en 2.5). Le formiate ainsi que les lactones sont aussi connus pour leur action antioxydante de piégeage de radicaux $\cdot\text{OH}$.²⁴ Ainsi selon que les acides sont sous forme anionique ou protonée, l'effet va différer et va plutôt avoir des conséquences *in-situ* ou à proximité par contamination aérienne. Les composés phénoliques produits lors des réactions de déshydratation et de condensation des sucres et récemment identifiés comme chromophores possibles dans du papier de coton sont vraisemblablement aussi impliqués dans cette action antioxydante.^{25,26}

²³ Ekamstam, A. Ber. Dtsch. Chem. Ges. A. 69 (1936) 553-559

²⁴ Buettner, G.R., Mason, R.P. Methods Enzymol. 186 (1990) 127-133

²⁵ Popoff, T., Theander, O. Acta Chem. Scand. B30 (1976) 397-402

²⁶ Rosenau, T., Potthast, A., Krainz, K., Yoneda, Y., Dietz, T., Shields, Z.P.-I., et al. Cellulose 18 (2011) 1623-1633

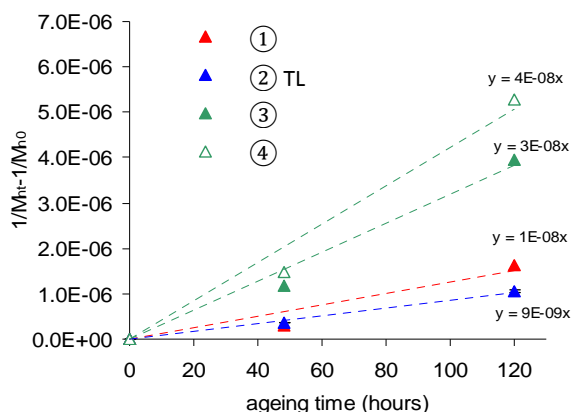


Figure 12. $(1/M_{nt} - 1/M_{nt0})$ en fonction du temps de vieillissement à 100 °C pour chaque zone du papier (vieillissement B) et constante de clivage des liaisons glycosidiques k' (= y, pente de la droite)

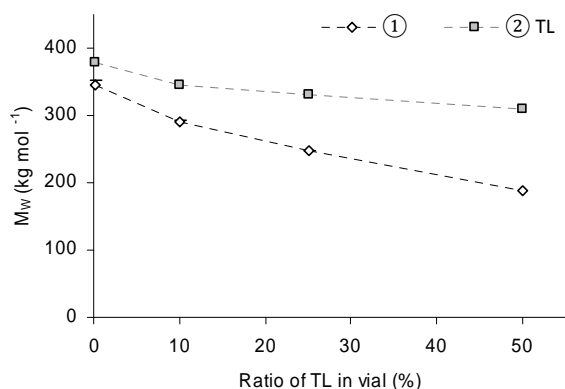


Figure 13. M_w (kg mol^{-1}) des zones ① et ② TL suite à un vieillissement de 5 jours. Les proportions relatives ② TL/① sont 0 (vieillissement B), 0,25 % (vieillissement A), 10 %, 25 % et 50 % (vieillissements C) (Extrait de RCL 25)

La compréhension des mécanismes de dégradation de la cellulose associés à la formation de lignes brunes est un aspect fondamental de cette recherche. Celle-ci se poursuit actuellement avec l'approfondissement de la nature exacte des chromophores formés (Chapitre 4).

La conception d'un traitement préventif de la dégradation induite lors de la formation des lignes brunes à l'interface humide/sec est un deuxième aspect important de la recherche qui permettra de proposer des solutions de prévention ou de remédiation lors de traitements locaux aqueux en conservation-restauration d'œuvres graphiques. Afin de supprimer les espèces chimiques impliquées dans les réactions d'autooxydation de la cellulose nous avons commencé un travail d'évaluation de l'effet de l'ajout d'antioxydants dans le papier, seuls et en mélanges. Les principaux modes de fonctionnement de ces antioxydants sont présentés à la fig. 14. Les antioxydants primaires ou piègeurs de radicaux libres inhibent l'oxydation via des réactions de terminaison. Ce sont des composés qui possèdent généralement des fonctions réactives OH (phénols encombrés) ou NH (amines aromatiques secondaires). Le mécanisme d'inhibition se fait via un transfert de proton vers l'espèce radicalaire avec la formation d'un radical stable. Les phénols encombrés ont l'inconvénient de former des produits colorés.²⁷ Elles ne conviennent donc pas aux applications papetières et de restauration. Les amines encombrées (HAS) en revanche sont des antioxydants primaires puissants et ne produisent pas de composés colorés.²⁸ Elles s'oxydent en radicaux nitroxydes stables. Les antioxydants secondaires décomposent les hydroperoxydes en produits non radicalaires stables. Ils sont souvent utilisés en combinaison avec un antioxydant primaire pour un résultat synergique de stabilisation. Les composés

²⁷ Pospíšil, J., Nespurek, S. Polym. Degrad. Stab. 49 (1995) 99-110

²⁸ Gugumus, F. Polym. Degrad. Stab. 44 (1994) 299-322

organophosphorés, comme les phosphites sont d'excellents antioxydants secondaires. Cependant les phosphites sont souvent sensibles à l'eau et peuvent former des espèces acides en s'hydrolysant, ce qui bien sûr est contraire aux principes de stabilisation chimique du papier. Dans l'optique d'un traitement de prévention de la dégradation à l'interface humide/sec nous nous sommes d'abord intéressés à des antioxydants jugés stables thermiquement et non hydrosolubles, le milieu aqueux étant le milieu habituel des traitements de restauration.

Grâce aux travaux de Myung-Joon Jeong nous avons montré une bonne efficacité de l'Irgafos 168 (BASF) (fig. 15 gche), phosphite réputée pour sa meilleure stabilité hydrolytique, dans la suppression des hydroperoxydes.²⁹ Ceci a pu être vérifié sur des échantillons dopés au sulfate de fer contenant 100 ppm de fer (fig. 16 a). D'autre part, l'amine encombrée Tinuvin 292 (BASF) (fig. 15 dte), a permis de réduire la quantité de radicaux hydroxyles présents dans le papier (fig. 16 b), ce qui a aussi pu être vérifié en provoquant une production plus importante de radicaux par des vieillissements hygrothermiques. D'autre part, la Tinuvin 292 montre un effet notable de ralentissement de la dégradation macromoléculaire de la cellulose au vieillissement hygrothermique ainsi que de suppression des espèces chromophores de la ligne brune. L'allègement de la coloration (fig. 17) est un fait important dans l'optique d'une utilisation en restauration. Ces premiers résultats, obtenus par FTIR, SEC/MALS-RI et RPLC/PDA-FLD sont prometteurs et la recherche se poursuit actuellement (Chapitre 4).

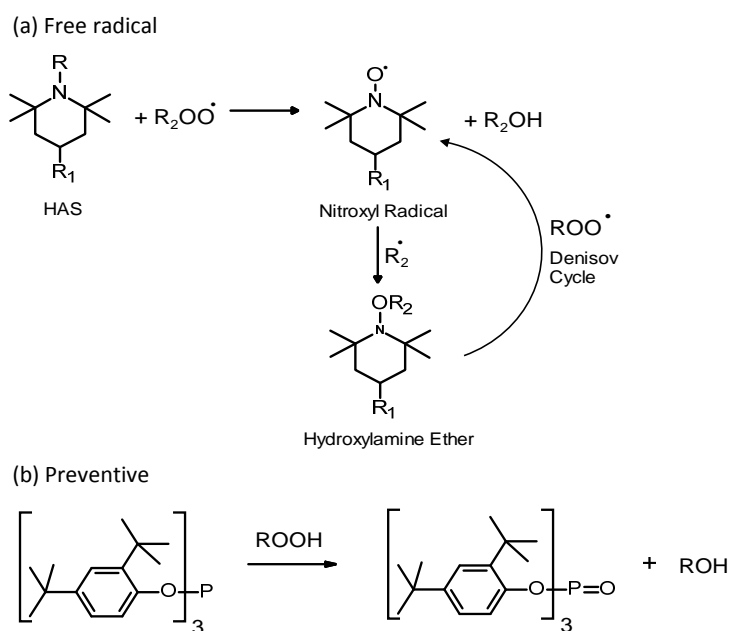


Figure 14. Voies réactionnelles des antioxydants piègeurs de radicaux libres (a) et décomposeurs d'hydroperoxydes (b) (Extrait de RCL 29)

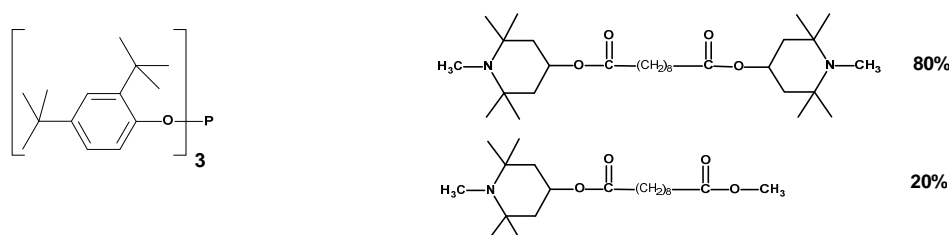


Figure 15. Gauche. Irgafos 168 (tris(2,4-di-tert-butylphényl)phosphate). Droite. Tinuvin 292 (bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-piperidyl) sebacate et méthyl 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-piperidyl sebacate)

²⁹ Tocháček, J., Sedlář, J. Polym. Degrad. Stab. 41 (1993) 177-184

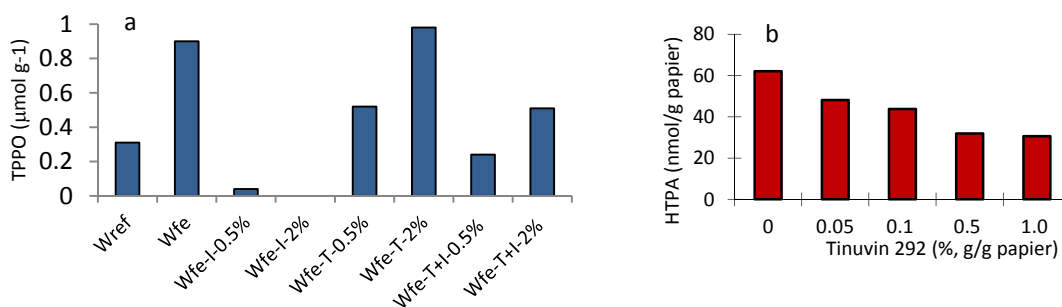


Figure 16. (a). Quantification R-OOH (dosage TPPO) dans les échantillons W témoins (Wref) et W imprégnés de sulfate de fer (Wfe) puis d'Irgafos 168 à 0,5 % (Wfe-I-0.5%) ou 2 % (Wfe-I-2%) ou de Tinuvin 292 à 0,5% (Wfe-T-0.5%) ou 2% (Wfe-T-2%) ou du mélange des deux à 0,5% (Wfe-T+I-0.5%) ou 2% (Wfe-T+I-2%). (b). Quantification des radicaux hydroxyles (dosage HTPA) dans des papiers imprégnés de Tinuvin 292 en concentration variable (graphiques refaits à partir des données de RCL 29)

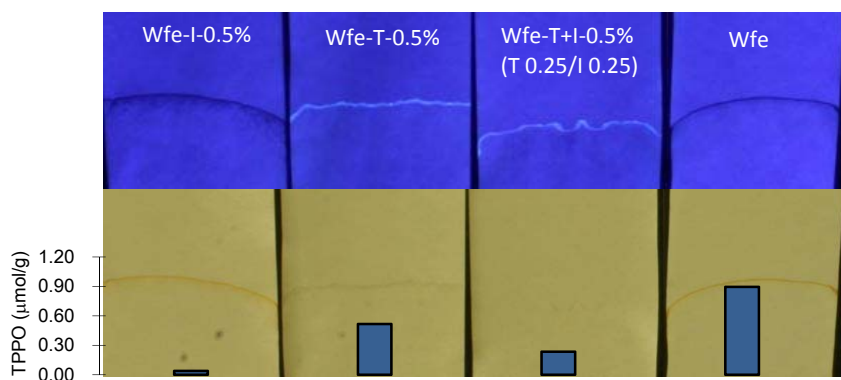


Figure 17. Photographies des échantillons décrits à la fig. 16 a (Extrait de RCL 29) et représentation graphique de la quantité de TPPO détectée dans TL pour chaque échantillon

Cette recherche est le fruit d'un partenariat avec la NGA, US (E. R. de la Rie) et de collaborations ponctuelles avec Dongguk University, Corée pour l'analyse PIXE et ICP/MS (M.-J. Jeong), BOKU, Autriche pour le marquage fluorescent CCOA et FDAM (A. Potthast) et le LAMBE UMR 8587-U. Evry pour la RMN et la LC/MS (H. Cheradame, B. Desmazières). Elle a été menée dans le cadre de deux post-doctorats (Z. Souguir et M.-J. Jeong), d'un contrat de recherche MCC (Y. Nabil-Moreau), d'un stage M2 (M. Schuler), d'un stage DUT (A. Izel) et d'un stage 1^{ère} année ingénieur ENSC Rennes (M. Lecoeuche)

Souguir, Z., Dupont, A.-L., de la Rie, E. R. *Biomacromolecules* 9, 9 (2008) 2546-2552 (RCL 16)

Dupont, A.-L., Souguir, Z., de la Rie, E. R. *Proceedings International Symposium on Conservation Science for Cultural Heritage, Séoul, Corée* (2008) 178-180 (ACCL 7)

Jeong, M.-J., Dupont, A.-L., de la Rie, E. R. *Cellulose* 19, 4 (2012) 1135-1147 (RCL 25)

Jeong, M.-J., Dupont, A.-L., de la Rie, E. R. *Carbohydrate Polymers* 101 (2014) 671-683 (RCL 29)

2.4 Caractérisation de marqueurs moléculaires de dégradation du papier

L'étude des produits formés lors de la dégradation des (hémi)celluloses, holocelluloses et lignocelluloses en conditions de vieillissements naturel et artificiel permet une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans l'altération des papiers patrimoniaux. Elle permet aussi d'essayer de dégager des marqueurs possibles de l'altération par l'identification de quelques molécules cibles et de leur abondance. Les indicateurs moléculaires peuvent aider à mettre en place des nouvelles stratégies de diagnostic des changements chimiques et physiques se déroulant dans le papier avec le temps. La nature de ces molécules varie selon les types de pâte. Elles appartiennent à différentes classes de composés organiques. Des carbohydrates (mono, di, et oligosaccharides) et des acides organiques aliphatiques de faible masse proviennent en majorité de la fraction (hémi)cellulosique, tandis que des composés aromatiques, phénoliques et furaniques, proviennent plus fréquemment de la dégradation des lignines bien qu'également en partie de la fraction (hémi)cellulosique par condensation et déshydratation des sucres.¹⁹ La recherche de marqueurs devrait donc cibler ces trois catégories principales de composés chimiques. Pour une application aux documents patrimoniaux elle devrait aussi s'effectuer par le biais de méthodologies analytiques microdestructives. En effet, si souvent le prélèvement est incontournable, l'évolution vers une miniaturisation de la prise d'échantillon ainsi qu'une consommation réduite en réactifs et solvants est une nécessité.

L'électrophorèse capillaire (CE) remplit ces conditions. C'est une technique très répandue pour l'analyse de molécules d'intérêt biologique et environnemental, mais elle n'avait été que marginalement explorée en chimie appliquée à la conservation lorsque nous nous y sommes intéressés en 2001. La puissance de cette technique séparative en termes de performance (sélectivité, efficacité, pouvoir résolutif) est encore accrue par le couplage en spectrométrie de masse (MS), qui augmente considérablement la sensibilité de la détection par rapport à la barrette de diodes (PDA) plus communément utilisée. Les temps d'analyse réduits (quelques minutes) et les faibles volumes injectés (ordre du nL) sont d'autres atouts pour l'analyse des échantillons patrimoniaux. De plus l'utilisation de tampons aqueux et la quantité réduite de solvants organiques en font une technique favorable à une chimie durable. Nous avons développé plusieurs méthodologies CE en détection PDA et MS. L'analyseur MS utilisé est un piège à ions (ion trap, IT) et la source d'ionisation est l'électrospray (electrospray, ESI). Avant l'acquisition de cet instrument en 2009, nous avons mis au point dans le cadre de plusieurs stages M2 (Frédérique Vasseur, Aude Morin et Céline Egasse) plusieurs méthodes de séparation en CE en détection PDA adaptées aux produits de dégradation et à leur abondance, applicables à des extraits aqueux de papier de l'ordre de 150 à 450 mg mL⁻¹.

Trois méthodes ont été optimisées⁽³⁰⁾ et validées en termes de reproductibilité (assimilée à la précision extra-jour) et de répétabilité (assimilée à la précision intra-jour) sur les aires de pics et les temps de migration (t_m). La première méthode, spécifique des acides organiques légers (LMMOA : low molar mass organic acids), a permis d'identifier et de quantifier les acides formique, acétique, glycolique, succinique et furoïque de la fraction holocellulosique (fig. 18, tableau 3) ; la seconde est spécifique des mono- et oligosaccharides présents dans cette même fraction comme le glucose, ses di-, tri- et tétramères, l'arabinose, le galactose, le mannose et le xylose (fig. 19). La troisième méthode est spécifique des dérivés phénoliques issus de la lignine tels que la vanilline, l'acide vanillique, l'acétosyringone, la 4-hydroxyacétophénone, le 4-hydroxybenzaldéhyde et l'acide 4-hydroxybenzoïque. Tous ces composés ont été retrouvés en abondance variable dans plusieurs papiers anciens de pâte d'origine textile (chiffons), pâtes de bois chimiques, mécaniques et mélangées, avant et après vieillissement hygrothermique à 100 °C (ASTM D6819-02e2). Il ressort de ces analyses que les composés les plus pertinents pour jouer le rôle de marqueurs moléculaires sont les acides formique et acétique ainsi que l'acide furoïque, l'acide vanillique et la vanilline. En effet ces composés sont présents de manière croissante au fur et à mesure du vieillissement dans les différents papiers (fig. 20, tableau 4).

⁽³⁰⁾ Coating du capillaire, électrolyte et force ionique, co-solvant, pH, mode et temps d'injection, température et ddp

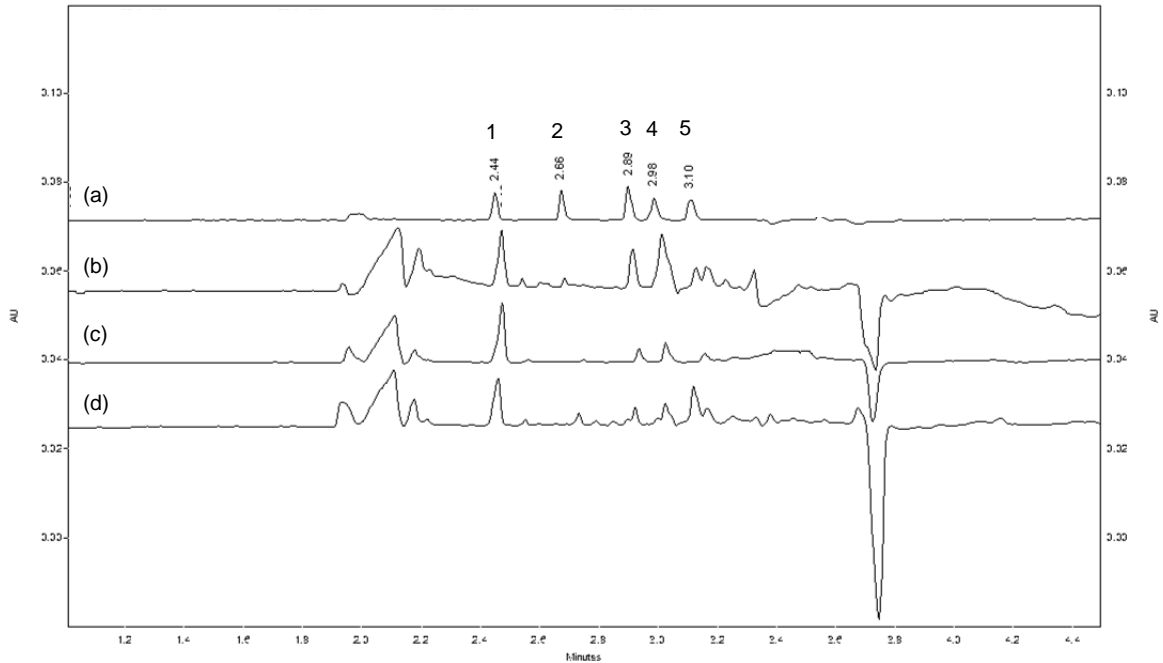


Figure 18. Electrophérogammes de solutions aqueuses de LMMOA standards à 10 mg L^{-1} (a) : (1) formate, (2) succinate, (3) glycolate, (4) acétate, (5) lactate et d'extraits aqueux à 150 mg mL^{-1} de FA (b), PB (c), OC (d) (tableau 3). Conditions CE/PDA: capillaire $75\mu\text{m}\times 61\text{cm}$ ($l= 50,4 \text{ cm}$), BGE 5 mM PDC , $0,5 \text{ mM CTAB}$ pH $5,6$, injection hydrodynamique $0,7 \text{ psi}$ $4,5 \text{ s}$, ddp -25 kV , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, détection signal= 350 nm , référence= 200 nm (Extrait de RCL 15)

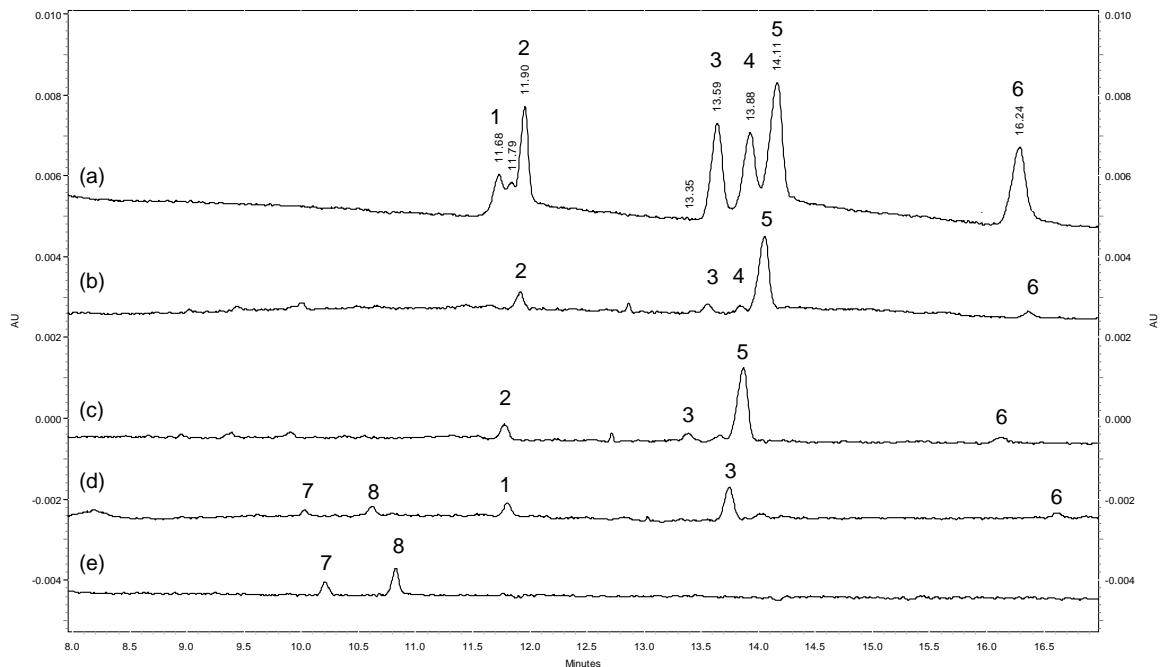


Figure 19. Electrophérogammes de solutions aqueuses de carbohydrates standards à 500 mg L^{-1} (a) et (e) : (1) cellobiose, (2) xylose, (3) glucose, (4) mannose, (5) arabinose, (6) galactose, (7) cellotriose et (8) cellotetraose et d'extraits aqueux extraits aqueux à 450 mg mL^{-1} de FA (b), PDP (c), SE (d). Conditions CE/PDA : capillaire $20 \mu\text{m} \times 48,5 \text{ cm}$ ($l=40 \text{ cm}$), BGE Borate 450 mM , pH $9,94$, injection hydrodynamique $0,5 \text{ psi}$ 20 s , ddp $+28 \text{ kV}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, détection 305 nm (Extrait de RCL 15)

Tableau 3. Composition des ouvrages utilisés

Livres	Date	Pâte
SE	18 ^e	chiffon (lin)
OC	1834	chiffon (lin ou chanvre)
FA	1931	mécanique (feuillus)
PDP	1941	mécanique et chimique blanchie
PB	1968	mécanique (minoritaire) et chimique blanchie

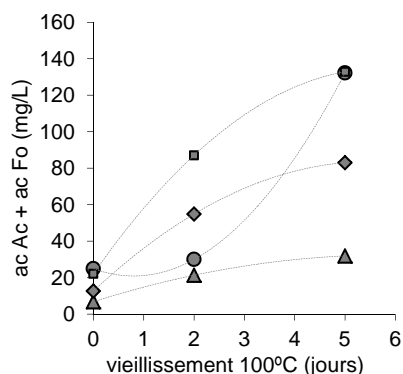


Figure 20. Concentrations dans les extraits aqueux des acides formique et acétique (mg L^{-1}) produits au vieillissement à 100 °C (ASTM D6819-02e2) pour FA (●), PDP (■), OC (▲) et PB (◆) (tableau 3) (Extrait de RCL 15)

Tableau 4. Quantification des dérivés phénoliques de la lignine (mg L^{-1}) dans les extraits aqueux d'ouvrages anciens (tableau 3) en fonction du temps de vieillissement à 100 °C (ASTM D6819-02e02) (Extrait de RCL 15)

Composés	Vieillessement (jours)	FA	PDP	PB	SE
acide 2-furoïque	0	2,4	3,4	0	0,5
	2	14,3	7,4	1,6	3,3
	5	18,9	20,3	4,3	10,2
acide vanillique	0	167,8	339,2	102,9	6,5
	2	734,0	561,9	142,7	10,8
	5	461,1	624,9	205,9	15,0
vanilline	0	19,6	28,3	11,3	1,1
	2	52,1	35,8	16,5	1,2
	5	39,0	48,8	20,3	0

Afin de mieux cerner le potentiel de marqueurs de dégradation des composés pressentis comme tels, nous avons mesuré leur abondance dans des papiers modèles (tableau 5) que nous avons analysés à intervalles réguliers après vieillissement hygrothermique à 100 °C (ASTM D6819-02e02) pendant des durées allant jusqu'à 30 jours. Les résultats montrent que les papiers issus du coton (W et P2) produisent moins de LMMOA que les papiers originaires du bois (P1 et P3). Pour ces derniers une tendance évolutive dans la production de LMMOA en fonction du temps de vieillissement apparait clairement (fig. 21). En outre, les mesures de pH d'extrait aqueux des papiers confirment une acidification. De même l'acide vanillique et la vanilline dans P3, papier contenant un fort pourcentage de lignine, montrent une tendance à l'accroissement au vieillissement (fig. 22).

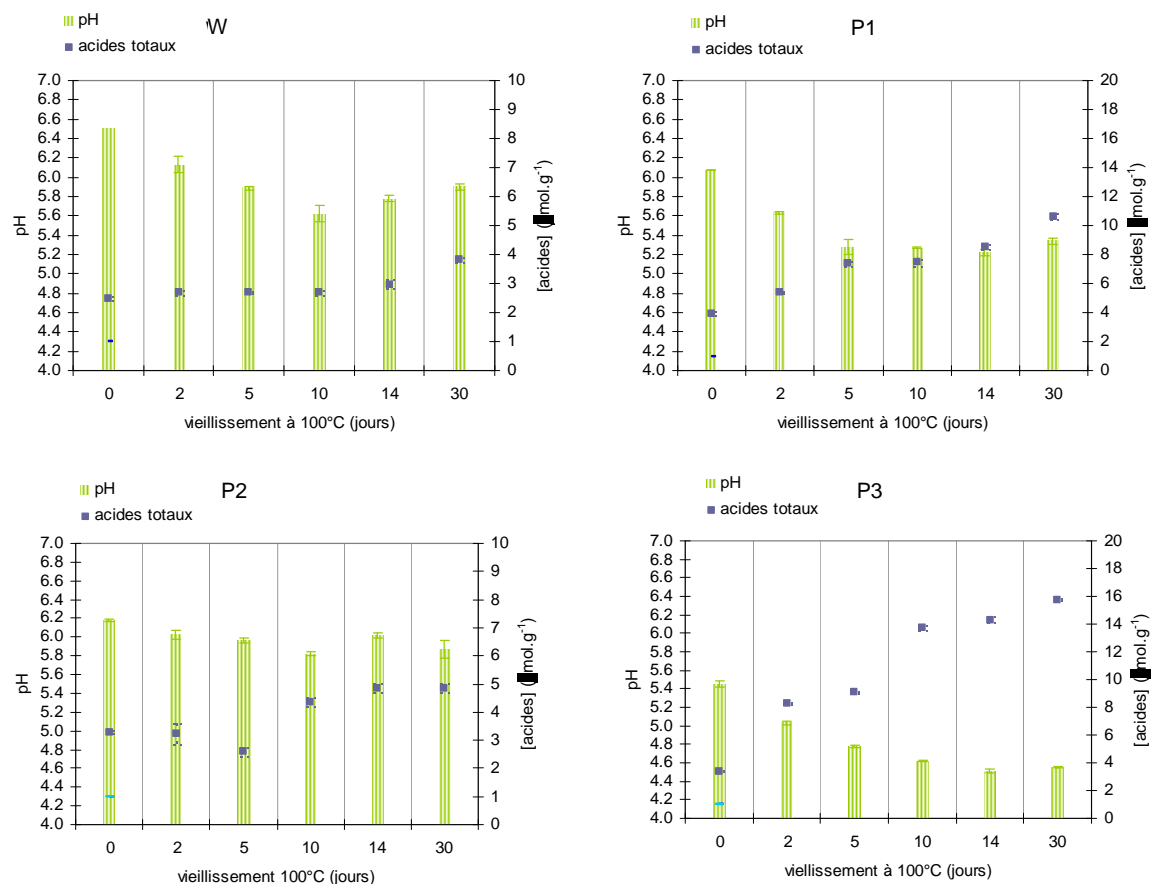


Figure 21. Evolution du pH et de la quantité d'acides extraits du papier (μmoles par gramme de papier) ([acides] = formique + acétique + glycolique) en fonction du vieillissement hygrothermique pour W, P1, P2 et P3 (Données non publiées)

Tableau 5. Composition des papiers modèles (datant de 1990)

Papiers	Pâte	Additifs
P1	sulfite blanchie, 100 % cellulose de résineux	aucun
P2	> 95 % coton	aucun
P3	75 % mécanique, 25 % sulfite blanchie de résineux	20 % kaolin, colophane/alun
W	Whatman No.1, 100 % coton	aucun

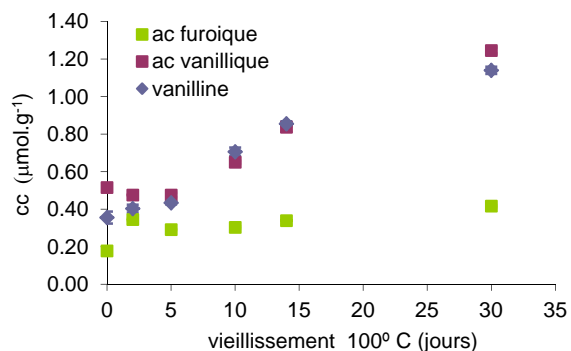


Figure 22. Concentrations en vanilline, acide vanillique et acide furoïque (μmoles par gramme de papier) en fonction du vieillissement pour P3. Conditions CE/PDA : capillaire $75 \mu\text{m} \times 60,3 \text{ cm}$ ($l=50,3 \text{ cm}$), BGE borate 50mM pH 9.1, injection hydrodynamique 0,7 psi 4,5 s, ddp +25 kV, 25 °C, détection 325, 242 et 210 nm (Données non publiées)

Si le mode de détection PDA impose d'élaborer des méthodes spécifiques pour chaque famille de composés analysés selon leurs propriétés chimiques et donc de réaliser des analyses successives sur un même échantillon pour caractériser l'ensemble des composés présents, le spectromètre de masse permet d'analyser simultanément les produits de dégradation du papier appartenant aux différentes familles chimiques. Grâce aux informations de structure et de masse, la MS permet également de pousser plus loin l'identification des analytes. Les molécules d'intérêt étant anioniques ou anionisables, nous avons mis au point avec Agathe Seemann (M2 UPMC) et Meriem Mokaddem (post-doc contrat MCC) deux méthodes CE/ESI-MS en mode d'ionisation négatif, dédiées à leur analyse. La première est adaptée à la séparation des composés phénoliques et des acides carboxyliques et la seconde à celle des composés phénoliques et des carbohydrates. Il n'a pas été possible de développer une méthode unique pour les trois familles chimiques à cause des conditions très différentes permettant la séparation des acides carboxyliques et des carbohydrates (nature et pH des tampons adaptés à leur pKa). Les conditions optimales d'analyse des acides ont été obtenues avec un tampon formiate d'ammonium à pH 9 (méthode A), alors que pour les carbohydrates un électrolyte de pH plus alcalin est plus efficace afin de déprotoner le groupement hydroxyle. Un tampon diéthanamine à pH 12,5, a été choisi (méthode B). L'affinement des méthodes CE/ESI-MS a comporté deux volets : d'une part, comme en CE/PDA, une optimisation des conditions de séparation des analytes en CE⁽³⁰⁾ et d'autre part une optimisation des conditions d'interface avec les paramètres de l'électronébulisation⁽³¹⁾ et de détection MS⁽³²⁾. La répétabilité de la méthode A sur t_m en termes de coefficient de variation est de 1,3 % à 2,4 % selon le composé, ce qui indique une précision légèrement moindre par rapport aux méthodes CE/PDA pour chacune des familles de composés (pour lesquelles la répétabilité variait de 0,16 % à 0,99 %), ce qui a été principalement attribué aux paramètres de l'interface ESI.

Les deux méthodologies, qui peuvent s'effectuer successivement sur un même échantillon ont permis de quantifier les produits de dégradation ciblés dans les papiers modèles P2 et P3 vieilliss artificiellement et dans des papiers anciens. Les temps d'analyses sont relativement courts puisque les méthodes permettent de séparer une vingtaine de composés en moins de 15 min (figs. 23 & 24). En outre, il a été possible d'identifier des composés supplémentaires comme l'anhydroglucose, les acides gluconique et glucuronique, ainsi que les oligomères de 2 à 10 unités de glucose. Une bonne correspondance de la méthode A avec les méthodes CE/PDA pour P3 non vieilli et vieilli a été obtenue (tableau 6). Pour la méthode B, la quantification des composés phénoliques est légèrement sous-estimée par rapport à la méthode CE/PDA (fig. 25).

L'exploration que nous avons faite de la CE/ESI-MS montre qu'il s'agit d'une technique de choix pour les applications aux objets du patrimoine, pour lesquels la miniaturisation de l'échantillon est une nécessité. En outre, une autre application de la CE/ESI-MS pour l'identification de colorants synthétiques des autochromes Lumière que nous avons mise au point avec Ana López Montes (post-doc U Granada) lors de travaux que je ne détaillerai pas dans ce document le confirment (RCL 27). Dans la recherche résumée ici nous avons pu évaluer le potentiel de cette technique pour la caractérisation de la dégradation des papiers. Ce travail sera poursuivi sur un corpus plus large d'échantillons de papiers. Notamment, nous chercherons à élucider la question de l'abondance relative des oligomères de glucose dans les papiers vieilliss, indicateur potentiel du degré de dégradation (fig. 25) et explorerons la fragmentation MS² pour leur identification structurale (Chapitre 4).

⁽³¹⁾ Composition et débit de liquide additionnel, pression du gaz nébulisant et débit et température du gaz séchant

⁽³²⁾ Tension du capillaire de transfert, tension du skimmer, temps d'accumulation, valeur m/z cible, résolution m/z, conditions de fragmentation des ions parents dans le cas de l'utilisation du mode MSⁿ

Tableau 6. Quantification par CE/PDA et CE/ESI-MS (méthode A) des LMMOA dans P3 ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{papier}$) selon le temps de vieillissement à 100 °C (ASTM D6819-02e02) (UA=non vieilli, A5=vieilli 5 j, A14=vieilli 14 j) (Extrait de RCL 24)

Composés	P3-UA		P3-A5		P3-A14	
	CE/ESI-MS	CE/PDA	CE/ESI-MS	CE/PDA	CE/ESI-MS	CE/PDA
acide glycolique	-	$0,46 \pm 0,03$	$2,07 \pm 0,06$	$1,23 \pm 0,06$	$3,1 \pm 0,7$	$2,33 \pm 0,06$
acide 2-furoïque	$0,12 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,008$	$0,30 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,005$	$0,20 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,004$
acide vanillique	$0,34 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,1$	$0,47 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,4$	$0,78 \pm 0,02$
vanilline	$0,25 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,07$	$0,8 \pm 0,2$	$0,79 \pm 0,01$

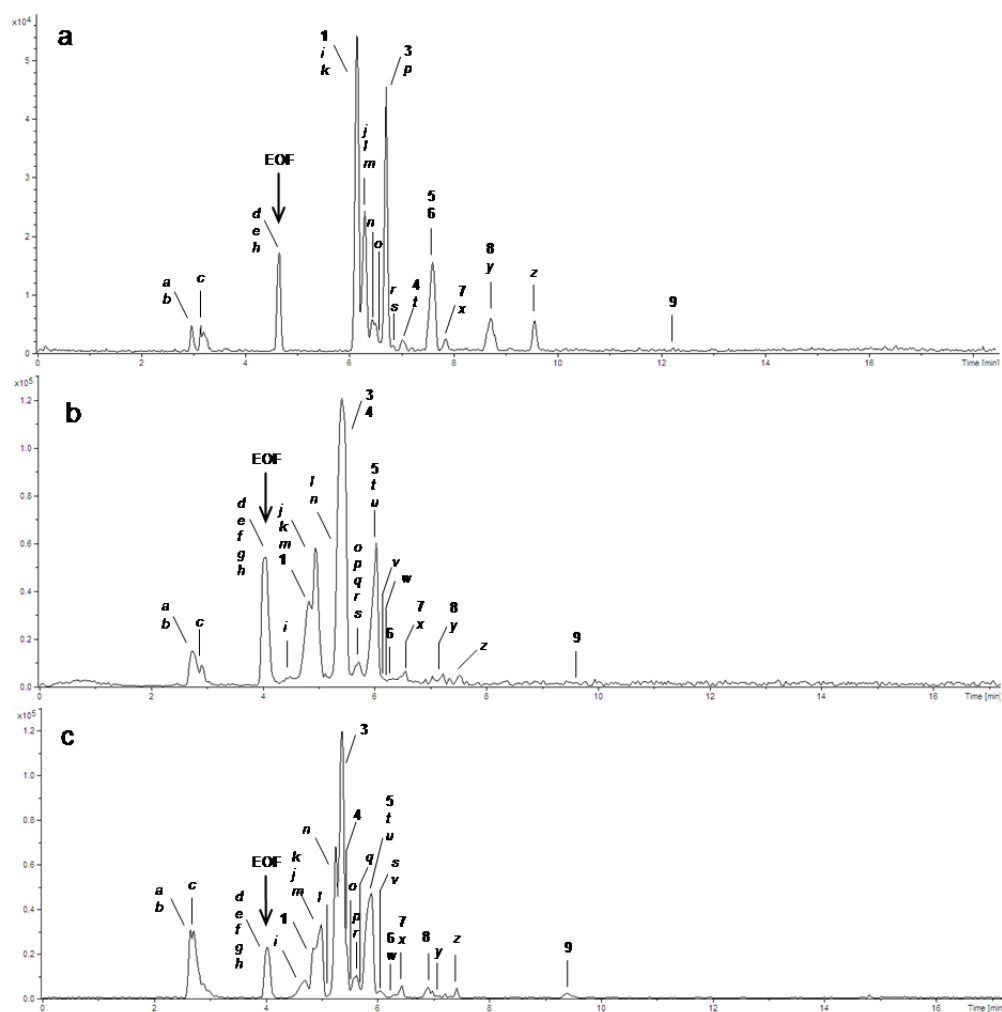


Figure 23. Base Peak Electropherogram (BPE). CE/ESI-MS(-), méthode A : extraits aqueux de P3. (a) P3 non vieilli, (b) P3 vieilli 5 jours (c) P3 vieilli 14 jours (ASTM D6819-02e02). (1) acétosyringone, (2) 4-hydroxyacétophenone, (3) vanilline, (4) 4-hydroxybenzaldéhyde, (5) acide vanillique, (6) acide 2-furoïque, (7) acide lactique, (8) acide glycolique, (9) acide succinique (les composés (a) à (o) sont listés au tableau S3 de la publication RCL 24). Echantillon 225 mg mL^{-1} . Conditions CE : Capillaire $50 \mu\text{m} \times 63 \text{ cm}$, électrolyte formiate d'ammonium 20 mM pH 9, injection hydrodynamique $0,6 \text{ psi}$ $3,5 \text{ s}$, ddp 20 kV , $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Conditions MS : Mode *Standard Enhanced* (8100 m/z s^{-1} , résolution $0,4 \text{ FWHM (Full-Width at Half-Maximum)/m/z}$), target mass m/z 100, liquide additionnel MeOH/ H_2O (80:20, v/v) avec $0,1 \%$ d'acide formique, $300 \mu\text{L h}^{-1}$, pression gaz nébulisation 15 psi , gaz séchant $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 6 L min^{-1} (Extrait de RCL 24)

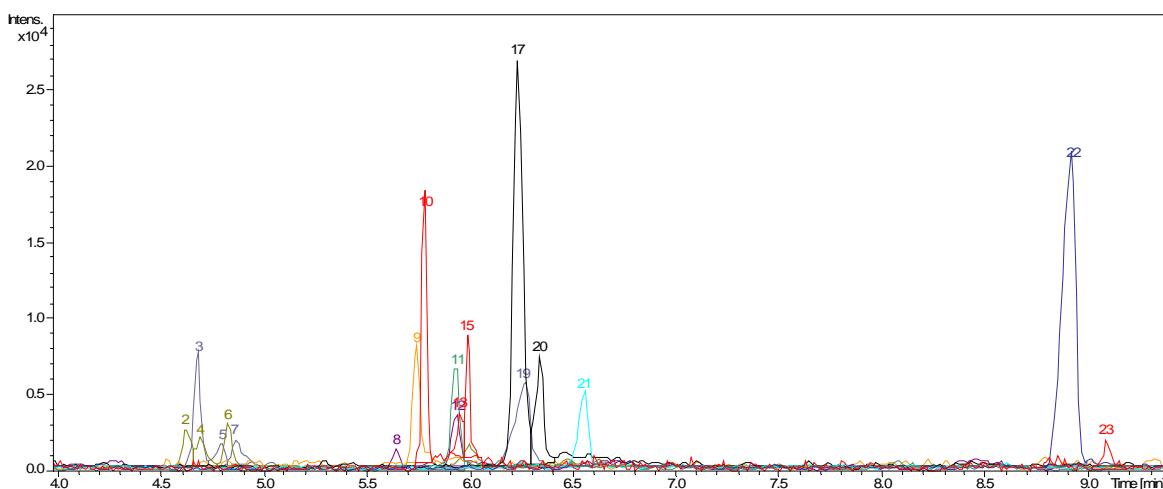


Figure 24. Extracted Ion Electropherogram (EIE) CE/ESI-MS(-), méthode B : extraits aqueux de P3 vieilli 14 jours (ASTM D6819-02e02). (2,4,6) m/z 179 : hexoses (glucose, galactose, mannose), (3,5,7) m/z 149 : pentoses (xylose, arabinose), (8,12) m/z 181 ?, (9) m/z 211 ?, (11) m/z 193 : acide glucuronique, (14,16,18) m/z 165 ?, (17 ou 20) m/z 151 : 4-hydroxybenzaldéhyde, (21) m/z 135 : 4-hydroxyacétophénone, (22) m/z 167 : acide vanillique, (10,13, ou 15) m/z 195 : acide gluconique, (23) m/z 195 : acétosyringone. Echantillon 225 mg mL⁻¹. Conditions CE : Capillaire 50 µm×70cm, électrolyte DEA 300 mM pH 12,8, injection hydrodynamique 0.6 psi 3.5 s, ddp 20 kV, 20 °C. Conditions MS : Mode *Ultra Scan* (26000 m/z s⁻¹, résolution 0.6 FWHM / m/z), target mass m/z 170, liquide additionnel H₂O/MeOH (80:20 v/v), 300 µL h⁻¹, pression gaz nébulisation 15 psi, gaz séchant 150 °C 6 L min⁻¹ (Données non publiées)

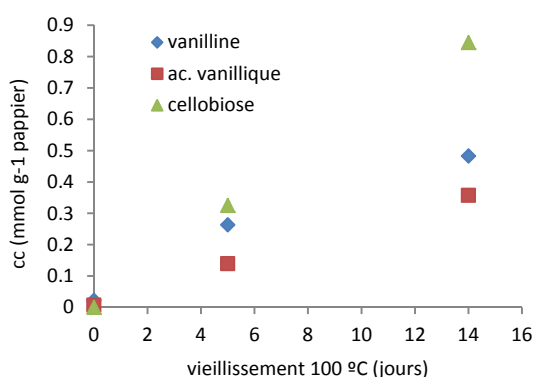


Figure 25. Evolution de la concentration en vanilline, acide vanillique et cellobiose en fonction du vieillissement de P3. Analyse CE/ESI-MS (conditions de l'analyse cf fig. 24) (Données non publiées)

Cette recherche a été menée dans le cadre d'un contrat de recherche post-doctoral MCC (M. Mokaddem) et de stages M2 (F. Vasseur, A. Morin, C. Egasse et A. Seemann). Une collaboration avec BOKU, Autriche (A. Potthast) a été établie pour l'accueil d'un chercheur étranger en mission scientifique au CRCC (A. Bogolitsyna)

Dupont, A.-L., Egasse, C., Morin, A., Vasseur, F. Carbohydrate Polymers 68 (2007) 1-16 (RCL 15)

Bogolitsyna, A., Becker, M., Dupont, A.-L., Borgards, A., Rosenau, T., Potthast, A. Journal of Chromatography A 1218, 47 (2011) 8561-8566 (RCL 22)

Dupont, A.-L. Proceedings XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Granada, Espagne (2011) 111-112 (ACCL 11)

Dupont, A.-L., Seemann, A., Lavédrine, B. Talanta 89 (2012) 301-309 (RCL 24)

2.5 Caractérisation intégrale de la dégradation du papier - Taux d'émission des composés organiques volatils

Il apparaît clairement d'après les recherches résumées dans ce chapitre que la technique de caractérisation utilisée commande la nature des informations sur la dégradation de la cellulose et du papier. Il faut donc choisir et explorer ces techniques de façon judicieuse. L'identification des produits organiques réactionnels de dégradation de la cellulose, pour la plupart volatils (COV), petits composés issus de l'hydrolyse et de l'oxydation successives du polymère et qui peuvent être analysés en CE/PDA et CE/ESI-MS donnent des informations au niveau moléculaire. D'autre part les longueurs moyennes des chaînes et les DMM de cellulose, obtenues par SEC/MALS-RI donnent des informations macromoléculaires et constituent un témoin plus direct de l'état de conservation du papier. En effet, les propriétés mécaniques du papier, déterminantes dans l'estimation de sa dégradation et donc de sa durée de vie, sont reliées à la longueur des macromolécules et l'état des fibres de cellulose (fig. 26).

Ainsi, l'ambition est d'essayer de corrélérer les informations fournies par les différentes méthodes analytiques et d'établir une méthodologie intégrale de caractérisation, revêtant les différentes formes de la dégradation chimique des documents graphiques et permettant un diagnostic complet d'état du papier. Pour l'application aux documents historiques ce diagnostic doit se faire sur des prélèvements microscopiques (prélèvements microdestructifs) et si possible sans altération du prélèvement (méthode non destructive).

Dans un premier temps, nous avons appliqué les méthodes développées précédemment en CE/PDA et SEC/MALS-RI. Parallèlement de nouvelles méthodes ne nécessitant aucun prélèvement de matière (méthodes non-invasives), applicables aux documents sur papier, ont été étudiées. La microextraction sur phase solide (SPME) en est une.³³ Elle fait intervenir une fibre de sorption qui permet de collecter les analytes dans l'espace de tête d'un flacon dans lequel est placé l'échantillon de papier.³⁴ La fibre est dérivée in situ, ce qui permet de cibler spécifiquement deux familles de composés caractéristiques de la dégradation, les aldéhydes et les acides organiques, dont l'analyse se fait en GC/MS par désorption. Ces méthodes, mises en place par Céline Egasse au sein de l'équipe Matériaux modernes et contemporains du CRCC, permettent l'analyse quantitative de 9 aldéhydes et 11 acides organiques. Une reproductibilité assez faible (10 % à 23 %), a été attribuée principalement à l'hétérogénéité des échantillons. Les LOD, de l'ordre de la nmol L⁻¹, témoignent d'une bonne sensibilité des méthodes. Les coefficients de corrélation proches de 0,99 pour la quantification des aldéhydes et compris entre 0,95 et 0,99 pour les acides attestent d'une bonne à moyennement bonne linéarité des méthodes.

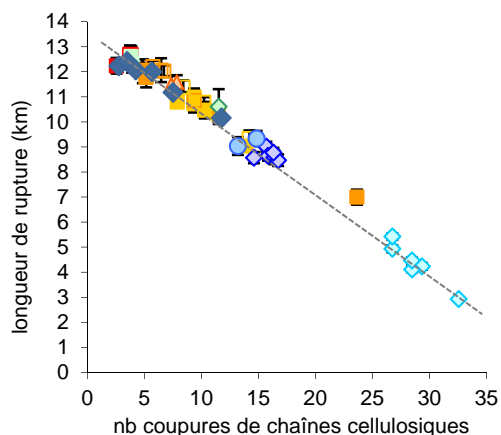


Figure 26. Longueur de rupture (résistance en traction à mâchoires jointives) en fonction du nombre de scissions hydrolytiques de la chaîne de cellulose pour des papiers Whatman No.1 et No.40 (100 % cellulose) exposés à des COV et vieillies à 100 °C (ASTM D6819-02e02) (échantillons de la recherche résumée en 2.6) (Données non publiées)

³³ Pawliszyn, J. Solid Phase Microextraction, Theory and Practice, Wiley-VCH, New York (1997)

³⁴ Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes, S., Lavédrine, B. J. Chromatogr. A 1026 (2004) 9-18

Les observations appuient les résultats précédents, à savoir que les papiers en cellulose de coton (W et P2) ont les émissions les plus faibles et le papier lignocellulosique P3 les plus élevées. La plupart des COV montrent des concentrations qui augmentent avec le temps de vieillissement (acide formique, acide acétique) (fig. 27). Certains COV ont une évolution plutôt en cloche avec un maximum à 5 ou 14 jours de vieillissement (furfural, acétone, acétaldéhyde) et parfois une évolution plus aléatoire (formaldéhyde). Des essais réalisés en plaçant les fibres directement au contact du papier entre deux pages de livres anciens fermés ont confirmé la présence des COV dans les gammes de concentrations prévues et ont montré le potentiel de cette méthode pour détecter de façon totalement non invasive de nombreux aldéhydes et acides de faible masse émis par le papier (fig. 28, tableau 7).

Avec Olivier Ramalho du CSTB nous avons mis au point une deuxième méthodologie totalement non-invasive de piégeage des COV, non plus en mode statique mais en mode dynamique, grâce à une cellule d'émission FLEC (Field Laboratory Emission Cell) placée directement à la surface d'une feuille de papier (fig. 29). En sortie de cellule, des phases solides adsorbantes (Tenax et silice greffée) collectent les COV émis par le document sous un balayage d'air contrôlé. Deux types d'analyses sont alors effectués, en GC/MS par désorption thermique (TD) de la phase Tenax et en RPLC/PDA suite à une extraction par solvant de la phase de silice greffée (SPE). Cette technique de prélèvement en cellule FLEC a permis la mesure des flux d'émission de COV des papiers, ce qui n'avait jamais été étudié auparavant.

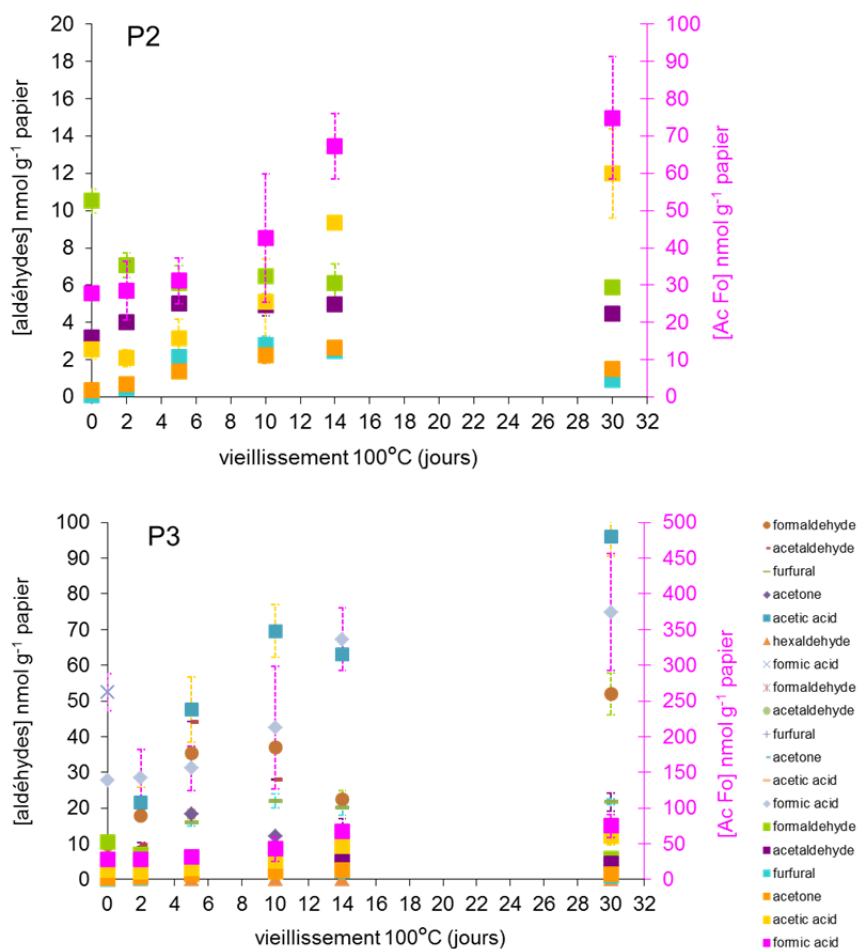


Figure 27. Quantification des COV émis par P2 et P3 en fonction du temps de vieillissement (ASTM D6819-02e02). SPME avec fibre PDMS/DVB dérivée PFBHA (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine) pour le piégeage des aldéhydes et cétones et fibre PA dérivée PDAM (1-pyrenyldiazomethane) pour le piégeage des LMMOA, désorption et analyse GC/MS (Données non publiées)

Tableau 7. COV provenant d'un périodique (1936) (collection MNHN) extraits par SPME sur fibre PDMS/DVB dérivée PFBHA (a) et sur fibre PA dérivée PDAM (b) (Données non publiées)

COV	Quantité (nmol)	RSD
Formaldehyde ^a	2,19	0,11
Acetaldehyde ^a	1,89	0,04
Acetone ^a	0,50	0,09
Hexaldehyde ^a	0,02	0,00
Furfural ^a	0,20	0,00
Acide formique ^b	16,13	3,15
Acide acétique ^b	2,05	0,53



Figure 28. Ouvrage (1928) (collection MNHN) et fibre SPME insérée entre ses pages (cliché A.-L Dupont)



Figure 29. Cellule d'émission FLEC (CSTB) placée sur l'Herbarium, E. Blackwell, 1717 (collection MNHN) (cliché O. Ramalho)

Parmi les centaines de molécules identifiées grâce à cette technique, les papiers testés se caractérisent essentiellement par l'émission d'hétérocycles, principalement de type furanique, dont l'abondance augmente au cours du vieillissement (furfural, 2-furaneméthanol et 5-méthyl-2-furfural, 2(5H)-furanone, butyrolactone) et d'acides aliphatiques C3 à C7. Ces substances se retrouvent dans l'ensemble des échantillons non vieillis et vieillis, à des niveaux variables en fonction de la durée du vieillissement mais également de la composition du papier. Ainsi par exemple, le 2-furaneméthanol est plus abondant dans les papiers 100 % cellulose (W, P1 et P2) alors qu'il est quasiment indétectable dans le papier lignocellulosique P3. Il a par ailleurs été confirmé que les émissions de COV de ce dernier sont les plus élevées pour la plupart ; l'aldéhyde et l'acide les plus abondants étant respectivement le furfural et l'acide acétique (fig. 30 a et b). Nous avons ainsi sélectionné une trentaine de COV majoritaires issus de la dégradation pour lesquels les paramètres d'étalonnage ont été établis (coefficients de réponse estimés et limites de quantification LOQ).

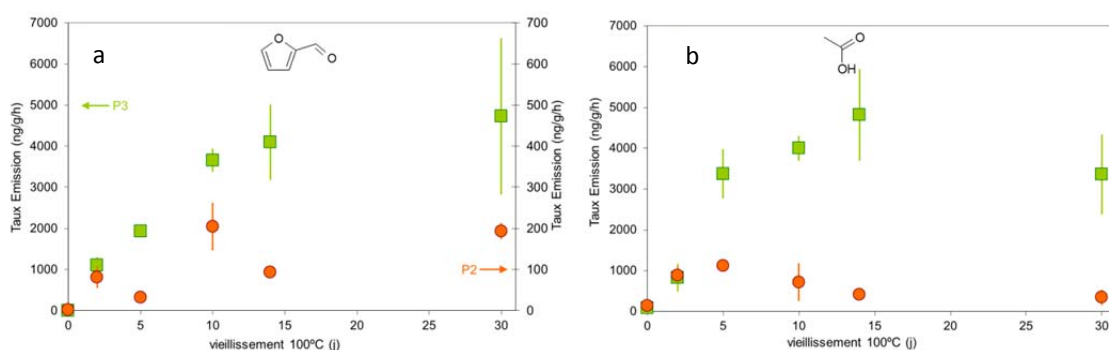


Figure 30. Evolution des taux d'émission de furfural (a) et d'acide acétique (b) des papiers P2 (●) et P3 (■) suite à leur vieillissement hygrothermique à 100 °C (ASTM D6819-02e02) (Extrait de RCL 19)

Ces différentes méthodes de prélèvement des composés en phase gazeuse ont livré des résultats dans l'ensemble cohérents, qualitativement et quantitativement. Les quantités d'acides et d'aldéhydes qui ont été mesurées par SPME/GC-MS dans les papiers montrent une évolution similaire au cours des différentes étapes de vieillissement à celle des taux d'émissions caractérisés grâce à la cellule FLEC. En outre, les mesures en phase liquide par CE/PDA corroborent ces résultats. Il ressort notamment que la nature des COV dépend fortement de la composition du papier. Nous avons pu déterminer qu'un papier de pâte mécanique montre systématiquement des quantités et des taux d'émission de COV plus importants qu'un papier pure cellulose de bois ou de coton. Les papiers en cellulose de coton et les papiers anciens de pâte chiffon ont en général les taux d'émission de COV les plus faibles. Ce résultat apparaît cohérent avec le fait que les papiers issus du bois présentent des vitesses de coupure des chaînes cellulosiques au vieillissement artificiel mesurées en SEC/MALS-RI plus élevées que les papiers de coton.

Une fois identifiés les COV et leur taux d'émission, la question qui demeure est celle de savoir lesquels sont le mieux corrélés avec les caractéristiques macromoléculaires représentées par la masse molaire moyenne en poids de la cellulose (M_w) et le taux d'hydrolyse acide de la cellulose associé au paramètre $(1/M_{nt}-1/M_{nt0})$. Des corrélations linéaires entre ces paramètres macromoléculaires et la production/émission de COV carbonyles comme les LMMOA, le furfural, la 2(5H)-furanone, le crotonaldéhyde et la butyrolactone ont été établies (fig. 31).

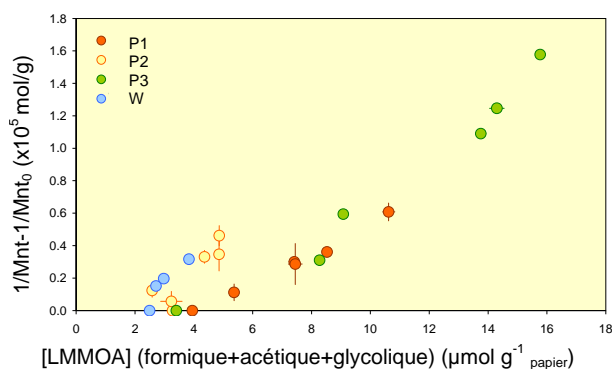


Figure 31. Quantité de LMMOA présents dans les différents papiers modèles (analyse CE/PDA, méthode cf fig. 18) en fonction de la dégradation macromoléculaire de la cellulose (analyse SEC/MALS-RI) pour les papiers P1, P2, P3 et W vieilliss (ASTM D6819-02e02)

Par ailleurs, les corrélations avec d'autres variables ont également été recherchées, parmi lesquelles la durée du vieillissement artificiel et le pH du papier. Ces corrélations ont été examinées pour chaque type de papier mais aussi de façon globale pour l'ensemble des papiers (coefficients de corrélation linéaire Pearson). Dans ce dernier cas, elles sont moins prononcées, ce qui confirme que la spécificité des émissions de COV dépend fortement de la nature du papier. Ainsi, de manière à bien faire ressortir les groupes de COV caractéristiques de chaque type de papier, des analyses statistiques ont été effectuées au CSTB. Une analyse factorielle par composantes principales (ACP) a permis d'opérer des regroupements de données. L'ACP a permis de regrouper les papiers en 3 catégories : (1) les papiers de coton vieillis et non vieillis, (2) les papiers de pâte chimique blanchie vieillis, (3) les papiers lignocellulosiques vieillis (fig. 32). Pour chacune de ces catégories, l'ACP fait ressortir les COV les plus influents.

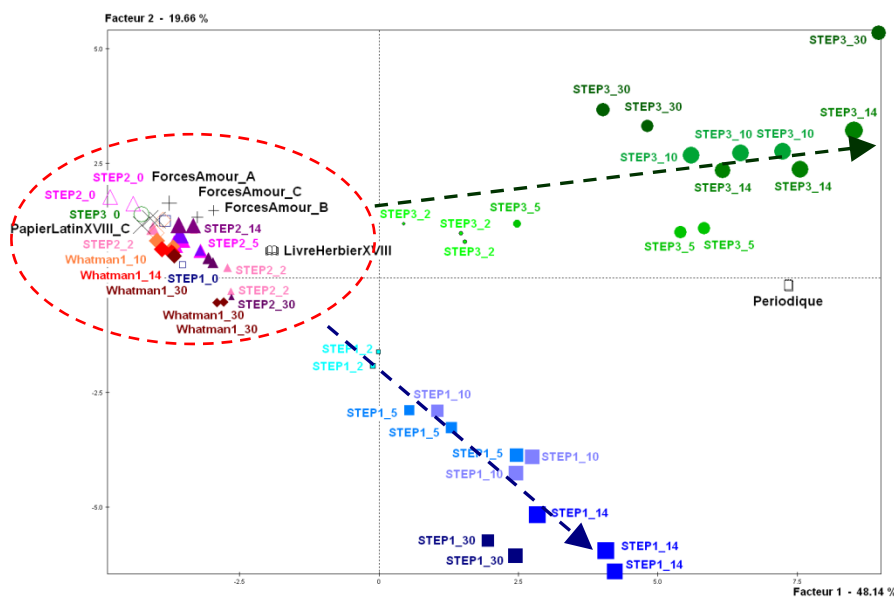


Figure 32. Représentation des observations dans le plan principal de l'ACP incluant les données pour les papiers P1, P2, P3 et W ainsi que pour des ouvrages anciens (en noir : "ForcesAmour"= FA du tableau 3, "PapierLatinXVIII"= SE du tableau 3, "LivreHerbierXVIII" montré à la fig. 30 et "Périodique" du tableau 7) (Données non publiées)

Les données d'émissions de COV étant très corrélées entre elles et compte tenu du faible nombre d'échantillons, la régression PLS (Partial least Squares) a été choisie comme méthode d'analyse et de prédiction des données en l'absence d'un modèle théorique. Nous avons décidé de limiter le modèle aux 19 COV les plus pertinents car abondants et communs à l'ensemble des papiers. La régression PLS globale a permis de montrer que le paramètre $(1/M_{nt} - 1/M_{nt0})$ semble bien corrélé aux taux d'émission de certains de ces 19 COV, et ce en fonction du type de papier. Cependant la PLS n'améliore que peu les résultats par rapport aux simples corrélations linéaires étudiées auparavant. En accord avec les résultats précédents, les valeurs prédites de chute de M_w en fonction des taux de COV émis varient considérablement selon que l'on considère un modèle unique regroupant l'ensemble des papiers ou un modèle propre à chaque type de papier (fig. 33).

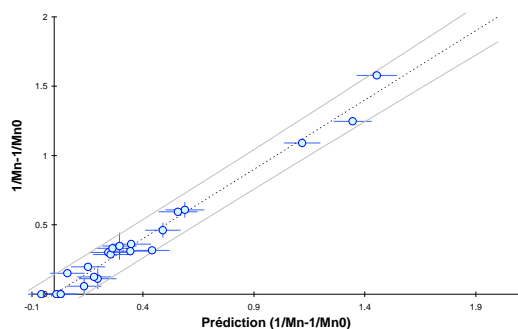


Figure 33. Prédiction globale de $(1/M_{nt}-1/M_{nt0})$ par régression PLS à partir des données d'émissions de 19 COV des papiers P1, P2, P3 et W (Données non publiées)

Au final, les résultats montrent qu'il est possible de faire une corrélation directe par famille de pâte entre la production individuelle de COV et la dégradation macromoléculaire de la cellulose. Il faut noter que si les résultats obtenus sur les papiers modèles sont intéressants, ceux obtenus sur les quelques spécimens anciens analysés (XVIII^e – XX^e siècles) ne sont pas assez nombreux pour valider les modèles de prédiction de la dégradation et qu'il serait nécessaire d'assembler un panel plus large de papiers anciens. L'ensemble du projet a montré la possibilité d'obtenir des informations précises de diagnostic de l'état de dégradation du papier par des méthodes non destructives ou totalement non invasives.

Cette recherche a été menée avec l'équipe Matériaux modernes et contemporains du CRCC (A. Lattuati-Derieux) et en partenariat avec le Centre scientifique et technique du bâtiment (O. Ramalho). Elle a fait l'objet d'un contrat de recherche MCC PNRCC (C. Egasse)

Dupont, A.-L., Ramalho, O., Egasse, C., Lattuati-Derieux, A. Actes Science des Matériaux du Patrimoine Culturel, Techné, hors-série, Ministère de la Culture et de la Communication (2008) 146 (ACCL 8)

Ramalho, O., Dupont, A.-L., Egasse, C., Lattuati-Derieux, A. E-Preservation Science Journal 6 (2009) 53-59 (RCL 19)

2.6 Dégradation induite par les polluants volatils sur les matériaux cellulosiques

Le papier est un matériau poreux hygroscopique en équilibre dynamique constant avec son environnement (thermohygro-métrie et qualité de l'air). Il est soumis à des cycles d'absorption et de désorption d'humidité et de polluants gazeux (COV et gaz atmosphériques).^{35,36} Si, comme le montre la recherche sur les tidelines, l'effet de l'humidité sur le papier est encore mal connu, il en va de même de l'effet des polluants, qu'il s'agisse de polluants atmosphériques, générés par le trafic routier et les industries et infiltrés dans l'air des bâtiments ou de polluants émis par les matériaux de construction et les matériaux constitutifs des collections d'archives et de musées. Ainsi, la mobilité de molécules promotrices de la dégradation à l'intérieur des fibres de cellulose (zones amorphes) qui subissent des cycles d'émission/absorption selon la thermohygro-métrie menace la stabilité du papier à long terme. Grâce à la connaissance des COV émis par le papier lors de sa dégradation et des taux d'émission établis dans la recherche résumée en 2.5, nous avons ciblé dans un premier temps les principaux composés dont l'action peut être suspectée à priori néfaste par contamination croisée entre papiers plus et moins émissifs. En effet, dans une

³⁵ Strlič, M., Kolar, J., Scholten, S. In Strlič, M., Kolar, J. (Eds.). Ageing and stabilisation of paper (2004) 3-8

³⁶ Zervos, S. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: a literature review. In Lejeune, A., Deprez, T. (Eds.). Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses. Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY (2010)

boîte d'archive fermée et relativement étanche, les COV restent en contact avec les liasses de papiers et peuvent atteindre des concentrations élevées dans l'air des boîtes (jusqu'à plusieurs ppm). La question est alors de pouvoir identifier lesquels parmi ces COV sont susceptibles d'entraîner une déstabilisation chimique du papier suite à une exposition prolongée.

Afin de répondre à cette question, nous avons mis en place en collaboration avec Jean Tétréault (ICC) une recherche dont la finalité est de mieux pouvoir prédire la durée de vie des papiers du patrimoine en fonction de leur environnement de conservation. Nous nous sommes intéressés à l'impact de plusieurs COV à fonctionnalité acide, aldéhyde et peroxyde sur des papiers 100 % cellulose (Whatman No.1 et No.40) en temps réel d'exposition. Le choix a donc été fait parmi les COV ayant été identifiés majoritairement et quantifiés auparavant dans les émissions de papiers mais également parmi ceux cités dans la littérature comme étant présents dans les environnements intérieurs (bâtiments) et dans les microenvironnements des contenants de conditionnement (boîtes d'archives) (tableau 8). Les concentrations choisies sont de 50 à 250 fois supérieures à celles que l'on trouve habituellement dans les salles de musées et d'archives.^{37,38}

Dans la Phase I de la recherche, les papiers ont été exposés aux COV individuellement. Cependant, les situations d'exposition sur site faisant intervenir de nombreux COV ainsi possiblement qu'une chimie de l'air, dans la Phase II nous avons tenté de modéliser des situations plus complexes en mélangeant deux COV, afin d'explorer les éventuels effets cumulés de dégradation, additifs, synergiques ou antagonistes. Pour ces mélanges binaires nous avons choisi selon les résultats de la phase I un composé volatil très réactif et un composé moins réactif.

Les papiers exposés pendant 52 jours aux COV (tableau 8, fig. 34 dte) puis désorbés sous hotte aspirante sont ensuite soumis à un vieillissement hygrothermique à 100 °C (ASTM D6819-02). Le but est de pouvoir mesurer une dégradation différente par rapport à un papier témoin, si besoin par le biais du vieillissement, quand l'altération n'est pas observable immédiatement après l'exposition ou est peu significative.

Tableau 8. Conditions d'exposition des papiers (20,6-21,6 °C). Mesures avec tubes de détection Dräger et Gastec (Extrait de RCL28)

Composés volatils	concentration en solution (vol/vol %)	HR pendant exp (%)	Concentration moyenne dans l'air avec les papiers (ppm)
(témoin 54 % HR)		54	
(témoin 75 % HR)		75	
Acétaldehyde (Ac)	0,017	54	60 ± 4
Acide acétique (AA)	2,17	54	AA: 41 ± 4, NO _x : 0,5
Acide acétique	2,17	54	AA: 37 ± 4, NO _x < 0,5
Acide acétique	2,17	75	67 ± 9
Acide acétique	1,00	75	28 ± 4
Formaldéhyde (F)	1,98	54	30 ± 5
Formaldéhyde	1,98	75	19 ± 5
Acide formique (FA)	3,04	75	38 ± 9
Furfural (Fur)	1,14	54	82 ± 8
Hexanal (Hex)	0,10 ml	54	810 ± 280
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	30	75	H ₂ O ₂ : 30, F < 1, FA: 3
Acétaldéhyde + Acide acétique	0,012, 4,30	54	Ac: 91 ± 8, AA: 40 ± 4, NO _x : 3 ± 1
Formaldéhyde + Acide formique	3,90, 3,77	75	F: 57 ± 6, FA: 28 ± 5
H ₂ O ₂ + Formaldéhyde	≤30, 4,00	75	H ₂ O ₂ < 1, F: 16, FA: 41
H ₂ O ₂ + Formaldéhyde (sans papier)	30, 4,00	100	H ₂ O ₂ < 1, F: 31, FA: 20

³⁷ Tétréault J. Airborne pollutants in museums, galleries and archives: risk assessment, control strategies and preservation management. Ottawa: Canadian Conservation Institute (2003)

³⁸ Gibson, L.T., Ewlad-Ahmed, A., Knight, B., Horie, V., Mitchell, G., Robertson, C.J. Chem. Cent. J. 6 (2012) 42 (22 p)

L'acide formique et le peroxyde d'hydrogène se sont montrés les plus réactifs vis-à-vis de la cellulose et donc les plus dangereux pour les documents sur papier. La dégradation après les 52 jours d'exposition, et donc à très court terme, correspond pour les papiers exposés aux vapeurs d'acide formique (38 ppm) à une diminution de M_w de 42 % par rapport au témoin non exposé, tendance qui s'accroît au vieillissement (fig. 34 a et b). Quant au peroxyde d'hydrogène (30 ppm), ses vapeurs dégradent le papier en temps réel plus drastiquement encore. La diminution de la longueur de rupture (résistance à la traction à mâchoires jointives) est de 63 % et la diminution de M_w est de 91 %. Cette dégradation quasi maximale laisse une cellulose dégradée à son LODP (Levelling-Off Degree of Polymerisation) et indique une destruction presque totale des zones fibreuses amorphes. Le peroxyde d'hydrogène induit aussi une forte oxydation des fonctions hydroxyles de la macromolécule de cellulose (fig. 35) avec une concentration en fonctions carbonyles de $42 \mu\text{mol g}^{-1}$ (extrémités réductrices exclues), valeur se situant dans la gamme la plus élevée d'oxydation mesurée pour des papiers européens anciens et qui est comparable à l'oxydation de papiers corrodés par les encres ferrogalliques.³⁹ Cette action est en parfait accord avec l'effet connu de H_2O_2 en phase liquide, celui d'un oxydant non sélectif de la cellulose induisant également une forte dépolymérisation aléatoire oxydative.

L'acide acétique, souvent décrit comme réactif vis-à-vis de la cellulose et pour lequel nos recherches précédentes avaient d'ailleurs mis en évidence une réactivité non négligeable (RCL 3) se montre moins agressif, avec une petite chute de M_w de 2 à 4 % par rapport au témoin. Ces valeurs sont légèrement plus défavorables suite au vieillissement, avec une différence supplémentaire de M_w de 8 % à 17 % après 5 jours pour des papiers exposés respectivement à 67 ppm et 28 ppm d'acide acétique par rapport au témoin non exposé mais vieilli. Aucun des deux acides n'induit d'oxydation notable de la cellulose (fig. 35). En outre une dégradation majoritairement hydrolytique est en accord avec l'action connue des acides sur la cellulose. En revanche, l'oxydation démarre de façon plus significative que pour le témoin pendant le vieillissement, et ce, surtout suite à l'exposition à l'acide formique.

Cette différence de réactivité des deux acides envers la cellulose n'est pas encore entièrement élucidée. Nous avançons l'hypothèse qu'au pH moyen des papiers (5,5-6,5) l'acide acétique n'est que partiellement dissocié ($\text{pK}_a = 4,75$) alors que l'acide formique l'est plus complètement ($\text{pK}_a = 3,75$), résultant ainsi en une plus forte concentration en protons et une activité hydrolytique supérieure. Ces considérations sont basées sur une chimie en solution mais sont jusqu'à un certain point applicables à un matériau solide comme le papier puisque ce dernier contient de l'eau en petite quantité (taux d'humidité autour de 5,5 %).

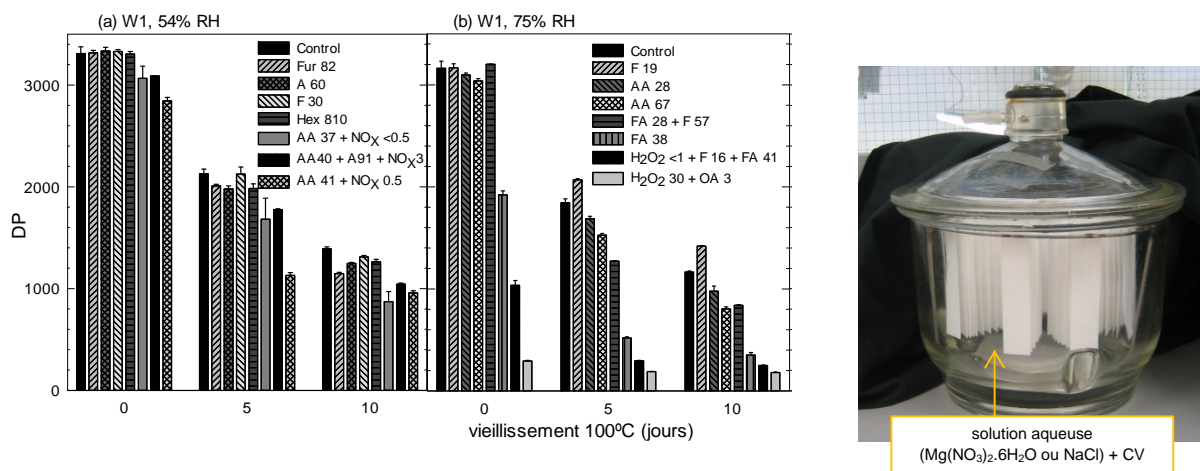


Figure 34. Gauche. Degré de polymérisation DP (DP_w ou DP_v) pour W1 exposé 52 jours aux composés volatils listés dans le tableau 8 à 54 % RH (a) et à 75 % RH (b). Droite. Dessiccateur d'exposition aux composés volatils avec papiers suspendus (Extrait de RCL28)

³⁹ Henniges, U., Reibke, R., Banik, G., Huhmann, E., Hähner, U., Prohaska, T. *et al.* Cellulose 15 (2008) 861-870

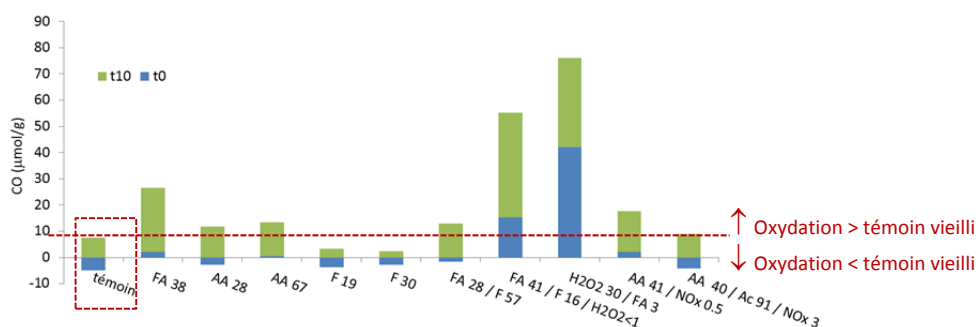


Figure 35. Concentration en fonctions carbonyles (CO) sur la cellulose (extrémités réductrices exclues) pour les papiers W1 exposés aux composés volatils listés dans le tableau 8 avant et après vieillissement à 100 °C (ASTM D6819-02) pendant 10 jours (Graphique non publié fait à partir des données de RCL 28)

L'exposition aux vapeurs d'aldéhydes en revanche ne cause aucune dégradation de la macromolécule, bien qu'une légère tendance à une dépolymérisation plus importante au vieillissement après 10 jours se dessine dans le cas du furfural et de l'hexanal. L'exposition au formaldéhyde, composé souvent craint dans le contexte des archives et des musées parce qu'abondamment produit par certains matériaux (bois, peintures, ...), non seulement n'induit aucune dégradation mais résulte même en une réduction, faible mais significative, de la vitesse des coupures hydrolytiques au vieillissement, avec une rétention de M_w de 22 % après 10 jours par rapport au témoin vieilli et une oxydation également inférieure (F19 et F30, fig. 34 a et b & fig. 35). Cet effet antagoniste n'est pas encore clairement élucidé. Une hypothèse que nous émettons est que le formaldéhyde pourrait avoir une affinité plus importante que les autres COV avec la cellulose et se lier par des liaisons faibles, gênant ainsi l'accès aux composés plus réactifs (acides, oxydants et eau). En outre, dans l'industrie textile, le formaldéhyde est utilisé comme agent de réticulation de la cellulose. Cependant, cette réaction se déroule dans des conditions de température, concentration, gonflement des fibres et catalyseur acide spécifiques très éloignées des conditions présentes. La réactivité du formaldéhyde en conditions ambiantes est inconnue, mais si la désorption du papier a été incomplète il se peut néanmoins que les traces de formaldéhyde restant dans les fibres induisent une réaction avec la cellulose à 100 °C pendant le vieillissement. Une légère réticulation entre chaînes de cellulose aurait pour conséquence d'augmenter faiblement les valeurs de M_w mesurées.

Un autre résultat intéressant est que des effets antagonistes ont été mis en évidence pour les expositions aux mélanges binaires où il a été observé que la présence d'un aldéhyde induit un ralentissement de la vitesse de dégradation provoquée par son homologue acide dans le mélange. Ces effets sont significatifs pour les mélanges binaires acétaldéhyde/acide acétique et formaldéhyde/acide formique. Dans ce dernier cas, aucune dégradation supplémentaire par rapport au témoin n'a été mesurée, ce qui contraste fortement avec les 42 % de baisse de M_w subis suite à l'exposition individuelle à l'acide formique. Là aussi nous pouvons mettre en avant une hypothèse d'affinité plus importante de la cellulose avec les aldéhydes.

Dans le cas du mélange peroxyde d'hydrogène/formaldéhyde, un effet que l'on peut qualifier d'antagoniste a également été mis en évidence, mais il s'explique par la production d'acide formique issu de l'oxydation du formaldéhyde (fig. 36). La dégradation observée est ainsi en quelque sorte amoindrie (67 % de perte de M_w) par rapport à celle que provoque H_2O_2 . La réactivité chimique de H_2O_2 en solution est bien connue mais une réactivité en phase gazeuse qui semble de surcroît activée par une chimie de surface en présence du papier (fig. 36) n'avait à notre connaissance jamais été rapportée. Notons aussi que la chute de M_w est largement plus importante que celle mesurée suite à l'exposition à l'acide formique seul, ce qui indique que même à l'état de trace dans l'air (concentration < LOQ (1ppm)), H_2O_2 demeure extrêmement réactif envers la cellulose.

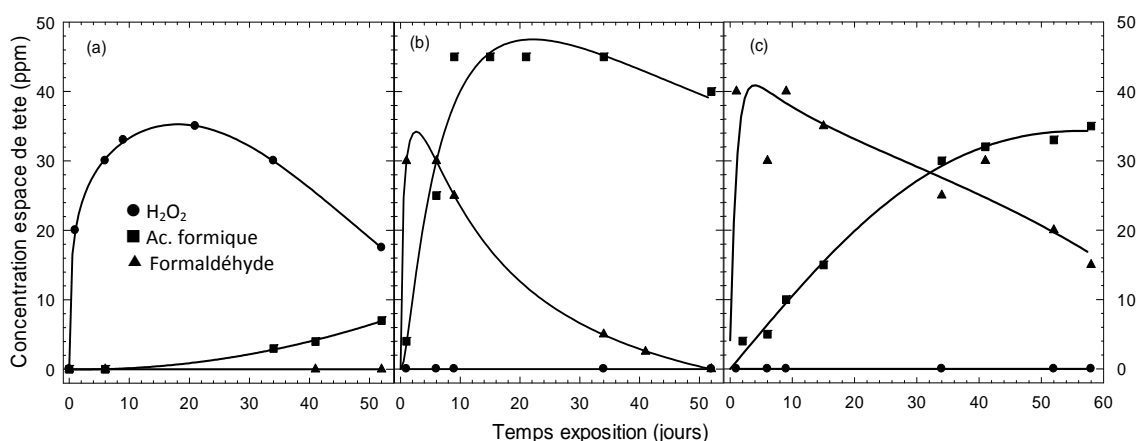


Figure 36. Evolution de la concentration de composés volatils dans les dessiccateurs contenant (a) 30% H₂O₂ + NaCl (HR 75 %) avec W1; (b) 30 % H₂O₂ + 4% formaldéhyde + NaCl (RH 75 %), avec W1; (c) 30 % H₂O₂ + 4 % formaldéhyde (HR 100 %), sans W1. Le taux de conversion du formaldéhyde en acide formique est plus important en présence de W1, ce qui indique le rôle d'une chimie de surface ou de dégradation (Extrait de RCL 28)

Une réactivité en phase gazeuse a été observée dans un deuxième cas : des oxydes d'azote (NO_x) sont produits suite à une réaction secondaire entre les COV à fonctionnalité carboxyle et le nitrate de magnésium en solution utilisé pour stabiliser l'humidité relative dans les dessiccateurs à 54 % (fig. 34 dte). La nature exacte de ces NO_x n'a pu être clarifiée avec les moyens de détection dont nous disposions. Avec l'acide formique par exemple, la production de NO_x atteint 10 ppm, raison pour laquelle les expériences ont été répétées avec NaCl comme régulateur HR (75 %) afin d'éviter ces réactions secondaires. Dans le cas de l'acide acétique les concentrations de NO_x ont atteint jusqu'à 3 ppm. Les expériences ont également été reproduites avec NaCl mais les résultats des expositions à l'acide acétique en présence du NO_x fortuit ont été traités en tant que tels. Ceci nous a permis d'explorer la nocivité de NO_x, les gaz azotés présents dans l'air extérieur pollué et infiltrés dans l'air intérieur étant un facteur connu de dégradation du papier.^{40,41} Ainsi, une dégradation de W1 plus importante (14 % de baisse de M_w) a été mesurée quand NO_x est présent (0.5 ppm) par rapport aux expositions à l'acide acétique seul. Si on tient compte de sa faible concentration, un ordre de grandeur au-dessus de celles que l'on trouve parfois dans l'air des bâtiments et dans les boîtes d'archives, nous pouvons conclure à une agressivité importante de NO_x et des conséquences néfastes sur la stabilité de la cellulose. Les mesures indiquent qu'il s'agit d'une dégradation mixte par hydrolyse et oxydation (fig. 34 a et b & fig. 35). Une production fortuite de NO_x pourrait être la cause des résultats obtenus lors de notre première étude de l'impact de l'acide acétique sur la cellulose (RCL 3) qui montrait une agressivité plus élevée de cet acide que celle mesurée ici. A l'époque nous n'avions pas recherché la présence de ces composés car elle n'était pas suspectée.

Cette recherche a été menée en partenariat avec l'ICC (J. Tétreault, P. Bégin)

Tétreault, J., Dupont, A.-L., Bégin P., Paris, S. Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 1827-1837 (RCL 28)

Dupont, A.-L., Tétreault, J., Bégin, P., Paris, S. Cultural heritage conservation science and sustainable development: experience, research, innovation, Paris (2013) 13-14 (ACCL 16)

⁴⁰ Bégin, P., Deschâtelets, S., Grattan, D., Gurnagul, N., Iraci, J., Kaminska, E., Woods, D., Zou, X. Restaurator 20 (1999) 1-21

⁴¹ Adelstein, P.Z., Zinn, E.D., Reilly, J.M. J. Pulp Pap. Sci. 29, 1 (2003) 21-28

Nos recherches indiquent que les risques potentiels pour la conservation des collections sur papier, liés à la présence de polluants gazeux sont donc principalement à imputer à l'acide formique, les NO_x et le peroxyde d'hydrogène. Nous avons déterminé que le premier est un produit de dégradation majeur émis par le papier lui-même lors de son vieillissement (fig. 28) et qu'il est présent en forte concentration dans les tidelines (tableau 2). Il est aussi émis par des matériaux comme le bois, les peintures et les colles, parfois présents dans les matériaux d'exposition ou les produits de conditionnement utilisés pour archiver les documents. Quant aux gaz azotés dans l'air intérieur des bâtiments et magasins de conservation, ils proviennent principalement des infiltrations de pollution atmosphérique, les zones urbaines étant plus polluées que les zones rurales. Les sources de peroxyde d'hydrogène sont plus difficiles à identifier dans un contexte patrimonial et sont de fait rarement recherchées. Nous n'avons pu en trouver la mention que dans une seule occurrence où il a été détecté indirectement dans les émissions de papiers anciens portant des encres ferrogalliques.⁴² Par ailleurs H₂O₂ est l'initiateur des réactions de Fenton en présence de fer (schéma 2). Grâce à la recherche sur les tidelines nous savons également que des hydroperoxydes organiques et des radicaux hydroxyles sont produits par le papier et nous connaissons leur impact négatif sur la cellulose. Ainsi la présence de ces composés pro-dégradants dans l'environnement des collections sur papier est indiscutable. D'autre part, si l'acide acétique semble peu agressif pour la cellulose, le fait qu'il se trouve souvent en concentrations supérieures à l'acide formique dans l'air des archives et bibliothèques³⁸ et qu'il est le LMMOA majeur produit par les papiers lignocellulosiques (figs. 27 P3 & 30 b) désigne cet acide comme un composé dont il ne faut pas négliger l'effet adverse, surtout dans un contexte de conservation à long terme où les échelles de temps d'exposition sont de l'ordre du siècle et non plus de la dizaine de jours.

Les archives et bibliothèques font usage pour le stockage des documents de conditionnements récents, souvent en carton, mais conservent aussi de nombreuses boîtes anciennes le plus souvent en bois, conçues entre le XV^e et le début du XX^e siècle pour abriter des archives notariales et autres documents officiels. Ces documents sont de composition variée, papiers de chiffon pour les plus anciens et papiers issus de bois pour les plus récents, portant des encres manuscrites ou d'impression. On y retrouve parfois aussi des matériaux non cellulotiques (cachets de cire, objets métalliques, cuir, parchemin, textile, ...) faisant partie de l'ensemble historique boîte/contenu. Une question récurrente que posent les responsables de collections d'archives aux scientifiques en conservation est de savoir si pour la bonne préservation des documents il est possible de garder les boîtes anciennes en bois ou s'il faut reconditionner les collections dans des boîtes en carton neutres répondant aux normes internationales pour la préservation des archives (ISO 16245:2009).

Si les composés volatils les plus agressifs ont bien été identifiés dans la phase précédente de la recherche, la multiplicité des COV présents dans l'air des magasins et dans l'air d'une boîte d'archives impose de considérer des situations plus complexes que celles modélisées précédemment, d'autant que nous savons que des effets antagonistes sont possibles. Afin d'effectuer quelques essais en situation réelle, un troisième volet de la recherche a été dédié à l'exposition de papiers modèles dans des boîtes d'archives en bois du XVIII^e et XX^e siècles sur site aux Archives nationales (AN) (fig. 37) et en boîte d'archives en carton neutre au laboratoire. Certains de ces papiers tests ont été préalablement dégradés par oxydation à l'hypochlorite de sodium dilué (0,13 % et 0,26 % de chlore actif) afin de les sensibiliser en initiant une dégradation hydrolytique et oxydative. Cette sensibilisation devrait permettre de mieux pouvoir observer dans le temps de l'exposition comment la cellulose est impactée. L'objectif est donc d'évaluer l'effet global sur la stabilité des papiers de l'ensemble des COV émis par les boîtes, et par leur contenu, sur un laps de temps relativement court (14 mois d'exposition) dans un environnement dont la thermohygrométrie est non contrôlée (AN) et contrôlée pour référence (laboratoire : 23 °C, 50 % HR).

⁴² Strlič, M., Menart, E., Kralj-Cigić, I., Kolar, J., de Bruin, G., Cassar, M. Polym. Degrad. Stab. 95 (2010) 66-71

Selon l'espèce de bois et son âge les émissions d'acide acétique se situent entre 80 et 3000 $\mu\text{g m}^{-3}$ et celles d'acide formique entre 2 et 2000 $\mu\text{g m}^{-3}$.³⁷ Les mesures effectuées avec des capteurs commerciaux pour acides organiques (IVL, Suède) dans 3 boîtes anciennes du XVIII^e et XX^e siècles en chêne et en peuplier indiquent des concentrations assez moyennes en acide acétique (160-190 $\mu\text{g m}^{-3}$) et en acide formique (50 à 80 $\mu\text{g m}^{-3}$). Ces concentrations sont par ailleurs identiques à celles retrouvées dans l'air ambiant du magasin à proximité des boîtes. Celles d'acide acétique sont du même ordre de grandeur que dans des boîtes d'archives en carton et dans l'air d'archives nationales au Royaume Uni.^{38,43} Les analyses en SPME/GC-MS⁽⁴⁴⁾ effectuées par Agnès Lattuati-Derieux (CRCC) et en SPE/RPLC-PDA (capteurs commerciaux Radiello[®]⁽⁴⁴⁾) effectuées par Thi-Phuong N'Guyen (laboratoire scientifique BnF) indiquent la présence d'une gamme de COV assez similaire dans les différentes boîtes testées et des niveaux d'émissions faibles. Les mesures en chambre d'émission faites par Caroline Rogaume (LERMAB) confirment la nature des émissions carbonylées et leur faible taux. Il s'agit d'aldéhydes linéaires nC6:0 à nC12:0, acides carboxyliques linéaires nC1:0 à nC9:0, terpènes, composés furaniques (furfural) et vanilline. Ces concentrations de COV sont là aussi quasiment identiques à celles mesurées dans l'air intérieur des magasins. En effet, les mesures des taux de fuite de CO₂ effectuées par Isabelle Colson (C2RMF) montrent que les boîtes en bois sont très peu étanches, avec des renouvellements d'air de l'ordre d'un à deux volumes par heure.



Figure 37. Photographies des boîtes des Archives nationales : Gauche. Layette de la constitution de 1790 (bois de peuplier), contenu mixte papier, sceaux en cire et boîtes métalliques. Milieu. Boîte XVIII^e siècle (bois de chêne) avec papiers test insérés dans la liasse, contenu papier chiffon, encres. Droite. Boîte XVIII^e siècle (essence non déterminée), contenu papier chiffon doublé de soie bleue, encres (cartes géographiques, collection Cassini) (Clichés A.-L. Dupont)

Les résultats ont montré que pour les papiers pas ou peu pré-oxydés, aucune dégradation macromoléculaire n'était mesurable. Cependant les échantillons de papier les plus pré-oxydés (0,26 % NaClO) placés dans deux des six boîtes en bois montrent une dégradation macromoléculaire mesurable par rapport au témoin en boîte carton neutre au laboratoire. Ces deux boîtes ont été datées du XVIII^e siècle par Catherine Lavier (LAMS) en dendrochronologie, l'une est en peuplier mais l'essence de l'autre n'a pu être déterminée par impossibilité de prélèvement. Contrairement aux autres boîtes, ces deux-là possèdent un contenu mixte en matériaux, majoritairement papier mais aussi sceaux en cire et contenants métalliques pour la première (Layette de la constitution de 1790, fig 37 gche) et soie pour la seconde (collection Cassini de cartes géographiques doublées sur soie, fig 37 dte). La dégradation des papiers placés dans ces deux boîtes correspond à une baisse de M_w respectivement de 8 % et 23 % par rapport au témoin identique conservé dans la boîte en carton neutre en laboratoire.

L'analyse des COV de la boîte Cassini n'a pu être effectuée par manque d'espace pour placer la fibre SPME ou tout autre capteur. Toutefois la seule différence significative dans les émissions COV analysées par SPME/GC-MS de la boîte contenant des sceaux en cire par rapport aux autres

⁴³ Fenech, A., Strlič, M., Kralj-Cigić, I., Levart, A., Gibson, L.T., de Bruin, G. *et al.* Atmos. Environ. 44 (2010) 2067-2073

⁽⁴⁴⁾ Fibres SPME (DVB-CAR/PDMS 50/30 μm) placées pendant 15 jours dans les boîtes ; Radiello[®] 145 et 13 exposés pendant une semaine

est la présence de dérivés cinnamiques spécifiques des émissions de la cire d'abeille.⁴⁵ Certains de ces dérivés sont des acides (cinnamique, hydrocinnamique) mais leur effet sur la cellulose est inconnu. Néanmoins il a été montré dans le cas de papiers coréens Hanji historiques que l'application au XV^e siècle d'une cire d'abeille censée protéger le papier a au contraire induit une dégradation particulièrement importante de la cellulose de nature principalement hydrolytique et dont l'origine est enzymatique. L'hydrolyse aurait dans ce cas été causée par l'acide citrique, produit métabolique de microorganismes se développant spécifiquement sur la cire.⁴⁶ Dans le cas présent, il est difficile de relier les résultats aux COV analysés, étant donné que les émissions sont faibles et que la mauvaise étanchéité des boîtes a au moins l'avantage de permettre d'éviter le confinement.

Ce travail semble indiquer que dans les quelques cas où le papier conservé dans des boîtes anciennes en bois risque une certaine détérioration, celle-ci serait à mettre en relation avec la présence à proximité du papier d'autres matériaux plutôt qu'avec le bois de la boîte. Bien qu'un plus grand nombre d'essais d'exposition sur des durées plus longues serait nécessaire pour valider ces résultats, ces derniers tendent à montrer une faible agressivité des contenants anciens en bois pour les papiers et mettent plutôt en évidence un problème de contamination croisée entre matériaux mixtes. L'utilisation de produits sorbants dans les boîtes en bois à contenu mixte permettrait sans doute de résoudre le problème.

Ce travail fait partie d'un projet mené avec l'équipe Matériaux modernes et contemporains du CRCC (A. Lattuati-Derieux), en partenariat avec les Archives nationales (M.-D. Parchas, N. Cauliez), la Bibliothèque nationale de France (T.-P. N'Guyen, E. Le Bourg, S. Bouvet), le Centre de recherche et de restauration des musées de France (M. Dubus, I. Colson), le laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale CNRS UMR 8220 (C. Lavier), le Laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois (C. Rogaume) et le CRITT Bois (E. Masson)

Parchas, M.-D., Asensis Amorós, V., Bouvet, S., Colson, I., Dupont, A.-L., Lattuati-Derieux, A., Lavier, C., Le Bourg, E., Masson, E., Prévost, A., N'Guyen, T.-P., Rogaume, C., Rottier, V., Dubus, M. Faut-il jeter les boîtes d'archives anciennes en bois ? Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2e édition, Paris, France (2013) 140-144 (ACCL 14)

⁴⁵ Lattuati-Derieux, A., Thao, S., Langlois, J., Regert, M. J. Chromatogr. A 1187 (2008) 239-249

⁴⁶ Jeong, M.-J., Bogolitsyna, A., Jo, B.-M., Kang, K.-Y., Rosenau, T. Potthast A. Carbohydr. Polym. 101 (2014) 1249-1254

Chapitre 3

Stratégies pour la préservation des documents sur papier. Désacidification et renforcement simultanés des documents sur papier par les polysiloxanes

Le vieillissement peut être défini comme les changements irréversibles qui se produisent progressivement avec le temps. La tâche du chercheur étant d'essayer de réduire, minimiser ou éliminer ces effets.⁴⁷ Dans le cas du papier le vieillissement se manifeste par la détérioration de ses propriétés d'usage, ce qui peut le rendre impropre en tant que véhicule d'information. La désacidification est le terme utilisé pour le traitement chimique de stabilisation des documents graphiques par la neutralisation des acides présents dans le papier et le dépôt d'un composé alcalin appelé réserve alcaline. La réserve alcaline a pour fonction d'inhiber une reprise de l'acidification pendant les processus de vieillissement du papier. Il s'agit souvent d'une charge minérale comme du carbonate de calcium par exemple. Des procédés industriels, dits de masse car ils s'appliquent non pas feuille à feuille comme pour les œuvres graphiques mais à très grande échelle sur des milliers de documents à la fois, sont proposés dans ce but aux institutions patrimoniales. Ces procédés sont en général efficaces pour alcaliniser le papier et leur action de stabilisation et d'augmentation de la durée de vie de ce matériau est notoire.

Mon premier contact avec le thème de la désacidification des documents sur papier remonte à ma participation en 1993 dans le cadre de mon stage de Master CRBC à une étude sur la désacidification de masse des documents d'archives et de bibliothèques à l'Institut Canadien de Conservation (ICC) d'Ottawa sous la direction d'Helen Burgess. Le projet ambitionnait de comparer les performances des trois principaux procédés commerciaux alors en vigueur en Amérique du Nord (FMC-Lithco, WeiT'o et DEZ-Akzo) du point de vue de leur efficacité, mais aussi surtout de leur innocuité vis-à-vis des autres matériaux constitutifs des documents d'archives tels que media (crayons, encres, aquarelles, sceaux en cire, dorures), reliures, papiers spéciaux (papiers couchés, photocopies, copies carbone, photographies) et rubans adhésifs. A l'heure actuelle seul le procédé WeiT'o est toujours en fonctionnement alors que de nouveaux procédés industriels ont vu le jour.

De nombreux essais physico-chimiques et des analyses ont été mis en œuvre dans ce projet. Ma participation a consisté à mesurer par spectrophotométrie les modifications optiques survenues sur les documents suite aux traitements et à effectuer des essais de viscosimétrie de la cellulose en solvant Cadoxen. L'ensemble des résultats de cette étude, divulgués dans des rapports internes de l'ICC en 1991, 1992 et 1994, a montré que les trois procédés désacidifiaient efficacement et que les effets de stabilisation étaient surtout bénéfiques aux papiers de pâte de bois. Cependant, les traitements avaient parfois endommagé certains matériaux autres que le papier (couvertures de livres, dorures, photographies,...). Il apparaissait donc que, dans un contexte d'archives, une pré-sélection des documents à désacidifier était incontournable.

⁴⁷ Erhardt, D., Mecklenburg, M.F. In Vandiver, P. B., Druzik, J. R., Madrid, J. L. G., Freestone, I. C., Wheeler, G. S. (Eds). Materials Research Society Symposium Proceedings 352 (1995) 247-270

Ces préconisations sont suivies par toutes les institutions, archives et bibliothèques, qui organisent des campagnes raisonnées de désacidification de masse de certaines de leurs collections sur plusieurs années, parfois plusieurs décennies. Ces traitements sont en fait principalement appliqués en mode préventif, pour les documents non encore acides, ou semi-préventif, pour les documents peu acides. En effet le rapport coût-efficacité indique que leur utilisation optimale les destine aux collections à risque de s'acidifier à moyen terme (sur une échelle de 20 à 50 ans). La raison principale de cette limitation est qu'ils ne procurent pas de renforcement mécanique au papier. Ainsi, pour les collections de documents très endommagés et difficilement manipulables parce que très fragiles, les institutions patrimoniales hésitent à recourir à ces procédés dont le coût financier est lourd à supporter et pondèrent leurs efforts avec d'autres types d'actions de préservation et accès comme la numérisation.

Fort du constat que malgré ces quelques décennies de développement et d'application, les solutions proposées à l'heure actuelle ne répondent pas de façon satisfaisante aux problèmes de conservation que peuvent poser bon nombre de documents patrimoniaux dans les archives et bibliothèques, et notamment qu'elles s'avèrent inopérantes dans le cas des papiers très dégradés et fragiles, nous avons décidé d'entreprendre une recherche sur la désacidification de masse. Ces travaux ont été menés à partir de 2004 grâce à plusieurs collaborations.

La fragilité mécanique est une manifestation physique et une conséquence pernicieuse de l'acidité du papier. C'est précisément le problème des papiers fortement lignifiés souvent composés de pâtes de bois mélangées, datant du début de l'industrialisation papetière jusqu'au milieu du XX^e siècle. Ces collections posent de graves problèmes de conservation alors que les papiers actuels constitués de pâtes modernes répondent en général aux critères de permanence (notamment d'alcalinité). Dans ce contexte il nous est apparu que la conservation à long terme des papiers très acides et fragiles nécessitait de trouver une solution complète et durable.

Nous avons orienté nos recherches vers la mise au point d'un procédé de traitement des documents sur papier qui serait multifonctionnel, procurant non seulement une désacidification mais aussi un renforcement mécanique. Un composé possédant une fonction amine et une autre fonctionnalité capable de réagir en polymérisant *in-situ* dans le papier permettrait d'assurer la permanence dans les fibres de la réserve alcaline (perte de volatilité de l'amine) et pourrait également possiblement renforcer physiquement le réseau fibreux. Ainsi, à l'initiative d'Hervé Cheradame (U Évry), nous avons orienté nos recherches vers les aminoalkylalcoxysilanes (AAAS), siloxanes à fonctionnalité amine.

Dans le procédé en cours de développement, le traitement se fait par imprégnation en plongeant plusieurs feuilles à la fois dans une solution d'AAAS diluée dans un solvant à température ambiante et sous agitation constante. Le solvant utilisé, l'hexaméthylidisiloxane (HMDS), s'avère compatible avec une grande majorité des matériaux associés au papier dans les archives (encres, sceaux en cire, media graphiques, photographies, rubans adhésifs). Son innocuité a été largement testée puisqu'il s'agit du solvant utilisé dans plusieurs procédés commerciaux actuels de désacidification de masse (Battelle, PaperSave®). Plus récemment, dans le cadre du projet CoMPresSil, décrit plus loin, nous avons testé l'application par vaporisation, qui permet un usage plus restreint de solvant et qui constitue une option intéressante d'utilisation facile par les restaurateurs pour le traitement d'ouvrages reliés. Les feuilles sont ensuite séchées à température ambiante.

Comme il a été fait allusion précédemment, l'aspect innovant du procédé réside dans le fait qu'en plus de la désacidification et du dépôt d'une réserve alcaline qu'assurent leur fonctionnalité amine, les AAAS étant des composés organiques polymérisables en conditions ambiantes, ils procurent un renforcement des fibres cellulosiques, ce qu'ont montré les expériences résumées ci-dessous. L'hypothèse émise quant au mode opérationnel de ce renforcement est la constitution progressive d'un sous-réseau polysilanique (échelle nanométrique) juxtaposé et/ou partiellement lié au réseau fibreux papetier (échelle micrométrique) (fig. 38).

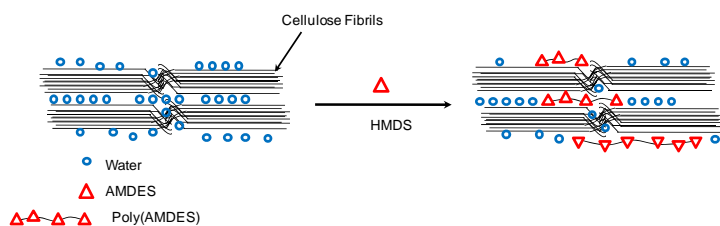


Figure 38. Schéma représentant des fibres de cellulose imprégnées d'un AAAS difonctionnel polymérisant linéairement (par exemple AMDES, fig. 41 (a)) (Extrait de RCL 21)

Dans tous les cas et quel que soit le type de papier et d'AAAS utilisé, le procédé satisfait les critères de désacidification (norme ISO 9706) avec des réserves alcalines (RA) entre 30 à 100 meq OH-/100g selon l'acidité initiale du papier, et ce, pour des uptakes (prise de masse) autour de 10 % en poids. Ces valeurs de réserve alcaline se maintiennent toujours au-dessus de 50 % de leur valeur initiale après les vieillissements générateurs d'acidité (hygrothermique et en pollution azotée), indiquant une bonne efficacité de la fonction de désacidification. La reproductibilité des uptakes dans les feuilles traitées indique une bonne reproductibilité des traitements.

Les essais menés avec plusieurs AAAS ont montré que leur polymérisation conduit à une augmentation significative de la résistance mécanique à l'état sec pour des papiers de compositions et états de dégradation variés, effet qui persiste suite aux essais de vieillissement des papiers traités, indiquant là encore l'efficacité des traitements (fig. 39 a et b). Les analyses en SEC/MALS-RI montrent une rétention des masses molaires de la cellulose après vieillissement des papiers traités plus importante dans le cas des AAAS trifonctionnels, polymérisant en réseau, que dans le cas des AAAS difonctionnels, formant des polymères linéaires (figs. 39 b & 40). En outre, le travail effectué avec Malalanirina Rakotonirainy de l'équipe Biodétérioration et environnement du CRCC a montré que plusieurs AAAS possédaient une action inhibitrice de croissance d'*Aspergillus niger* et *Paecilomyces variotii*, deux espèces fongiques communément trouvées dans les aires de stockages des archives et bibliothèques. Ainsi un atout supplémentaire des AAAS est de conférer aux documents des propriétés fongistatiques, certainement par la formation de sels d'ammonium dans le papier.

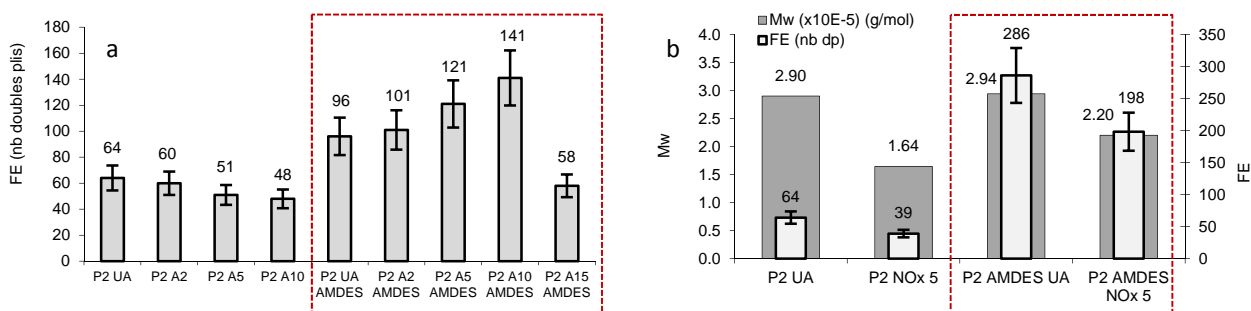


Figure 39. (a) Résistance au double pli (Folding Endurance, FE) de P2 témoin et vieilli à 100 °C (ASTM D6819-02e2) puis traité AMDES 10 % (en poids). (b) M_w et FE de P2 témoin et P2 traité AMDES 10 % avant (UA) et après exposition pendant 5 jours à 50 ppm NO₂ à 23 °C, 50 % HR (ASTM D6833-02E01) (Graphiques refaits à partir des données dans RCL 20)

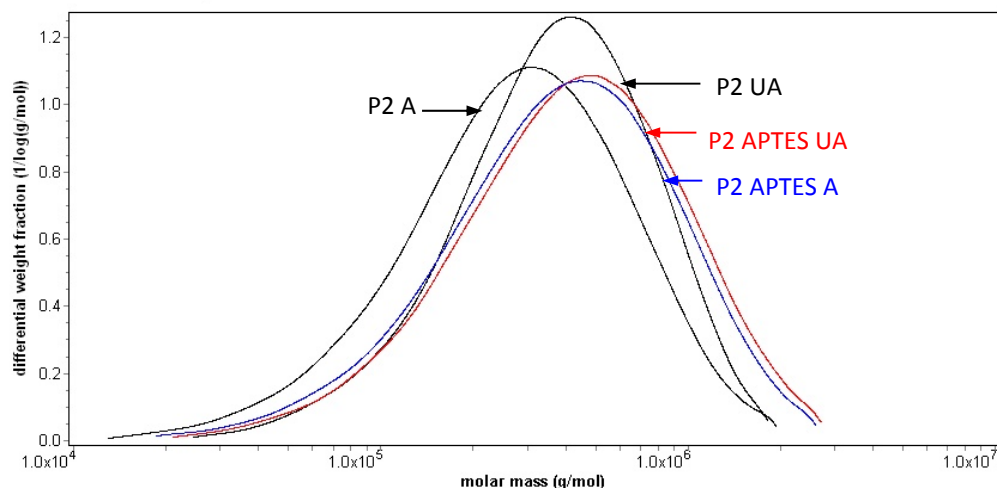


Figure 40. DMM de la cellulose du papier P2 témoin, non vieilli (P2 UA) et vieilli (P2 A), et traité 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) à 9,1 % (en poids), non vieilli (P2 APTES UA) et vieilli (P2 APTES). Vieillessement 80 °C, 65 % HR pendant 28 jours (ISO 5630-3:1996) (Extrait de RCL 14)

Le renforcement important observé pour des papiers conservant une certaine cohérence physique s'opère moins efficacement pour les papiers fragiles et cassants. Suite aux essais nous avons estimé la limite d'efficacité des traitements aux papiers ayant une résistance initiale d'au moins 8 à 10 doubles plis. Certains auteurs proposent 3 doubles plis comme valeur critique de fragilité du papier.⁴⁸ Il a donc semblé important de mieux comprendre les limites de l'efficacité des traitements. Cela permettrait de concevoir des molécules spécifiques adaptées à des papiers dans des états de conservation variés, de moyennement à très fragiles, et de pouvoir ainsi moduler les traitements entre prévention et remédiation. Dans la suite du travail, qui a constitué le post-doctorat de Zied Souguir, nous avons donc tenté de mieux comprendre l'effet des AAAS en tant qu'agents de renforcement des matériaux cellulosiques en élucidant les processus chimiques et physico-chimiques se déroulant entre les AAAS et les macromolécules de cellulose.

Une étude des interactions entre les AAAS et la cellulose de papiers anciens et de papiers modèles oxydés à divers degrés (NaClO dilué à 0,26 %, 0,39 %, et 0,52 % de chlore actif à pH = 7), simulant des papiers de peu à très dégradés, a été mise en place en prenant comme modèle l'AMDES (3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane), AAAS difonctionnel polymérisant de façon linéaire (fig. 41 (a)). Le but était aussi de mieux appréhender la relation entre la structure des monomères AAAS et les performances mécaniques des matériaux modifiés, ainsi que l'évolution de leurs propriétés optiques (jaunissement), afin d'optimiser ces aspects. Une étude plus fondamentale du mécanisme d'action des AAAS, réalisée par le LAMBE, a montré la réactivité des fonctions alcoxysilane avec les fonctions alcool sur un système modèle (éthanol et méthanol) et une vitesse de réaction accrue en présence d'humidité.⁴⁹ Ce résultat permet d'imaginer que les dérivés polysiloxanes pourraient sans doute se fixer sur la cellulose par échange des fonctions alcoyles avec les fonctions hydroxyles des unités anhydroglucose, et que la présence d'humidité résiduelle naturelle, entre 5 % et 8 % selon le papier, pourrait favoriser ces réactions. Ceci suppose donc un rôle important de l'eau dans l'action de renforcement effectuée par les AAAS.

Confirmant ces hypothèses, les expériences ont montré que l'uptake en AAAS augmente bien en fonction du taux d'humidité (fig. 42). Ainsi, l'eau joue un double rôle, celui de permettre l'hydrolyse des monomères d'AAAS, étape préalable à leur polycondensation *in-situ*, et celui d'un agent plastifiant, le gonflement des fibres cellulosiques permettant une meilleure pénétration des molécules d'AAAS. Une étude par ¹H RMN sur un extrait D₂O et par ²⁹Si CP MAS RMN (phase solide haute résolution) directement sur les fibres de papier P2 imprégné AMDES, a montré que

⁴⁸ Smith, R.D. Restaurator 25 (2004) 199-210

⁴⁹ Bennevault-Celton, V., Maciejak, O., Desmazières, B., Cheradame, H. Polym. Int. 59 (2010) 1273-1281

ce dernier polycondense en oligomères linéaires d'une dizaine de monomères (intensité relative des deux pics du spectre ^{29}Si CP MAS-NMR à la fig. 43). Nous pensons qu'il s'agit probablement d'un mécanisme de polymérisation template sur la cellulose.⁵⁰ Ceci tendrait à confirmer l'hypothèse initiale.

Les valeurs d'uptake obtenues pour P2 avec des siloxanes sans fonctionnalité amine (diméthylaminopropylméthyl-diéthoxysilane, DMAPDES) et avec une (AMDES) ou deux fonctions amine (AEAPMDMS : 3 N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane) (fig. 41 (b)) montrent l'importance de cette fonction dans l'affinité des aminosilanes avec les fibres et supportent le fait que les interactions avec la cellulose sont favorisées par des liaisons hydrogène. De même, le fait que plus le papier est oxydé (indices de cuivre indiqués dans le tableau 9), plus l'uptake est faible soutient l'importance des liaisons hydrogène puisque la cellulose oxydée possède un nombre de groupements hydroxyles réduit au profit de groupements carbonyle. Une deuxième observation concernant la nature de l'AAAS a pu être faite : à concentration constante en amine, l'uptake est considérablement moins important pour les aminosilanes difonctionnels que pour les trifonctionnels (3-aminopropyltriéthoxysilane, APTES), ceux-ci étant capables de polymériser en réseaux et formant de plus gros agrégats dans les fibres. En revanche il a été noté que les AAAS trifonctionnels ont tendance à rigidifier le papier, diminuant sa capacité à absorber les contraintes, ce qui augmente la propagation des fissures (diminution de la résistance au double pli).

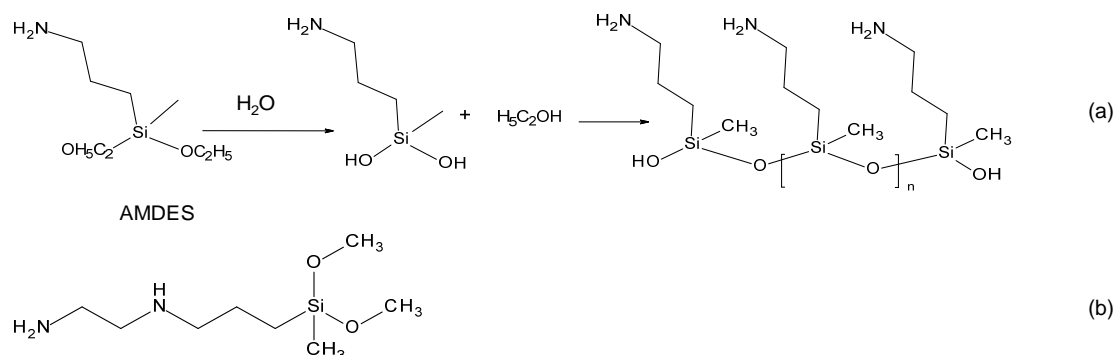


Figure 41. (a) AMDES (3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane) et réactions hydrolyse/polycondensation produisant le poly-3-aminopropylmethylsilanediol. (b). AEAPMDMS (3 N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane)

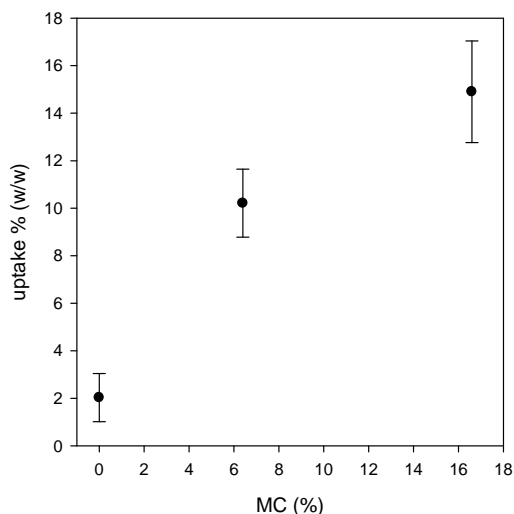


Figure 42. Uptake AMDES en fonction du taux d'humidité (moisture content, MC) de P2 (Extrait de RCL 21)

⁵⁰Połowiński, S. Prog. Polym. Sci 27 (2002) 537-577

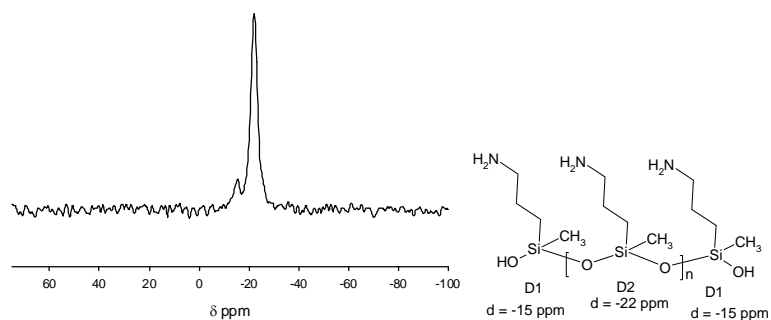


Figure 43. Spectre ^{29}Si CP MAS-NMR à température ambiante de P2 traité avec AMDES. Le pic vers -15 ppm est attribué à un D1 Si, lié à un seul groupe $-\text{O}-\text{Si}$ (atome Si terminal). Le pic à -22 ppm correspond à un D2 Si (atome Si lié à deux groupes $-\text{O}-\text{Si}$). L'absence de pic à -4 ppm, correspondant au Si des monomères AMDES, confirme une polymérisation totale (Extrait de RCL 21)

Les analyses MEB/EDS montrent une répartition homogène et une pénétration des AAAS à travers les parois végétales des fibres (fig. 44). Les essais sur des papiers lignocellulosiques anciens montrent que la présence de lignine dans les fibres issues du bois favorise l'incorporation de l'AAAS mais que celui-ci semble pénétrer moins facilement à cœur que dans le cas des fibres de coton, point qui reste à approfondir (fig. 45). Cette pénétration à l'intérieur de la structure microfibrillaire de la cellulose a été confirmée par les analyses XPS des fibres (fig. 46 a) montrant la présence de Si et N sur plus de 140 nm de profondeur à la surface du papier (fig. 46 b), le diamètre d'une microfibrille variant selon l'origine de la plante de 2 à 30 nm. L'acidité et la perte de résistance mécanique étant dues à des modifications de structure supramoléculaire engendrées au cours du vieillissement, *i.e.* à l'intérieur des microfibrilles, une pénétration de l'agent de renforcement au cœur des fibres, en contraste avec tous les procédés commerciaux existants où les particules minérales sont simplement déposées entre les fibres, est une garantie d'efficacité accrue du traitement.

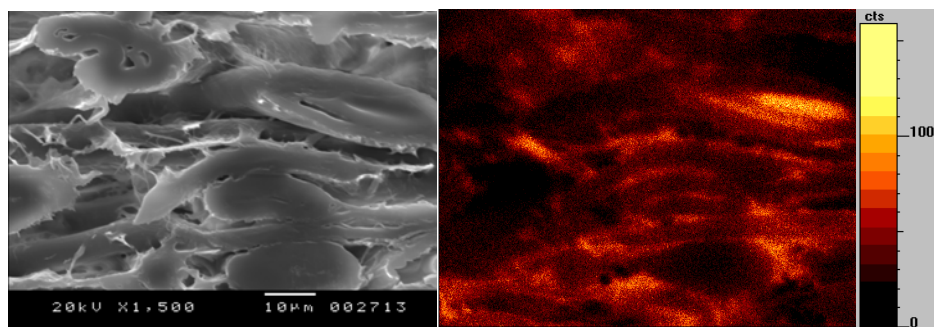


Figure 44. Image MEB d'une coupe transversale de P2 traité AMDES et cartographie atomique Si montrant la présence d'AMDES entre les fibres et sa pénétration à l'intérieur des fibres (Extrait de RCL 21)

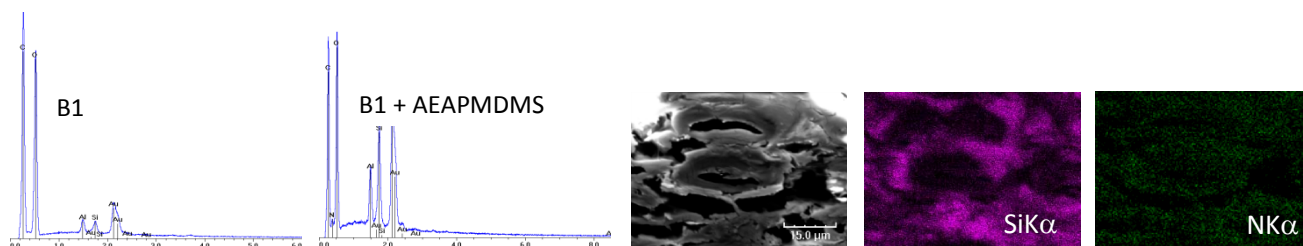


Figure 45. Gauche. Spectres EDS de la surface d'une feuille de papier du livre B1 (1923, mélange de pâte mécanique et de pâte chimique blanchie de résineux, pH = 5,3). Droite. Image MEB d'une coupe transversale dans une feuille de B1 traité AEAPMDMS et cartographies atomique Si et N (Extrait de RCL 26)

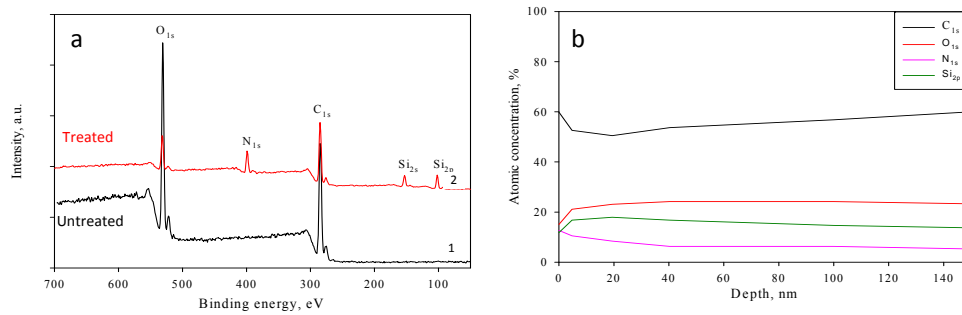


Figure 46. (a) Spectre XPS (1) cellulose de papier P2 témoin et (2) P2 imprégné AEAPMDMS (uptake 12 %). (b) Profil de concentration pour P2 imprégné AEAPMDMS (uptake 12 %) (Extrait de RCL 26)

La comparaison des propriétés mécaniques de papiers P2 avec des degrés d'oxydation croissants (tableau 9) avant et après traitement (résistance en traction coaxiale, à mâchoires jointives et résistance au pliage) a confirmé que poly-AMDES et poly-AEAPMDMS augmentent la résistance intrinsèque et les liaisons interfibrilles des fibres de coton quel que soit leur degré de dégradation et leur confère une meilleure déformabilité (fig. 47 a et b & fig. 48 a). L'effet de renforcement est d'autant plus important que les fibres sont moins dégradées et pour les fibres de bois, moins lignifiées.

Pour les papiers les plus oxydés, l'apparition d'un jaunissement plus marqué avec l'AEAPMDMS, dialcoxyasilane possédant deux fonctions amine (primaire et secondaire), a été attribué à la formation de bases de Schiff produites par réaction de la fonction amine avec les fonctions carbonyles de la cellulose oxydée (fig. 48 b, tableau 9). L'AEAPMDMS a été utilisé dans un but d'optimisation, car polymérisant de façon linéaire et montrant des propriétés de renforcement supérieures à celles de l'AMDES (fig 48 a), ce composé a l'avantage de constituer une plus grande réserve alcaline dans le papier. En outre, il peut être utilisé en plus faible concentration, la double fonction amine favorisant son affinité pour les fibres cellulosiques et donc son incorporation au papier.

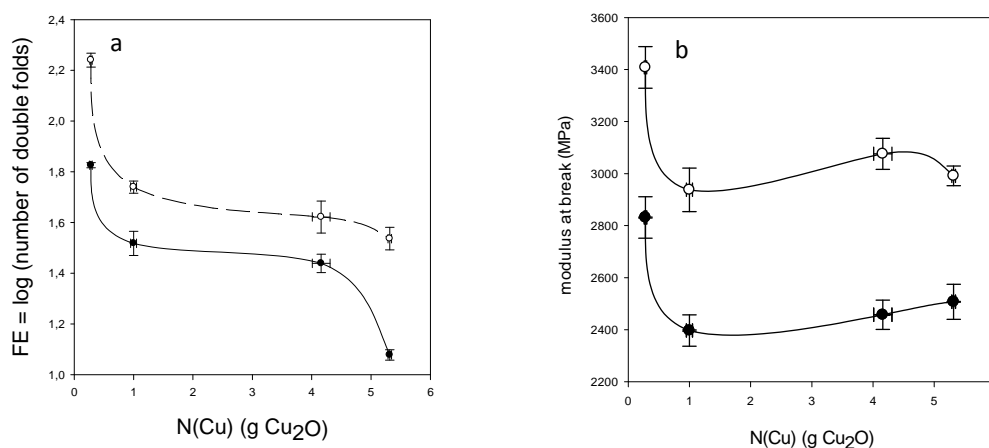


Figure 47. (a) Résistance aux doubles plis (FE) et (b) module de rupture en fonction de l'oxydation (indiquée par la valeur de l'indice de cuivre, N(Cu)) pour P2 témoin et P2 oxydé NaClO (●) avant traitement AMDES et (○) après traitement AMDES. Les uptakes et autres caractéristiques des papiers se trouvent dans le tableau 9 (Extrait de RCL 21)

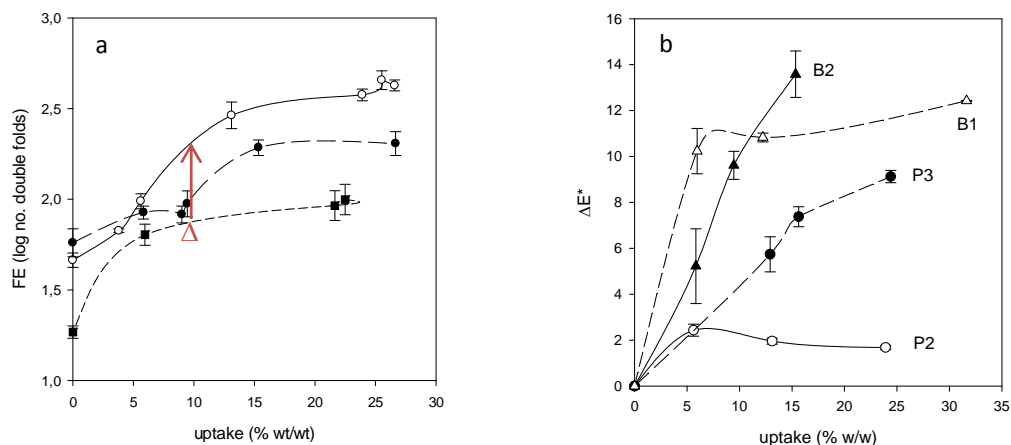


Figure 48. (a) Résistance au double pli (FE) en fonction de l'uptake en AEAPMDMS pour P2 (○), P3 (●) et B1 (■) (1923, mélange de pâte mécanique et de pâte chimique blanchie de résineux, pH = 5,3). (Δ) Représente la valeur de FE pour P2 traité AMDES à uptake identique. (b) ΔE^*_{ab} en fonction de l'uptake en AEAPMDMS pour P2 (○), P3 (●), B1 (■) et B2 (□) (1946, 100 % pâte thermomécanique ou chimicothermomécanique, pH = 4,7) (Extrait de RCL 26)

Tableau 9. Uptakes AMDES, pH d'extrait aqueux avant et après traitement AMDES (pH_{av} , pH_{ap}), indice de cuivre (NCu), coordonnée trichromatique b^* après traitement AMDES, et différence de couleur ΔE^*_{ab} (entre échantillons non traités et traités) pour P2 témoin et P2 oxydés NaClO (0,26 %, 0,39 %, et 0,52 % de chlore actif, pH = 7, 30 min) (Extrait de RCL 21 : Supporting Information file)

Papiers	Uptake (% poids)	NCu (g Cu ₂ O)	pH _{av}	pH _{ap}	ΔE^*_{ab}	b^*
P2 Témoin	11,2 ± 1,4	0,28 ± 0,02	6,3 ± 0,3	9,7 ± 0,1	0,79 ± 0,05	-1,44
P2 ox1	7,0 ± 1,7	1,0 ± 0,05	7,1 ± 0,1	9,7 ± 0,3	1,08 ± 0,14	3,56
P2 ox2	6,9 ± 0,7	4,30 ± 0,16	6,8 ± 0,2	9,7 ± 0,2	2,05 ± 0,46	6,37
P2 ox3	6,5 ± 1,8	5,31 ± 0,03	6,4 ± 0,3	9,7 ± 0,2	2,86 ± 0,18	7,51

Avec l'utilisation des livres anciens B1 et B2 (décrits à la légende de la fig. 48) en plus des papiers P2 et P3, il a été possible de mieux circonscrire l'action de renforcement. Pour cela nous avons pris en compte l'index de fragilité (Brittleness index, BI) défini par Zou *et al.* à partir des courbes force-déformation en traction co-axiale comme le rapport de l'aire AE, représentant l'énergie de déformation élastique conservée dans le papier au moment de la rupture, sur l'aire totale sous la courbe d'énergie d'absorption (TEA) (fig. 49).⁵¹ Une valeur de BI faible ($BI \leq 1$) est caractéristique d'un papier ductile alors qu'une valeur de BI élevée ($BI \approx 1$) est représentative d'un papier fragile. Les valeurs de BI reportées dans le tableau 10 montrent que le papier de B2, qui en outre est le plus fortement lignifié, est aussi le plus fragile. Il se casse au premier pli, ce que le traitement n'arrive pas à modifier. A l'opposé, pour P2, B1 et P3, dont les BI sont tous inférieurs ou égaux à 0,5 et qui ont une résistance au double pli initiale mesurable même si parfois relativement faible, le traitement à l'AEAPMDMS a permis une amélioration de cette propriété mécanique (fig. 48 a). L'augmentation par le traitement de la résistance au pliage dépend donc fortement de la résistance initiale du papier. Si nous attachons une importance particulière à cette propriété mécanique, c'est qu'elle représente plus fidèlement les contraintes subies par un papier à la manipulation, en reposant plus largement sur la souplesse du matériau et sa capacité à propager les contraintes de cisaillement. Par conséquent, si l'AEAPMDMS est efficace pour les papiers qui ont un BI moyen, il n'a pas pu solutionner l'inconvénient déjà observé avec l'AMDES, de mauvais, voire de non renforcement des papiers dans un état de dégradation extrême. A cause d'une perte pratiquement complète des zones amorphes de la cellulose qui isole les zones cristallines dans les microfibrilles, ces papiers ne supportent pas les contraintes appliquées malgré l'introduction du composé actif.

⁵¹ Zou, X., Gurnagul, N., Uesaka, T., Bouchard, J. Polym. Degrad. Stab. 43 (1994) 393-402

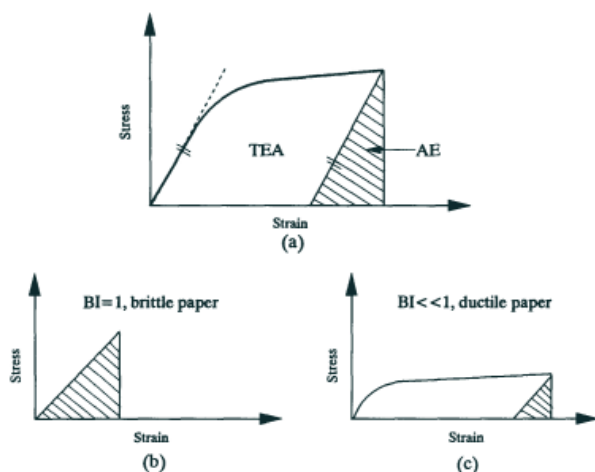


Fig. 2. Determination of brittleness index from the stress-strain curve of paper.

Figure 49. Détermination de l'indice de fragilité (Brittleness index, BI) à partir des courbes force-déformation du papier en traction co-axiale (Zou *et al.* 1994)³⁵

Tableau 10. BI des papiers avec et sans traitement AEAPMDMS (solution 1,5 % en poids dans HMDS) (Extrait de RCL 26)

Papier	P2	P3	B1	B2
Témoin	0,20	0,50	0,38	0,70
Traité AEAPMDMS	0,13	0,45	0,37	0,68

Ces travaux ont permis d'établir que les traitements AAAS mis au point conviennent parfaitement aux papiers peu et moyennement dégradés et sont donc appropriées aux traitements dans une optique de prévention et de semi-prévention. En revanche en termes de remédiation pour les papiers anciens très oxydés et fortement lignifiés ils sont souvent moins performants. Ils induisent même parfois un léger jaunissement et une augmentation de la rigidité, ce qui provoque une sensibilité à la fracture au pliage. L'insuffisance de la prise en charge par les poly-AAAS des contraintes mécaniques imposées lorsque les zones amorphes de la cellulose sont très fortement endommagées montre que dans ce cas l'amélioration est plutôt due à un renforcement de la fibre elle-même (intrafibre) que des liaisons interfibres.

Afin de trouver une solution pour les papiers récalcitrants aux traitements nous avons mis en place une recherche dédiée : le projet CoMPresSil en collaboration avec le LPPI (U Cergy-Pontoise) et la BnF, qui fait l'objet du doctorat de Camille Piovesan. Nous nous intéressons à ce problème afin d'essayer de restituer aux papiers très oxydés et fragiles une certaine souplesse et résistance mécanique. L'angle d'attaque que nous avons envisagé est celui de la constitution de réseaux interpénétrés de polysiloxanes créés par copolymérisation entre AAAS trifonctionnels (trialcoxysilanes) polymérisant en réseau, tel que l'APTÉS, et AAAS difonctionnels (dialcoxysilanes) polymérisant de façon linéaire, tels que l'AMDES et l'AEAPMDMS. Cette recherche est développée au Chapitre 4.

Cette recherche a été menée en partenariat avec le LAMBE UMR 8587 U Evry (H. Cheradame), le LGP2 UMR 5518 INP Pagora (G. Mortha, E. Rousset), le Centre interrégional de conservation du livre CICL (S. Ipert), l'équipe Biodétérioration et environnement du CRCC (M. Rakotonirainy). Elle a fait l'objet d'un post-doctorat (Z. Souguir) et d'une année de doctorat (L. Lee). Ont participé ponctuellement le LPPMD UMR 7615 ESPCI (J.-B. d'Espinose de Lacaillerie) pour la RMN solide et le LPBS UMR 6270 U Rouen pour la XPS (K. Fatyeyeva)

Ipert, S., Dupont, A.-L., Lavédrine, B., Bégin, P., Rousset, E., Cheradame, H. *Polymer Degradation and Stability* 91, 12 (2006) 3448-3455 (RCL 14)

Rakotonirainy, M. S., Dupont, A.-L., Lavédrine, B., Ipert, S., Cheradame H. *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 54-59 (RCL 17)

Dupont, A.-L., Cheradame, H. *Book of Abstracts Durability of Paper and Writing 2, 2nd International Symposium and Workshops, Ljubljana, Slovénie* (2008) 37 (ACCL 6)

Dupont, A.-L., Lavédrine, B., Cheradame, H. *Polymer Degradation and Stability* 95, 12 (2010) 2300-2308 (RCL 20)

Souguir, Z., Dupont, A.-L., d'Espinose de Lacaillerie, J. B., Lavédrine, B., Cheradame, H. *Biomacromolecules* 12, 6 (2011) 2082-2091 (RCL 21)

Dupont, A.-L., Souguir, Z., Lavédrine, B., Cheradame, H. *Proceedings Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications, CCI symposium 2011, Ottawa, Canada* (2011) 1-16 (ACCL 10)

Souguir, Z., Dupont, A.-L., Fatyeyeva K., Mortha, G., Cheradame, H., Ipert, S., Lavédrine, B. *RSC Advances* 2 (2012) 7470-7478 (RCL 26)

Dupont, A.-L., Souguir, Z., Mortha, G., Ipert, S., Cheradame, H. *Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2e édition, Paris, France* (2013) 95-99 (ACCL 13)

Chapitre 4

Projet de Recherche

4.1 Introduction

Mes activités de recherche prospectives s'orienteront selon les trois axes principaux recoupant les problématiques abordées jusqu'ici. Plusieurs des travaux résumés dans les chapitres précédents sont des recherches en cours qui nécessitent d'y concentrer un effort particulier dans le futur.

En premier lieu les connaissances sur la dégradation de la cellulose et notamment à l'interface humide/sec seront approfondies selon les lignes évoquées à la fin du paragraphe 2.3. Cette recherche ambitionne à terme de proposer des techniques alternatives non invasives adaptées à l'analyse des échantillons provenant d'objets du patrimoine et aura une forte composante de développement analytique. Une de ses facettes sera d'explorer les nouveaux outils et fonctionnalités de la spectrométrie de masse moderne et notamment les méthodologies en désorption/ionisation.

Un deuxième axe de recherche sera celui de la constitution de réseaux interpénétrés de polysiloxanes dans le papier comme agents de renforcement. Cette recherche relève du thème des moyens préventifs et curatifs permettant de prolonger la durée de vie utile des documents patrimoniaux cellulosiques développé dans le Chapitre 3.

Le troisième volet constituera une recherche entièrement nouvelle. Nous nous intéresserons plus spécifiquement au développement de méthodologies (micro)analytiques destinées à permettre une meilleure estimation des masses molaires de la cellulose et de leurs distributions dans le cas des papiers récalcitrants à la dissolution et l'analyse SEC, composés de pâtes complexes.

4.2 Caractérisation en spectrométrie de masse de la dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec du papier

Afin de mieux comprendre les phénomènes opposés d'accélération et de ralentissement simultanés de la dégradation de la cellulose mesurés lors des essais de vieillissements mixtes (multi-échantillons) décrits dans le paragraphe 2.3 et impliquant la présence dans la ligne brune de composés pro-hydrolytiques et de composés antioxydants, nous tenterons de mieux caractériser les produits de dégradation présents dans la ligne brune, résultant des divers processus mis en lumière jusque-là. Des essais préliminaires en CE/ESI-MS en mode d'ionisation négatif, avec la méthode B pour l'analyse des carbohydrates et dérivés phénoliques produits lors

de la dégradation du papier (paragraphe 2.4) montrent que la ligne brune est composée d'un mélange complexe de composés dont seul un très petit nombre est identifiable de façon non équivoque, principalement les sucres en C6 et C5. Nous n'avons par exemple pas trouvé dans la littérature pourtant abondante sur la chimie des polysaccharides, de composés de dégradation de la cellulose, $[M-H]^-$ ou adduits $[M+Cl]^-$, correspondant à m/z 157, pic majeur dans l'électrophérogramme de l'extrait de tidelines. Il en va de même pour les ions m/z 171, 161, 129. Quant aux ions m/z 143, 133, 119, une attribution est proposée mais elle est encore incertaine (fig. 50).

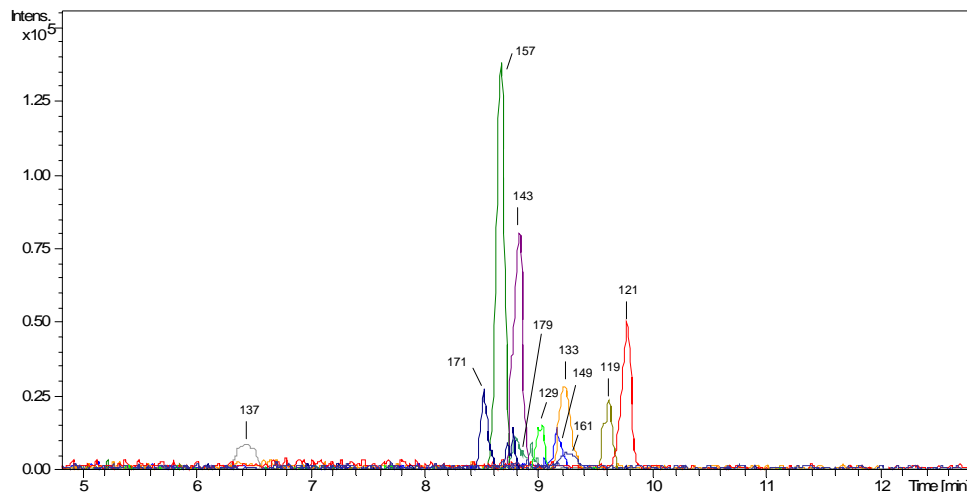


Figure 50. EIE (Extracted Ion Electropherogram) CE/ESI-MS(-) (Méthode B) d'un extrait aqueux de lignes brunes. Attributions, m/z 179 : hexose (glucose), m/z 149 : pentose (arabinose), m/z 143 : acide gluconique δ -lactone (?), m/z 133 : acide malique (?), m/z 121 : 4-hydroxybenzaldéhyde, m/z 119 : acide 2-hydroxymalonique (?). Conditions CE et MS voir fig. 24 (Données non publiées)

Ces premières analyses montrent qu'une séparation en amont est effectivement nécessaire et que l'identification requiert de recourir à la fragmentation MS/MS, ou à la MS haute résolution, pour une meilleure précision sur les valeurs de m/z en vue d'une identification.

En parallèle nous nous proposons pour cette identification d'explorer les nouveaux outils et fonctionnalités de la spectrométrie de masse moderne et notamment les méthodologies en désorption/ionisation en utilisant le MALDI (Matrix-Assisted Laser/Desorption Ionization) et le DESI (Desorption Electrospray Ionization). Ce travail se fera en collaboration étroite avec Richard Cole (Laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique-UPMC) ; il démarre cette année dans le cadre d'un stage M2. La technique MALDI est connue surtout pour l'analyse des biopolymères, mais les nouvelles matrices développées spécifiquement pour les petites molécules dont l'analyse est particulièrement difficile, surtout celle des anions, seront étudiées.⁵² Il s'agirait à notre connaissance d'une application jusqu'alors jamais tentée du MALDI pour l'analyse des petites molécules de dégradation des documents historiques en papier. Le DESI est similaire à l'ESI mais en lieu d'un échantillon en phase liquide, elle permet la désorption d'ions directement à partir de surfaces solides d'un échantillon brut (sans préparation).^{53,54} Cette technique non invasive semble donc bien adaptée aux restrictions de l'analyse des objets du patrimoine et il s'agit d'explorer son potentiel. Récemment une utilisation en a été faite sur des papiers anciens pour l'analyse des oligosaccharides suggérant que la présence et l'abondance des oligomères du glucose de 2 à 10 résidus constituent une piste intéressante dans la

⁵² Zhang, S., Liu, J., Chen, Y., Xiong, S., Wang, G., Chen, J., Yang, G. J. *Am. Soc. Mass Spectrom.* 21 (2010) 154-160

⁵³ Ifa, D.R., Wu, C., Ouyang, Z., Cooks, R. G. *Analyst* 135, 4 (2010) 669-681

⁵⁴ Ouyang, Z., Zhang, X. (Eds) *Analyst Special Issue: Ambient mass spectrometry* (2010) 645-808

caractérisation de l'état de dégradation de la cellulose.^{55,56} Nos résultats montrant un accroissement linéaire de la production de cellobiose pendant le vieillissement hygrothermique du papier P3 (fig. 25) semble appuyer cette hypothèse qui mérite d'être explorée plus avant.

Les technologies développées récemment d'imagerie deux dimensions utilisant le DESI : DESI-Mass Spectrometry Imaging (MSI) semblent également très prometteuses pour l'étude de la chimie complexe se déroulant à l'interface humide/sec, grâce à la résolution spatiale qu'elles permettent.^{57,58} Cette technique pourra être utilisée dans l'identification des chromophores présents dans les tidelines mais aussi plus largement dans les documents anciens pour mieux caractériser le jaunissement naturel du papier avec le temps.

Les structures identifiées élargiront la gamme des chromophores connus produits par la cellulose au vieillissement⁵⁹ et aideront à une meilleure connaissance des phénomènes fondamentaux responsables de la dégradation des documents historiques. Nous savons qu'il s'agit très certainement de structures fortement conjuguées issues de la dégradation des carbohydrates, mais leur nature exacte est mal connue et peu d'équipes scientifiques se sont intéressées jusqu'à présent à développer des procédés d'isolement de ces chromophores à partir de matériaux cellulosiques.^{25,60} En effet la caractérisation de ces chromophores pose quelques problèmes dont les causes sont la grande variété de composés pouvant participer au jaunissement du papier, leur degré de liaison à la cellulose (liaisons covalentes ou liaisons faibles), leur localisation soit en surface ou dans le volume des fibres et, enfin, leur très faible concentration individuelle (sub-ppb). Ce dernier point est cependant compensé par leur fort coefficient d'extinction molaire qui permet une détection UV-Vis. Ceci constitue un atout que nous allons exploiter grâce à la nouvelle approche DESI-MSI.

Un des aspects innovants que nous envisageons pour cette recherche se focalisera sur l'analyse *in-situ* dans le papier des produits formés dans la ligne brune, en temps réel, au fur et à mesure de leur production. Comme il a été fait allusion au paragraphe 2.3, lors d'une expérience de ligne brune une première apparition de luminescence au niveau de l'interface humide/sec sur le papier (fig. 7 dte) indique la formation d'espèces fluorescentes qui se transforment en quelques heures en composés colorés au fur et à mesure que la ligne se matérialise et progresse verticalement. Nous envisageons, au moyen d'une caméra dotée d'une source de lumière UV-visible, de visualiser les produits luminescents dès qu'ils apparaissent sur le papier. La caméra comme moyen de détection sensible et précis fonctionnera comme un guide de positionnement spatial de la sonde DESI, ce qui permettra de suivre la chimie de surface dès l'instant *t* précis de la formation initiale des composés luminescents. Ce dispositif sera donc adapté à une cible mobile et sera utilisé pour étudier la cinétique d'apparition des chromophores dans le papier. La DESI-MS et DESI-MSI vont permettre de simplifier considérablement les protocoles multi étapes employés faisant usage de catalyseurs métalliques dans la préparation d'échantillons pour l'analyse RMN ou MS.^{59,60} D'autre part grâce à ces techniques des alternatives non invasives adaptées spécifiquement à l'analyse des échantillons provenant d'objets du patrimoine pourront être proposées.

Cette recherche fait l'objet d'une demande de financement ANR 2014 en cours d'évaluation. Si le financement est accordé il est prévu que j'assure la coordination du projet. Les partenaires sont le CRCC (A.-L. Dupont, M. Sablier, S. Paris, E. R. de la Rie) et le laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique, Université Pierre et Marie Curie (R. Cole, J. Boulicault)

⁵⁵ Stephens, C.H, Whitmore, P.M, Morris, H.R, Bier, M.E. *Biomacromolecules* 9, 4 (2008) 1093-1099

⁵⁶ Stephens, C.H, Shrestha, B., Morris, H.R., Bier, M.E., Whitmore, P.M., Vertes, A. *Analyst* 135, 9 (2010) 2434-2444

⁵⁷ Ifa, D.R., Wiseman, J.M., Song, Q., Cooks, R.G. *Int. J. Mass Spectrom.* 259 (2007) 8-15

⁵⁸ Kertesz, V., Van Berkel, G.J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22 (2008) 2639-2644

⁵⁹ Rosenau, T., Potthast, A., Krainz, K., Yoneda, Y., Dietz, T., Shields, Z. P.-I., French, A. D. *Cellulose* 18 (2011) 1623-33

⁶⁰ Rosenau, T., Potthast, A., Milacher, W., Hofinger, A., Kosma, P. *Polymer* 45 (2004) 6437-6443

Nous devons aussi adresser le volet prévention et remédiation de la dégradation à l'interface humide/sec en poursuivant la recherche sur les moyens d'inhiber la formation des lignes brunes lors des traitements aqueux locaux fréquemment utilisés par les restaurateurs. Les antioxydants sont encore rarement utilisés en restauration du papier parce que peu développés par les chercheurs et donc mal connus des restaurateurs. Les premiers essais d'ajout d'antioxydants (Irgafos 168 et Tinuvin 292) que nous avons réalisés ont livré des résultats encourageants (figs. 16 & 17). Ils seront approfondis, notamment en affinant la question des concentrations et des mélanges d'antioxydants primaires et secondaires, ainsi que la question du comportement à long terme par le vieillissement artificiel des papiers dopés avec ces molécules.

D'autres antioxydants piègeurs de radicaux libres et décomposeurs d'hydroperoxydes seront testés, notamment l'iodure de potassium et autres halogénures comme le bromure de tetrabutylammonium et le 1-éthyl-3-méthylimidazolium qui ont été proposés pour le papier.⁶¹

Un dernier volet de la recherche sera de mieux comprendre le rôle dans la formation des lignes brunes de la composition du papier (composition fibreuse, encollage, acidité/basicité, porosité,...) afin d'appréhender la variété des papiers historiques. Notamment, la question de la présence de lignine sera étudiée. Il a été montré que la lignine, polymère de structure phénolique, jouait un rôle antioxydant de type phénol encombré et inhibait la dégradation autooxydative de la cellulose par la formation de radicaux phenoxyes, séquestrants des radicaux peroxyes cellulosiques.⁶² Actuellement, ce type d'antioxydant est le plus souvent délaissé au profit des HAS, car contrairement à ces derniers, ils ont l'inconvénient de former des produits colorés. Le jaunissement est d'ailleurs le principal inconvénient reproché à la lignine en matière de conservation des arts graphiques. Le problème d'une coloration associée à la lignine est différent de celui lié à la formation des chromophores cellulosiques dont il est question ci-dessus. Si ce jaunissement ne relève que des éventuels obstacles qu'il pourrait représenter pour la lisibilité et l'historicité des documents patrimoniaux, il devrait être dissocié autant que possible de la question de la stabilité chimique. Cette question est d'ailleurs d'actualité dans le domaine de la conservation préventive en ce qui concerne les matériaux recommandés pour le stockage et le conditionnement des documents graphiques puisque certaines normes internationales en vigueur proscrivent la présence de lignine dans les boîtes et papiers d'emballage, en dépit du coût élevé des matériaux cellulosiques purs.

4.3 Conservation matérielle du papier de presse par les polysiloxanes. Etude des réseaux interpénétrés pour le renforcement et la désacidification des papiers patrimoniaux (CoMPresSil)

Le projet CoMPresSil a démarré fin 2012 et se termine fin 2015. Il s'appuie sur les résultats obtenus lors de nos recherches résumées dans le chapitre 3 sur la désacidification et le renforcement des matériaux cellulosiques par l'incorporation d'aminoalkylalcoxysilanes (AAAS) pour proposer, à son terme, une solution durable de traitement des papiers très dégradés (notamment les papiers de presse), obstacle récurrent dans les travaux précédents.

Nous nous intéressons au problème des propriétés de résistance mécanique de ces papiers très fragiles en favorisant une nouvelle approche par la création de réseaux interpénétrés souples de polysiloxanes. Ces systèmes sont produits par copolymérisation entre AAAS trifonctionnels (trialcoxysilanes) polymérisant en réseau (APTES) et AAAS difonctionnels (dialcoxysilanes) polymérisant de façon linéaire (AMDES et AEAPMDMS). Il s'agit d'explorer la possibilité de restitution de résistance mécanique au papier par la formation de réseaux tridimensionnels rendus plus souples grâce à l'introduction de portions linéaires flexibles, ce qui permet d'éviter

⁶¹ Malešič, J., Strlič, M., Kolar, J., Polanc, S. J. *Mol. Catal. A: Chem.* 241 (2005) 126-132

⁶² Schmidt, J.A., Rye, C.S., Gurnagul, N. *Polym. Degrad. Stab.* 49 (1995) 291-297

de produire une rigidité trop importante du système. Un comblement au moins partiel des lacunes laissées dans le réseau fibreux par la dégradation importante des zones amorphes caractéristique des papiers très dégradés permettrait de constituer un réseau polymère de substitution et de soutien leur redonnant les moyens de mieux résister aux contraintes mécaniques. Introduire des réseaux de polymères souples au sein des fibres de cellulose devrait donc permettre de mieux renforcer les papiers dans un état de dégradation très avancé en remédiant à la disparition de la fraction cellulosique amorphe, tout en évitant une rigidification du système (fig. 51).

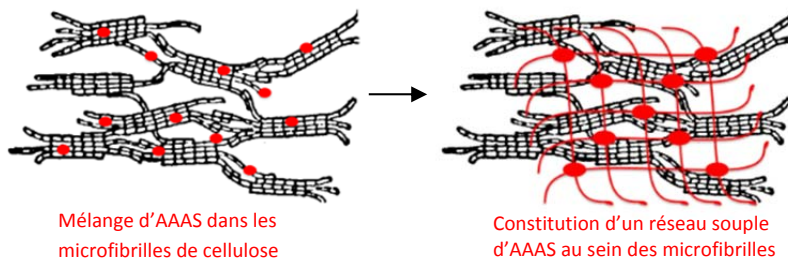


Figure 51. Représentation schématique de la constitution du réseau souple polysiloxane interpénétré au réseau fibreux cellulosique au niveau des microfibrilles

La problématique au cœur de la recherche est celle des papiers anciens composés de pâtes de bois très lignifiées et d'un fort pourcentage d'alun, qui ont été produits depuis la fin du XIX^e jusqu'à la moitié du XX^e siècle, et constitutifs des papiers de presse de cette période. Les résultats précédents ont montré que pour ce type de papiers les traitements AMDES et AEAPMDMS induisent une amélioration significative des propriétés mécaniques telles que la déformation à la rupture et la résistance à la traction (module d'Young). Toutefois, ils peinent à améliorer la résistance à la fracture au pliage, contrairement à leur effet sur les papiers anciens faits de pâtes de chiffon pour lesquels l'amélioration au pliage suite à l'incorporation de polymères linéaires simples est déjà très significative. Ce défaut de renforcement est attribué à l'insuffisance de la prise en charge par les AAAS des contraintes subies lorsque les zones amorphes de la cellulose, zones les plus plastiques dans la fibre, sont très fortement endommagées (voire totalement détruites). Cette propriété mécanique de résistance au pliage fait l'objet d'une attention particulière car elle reflète mieux que les autres les contraintes que subit un papier lors de sa manipulation, que cela soit pour la consultation ou la numérisation.

Nous partons des observations faites auparavant montrant que pour l'APTÉS, le réseau formé impose des contraintes mécaniques importantes et conduit à une augmentation de la rigidité des papiers très oxydés, rendant le matériau moins flexible, ce qui va à l'encontre de l'objectif de départ. En outre, il a aussi été observé que la présence de forts pourcentages de lignine semblait favoriser l'incorporation des AAAS mais entraver la pénétration à travers les parois végétales à l'intérieur des fibres.

Un travail sur les réseaux souples a donc commencé en 2012 dans le cadre du stage de M2 de Camille Piovesan en collaboration avec Odile Fichet et Isabelle Fabre-Francke (U Cergy Pontoise). Différents réseaux combinant poly-APTÉS et poly-AMDES (fig. 52) ont été étudiés afin de mieux déterminer les mécanismes réactionnels, notamment celui de la polycondensation, qui prennent place *in-situ* en présence des fibres de cellulose. La formation de réseaux a été évaluée en mesurant la fraction soluble (SF) dans le dichlorométhane de papiers P2 traités avec ces AAAS. Lors des recherches précédentes nous avons déterminé que dans les papiers le poly-AMDES était pratiquement entièrement soluble dans l'eau. La fraction soluble dans le dichlorométhane du papier traité poly-AMDES s'est avérée être plus faible (35 %). Ce résultat conforte donc les analyses menées précédemment et qui ont mis en évidence que l'affinité des poly-AAAS pour la cellulose se fait préférentiellement via des interactions de type liaison

hydrogène entre les fonctions amine des siloxanes et les fonctions hydroxyles de la cellulose. L'extraction des papiers traités poly-APTES montre par contre une SF de 0 %, ce qui corrobore la formation d'un réseau polymère puisqu'une insolubilité dans les solvants est une caractéristique des réseaux. Quant au traitement mixte poly-APTES/poly-AMDES, la très faible SF (5 %), dont l'analyse ^1H RMN indique qu'elle est exclusivement composée de poly-AMDES, confirme la présence d'un réseau copolymère. Par ailleurs, des mesures d'angles de goutte montrent une diminution du caractère hydrophile des papiers traités quand un réseau poly-AAAS est présent.

Les essais physico-chimiques ont montré que les réseaux copolymères poly-APTES/poly-AMDES accroissent de manière significative la résistance mécanique du papier P2 (fig. 53), ce qui va dans le sens des résultats obtenus jusque-là. Ces travaux ayant été réalisés sur du papier de coton, nous nous intéressons actuellement à des modèles lignocellulosiques plus complexes et plus représentatifs des papiers de presse souvent composés de pâtes lignocellulosiques mélangées et à fort pourcentage de lignine. Ce travail constitue la base de la recherche doctorale de Camille Piovesan, qui comprend deux phases.

Phase 1 – Caractérisation d'un corpus représentatif de papiers de presse

Cette phase permettra de mieux évaluer les besoins et contraintes de conservation des collections de papier de presse, catégorie de documents la plus importante à la BnF en quantité et poids, donc la plus coûteuse mais aussi la plus problématique à conserver. L'étude se fera sur un corpus conservé au département Droit, Economie, Politique de la BnF, le plus complet existant en France. Un échantillonnage représentatif est en cours de constitution et sera analysé grâce à des prélèvements microdestructifs afin de préciser la composition et les caractéristiques chimiques de ces papiers (pH, nature des charges) en fonction de leur date de fabrication. L'étude de ce corpus permettra de mieux définir le traitement destiné aux collections de papier de presse, objet de la recherche à proprement parler, développé dans la phase 2.

Phase 2 - Mise au point d'un traitement par des réseaux polysiloxanes interpénétrés

En fonction des résultats obtenus, la nature des monomères AAAS utilisés (difonctionnels, trifonctionnels, porteurs ou non de fonction(s) amine) ainsi que leur proportion dans les mélanges seront modulés dans la synthèse des réseaux selon les performances mécaniques des papiers et leurs propriétés optiques pour une optimisation sur mesure adaptée à chaque type de papier (composition, état de conservation). Il sera également nécessaire de comprendre la relation entre la nature de la pâte et l'efficacité du traitement, afin d'identifier le type d'AAAS à employer en rapport avec le type de papier et son état de conservation et notamment de mieux cerner le rôle de la lignine dans le papier. Des essais de pré-vieillessement hygrothermiques de papiers de compositions variées (mélanges de pâtes chimique et pâtes mécaniques) ont été effectués afin d'obtenir des papiers dont la fragilité initiale se rapproche de celle des papiers de presse ciblés. Le comportement à long terme des papiers traités poly-AAAS suite à des vieillissements artificiels devra aussi être caractérisé.

Ainsi le problème des papiers en fin de vie utile (très faible résistance au double pli) et la pénétration des AAAS selon la composition de la pâte seront étudiés en portant une attention particulière au contenu en humidité des fibres, paramètre important de l'uptake. Enfin, l'ajout d'antioxydants greffés sur les monomères d'AAAS sera envisagé afin de parfaire l'efficacité du traitement, ce qui à notre connaissance n'a jamais été tenté auparavant.

Au terme de ce projet, il devrait être possible à partir d'une simple analyse et/ou de la date de fabrication d'un papier de presse de pouvoir déterminer si un traitement est nécessaire, à quelle échéance et par quel(s) (co)polymère(s). Cette étude permettra de planifier au mieux le traitement des papiers que les institutions comme la BnF ont dans leurs réserves pour une meilleure gestion en conservation et donc un gain financier sur le long terme.

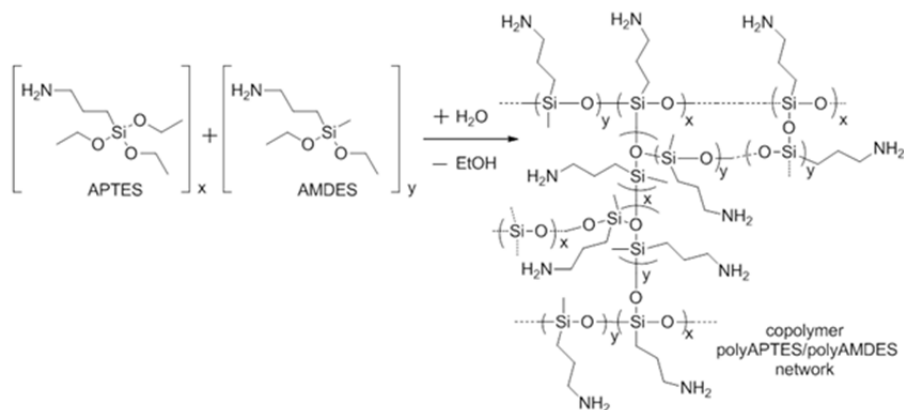


Figure 52. Réaction entre les monomères AMDES et APTES pour la formation du réseau de copolymère poly-AMDES/poly-APTES (I. Fabre-Francke) (Extrait de RCL 30)

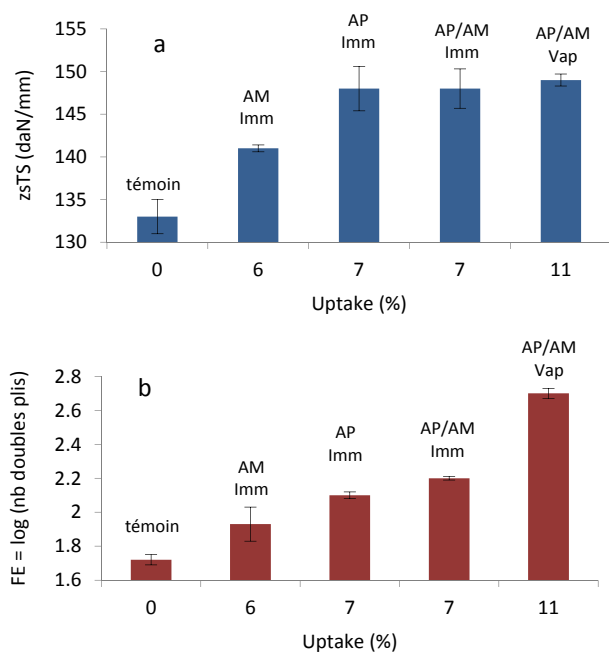


Figure 53. (a) ZsTS (zero-span tensile strength) et (b) FE (résistance au double pli) de papier P2 témoin et traité par immersion ou par vaporisation avec poly-AMDES (AM), poly-APTES (AP) et poly-APTES/poly-AMDES (AP/AM) (Extrait de RCL 30)

J'assure la coordination de ce projet de recherche qui se fait en collaboration avec le LPPI U Cergy Pontoise (O. Fichet, I. Fabre-Francke) et la BnF (P. Vallas). Il fait l'objet du doctorat de C. Piovesan (2012-2015)

Piovesan, C., Dupont, A.-L., Fabre-Francke, I., Fichet, O., Lavédrine, B., Chéradame, H. Cellulose 21, 1 (2014) 705-715 (RCL 30)

4.4 Distribution des masses molaires de celluloses spéciales

L'analyse précise par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) de l'état de dégradation de certains papiers de composition complexe, et notamment les papiers contenant de la pâte mécanique, est un problème récurrent auquel aucune solution satisfaisante n'est proposée actuellement. La difficulté est liée principalement à la mauvaise dissolution de ces échantillons dans les solvants habituels. La dissolution directe (dans LiCl/DMAc) et suite à une dérivation, le plus souvent en tricarbnilate de cellulose, sont les méthodes conventionnelles qui fonctionnent parfaitement sur des échantillons de cellulose relativement purs.^{63,64,65,66} Cependant, cette dissolution est incomplète pour des échantillons plus complexes, naturels ou industriels, caractérisés par des proportions d'impuretés importantes (lignines, hémicelluloses, additifs papetiers), des masses molaires très élevées ou des modifications structurelles ou chimiques suite à des traitements spécifiques.^{67,68} La présence d'agrégats rend les solutions instables, l'analyse par SEC impossible et aboutit à des erreurs importantes de quantification et de détermination des caractéristiques macromoléculaires.

Il est primordial de trouver une solution à ces problèmes spécifiques d'analyse d'échantillons cellulosiques complexes. Dans le cas des papiers patrimoniaux dont l'analyse est difficile, notamment les papiers de très haute masse molaire comme par exemple les papiers asiatiques faits de fibres longues de murier ou les papiers composés de pâtes de bois très lignifiées comme les papiers de presse et une grande partie de la production de papiers modernes, la résolution de ces problèmes est particulièrement pertinente. Il est impératif de mieux comprendre les spécificités de ces papiers, notamment en soutien du projet CoMPresSil pour lequel l'évaluation précise des niveaux d'endommagement des papiers de presse est un point important dont découle le développement des molécules de traitement.

L'analyse macromoléculaire est indispensable pour une caractérisation précise de l'état de dégradation de la cellulose : les masses molaires moyennes (M_r) sont les indicateurs principaux et les plus directs du vieillissement des papiers. Elles permettent le diagnostic d'altération des manuscrits, ouvrages et archives par la surveillance de leur état de conservation ainsi que l'évaluation en besoin d'actions de prévention ou de remédiation. Comme il a été montré dans la recherche résumée en 2.5, toute autre caractérisation chimique, et notamment au niveau moléculaire (petites molécules produites lors de la dégradation des carbohydrates) est afférente à la caractérisation macromoléculaire pour trouver un sens et pouvoir être corrélée à l'évaluation macroscopique de la dégradation du papier (fig. 26).

Une difficulté à résoudre dans le cas particulier des documents à valeur historico-culturelle, contrairement aux échantillons industriels, est celle de la taille du prélèvement. La très faible quantité de matière disponible est une étape restrictive de l'analyse des objets patrimoniaux. L'élaboration de méthodologies analytiques doit donc se faire dans le sens de la miniaturisation, en s'attachant aux problèmes de la représentativité de l'échantillon et de l'impact sur la reproductibilité et la précision des résultats. Il s'agira d'étudier la limite inférieure d'échantillonnage et de baliser les méthodes chromatographiques développées pour une application à l'analyse sensible et robuste des documents du patrimoine.

Pour cette recherche les échantillons sélectionnés seront issus de documents patrimoniaux et de papiers modèles, papiers à fibres très longues et papiers dégradés, fabriqués à partir de pâtes lignocellulosiques mélangées, dont des pâtes mécaniques dans des états d'oxydation variés et

⁶³ McCormick, C.L. (1981) US patent No. 4,278,790

⁶⁴ Dupont, A.-L. Polymer 44, 15 (2003) 4117-4126

⁶⁵ McCormick, C.L., Callais, P.A., Hutchinson, Jr B.H. Macromolecules 18 (1985) 2394-2401

⁶⁶ Lauriol, J. M., Froment, P., Pla, F., Robert, A. Holzforschung 41, 2 (1987) 109-113

⁶⁷ Sjöholm, E., Gustafsson, K., Pettersson, B., Colmsjö, A. Carbohydr. Polym. 32 (1997) 57-63

⁶⁸ Potthast, A., Rosenau, T., Sartori, J., Sixta, H., Kosma, P. Polymer 44 (2003) 7-17

contenant divers additifs papetiers, ainsi que des celluloses de papiers artificiellement vieillis. D'autres échantillons de cellulose entreront dans les différentes catégories correspondant aux champs d'application des partenaires du consortium pressenti pour ce projet (voir encadré p. 62). Dans la configuration actuelle de la collaboration ces autres échantillons seront : (a) des pâtes cellulosiques spéciales purifiées à base de cellulose de bois (pâtes au sulfite), de hautes viscosités, utilisées dans la fabrication d'éthers de cellulose et contenant des hémicelluloses mais pas de lignines ; (b) des pâtes cellulosiques contenant lignines et hémicelluloses, prélevées en cours de process de purification ; (c) des celluloses et hémicelluloses issues d'agro-ressources végétales ayant subi des traitements spéciaux pour leur utilisation dans les domaines des biomatériaux et de l'énergie ; (d) des microfibrilles de cellulose contenant de nombreux groupements fonctionnels oxydés.

Le projet sera axé sur le développement de méthodes de purification/délicéification des échantillons afin d'améliorer la dissolution directe de la cellulose dans le solvant chromatographique. Les étapes de préparation/activation de l'échantillon pour la dérivation, et l'étude de la nécessité d'une pré-dissolution/activation/gonflement dans un liquide ionique seront étudiées. Les échantillons ainsi préparés pourront être analysés en SEC. Des étapes alternées d'oxydation et d'extraction alcaline seront étudiées et optimisées pour leur inertie vis-à-vis de la cellulose. La stabilité des solutions obtenues, l'absence de formation d'agrégats moléculaires et le pouvoir dissociant de traitements désagrégants seront examinés.

Le caractère original dans l'exploitation qui sera faite des résultats est lié au couplage analytique de différents détecteurs et à la réunion et au recoupement d'un ensemble large d'informations. L'originalité du consortium repose sur le fait que chaque partenaire possède une instrumentation différente et complémentaire de séparation et de multidétection en diffusion de la lumière statique (MALS, LALS-RALS) et viscosimétrie, couplés en DRI ou PDA. Les données générées en viscosimétrie permettront d'obtenir les paramètres MHS (Mark-Houwink-Sakurada) des celluloses et dérivés cellulosiques testés. L'applicabilité du principe de calibration universelle pourra être vérifiée et une sélection des systèmes les plus performants sera faite. Un autre aspect novateur de cette étude sera l'utilisation envisagée de l'AsFIFFF pour les dérivés cellulosiques en solvant organique, ce qui n'a jamais été tenté auparavant.⁶⁹ Couplée en MALS, cette technique offre une possibilité unique de détection des agrégats pour les polymères de très haute masse molaire.⁷⁰ Une validation statistique des méthodes développées sera faite sur un large panel d'échantillons.

Cette étude doit donc contribuer à la résolution des problèmes spécifiques liés à l'analyse des papiers d'ouvrages anciens quant à l'évaluation précise de leur dégradation dans le contexte de la préservation du patrimoine cellulosique, mais aussi à renforcer le développement analytique en milieu R&D industriel autour des celluloses spéciales et des agro-ressources.

Des essais préliminaires effectués au LGP2-INP Grenoble et au CRCC sont présentés à la fig. 54. A gauche, on observe l'ampleur des DMM obtenues sur une variété d'échantillons cellulosiques de nature différente, dérivés tricarbonylates de cellulose en solvant ionique (LiCl/DMAc). L'Avicel (cellulose microcristalline), la pâte kraft blanchie et l'acétate de cellulose montrent des DMM sinon gaussiennes plutôt simples, alors que la pâte sulfite de haute viscosité, qui contient des quantités importantes d'hémicelluloses, montre une DMM avec un épaulement vers les hautes MM, dû à une dissolution imparfaite qui ne parvient pas à dissocier les agrégats. Ceux-ci entraînent un comportement éluotrope imparfait des colonnes SEC et des incertitudes dans le calcul des masses molaires et de l'indice de polydispersité. A droite, on observe l'évolution des DMM du papier P3 suite à une délicéification à divers degrés dans la chlorite de sodium puis dissous dans LiCl/DMAc, soit directement, soit après dérivation à l'éthylisocyanate. Ce réactif a été utilisé car il est réputé permettre une meilleure dissolution des pâtes contenant de la lignine en faibles pourcentages.⁷¹ On observe une grande dispersion des DMM. Le resserrement de la

⁶⁹ Kirkland, J. J., Dilks C. H. Anal. Chem.64, 22 (1992) 2836-2840

⁷⁰ Guan, X., Cueto, R. Russo, P., Qi, Y., Wu Q. Biomacromolecules 13, 9 (2012) 2671-2679

⁷¹ Berthold, F., Gustafsson, K., Berggren, R., Sjöholm, E., Lindström, M. J. Appl. Polym. Sci. 94, 2 (2004) 424-431

DMM pour l'échantillon qui a subi les deux traitements consécutivement montre une meilleure désagrégation des associations lignine-cellulose et cellulose-hémicelluloses, mais aussi la perte d'une fraction des molécules dans la portion des faibles masses molaires.

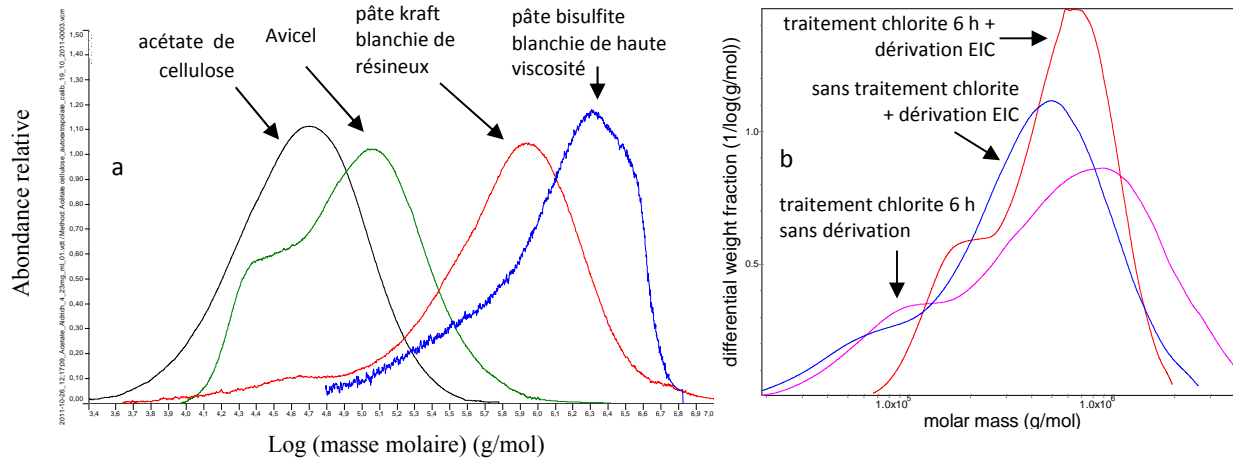


Figure 54. (a). DMM de dérivés cellulosiques (tricarbanilate et acétate) issus de différents substrats, analyse SEC/RALS-Vis-UV (G. Mortha, données non publiées). (b). DMM de P3 ayant subi différents prétraitements avant dissolution dans LiCl/DMAc, analyse SEC/MALS-RI (Données non publiées)

Cette recherche a fait l'objet d'une demande de financement ANR en 2013 qui n'a pas abouti. En plus du CRCC, le consortium réunissait : G. Mortha et N. Marlin (Pagora, INP-Grenoble), V. Durrieu et A. Rouilly (LCA, INRA/INP-ENSIACET), F. Violleau (EI Purpan, INP-Toulouse) et S. Balaguer (TEMBEC TARTAS Co.)

D'autres sources de financement sont actuellement envisagées afin de mener à bien cette recherche

Chapitre 5

Conclusion et perspectives de la recherche

La cellulose est un biopolymère largement exploité dans de nombreuses applications pour les industries papetières et chimiques (fibres, polymères dérivés cellulosiques, bio-carburants), mais de tous temps le papier a été de loin le produit cellulósique le plus courant et le plus abondant. Force est de constater qu'à l'ère du numérique cela s'avère tout aussi vrai. La nécessité de préserver le patrimoine sur papier et de mieux connaître son comportement physique et chimique à long terme n'a jamais été aussi pressante.

Le résumé de mes travaux dans ce document illustre un peu de la variété des problématiques dans le domaine spécifique des sciences de la conservation qui est celui des matériaux cellulósiques. J'ai essayé de rendre compte de différentes approches complémentaires pour un examen juste des problèmes majeurs afférents à la stabilité et à la conservation des documents graphiques du patrimoine culturel, depuis les mécanismes de la dégradation suite à leur vieillissement jusqu'aux options de stabilisation et de prolongement de leur durée de vie.

Ces travaux ne prétendent pas pour autant aborder tous les aspects de ces problématiques. Par exemple nous n'avons que peu exploré jusqu'à présent la question du vieillissement naturel du papier. Avec la recherche prospective décrite au Chapitre 4, cette question constitue une autre pièce du puzzle dans l'évaluation et la compréhension de la durabilité des matériaux cellulósiques. C'est d'ailleurs une question encore largement ouverte dans le domaine des sciences de la conservation tant il est difficile de modéliser fidèlement des changements qui interviennent en conditions ambiantes et qui peuvent prendre plusieurs décennies, voire plusieurs siècles dans le cas d'un matériau aussi durable que le papier, avant de produire des modifications mesurables et significatives. Les méthodes de vieillissement artificiel souvent effectuées en milieu hostile sont infiniment plus agressives que les environnements de conservation auxquels le papier est normalement exposé, mais demeurent le seul moyen de parvenir à mesurer des cinétiques de dégradation. En outre le problème d'incertitude sur les données extrapolées aux conditions ambiantes à partir des données obtenues à haute température et donc sur la précision des énergies d'activation mesurées est loin d'être trivial. Zou *et al.* ont montré les limites de l'équation d'Arrhenius pour l'application à la prédiction de la durée de vie du papier.⁷² Si l'équation peut être appliquée avec succès à des systèmes mettant en jeu une seule réaction chimique et où les réactifs et les produits réactionnels sont connus, il n'en va pas de même dans les cas plus complexes tels que les processus impliqués dans le vieillissement du papier auxquels participent plusieurs réactions et mécanismes. Le seul moyen de confirmer ces constantes réactionnelles déterminées grâce aux cinétiques mesurées par les vieillissements artificiels est donc d'étudier la dégradation de papiers anciens vieillis naturellement et ses produits réactionnels par les moyens effectifs (Chapitre 2) et prospectifs (Chapitre 4) présentés dans ce document.

⁷² Zou, X., Uesaka, T., Gurnagul, N. Cellulose 3 (1996) 243-267

En guise de conclusion il est légitime de s'interroger : à quel niveau se situe la recherche dans le domaine de la conservation du patrimoine et a-t-elle toujours des conséquences et retombées pour la préservation et la restauration des objets culturels ?

Comme le dit à juste titre Norman Tennent *Conservation science is a very young academic field of study whose potential contribution to conservation has never been greater, but to fulfil its potential the scope of conservation science must be driven by the needs of conservation.*⁷³

Traduire les découvertes et résultats scientifiques en recommandations concrètes pour la préservation ou le traitement des objets du patrimoine est sans conteste une étape indispensable de notre recherche, mais constitue souvent la tâche la plus ardue dans le processus d'investigation. Ceci crée un paradoxe dont tout scientifique en conservation doit sans doute être conscient, car il témoigne de la difficulté de mener une recherche pertinente qui doit être tout à la fois visionnaire et ne pas perdre de vue son rôle envers la communauté de l'art et de la conservation *sensu lato*. Certes, dans toutes les disciplines académiques le transfert de la recherche à la pratique est un procédé non linéaire et de longue haleine. Dans le domaine de la conservation il n'existe malheureusement que trop peu d'exemples réussis de passage des résultats de la recherche aux applications de terrain. Avec la modestie d'admettre ces embuches, il est pour autant primordial de viser un niveau d'excellence en recherche, susceptible de susciter l'inspiration des générations futures de scientifiques et être apprécié tant par la communauté concernée que par les autres disciplines scientifiques comme source de connaissances sur le comportement, la durabilité et les mécanismes de dégradations des matériaux. C'est sans doute aussi par l'apport de ces connaissances que les sciences de la conservation ont beaucoup à apporter aux praticiens de la conservation et de la restauration.

⁷³ Tennent, N. Conservation Science...or science for conservation? In *Managers of decay*, University of Amsterdam (2013) 20-29

Liste des abréviations

AAAS	Aminoalkylalcoxysilane
ACP	Analyse factorielle par composantes principales
AEAPMDMS	3 N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane
AMDES	3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
AsFiFFF	Fractionnement par couplage flux/force avec flux asymétrique
BI	Indice de fragilité
CE	Electrophorèse capillaire
CCOA	Carbazole-9-carboxylic acide [2-(2-aminooxyethoxy)ethoxy]amide
COV	Composé organique volatil
CP MAS	Polarisation croisée rotation à l'angle magique
DESI	Désorption-ionisation par électronébulisation
DLS	Diffusion de la lumière dynamique
DMM	Distribution des masses molaires
ESI	Électronébulisation
EOR	Espèce oxygénée réactive
FDAM	9H-fluoren-2-yl-diazomethane
FE	Résistance au double pli
FLD	Détection en fluorimétrie
FLEC	Cellule d'émission (Field and Laboratory Emission cell)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
ICP/MS	Spectrométrie de masse à plasma couplé par induction
IT	Piège ionique
LALS	Diffusion de lumière laser à détection aux petits angles
LMMOA	Acides organiques de faible masse molaire
LC	Chromatographie liquide
LODP	Degré de polymérisation stabilisé
LOQ	Limite de quantification
MALDI	Désorption-ionisation laser assistée par matrice
MALS	Diffusion de lumière laser à détection multiangulaire
MS	Spectrométrie de masse
MSI	Imagerie MS
PDA	Détection UV à barrette de diodes
PIXE	Emissions de rayons X induite par particules chargées
PLS	Régression des moindres carrés partiels
RPLC	Chromatographie liquide sur phase inverse
RALS	Diffusion de lumière laser à détection 90°
RI	Réfractométrie
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SEM-EDS	Microscopie électronique à balayage - microanalyse X
SPE	Extraction sur phase solide
SPME	Microextraction sur phase solide
TD	Désorption thermique
TLC	Chromatographie sur couche mince
UV	Ultraviolet
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
ZsTS	Résistance en traction à mâchoires jointives

Chapitre 6

Identité, activités de recherche et d'enseignement

6.1 Curriculum vitæ

Anne-Laurence Dupont
118 rue de Charonne, FR-75011 Paris

12 octobre 1965, Lille
nationalité française

Adresse professionnelle

Centre de recherche sur la conservation des collections
USR 3224
Muséum national d'histoire naturelle
36 rue Geoffroy Saint-Hilaire
75005 Paris

01 40 79 53 07
E-mail : aldupont@mnhn.fr

https://www.researchgate.net/profile/Anne-Laurence_Dupont/
<http://crc.mnhn.fr/Papier-cellulose.html?lang=fr>

Formation

- 1999-2003 Doctorat Chimie – Université d'Amsterdam (NL)
 Directeur de thèse Pr E. R. de la Rie (Université d'Amsterdam)
 Thèse : Gelatine sizing of paper and its impact on the degradation of cellulose during aging
- 1989-1994 Maîtrise (MST) Conservation-restauration des biens culturels - Université Paris I-Sorbonne
 Mémoire : Degradation of cellulose at the wet/dry interface
- 1988-1989 Licence Histoire de l'Art - Université Montpellier III
- 1987-1988 DEA Parasitologie : Ecologie, Pathologie - Université Montpellier II
 Mémoire : Etude de substances nématocides produites par l'hyphomycète Trichoderma longibrachiatum Rifai
- 1985-1987 Licence et Maîtrise Biochimie - Université Montpellier II
- 1983-1985 DEUG B Sciences de la Nature et de la Vie - Université de Perpignan
- 1983 Baccalauréat section D - Lycée Français de Barcelone (ES)

Parcours professionnel

- Depuis 2010 CR CNRS, Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC - USR 3224) – Muséum national d'histoire naturelle, Ministère de la culture et de la communication
- 2001-2009 IE CNRS, CRCC

Bourses et qualification

- 2007 Qualification listes MC MNHN sections CNU 31 et 33
- 1998-2001 *Research Fellowship* en Sciences de la Conservation (Culpeper) - National Gallery of Art, Washington DC, US
- 1997 Bourse de recherche CAC (Canadian Association for Conservation) - Canadian Conservation Institute, Ottawa, Canada
- 1994 Bourse Rotary - Instituut Collectie Nederland, Amsterdam, Pays-Bas
- 1993 Bourse France - Canada - Canadian Conservation Institute, Ottawa, Canada

Champs disciplinaires et Compétences

Sciences de la conservation du patrimoine culturel

Chimie et physico-chimie du papier et de la cellulose ; Chimie analytique : Chromatographie Liquide (LC), Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), Diffusion multiangulaire de la lumière (MALS), Electrophorèse, Electrophorèse Capillaire (CE), Spectrométrie de Masse source Electrospray (ESI-MS), spectrométrie UV-Vis, Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Thèmes de recherche

Caractérisation de la dégradation du papier

Impact de l'environnement sur les objets patrimoniaux celluloseux

Nouvelles méthodologies pour la préservation à long terme des objets patrimoniaux celluloseux

Mise au point de méthodes analytiques microdestructives applicables aux objets patrimoniaux celluloseux

Bilan des enseignements

Depuis 2001, 25 à 30 heures annuelles à l'Université Paris I-Sorbonne (Master conservation-Restauration des Biens Culturels), à l'Institut national du patrimoine (Master Restaurateur du Patrimoine) et à l'École du Louvre (section Muséologie)

Bilan de la production scientifique

31 publications dans des revues à comité de lecture (plus 1 acceptée et 1 soumise)

16 actes de colloque à comité de lecture

44 communications à des congrès, colloques, séminaires et workshops, dont 21 conférences invitées

1 chapitre d'ouvrage

Google Scholar au 21/02/2014

<http://scholar.google.com/citations?user=MBU8GO8AAAAJ&hl=en>

	Total	Depuis 2009
Citations	484	315
h-index	13	10



Bilan de l'encadrement scientifique et accueil de chercheurs

5 post-docs, 2 doctorants, 21 Masters et assimilés, 5 chercheurs et ingénieurs contractuels,

5 chercheurs invités en mission scientifique de courte durée (1 à 2 semaines)

6.2 Production scientifique

Revue à comité de lecture (RCL)

1. **(1996) Dupont, A.-L.** Degradation of cellulose at the wet/dry interface. I. The effects of some conservation treatments on brown lines. *Restaurator, International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 17, 1, 1-21. DOI: 10.1515/rest.1996.17.1.1
2. **(1996) Dupont, A.-L.** Degradation of cellulose at the wet/dry interface. II. First approach to the identification of the oxidation compounds. *Restaurator, International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 17, 3, 145-164. DOI: 10.1515/rest.1996.17.3.145
3. **(2000) Dupont, A.-L., Tétreault, J.** Cellulose degradation in an acetic acid environment. *Studies in Conservation* 45, 201-210. DOI: 10.2307/1506766
4. **(2002) Dupont, A.-L., Barthez, J., Jerosch, H., Lavédrine, B.** Testing CSC BookSaver®, a commercial deacidification spray. *Restaurator, International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 23, 39-47. DOI: 10.1515/REST.2002.39
5. **(2002) Dupont, A.-L.** Study of the degradation of gelatin in paper upon aging using aqueous size-exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A* 950, 113-124. DOI:10.1016/S0021-9673(02)00010-9
6. **(2003) Bacci, M., Cucci, C., Dupont, A.-L., Lavédrine, B., Picollo, M., Porcinai, S.** Disposable indicators for monitoring lighting conditions in museums. *Environmental Science & Technology* 37, 24, 5687-5694. DOI:10.1021/es0304401
7. **(2003) Dupont, A.-L.** Cellulose in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions. *Polymer* 44, 15, 4117-4126. DOI:10.1016/S0032-3861(03)00398-7
8. **(2003) Roemich, H., Martin, G., Dupont, A.-L.** LiDo : un dosimètre pour le contrôle de la lumière dans les lieux d'exposition. *Support Tracé* 3, 52-54
9. **(2004) Dupont, A.-L., Mortha, G.** Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose. *Journal of Chromatography A* 1026, 129-141. DOI:10.1016/j.chroma.2003.11.002
10. **(2004) Dupont, A.-L., Harrison, G.** Conformation and dn/dc determination of cellulose in *N,N*-dimethylacetamide containing lithium chloride. *Carbohydrate Polymers* 58, 3, 233-243. DOI:10.1016/j.carbpol.2004.07.016
11. **(2004) Dupont, A.-L.** L'encollage du papier à la gélatine et son impact sur la dégradation de la cellulose au vieillissement. *Support Tracé* 4, 27-31
12. **(2005) Bacci, M., Cucci, C., Gerlach, S., Roemich, H., Dupont, A.-L., Lavédrine, B., Martin, G.** Un sistema per la segnalazione precoce del danno fotoindotto in ambiente museale. *Luce* 1, 22-27
13. **(2006) Missori, M., Righini, M., Dupont, A.-L.** Gelatine sizing and discoloration: a comparative study of optical spectra obtained from ancient and artificially aged modern papers. *Optics Communications* 263, 2, 289-294. DOI:10.1016/j.optcom.2006.02.004
14. **(2006) Ipert, S., Dupont, A.-L., Lavédrine, B., Bégin, P., Rousset, E., Cheradame, H.** Mass deacidification of papers and books. IV- A Study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing. *Polymer Degradation and Stability* 91, 12, 3448-3455. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.033
15. **(2007) Dupont, A.-L., Egasse, C., Morin, A., Vasseur, F.** Comprehensive characterisation of cellulose- and lignocellulose- degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives. *Carbohydrate Polymers* 68, 1-16. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.07.005

16. **(2008)** Souguir, Z., **Dupont, A.-L.**, de la Rie, E. R. Formation of brown lines in paper: characterisation of cellulose degradation at the wet-dry interface. *Biomacromolecules* 9, 9, 2546–2552. DOI:10.1021/bm8006067
17. **(2008)** Rakotonirainy, M. S., **Dupont, A.-L.**, Lavédrine, B., Ipert, S., Cheradame H. Mass deacidification of papers and books. V – Fungistatic properties of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes. *Journal of Cultural Heritage* 9, 54-59. DOI:10.1016/j.culher.2007.12.002
18. **(2008)** **Dupont, A.-L.**, Cucci, C., Loisel, C., Bacci, M., Lavédrine, B. Development of LightCheck® Ultra, a novel dosimeter for monitoring lighting conditions of highly photosensitive artefacts in museums. *Studies in Conservation* 53, 49-72. link
19. **(2009)** Ramalho, O., **Dupont, A.-L.**, Egasse, C., Lattuati-Derieux A. Emission rates of volatile organic compounds from paper. *E-Preservation Science Journal* 6, 53-59. <http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2009/Ramalho-02-06-2008.pdf>
20. **(2010)** **Dupont, A.-L.**, Lavédrine, B., Cheradame, H. Mass deacidification and reinforcement of papers and books VI - Study of aminopropylmethyl-diethoxysilane treated papers, *Polymer Degradation and Stability* 95, 12, 2300-2308. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.09.002
21. **(2011)** Souguir, Z., **Dupont, A.-L.**, d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Lavédrine, B., Cheradame, H. Chemical and Physicochemical Investigation of an Aminoalkylalkoxysilane As Strengthening Agent for Cellulosic Materials, *Biomacromolecules* 12, 6, 2082–2091. DOI:10.1021/bm200371u
22. **(2011)** Bogolitsyna, A., Becker, M., **Dupont, A.-L.**, Borgards, A., Rosenau, T., Potthast, A. Determination of carbohydrate- and lignin-derived components in complex effluents from cellulose processing by capillary electrophoresis with electrospray ionization-mass spectrometric detection, *Journal of Chromatography A* 1218, 47, 8561– 8566. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.09.063
23. **(2011)** Dumont, B., **Dupont, A.-L.**, Papillon, M.-C., Janel, G.-F. Technical study and conservation treatment of a horse model by Dr. Auzoux, *Studies in Conservation* 56, 1, 58-74. link
24. **(2012)** **Dupont, A.-L.**, Seemann, A., Lavédrine, B. Capillary electrophoresis with electrospray ionisation-mass spectrometry for the characterisation of degradation products in aged papers, *Talanta* 89, 301-309. doi:10.1016/j.talanta.2011.12.032
25. **(2012)** Jeong, M.-J., **Dupont, A.-L.**, de la Rie, E. R. Degradation of cellulose at the wet-dry interface. I. Study of the depolymerisation, *Cellulose* 19, 4, 1135-1147. DOI:10.1007/s10570-012-9722-4
26. **(2012)** Souguir, Z, **Dupont, A.-L.**, Fatyeyeva K., Mortha, G., Cheradame, H., Ipert, S., Lavédrine, B. Strengthening of degraded cellulosic material using a diamine alkylalkoxysilane. *RSC Advances* 2, 7470-7478. DOI:10.1039/C2RA20957H
27. **(2013)** López-Montes, A., **Dupont, A.-L.**, Desmazières, B., Lavédrine, B. Identification of synthetic dyes in early colour photographs using capillary electrophoresis and electrospray ionisation – mass spectrometry. *Talanta* 114, 217-226. DOI:10.1016/j.talanta.2013.04.020
28. **(2013)** Tétreault, J., **Dupont, A.-L.**, Bégin P., Paris, S. The impact of carbonyl and hydrogen peroxide vapours on cellulose degradation under ambient hygrothermal conditions. *Polymer Degradation and Stability* 98, 1827-1837. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.017
29. **(2014)** Jeong, M.-J., **Dupont, A.-L.**, de la Rie, E. R. Degradation of cellulose at the wet-dry interface. II. Study of oxidation reactions and effect of antioxidants. *Carbohydrate Polymers* 101, 671-683. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.09.080
30. **(2014)** Piovesan, C., **Dupont, A.-L.**, Fabre-Francke, I., Fichet, O., Lavédrine, B., Chéradame, H. Paper strengthening by polyaminoalkylalkoxysilane copolymer networks applied by spray or immersion – A model study. *Cellulose* 21, 1, 705-715. DOI: 10.1007/s10570-013-0151-9
31. **(2014)** Couvert, E., **Dupont, A.-L.** les hydrogels : une nouvelle approche pour réaliser des décollages de papiers sensibles à l'humidité. *Support Tracé* 13, 61-70
32. **(2014)** Adel, A.M., **Dupont, A.-L.**, Abou-Yousef, H., El- Gendy, A.A., Paris, S., Shinnawy, N. A. A study of wet and dry strength properties of unaged and hygrothermally aged paper sheets reinforced with biopolymer composites (accepté *Journal of Applied Polymer Science*)
33. **(2014)** Bronzato, M., Calvini, P., Federici, C., **Dupont, A.-L.**, Meneghetti, M., di Marco, V., Biondi, B., Zoleo, A. Analysis of degradation products from naturally aged paper leaves of a 16th century printed book (soumis à *Chemistry - A European Journal*)

Conférences invitées

1. **(2004) Dupont, A.-L.**, Mortha, G., Brochier-Salon, M.-C. Size-exclusion chromatography with multiangle laser light scattering detection of cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, a complex problem, *Eighth International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography*, Brugge, Belgique, 4-6 fév. 2004
2. **(2004) Dupont, A.-L.** Characterisation of the Degradation of Paper Using Size-Exclusion Chromatography and Capillary Electrophoresis. *Korea-France joint seminar "Sharing experience between Korea and France in analysis, characterisation and deterioration of ancient papers"* (KOSEF-CNRS), Daejeon, Corée, 6-9 oct. 2004
3. **(2004) Dupont, A.-L.**, Römich, H., Martin, G., Bacci, M., Lavédrine, B., Cucci, C. A light dosimeter for monitoring cultural heritage: development, testing and transfer to market (the LiDo project). *International Conference Durability of Paper and Writing*, Ljubljana, Slovénie, 16-20 nov. 2004
4. **(2005) Dupont A.-L.** L'encollage du papier, dans Les matériaux du livre médiéval, *Séminaire de l'Institut de recherche et d'histoire des textes IRHT*, Paris, France, 15 Avr. 2004 (*Ædilis Actes*, 8, <http://aedilis.irht.cnrs.fr/materiaux/18.htm>)
5. **(2007) Dupont, A.-L.** New analytical approach in paper degradation analysis. *3rd Korea-France Joint Seminar Sharing Experience between Korea and France in the research for the Preservation of Cultural Heritage* (KOSEF-CNRS), National Palace Museum of Korea, Seoul, Corée, 13-14 mars 2007
6. **(2007) Dupont, A.-L.** LightCheck, a novel dosimeter for monitoring lighting conditions of photosensitive artefacts in museums. *COST Strategic Workshop: Past – Present – Prediction; about simulation techniques, dosimeters, sensors, in conservation research and application*, Ohrid, FYRoM, 30 mai-2 juin 2007
7. **(2008) Dupont, A.-L.** Characterisation of cellulose degradation at the wet-dry interface. *Séminaire à l'Universität für Bodenkultur*, Vienne, Autriche, 15 avr. 2008
8. **(2008) Dupont, A.-L.** VOC emission rate and deterioration of cellulosic materials, *COST D42 Workshop Meeting*, Jerusalem, Israel, 29 mai 2008
9. **(2008) Dupont, A.-L.** Formation of brown lines in paper: characterisation of cellulose degradation at the wet-dry interface, *Séminaire à la National Gallery of Art*, Washington, DC, US, 22 juil. 2008
10. **(2008) Dupont, A.-L.** Preservation Research Objectives and Strategies: International Perspectives, activities of CRCC. *Summit of Research Scientists in Preservation*, Library of Congress, Washington, DC, US, 24-25 juil. 2008
11. **(2008) Dupont, A.-L.**, Souguir, Z., de la Rie, E. R. Research into the degradation of paper at the wet-dry interface. *International Symposium on Conservation Science for Cultural Heritage*, Séoul, Corée, 29 sept.- 1 oct. 2008
12. **(2008) Dupont, A.-L.** Deterioration of gelatine in paper. *COST D42 Workshop Meeting*, Copenhagen, Danemark, 24 nov. 2008
13. **(2009) Dupont, A.-L.** Formation of brown lines and degradation of cellulose at the wet-dry interface in paper. *237th ACS National Meeting*, Salt Lake City, UT, US, 22-26 mars 2009
14. **(2010) Jeong, M.-J., Dupont A.-L., de la Rie, E. R.** Cellulose degradation in paper at the wet-dry interface: the role of OH radicals. *International Joint Seminar on Conservation of Archives*, Séoul, Corée, 28 sept. 2010
15. **(2010) Dupont, A.-L.**, López-Montes, A. Identification of synthetic dyes used in autochromes using capillary electrophoresis and capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry. *2nd Korea-France Heritage Science Workshop*, Paris, France, 28-29 oct. 2010
16. **(2011) Dupont, A.-L.** Tidelines in Paper: Degradation of Cellulose at the Wet-Dry Interface – part 1. *Workshop Wet/dry interface in paper: research on cellulose degradation and application to the conservation treatment of cultural works on paper*. CNRS International Programme of Scientific Cooperation (PICS) – France – USA (Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC) / National Gallery of Art, Washington (NGA)), Paris 27 juin 2011
17. **(2011) Dupont, A.-L.** Characterisation of degraded paper in the field of cultural heritage using SEC/MALS and CE/ESI-MS, *XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Granada, Espagne, 9-11 nov. 2011

18. **(2012) Dupont, A.-L.** La stabilisation à long terme des collections sur papier par la désacidification et le renforcement mécanique. *Cycle thématique des Sciences du Patrimoine 2012. Journée scientifique pluridisciplinaire*, Université Cergy-Pontoise, 15 mars 2012
19. **(2012) Dupont, A.-L.** Aminosilanes delivered in aprotic solvent. *Roundtable on Paper Strengthening*, The Johns Hopkins University, Baltimore, US, 21 mars 2012
20. **(2012) Dupont, A.-L.** Relationship between mechanical properties of paper and macromolecular properties of cellulose, *Pollution Pathway Meeting*, Nationaal Archief, Den Haag, Pays-Bas, 12-13 nov. 2012
21. **(2014) Dupont, A.-L.** Analyse de colorants synthétiques dans des photographies anciennes par EC-SM, *Séminaire Gouts, odeurs et couleurs*, Club Ile de France de l'AFSEP, ESPCI, Paris, 27 mars 2014

Actes et résumés de colloques à comité de lecture (ACCL)

1. **(2002) Dupont, A.-L.** The role of gelatine/alum sizing in the degradation of paper: a study by size-exclusion chromatography in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide using multiangle light scattering detection. *Congress of the International Institute for Conservation. Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs. Techniques and Conservation*, Daniels, V.; Donithorne, A.; Smith, P. (Eds), Int. Inst. for Conservation, London, 59-64
2. **(2003) Dupont, A.-L.** Gelatine/alum sizing of paper and its impact on the degradation of cellulose: a study using size-exclusion chromatography with multiangle light scattering detection. *Actes congrès art et chimie Les polymères*, Paris, France, CNRS Ed., 69-74
3. **(2004) Dupont, A.-L.** Characterisation of the Degradation of Paper Using Size-Exclusion Chromatography and Capillary Electrophoresis. *Korea-France joint seminar Sharing experience between Korea and France in analysis, characterisation and deterioration of ancient papers* (KOSEF-CNRS), Daejeon, Corée, 55-57
4. **(2004) Dupont, A.-L.,** Römich, H., Martin, G., Bacci, M., Lavédrine, B., Cucci, C. A light dosimeter for monitoring cultural heritage: development, testing and transfer to market (the LiDo project). *Proceedings International Conference Durability of Paper and Writing*, Ljubljana, Slovénie, 16
5. **(2005) Bacci, M., Cucci, C., Dupont, A.-L.,** Gerlach, S., Lavédrine, B., Loisel, C., Martin, G., Roemich, H. LightCheck®, new disposable indicators for monitoring lighting conditions in museums. *Preprints 14th Triennial Meeting of the International Council of Museums - Committee for Conservation*, The Hague, The Netherlands. London: James and James, 569-573
6. **(2008) Dupont, A.-L.,** Cheradame, H. Simultaneous deacidification and reinforcement of paper by treatment with aminoalkylalkoxysilanes, *Book of Abstracts Durability of Paper and Writing 2, 2nd International Symposium and Workshops*, Ljubljana, Slovénie, 37
7. **(2008) Dupont, A.-L.,** Souguir, Z., de la Rie, E. R. Research into the degradation of paper at the wet-dry interface. *Proceedings 2008 International Symposium on Conservation Science for Cultural Heritage*, Séoul, Corée, 178-180
8. **(2008) Dupont, A.-L.,** Ramalho, O. Egasse, C., Lattuati-Derieux, A. Vers un diagnostic non-destructif de l'état de conservation des documents graphiques: une nouvelle approche analytique intégrée de caractérisation du papier. *Actes Science des Matériaux du Patrimoine Culturel, Techné, hors-série*, Ministère de la Culture et de la Communication, 146 (ISSN 1254-7867)
9. **(2010) Dupont, A.-L.,** Gillet, M., Paris, S., Garnier, C., Lavédrine, B. The impact of anoxic and hypoxic environments on the preservation of cellulose based materials. *Book of abstracts COST Action D42 final conference Impact of the indoor environment on the preservation of our movable heritage*, Dublin, Irlande
10. **(2011) Dupont, A.-L.,** Souguir, Z., Lavédrine, B., Cheradame, H. Aminoalkylalkoxysilanes for the deacidification and the reinforcement of papers and books. The example of aminopropylmethyl-diethoxysilane. *Proceedings Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications*, CCI symposium 2011, Ottawa, Canada, 1-16

11. **(2011) Dupont, A.-L.** Characterisation of degraded paper in the field of cultural heritage using SEC/MALS and CE/ESI-MS, *Proceedings XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Granada, Espagne, 111-112
12. **(2012) Dupont, A.-L.,** Souguir, Z., Ipert, S., Lavédrine, B., Cheradame, H. Désacidification et renforcement des papiers très dégradés par les aminosilanes : l'exemple de l'AMDES. *Actualités de la conservation*, 31, 1-5. ISSN 1778-4034
13. **(2013) Dupont, A.-L.,** Souguir, Z., Mortha, G., Ipert, S., Cheradame, H. Désacidification et renforcement simultanés des papiers très dégradés par les polysiloxanes. *Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2e édition*, Paris, France, 95-99
14. **(2013) Parchas, M.-D.,** Asensis Amorós, V., Bouvet, S., Colson, I., **Dupont, A.-L.,** Lattuati-Derieux, A., Lavier, C., Le Bourg, E., Masson, E., Prévost, A., N'Guyen, T.-P., Rogaume, C., Rottier, V., Dubus, M. Faut-il jeter les boîtes d'archives anciennes en bois ? *Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2e édition*, Paris, France, 140-144
15. **(2013) Chabas, A.,** Grand, N., Zapf, P., Berardo, R., Duranton, M., Saheb, M., Gaimoz, C., Durand-Jolibois, R., Lattuati-Derieux, A., **Dupont, A.-L.,** Lavédrine, B., Correia, J.-J. CIME : chambre d'interactions matériaux-environnement. *Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2e édition*, Paris, France, 64-67
16. **(2013) Dupont, A.-L.,** Tétreault, J., Bégin, P., Paris, S. The impact of volatile compounds released by paper on cellulose degradation in ambient hygrothermal conditions. *Cultural heritage conservation science and sustainable development: experience, research, innovation*, Paris, France, 13-14

Communications

1. **(2002) Dupont, A.-L.** The role of gelatine/alum sizing in the degradation of paper: a study by size-exclusion chromatography in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide using multiangle light scattering detection. *19th Congress of the International Institute for Conservation*. Baltimore, Maryland, US, 1-6 sept. 2002
2. **(2004) Dupont A.-L.** The deacidification spray Book Saver®. A paper conservation treatment product testing at CRCDG. *Symposium MIP Transition Metals in Paper*, European Thematic Network, Capellades, Espagne, 9-10 fév. 2004
3. **(2004) Dupont A.-L.** Gelatine sizing of paper and its impact on the degradation of cellulose during aging. Study using size-exclusion chromatography. *Symposium MIP Transition Metals in Paper*, European Thematic Network, Capellades, Espagne, 9-10 fév. 2004
4. **(2004) Dupont, A.-L.** LightCheck®, new systems for monitoring lighting conditions in museums. *32nd Annual meeting of the American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works*, Portland, Oregon, US, 9-14 juin 2004
5. **(2005) Bacci, M.,** Cucci, C, **Dupont, A.-L.,** Gerlach, S., Lavédrine, B., Loisel, C., Martin, G., Roemich, H. LightCheck®, new disposable indicators for monitoring lighting conditions in museums. *14th Triennial Meeting of the International Council of Museums - Committee for Conservation*, The Hague, The Netherlands, 12-16 sept. 2005
6. **(2006) Dupont, A.-L.** Alum in conjunction with gelatine size in paper. *The Alum Meeting, 3rd Triennial Conservation Conference at Northumbria University*, Newcastle, UK, 11-13 sept. 2006
7. **(2007) Dupont, A.-L.** Using capillary zone electrophoresis for a comprehensive characterization of degradation products in aged papers: low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives. *35th Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works*, Richmond, Virginia, US, 16-20 avr. 2007
8. **(2007) Dupont, A.-L.,** Ramalho, O. Egasse, C., Lattuati-Derieux, A. Vers un diagnostic non-destructif de l'état de conservation des documents graphiques: une nouvelle approche analytique intégrée de caractérisation du papier. *Colloque Science des Matériaux du Patrimoine Culturel*, Ministère de la Culture et de la Communication, Paris, France, 6-7 déc. 2007
9. **(2008) Dupont, A.-L.,** Ramalho, O. Emission rates of VOC from paper versus cellulose degradation: an integrated approach to paper characterisation. *8th Indoor Air Quality 2008 Meeting*, Vienne, Autriche, 17-19 avr. 2008

10. **(2008) Dupont, A.-L.**, Cheradame, H. Simultaneous deacidification and reinforcement of paper by treatment with aminoalkylalkoxysilanes, *Book of Abstracts of Durability of Paper and Writing 2, 2nd International Symposium and Workshops*, Ljubljana, Slovénie, 7-9 juil. 2008
11. **(2009) Dupont, A.-L.**, Menino Homem, P. Development of the LightCheck® light monitoring dosimeters. *COST D42 Workshop Showcases Inside Out*, Porto, Portugal, 24-26 mai 2009
12. **(2010) Ramalho, O., Dupont, A.-L.**, Egasse, C., Lattuati-Derieux, A. Relationship between the emission of volatile organic compounds from paper and cellulose degradation. *9th Indoor Air Quality Meeting*, Chalon-sur-Saône, France, 21-23 avr. 2010
13. **(2010) Tétreault, J., Dupont, A.-L.**, Bégin, P., Paris, S. Carbonyl vapours and their impact on paper degradation. *9th Indoor Air Quality Meeting*, Chalon-sur-Saône, France, 21- 23 avr. 2010
14. **(2010) Dupont, A.-L.**, Tétreault, J., Bégin, P., Paris, S. Volatile organic compounds and their impact on paper degradation. *IADA Symposium Out of Sight – Out of Mind? - Prague*, République Tchèque, 27-28 mai 2010
15. **(2010) Dupont, A.-L.**, Gillet, M., Paris, S., Garnier, C., Lavédrine, B. The impact of anoxic and hypoxic environments on the preservation of cellulose based materials. *COST Action D42 final conference Impact of the indoor environment on the preservation of our movable heritage*, Dublin, Irlande 8-9 nov. 2010
16. **(2010) Dupont, A.-L.**, Lopez-Montes, A. Identification des colorants synthétiques dans les autochromes Lumière par CE-MSⁿ. *Journée utilisateurs spectrométrie de masse*, Bruker Daltonics, Paris, France, 30 nov. 2010
17. **(2011) Dupont, A.-L.** Characterization of degraded paper in the field of cultural heritage. *ISPAC, 24th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization*, Torino, Italie, 6-8 juin 2011
18. **(2011) Dupont, A.-L.**, Souguir, Z. L'état actuel de la recherche, l'exemple du CRCC. Renforcement et désacidification simultanés avec les AAAS : Un nouveau procédé de traitement de masse des documents sur papier. *Journée d'étude Bibliothèque nationale de France sur la désacidification de masse*, Paris, France, 29 mars 2011
19. **(2011) Dupont, A.-L.**, Souguir, Z., Lavédrine, B., Cheradame, H. Aminoalkylalkoxysilanes for the deacidification and the reinforcement of papers and books. The example of aminopropylmethyldiethoxysilane. *CCI symposium 2011 Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications*, , Ottawa, Canada, 17-21 oct. 2011
20. **(2012) Dupont, A.-L.**, Souguir, Z., Mortha, G., Ipert, S., Cheradame, H. Désacidification et renforcement simultanés des papiers très dégradés par les polysiloxanes. *Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2^e édition*, Paris, France, 20-21 nov. 2012
21. **(2012) Parchas, M.-D., Asensis Amorós, V., Bouvet, S., Colson, I., Dupont, A.-L.**, Lattuati-Derieux, A., Lavier, C., Le Bourg, E., Masson, E., Prévost, A., N'Guyen, T.-P., Rogaume, C., Rottier, V., Dubus, M. Faut-il jeter les boîtes d'archives anciennes en bois ? *Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2^e édition*, Paris, France, 20-21 nov. 2012
22. **(2013) Dupont, A.-L.**, Tétreault, J., Bégin, P., Paris, S. The impact of volatile compounds released by paper on cellulose degradation in ambient hygrothermal conditions. *Cultural heritage conservation science and sustainable development: experience, research, innovation*, Paris, France, 23-25 oct. 2013. <https://www.youtube.com/watch?v=a8nwYlzCArI>
23. **(2014) Tétreault, J.**, Dupont, A.-L., Degradation of paper under various adverse environmental conditions: a modelling approach. *11th International Conference Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments*, Prague, République Tchèque, 13-16 avr. 2014

Chapitre d'ouvrage

1. **(2001) Tse, S., Dupont, A.-L.** Measuring silk deterioration by high-performance size-exclusion chromatography, viscometry and electrophoresis. *American Chemical Society Symposium Series 779, Historic Textiles, Papers and Polymers in Museums*, Cardamone, J.M. and Baker, M. T. (Eds), ACS, Washington, DC, Chapter 8, 240 p., 98-114 (ISBN10: 0841236526)

Communications par affiche

1. **(2002) Dupont, A.-L.** Gelatine/alum sizing of paper and its impact on the degradation of cellulose: a study using size-exclusion chromatography with multiangle light scattering detection. *Actes du Congrès Art et Chimie "Les Polymères"*, Paris, France, 15-16 oct. 2002, CNRS Ed
2. **(2003) Dupont, A.-L.** Size-exclusion chromatography with multiangle light scattering detection for the characterisation of cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, *First International Symposium on Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules*, Amsterdam, Pays-Bas, 2-4 fév. 2003
3. **(2005) Barthez, J., Lafon, J., Dupont, A.-L.** New conservation paper for active protection against pollution. *14th Triennial Meeting of the International Council of Museums - Committee for Conservation*, The Hague, Pays-Bas, 12-16 sept. 2005
4. **(2007) Dupont, A.-L., Ramalho, O., Lattuati-Derieux, A., Egasse, C.** Vers un diagnostic non-destructif de l'état de conservation des documents graphiques: une nouvelle approche analytique intégrée de caractérisation du papier. *Colloque Science des Matériaux du Patrimoine Culturel*, Ministère de la Culture et de la Communication, Paris, France, 6-7 déc. 2007
5. **(2008) Dupont, A.-L., Lattuati-Derieux, A., Egasse, C., Ramalho, O.** Analysis of VOC from paper and macromolecular characterisation of cellulose: an integrated approach to paper degradation. 'Non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural and environmental heritage', *ART2008 9th International Conference*, Jerusalem, Israel, 25-30 mai 2008 <http://www.ndt.net/search/docs.php3?MainSource=-1&id=6163>
6. **(2012) Parchas, M.-D., Dubus, M., N'Guyen, T.-P., Colson, I., Dupont, A.-L., Lattuati-Derieux, A., Lavier, E., Prévost, A.** Faut-il jeter les boîtes d'archives anciennes en bois ? *Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel 2e édition*, Paris, France, 20-21 nov. 2012
7. **(2013) Piovesan, C., Fabre-Francke, I., Fichet O., Dupont, A.-L., Lavédrine B.** Conservation treatment of newsprint paper by polysiloxanes. Study of interpenetrating networks for strengthening and deacidification (CoMPresSil project). *Cultural heritage conservation science and sustainable development: experience, research, innovation*, Paris, France, 23-25 oct. 2013
8. **(2014) de Lera Santín, A., Dupont, A.-L.** Rigid hydrogels for cleaning brown lines on paper. *17th Triennial Meeting of the International Council of Museums - Committee for Conservation*, Melbourne, Australie, 15-19 sept. 2014 (soumis)

6.3 Encadrement de la recherche - Accueil de chercheurs - Enseignement

Encadrement scientifique

Post-doctorant(e)s

2007, Dr Z. Souguir (11 mois)

Projet : Dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec du papier

Financement : Ressources propres CRCC

Objectif : Caractérisation macromoléculaire de la cellulose à l'interface humide/sec du papier par SEC/MALS-RI et mise au point d'une méthodologie RPLC/PDA de quantification des hydroperoxydes dans le papier

Valorisation : 1 publication RCL (16)⁽⁷⁴⁾, 1 publication ACCL (7), 3 conférences invitées (7,9,11)

Actuellement : Chef de Projet Biomatériaux Celenys, Rouen

2008 – 2009, Dr A. López-Montes (12 mois)

Projet : Identification des colorants synthétiques dans les autochromes Lumière par CE/ESI-MS

Financement : Bourse post-doctorale Université de Grenade, Espagne

Objectif : Développement de méthodes analytiques en CE/PDA et CE/ESI-MS adaptées à l'identification des colorants synthétiques dans les objets patrimoniaux

Valorisation : 1 publication RCL (27), 1 conférence invitée (15), 1 communication (16)

Actuellement : Maître de conférences Université de Grenade

2008 – 2011, Dr M.-J. Jeong (33 mois)

Projet : Dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec du papier – Effet des antioxydants

Financement : Andrew W. Mellon Foundation, Korea Research Foundation, Programme international de coopération scientifique PICS CNRS France/US 2008-2010

Objectif : Caractérisation macromoléculaire de la cellulose par SEC/MALS-RI et des espèces oxygénées réactives à l'interface humide/sec du papier, effet d'antioxydants, effet du vieillissement. Mise au point d'une méthodologie RPLC/FLD-PDA pour la quantification des radicaux hydroxyles dans le papier

Valorisation : 2 publications RCL (25,29), 3 conférences invitées (13,14,16), 1 ACCL (7)

Actuellement : Maître de conférences Dongguk University, Séoul, Corée

2010 – 2011, Dr Z. Souguir (17 mois)

Projet : Désacidification et renforcement des livres et documents très dégradés

Financement : Ministère de la culture et de la communication (MCC), Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel (PNRCC) et Centre interrégional de conservation du livre – Arles (CICL)

Objectif : Compréhension du mécanisme de renforcement mécanique du papier par les poly-aminoalkylalcoxysilanes et des interactions avec la cellulose. Recherche de molécules de traitement adaptées pour des documents très dégradés

Valorisation : 2 publications RCL (21,26), 3 ACCL (10,12,13), 3 conférences invitées (10,18,19)

Actuellement : Chef de Projet Biomatériaux Celenys, Rouen

2010, Dr M. Mokaddem (3 mois)

Projet : Analyse d'extraits de papiers anciens par CE/ESI-MS

Financement : MCC

Objectif : Développement d'une méthodologie CE/ESI-MS pour l'analyse des monosaccharides, des acides uroniques et des dérivés phénoliques issus de la dégradation des papiers anciens

Valorisation : 1 conférence invitée (17), 1 communication (17)

2013, Dr A. de Lera Santín (9 mois)

Projet : Utilisation des hydrogels polysaccharides pour le traitement des œuvres sur papier

Financement : Bourse post-doctorale Gobierno del País Vasco, Espagne

⁽⁷⁴⁾ Les chiffres correspondent à la numérotation des publications au paragraphe 6.2. Production scientifique

Objectif : Mise au point de méthodologies alternatives de traitement des œuvres sur papier fragiles (nettoyage, désacidification) par les hydrogels polysaccharides et évaluation par RPLC/PDA, spectrocolorimétrie et mesures de brillance

Valorisation : 1 poster soumis (8)

Actuellement : post-doctorante à l'Université de Lyon

Doctorant(e)s

2006 – 2007, L. Lee (12 mois, abandon de l'étudiante)

Projet : Etude du renforcement du papier par les aminoalkylalcoxysilanes. Approche macroscopique et macromoléculaire de l'interpénétration d'un sous-réseau polysiloxanique au réseau fibreux papetier

Co-encadrement : 50% CRCC, 50% LPI (U Evry)

Financement : Bourse BDI CNRS

Objectif : Elaboration d'une stratégie de protection du réseau fibreux du papier vis-à-vis du vieillissement naturel. Développement d'un procédé de traitement de désacidification et de renforcement basé sur l'introduction d'aminoalkylalkoxysilanes applicable aux documents d'archives et de bibliothèques

Valorisation : 1 publication RCL (20), 1 ACCL (6), 1 communication (10)

2012 – 2015, C. Piovesan

Projet : Conservation matérielle du papier de presse par les polysiloxanes. Etude des réseaux interpénétrés pour le renforcement et la désacidification des papiers patrimoniaux (CoMPresSil)

Co-encadrement : 50% CRCC, 50% LPPI (U Cergy Pontoise)

Financement : Fondation Patrima (LabEx)

Objectif : Développement d'une méthodologie de traitement de désacidification et renforcement simultanés des collections de papiers de presse basée sur la formation de réseaux interpénétrés de polysiloxanes à fonctionnalité alcaline. Caractérisation physico-chimique des papiers traités

Valorisation : 1 publication RCL (30), 1 poster (7)

2013, M. Bronzato

Projet : Characterisation of water soluble degradation products from a 16th century book using CE/PDA and CE/ESI-MS

Encadrement : 100% sur 3 mois de la mission scientifique au CRCC. Doctorat Université de Padoue (Italie), directeur de thèse A. Zoleo

Financement : Université de Padoue

Valorisation : 1 publication RCL soumise (33)

Masters et assimilés

*Les taux d'encadrement non précisés sont de 100 %, les co-encadrements sont notés **

2001, K. Stragier, 4^e année INP-DR (7 mois)

« Etude comparative de méthodes permettant de mater un papier japonais de gampi en vue de réintégrer les zones lacunaires de papiers transparents imprégnés »

2002, A. Gaudu, 4^e année INP-DR (7 mois)

« Etude et conservation-restauration de trois esquisses peintes à l'huile sur papier imprégné par Paul Baudoüin à la fin du XIX^e siècle (Rouen, Musée des Beaux-Arts). Cas d'un papier imprégné collé avec un mélange d'huile et de blanc de plomb sur un papier vergé : mise au point d'une méthode de démontage »

2002 – 2003, F. Vasseur, 4^e année ESCOM (12 mois)

« Caractérisation par électrophorèse capillaire des petits acides organiques produits par le papier lors du vieillissement. Recherche de marqueurs de la dégradation de la cellulose »

2004, A. Morin, M2 Chimie fondamentale et appliquée UPMC (6 mois)

« L'électrophorèse capillaire pour l'analyse des composés lignocellulosiques de dégradation du papier »

- 2005, D. Hannoy**, 4^e année INP-DR (7 mois)
« Restauration et conservation de cinq dessins sur papier transparent de Raoul Dufy du Musée d'Art moderne de la ville de Paris. Etude de la désacidification par contact à l'aide de matériaux de montage »
- 2005, C. Egasse**, M2 Instrumentation et méthodes d'analyse U. Paris Sud (6 mois, 50 %*)
« Etude par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et électrophorèse capillaire des produits issus de la dégradation du papier »
- 2006, C. Létang**, 4^e année INP-DR (7 mois)
« Restauration et remontage en paravent de deux peintures japonaises du XVIII^e siècle sur papier (Musée national des Arts asiatiques Guimet, Paris). Etude de l'uchigami, papier martelé japonais traditionnel pour la mise au point d'un papier de réintégration »
- 2006 – 2007, M. Schuler**, 4^e année ESCOM (12 mois)
« Caractérisation des produits de dégradation de la cellulose à l'interface humide-sec du papier »
- 2007, C. Bringuier**, 4^e année INP-DR (7 mois)
« *Le buisson fleuri* du théâtre Louis Philippe au château de Compiègne : étude et restauration d'un élément de décor scénique du XIX^e siècle. Recherche d'un nouveau renfort de la partie toilée dans le respect de la technique originale »
- 2007, A. Izel**, DUT de Chimie IUT Orsay (3 mois)
« Dosage des hydroperoxydes à l'interface humide/sec du papier »
- 2008, B. Dumont**, 4^e année INP-DR (7 mois)
« Conservation-restauration d'un Ecorché de cheval en carton moulé et peint de Louis Auzoux appartenant au Musée Fragonard. Recherche sur la technologie de l'objet et modélisation des altérations de la couche picturale »
- 2009, A. Seemann**, M2 Chimie fondamentale et appliquée, UPMC (6 mois)
« Analyse des produits de dégradation du papier par électrophorèse capillaire couplée en spectrométrie de masse »
- 2010, E. Rémazeilles**, 5^e année INP-DR (7 mois)
« Etoffe de papier, vêtements éphémères : trois robes en papier de Paco Rabanne (Musée de la mode et du textile, Les Arts décoratifs, Paris). Etude de l'impact de traitements humides sur un papier laminé et gaufré »
- 2010, V. Blaise**, 5^e année INP-DR (7 mois)
« Conservation-restauration d'une marionnette japonaise vêtue de tissus kinran et de papiers (BnF). Recherche d'un doublage adapté aux tissus kinran fortement dégradés et inspiré de deux méthodes japonaises, le doublage sur papier et le collage en pointillé »
- 2010, M. Lecoeuche**, 1^{ère} année ENSC Rennes (2 mois)
« Désacidification et renforcement des documents très dégradés »
- 2010, M. Verborg**, M2 Conservation-Restauration des Biens Culturels, U. Paris I (3 mois)
« Le blanchiment à la lumière. Entre science et éthique »
- 2012, C. Piovesan**, M2 Chimie polymères et analyse, U. Cergy-Pontoise (6 mois, 50 %*)
« Stabilisation et renforcement de matériaux cellulosiques par des dérivés d'alcoxysilanes : application en préservation du patrimoine papier »
- 2012, E Couvert**, 5^e année INP-DR (7 mois)
« *Les merveilles de la création et les curiosités des choses existantes* : conservation-restauration d'un manuscrit persan du XVIII^e siècle. Etude d'une méthode de décollage adaptée aux papiers sensibles - Comparaison de gels comme vecteur d'humidité »
- 2013, R. Rolland**, 5^e année INP-DR (7 mois)
« L'envers du décor : conserver l'éphémère? Étude et conservation-restauration d'une maquette moderne de décor de ballet, Bernard Daydé, *Bacchus et Ariane*, 1967, Bibliothèque - Musée de l'Opéra. Etude de gels eau/solvants pour le retrait des traces de rubans auto-adhésifs »
- 2013, V. Kasneryk**, 2^e année ENSC Paris (Chimie ParisTech) (6 mois, 25 %*)
« Etude des espèces réactives de l'oxygène en jeu dans la dégradation des manuscrits anciens »
- 2013, A. Royaux**, M1 Chimie polymères et analyse, U. Cergy-Pontoise (3 mois, 50 %*)
« Modification de papier par des polysiloxanes »

CDD (ingénieur(e)s)

2002 – 2004, C. Loisel (21 mois)

Projet : LiDo (EVK4-2000-00016) « A Light dosimeter for monitoring cultural heritage: development, testing and transfer to market ». Elaboration du dosimètre LightCheck Ultra destiné au contrôle de l'exposition des objets très sensibles à la lumière »

Financement : Commission européenne, 5^e PCRD

Objectif : Développement de dosimètres à lumière, dispositifs jetables pour le suivi de l'exposition lumineuse des objets du patrimoine culturel et transfert technologique au marché de la conservation

Valorisation : 4 publications RCL, 2 ACCL, 2 communications

Actuellement : Ingénieure de recherche LRMH USR 3224

2007 – 2008, C. Egasse (16 mois, co-encadrement)

Projet : « Vers un diagnostic non-destructif de l'état de conservation des documents graphiques : une nouvelle approche analytique intégrée de caractérisation du papier »

Financement : MCC, PNRCC

Objectif : Mise en place d'une approche analytique globale non destructive basée sur des méthodes séparatives (SEC/MALS-RI, CE/PDA, GC-MS) permettant d'établir des corrélations entre l'aspect moléculaire de la dégradation de la cellulose et la dégradation macromoléculaire. Mesure des taux d'émissions de COV du papier par FLEC

Valorisation : 3 publications (2 RCL, 1 RSCL), 6 communications dont 2 par affiche

Actuellement : Ingénieure Service commun des laboratoires des douanes DGDDI et DGCCRF

2008, C. Egasse (5 mois)

Projet : Etude d'une méthode d'analyse de la cellulose adaptée aux pâtes fortement lignifiées

Financement : MCC

Objectif : Développement d'une méthode chimique de délignification et d'une méthode analytique permettant de caractériser l'état de dégradation des papiers à pâte fortement lignifiée des collections fin XIX^e-début XX^e siècles par SEC/MALS-RI

2011 – 2012, Y. Nabil-Moreau (9 mois)

Projet : Dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec du papier

Financement : MCC

Objectif : Approfondissement de l'étude du rôle de l'autooxydation radicalaire dans la dégradation de la cellulose et évaluation préliminaire de l'effet des antioxydants (RPLC/FLD-PDA)

Actuellement : doctorant Université Montpellier II (2012-2015)

2013, O. Benaud (3 mois)

Projet : Mise au point d'une méthode non-dégradante pour la cellulose de délignification des papiers à fort pourcentage de lignine pour l'analyse en SEC/MALS-RI

Financement : MCC

Objectif : Essais de délignification de papiers de pâte mécanique (papiers à fort pourcentage de lignine) par des méthodes à la chlorite de sodium efficaces et non dégradantes pour la cellulose en vue de la dissolution dans LiCl/DMAc et l'analyse par SEC/MALS-RI

Personnel permanent de l'équipe papier/cellulose CRCC USR 3224

Animateur : **Anne-Laurence Dupont** (CR CNRS)

Personnel permanent : **J. Barthez** (AI MCC) (2001-2006), **S. Paris** (TR CNRS) (depuis 2009)

Accueil de chercheurs étrangers en mission scientifique de courte durée

15 – 19 oct. 2007, Dr M.-J. Jeong, Dept of Forest Resources, Dongguk University, Séoul (Corée)

Financement : Korea Research Foundation

Objet : Formation à la technique de dissolution de la cellulose dans LiCl/DMAc et analyse par SEC/MALS-RI. Application à l'analyse d'échantillons de papiers historiques du XIV^e au XVI^e siècle de la dynastie Joseon

12 – 15 nov. 2007, Dr T. Sawoszczuk, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracovie (Pologne)

Financement : COST D42

Objet : formation à la technique CE/PDA et application à l'analyse de papiers anciens

15 – 19 déc. 2008, Dr E. R. de la Rie, Scientific Research Dept, National Gallery of Art, Washington (US)

Financement : NGA

Objet : mise en place du projet en coopération CRCC-NGA Degradation of cellulose at the wet/dry interface

29 mars – 16 avr. 2010, Dr A. Bogolitsyna, post-doctorante BOKU, Vienne (Autriche)

Financement : COST FP0901

Objet : Formation à la CE/ESI-MS et application à l'analyse des acides carboxyliques issus de la dégradation des (hémi)cellulose(s) et des composés aromatiques issus de la dégradation des lignines dans les effluents de bioraffineries

Valorisation : 1 publication RCL (22)

4 – 14 sept. 2012, Dr A. Adel, chercheur, National Research Center (NRC), Le Caire (Egypte)

Financement : Campus France (ambassade de France en Egypte)

Objet : formation aux essais physico-chimiques et mécaniques papetiers et application à des papiers imprégnés d'hydrogels chitosane, chitosane modifié et cellulose-chitosane, étude de vieillissement hygrothermique

Valorisation : 1 publication RCL (32)

Enseignement

Mes activités d'enseignement ont débuté en 2001. Je dispense entre 25 et 30 heures annuelles, principalement en cours, mais aussi en TD et TP. Ces enseignements sont conçus pour les étudiants du Master Conservation-restauration des biens culturels (Paris I), du Master Restaurateur du patrimoine (INP) et de l'École du Louvre (L3 et 1^{ère} année et M1, M2 spécialisation « Arts graphiques ») et leur apportent les connaissances nécessaires en chimie du papier et de la cellulose, en chimie des traitements de restauration appliqués aux œuvres sur papier et en méthodes et techniques d'analyse physiques et chimiques applicables aux œuvres d'art. Il s'agit des enseignements suivants :

Master Conservation-Restauration des Biens Culturels (CRBC), Université Paris I

M1 – Cours : « Théorie de la désacidification du papier »

M1 – Cours : « Théorie du blanchiment réducteur du papier »

M1 – Cours et TP : « Mesures optiques et physiques du papier »

M1 – TD : « Techniques générales de la C-R: l'utilisation des enzymes en conservation-restauration »

Master Restaurateur du patrimoine, Institut National du Patrimoine, Département des Restaurateurs (INP-DR)

1^{ère} et 2^e année – Cours : « Sciences appliquées aux matériaux du patrimoine : Cellulose et papier »

3^e année – Cours : « Les encollages papetiers anciens et modernes »

3^e année – Cours : « Théorie de la désacidification du papier »

3^e année – Cours : « Théorie du blanchiment réducteur du papier »
3^e année – Cours et TP : « Mesures optiques et physiques du papier »

Cursus Muséologie, École du Louvre

1^e année, 2^e cycle – Cours : « Examen scientifique des œuvres, conservation, restauration - les matériaux, une première approche de caractérisation : le papier »

6.4 Animation et gestion de la recherche - Coopérations - Implications et reconnaissance scientifiques

Programmes de recherche et financements

2001 – 2004. *Partenaire* projet européen LiDo « A Light dosimeter for monitoring cultural heritage: development, testing and transfer to market » EVK4-CT2000-00016, 5^e PCRD

Porteur : H. Roemich (Fraunhofer ISC, Allemagne)

Co-partenaires : M. Bacci (IFAC-CNR, Italie), G. Martin (Victoria & Albert museum, UK), M. Dvorák (SUPP, Rép. Tchèque), D. Kockott (UV-Technik, Allemagne), R. Buxton (Particle Technology, UK)

Financement : Commission européenne

2004 – 2007. *Partenaire* projet « Protection du patrimoine culturel : réseaux fibreux interpénétrés par un réseau silicone à double fonction désacidifiante et renforçante »

Porteur : H. Cheradame (LPI, U. Evry)

Co-partenaires : E. Rousset (LGP2, Pagora INP Grenoble)

Financement : CNRS Programme Matériaux (Matériaux multifonctionnels à structure hiérarchique)

2007 – 2009. *Porteur* projet « Vers un diagnostic non-destructif de l'état de conservation des documents graphiques : une nouvelle approche analytique intégrée de caractérisation du papier »

Partenaires : O. Ramalho (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment), A. Lattuati-Derieux (CRCC, MNHN)

Financement : MCC, PNRCC

2007 – 2011. *Co-porteur* projet « Dégradation de la cellulose à l'interface humide/sec »

Co-porteur : E. R. de la Rie (National Gallery of Art, Washington, US)

Financement : Andrew W. Mellon Foundation, Korea Research Foundation, CNRS PICS France/US

2009 – 2011. *Partenaire* projet « Désacidification et renforcement des livres et documents très dégradés »

Porteur : H. Cheradame (LAMBE, U. Evry)

Co-partenaires : S. Ipert (Centre Interrégional de Conservation du Livre), G. Mortha (LGP2- Pagora INP Grenoble)

Financement : MCC, PNRCC

2009 – en cours. *Partenaire* projet « Effet des composés volatils sur le papier »

Co-partenaires : J. Tétreault, P. Bégin (CCI, Ottawa)

Financement : Ressources propres des laboratoires

2010 – 2013. *Partenaire* projet « CIME : Chambre d'Interactions Matériaux Environnement »

Porteur : A. Chabas (LISA, U Paris-Est Créteil)

Co-partenaires : N. Grand (LISA), P Zapf (LISA), A. Lattuati-Derieux (CRCC, MNHN)

Financement : MCC, PNRCC

2010 – 2013. *Partenaire* projet « Faut-il jeter les boites d'archives anciennes en bois ? »

Porteur : M. Dubus (C2RMF)

Co-partenaires : T.-P. N'Guyen, E. Lebourg, S. Bouvet (Bibliothèque nationale de France), I. Colson, (Centre de recherche et de restauration des musées de France), C. Lavier (LAMS, UPMC), M.-D.

Parchas, N. Cauliez (Archives nationales), C. Rogaume (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois), E. Masson (CRITT bois), A. Lattuati-Derieux (CRCC, MNHN)

Financement : MCC, PNRCC

2012 – 2015. *Porteur* projet « Conservation matérielle du papier de presse par les polysiloxanes. Etude des réseaux interpénétrés pour le renforcement et la désacidification des papiers patrimoniaux (CoMPresSil) »

Partenaires : O. Fichet, I. Fabre-Francke (LPPI, U. Cergy Pontoise), P. Vallas (BnF)

Financement : Fondation Patrima

Reconnaissance internationale et affiliations professionnelles

Liaison Officer entre les comités techniques de l'Organisation internationale de normalisation ISO/TC6 « *Papiers, cartons et pâtes* » et ISO/TC46 « *Information et documentation* » (2001 – 2007)

Membre expert du comité technique de normalisation ISO/TC 46 « *Information et documentation* », WG5 « *Archive boxes* » (2001 – 2009)

Participation au réseau européen thématique « Transition Metals in Paper », EVK4-CT-2002-2010, 5^e PCRD (2003 – 2006). Coordinateur J. Havermans (TNO, Pays-Bas).
<http://www.miponline.org>

Participation au Groupement de Recherche CNRS 2836 « Les matériaux du livre médiéval ». Coordinateur : M. Zerdoun, Institut de recherche et d'histoire des textes (IRHT) (2003 – 2006)

Déléguée nationale nommée pour l'action concertée de recherche européenne COST D42 « *Chemical Interactions between Cultural Artefacts and Indoor Environment* », membre du comité de pilotage, co-animatrice du groupe de travail « *Preservation* », participante au groupe de travail « *Analysis* » (2006 – 2010) http://www.cost.eu/domains_actions/cmst/Actions/D42

Participation au COST E41 « *Analytical tools with applications for wood and pulping chemistry* », groupe de travail « *Characterisation of polysaccharides* » (2004 – 2008)
http://www.cost.eu/domains_actions/fps/Actions/E41

Membre du jury de Master conservation-restauration, Paris I (2005, 2009, 2010)

Membre du conseil scientifique du Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC), Ministère de la culture et de la communication (2003 – 2006)

Membre du comité scientifique du XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Granada, Espagne (2011)

Membre du groupe de travail « *Expertises scientifiques des faux en matière artistique* ». Commanditaire et financeur : Fondation de la Maison de la Chimie (2012 – en cours)

Organisation du workshop PICS CNRS France/US (CRCC/NGA) (2008 – 2010), 27 juin 2011

Reviewer for Research Foundation Flanders (FWO) PegasusLong research proposal (2012)

Membre de l'ICOM-CC (International Council of Museums – Committee for Conservation) (depuis 2008)

Review d'articles

Analytica Chimica Acta (1), Analytical & Bioanalytical Chemistry (1), Analytical Methods RSC (1), Applied Physics A – Materials: Science and Processing (2), Biomacromolecules (5), BioResources (1), Carbohydrate Research (1), Cellulose (5), Chemical Papers (1), e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (1), E-Preservation Science Journal (3), Journal of the Canadian Association for Conservation (1), Journal of Chromatography A (3), Journal of Cultural Heritage (7), Journal of Paper conservation (3), Polymer (1), Polymer Degradation and Stability (1), Studies in Conservation (3), Talanta (3)

Activités de valorisation

Interview pour un article de presse spécialisée : « Préserver les documents anciens », CNRS le journal, no. 268, 14-16, sept-oct. 2012. Auteur : Vahé Ter Minassian

Interview filmée pour le magazine Télématin (France 2), rubrique « Vie pratique – Sciences », diffusion du 3/11/2012. http://telematin.france2.fr/?page=chronique&id_article=41374

Consultation pour le montage de l'émission du magazine de vulgarisation scientifique « On n'est pas que des cobayes » (France 5) du 23/11/2012 (« Défi : plier une feuille plus de 7 fois sur elle-même ») http://www.france5.fr/emissions/on-n-est-pas-que-des-cobayes/diffusions/23-11-2012_12813