



HAL
open science

Identification non-destructive des vernis des oeuvres d'art par fluorescence UV

Mathieu Thoury

► **To cite this version:**

Mathieu Thoury. Identification non-destructive des vernis des oeuvres d'art par fluorescence UV. Physique des Hautes Energies - Expérience [hep-ex]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT: . tel-00164825

HAL Id: tel-00164825

<https://theses.hal.science/tel-00164825>

Submitted on 23 Jul 2007

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)**

Discipline : optique et photonique

Mathieu Thoury

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Sujet de thèse

**Identification non-destructive des vernis des
œuvres d'art par fluorescence UV**

Thèse soutenue le jeudi 16 mars 2006 devant le jury composé de :

Mme Frédérique Bellanger	membre invité
Mme Anne-Marie Cazabat	présidente du jury
M. René de la Rie	examineur
Mme. Mady Elias	directeur de thèse
M. Jean Marc Frigerio	directeur de thèse
M. Jacques Livage	examineur
M. Jean Taboury	rapporteur
M. Bernard Valeur	rapporteur

Institut des Nanosciences de Paris - 140 rue de Lourmel - 75015 Paris

« Quand je ne parle pas, je ne dis rien » (Arno, poète du XX^{ème} siècle)

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé principalement à l'Institut des Nanosciences de Paris. Je remercie Madame Claudine Noguera, directrice de l'INSP, de m'avoir accueilli durant trois ans dans ce laboratoire. Je suis également très reconnaissant à Madame Mady Elias ainsi qu'à Monsieur Jean Marc Frigerio, mes deux directeurs de thèse, de m'avoir proposé un sujet à la fois fascinant quant aux problématiques posées et se situant à l'interface de plusieurs disciplines à l'interface des sciences et des arts.

Je remercie Monsieur René de la Rie, Madame Anne-Marie Cazabat et Monsieur Jacques Livage d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse. Messieurs Bernard Valeur et Jean Taboury ont, en tant que rapporteurs, effectué une lecture très attentive du manuscrit. J'ai pris en compte leurs remarques et leurs corrections qui ont permis d'enrichir cette étude et élargiront le champ des ouvertures proposées en conclusion de ce travail.

Ce travail s'inscrit dans la recherche du groupe dédiée à l'étude des matériaux des œuvres d'art au sein de l'INSP qui autour de Mady Elias comprend également Monsieur Gaël Latour, doctorant en physique et dont l'indéfectible bonne humeur et gentillesse m'ont quotidiennement été précieuses.

Je remercie Monsieur Carlos Barthou, chercheur à l'INSP, pour m'avoir initié aux phénomènes de luminescence, avoir été à l'écoute de mes interrogations et m'avoir chaque après midi d'expérimentation initié au plaisir de la dégustation du thé.

Madame Frédérique Bellanger ainsi que Monsieur Dominique Pinon, du CRITT DIAC de Castres ont permis d'établir une collaboration très fructueuse entre le CRITT et l'INSP, permettant ainsi un traitement physico-chimique indispensable de ce sujet. Je remercie également Mademoiselle Virginie Thévenin pour la ténacité dont elle a fait preuve pour m'inculquer quelques principes élémentaires de chimie ainsi que l'intérêt pour ce sujet qu'elle a manifesté lors de notre collaboration. Merci enfin à Mademoiselle Virginie Béreau d'avoir réussi à résister à la relecture d'un manuscrit quelquefois épuisant et proposer des corrections salvatrices.

Je remercie madame Odile Cortet ainsi que l'ensemble des restauratrices travaillant à ses côtés aux ateliers de restauration de Flore pour m'avoir non seulement ouvert les portes de ces lieux véritablement magiques mais également permis un accès total aux œuvres.

Un très grand merci à Monsieur Libero Zuppiroli dont le travail de recherche bibliographique et les conseils concernant la définition des objectifs de cette étude ont été très précieux.

Monsieur Claude Yvel, peintre contemporain, m'a fourni des échantillons de résines naturelles anciennes dont l'étude a été extrêmement utile dans la démarche de notre travail et je l'en remercie sincèrement. Mais plus encore, je tiens à le remercier pour m'avoir fait saisir l'importance du partage des connaissances pour l'avancée de l'ensemble collectivité.

Contrairement à une idée répandue, un travail de thèse est rarement un travail solitaire. Je souhaite remercier tous ceux qui, au C2RME, ont contribué à ce travail :

L'équipe des photographes et notamment Mademoiselle Elsa Lambert et Monsieur Daniel Vigears pour leur disponibilité, Madame Nathalie Balcar pour son aide en chimie et Monsieur Patrick Lechanu pour son soutien et son aide.

Je n'oublie pas l'ensemble du personnel du laboratoire de l'INSP : techniciens, chercheurs, ingénieurs, responsables de l'accueil, secrétaires, documentalistes, stagiaires et doctorants pour tous les instants partagés. Je tiens également à remercier messieurs Lionel Simonot, Chris Deeb et Loïc Bertrand ainsi que Mesdemoiselles Céline Chartier et Marine Cotte pour leurs conseils et leur recul qui me furent très utiles tout au long de mon travail.

Merci à Claude, Maryvonne et Julie pour leur compréhension face à mes interrogations répétitives et pour leur indéfectible soutien face à toutes mes plaintes. Merci enfin pour tout à ma vieille fée...

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre I : Les vernis et la restauration	5
Introduction	5
I.1 Historique de la préparation des vernis	5
I.1.1 Introduction : définition et rôles d'une couche de vernis	5
I.1.2 Historique des méthodes de préparations des vernis de peinture	6
a. Les vernis gras	7
b. Les vernis maigres	8
c. Vernis synthétique	9
I.2. Rôle de protection et effet visuel d'un vernis sur une couche picturale	10
I.2.2 Le lissage	11
I.2.3 L'absorption	11
I.3 Restauration : Nécessité de dévernissage	11
I.3.1 La fragilisation	12
I.3.2 Les craquelures	12
a. Le faïençage	13
b. La peau de crocodile	13
I.3.3 Le chanci	14
I.3.4 L'encrassement	14
I.3.5 Les altérations colorimétriques	15
a. Le bleuté	15
b. Le jaunissement	15
I.4 Historique des techniques d'identification des vernis	16
I.4.1 Méthodes invasives	17
a. Les techniques séparatives : la chromatographie	17
b. la spectroscopie infrarouge	17
I.4.2 Méthodes non-invasives : l'utilisation du domaine U.V.	19
a. La photographie sous exposition UV	19
b. Utilisation du rayonnement UV-Visible	21
c. La spectroscopie de fluorescence UV	22
Conclusion	23
Références	24

Chapitre II : Les constituants d'un vernis	27
Introduction	28
I.1 Gommages et résines naturelles	28
II.1.1 Les gommages et résines naturelles	28
II.1.2 Distinction entre gommages et résines	28
II.2 Résines : aspects historique et botanique	30
II.2.1 Généralités chimiques	30
II.2.2 Généralités chimiques sur les résines : structures terpéniques	33
a. Résine diterpénique	35
b. Résine triterpénique	35
II.3 Trois résines d'étude : la sandaraque, la dammar et la mastic	36
II.3.1 La Sandaraque	36
a. Aspects historique et taxonomique	36
b. Constitution chimique	37
II.3.2. la Dammar	38
a. Aspects historique et taxonomique	38
b. Constitution chimique	39
II.3.3 La Mastic	40
a. Aspects historique et taxonomique	40
b. Constitution chimique	41
II.4 Essences et huiles	41
II.4.1 L'huile de lin	42
a. Aspects historique et taxonomique	42
b. Constitution chimique	42
II.4.2 L'essence de térébenthine	42
a. Aspects historique et taxonomique	43
b. Constitution chimique	44
Conclusion	44
Références	45
Chapitre III : Techniques expérimentales mises en œuvre	47
Introduction	48
III.1 Spectroscopie d'absorption et d'émission	49
III.1.1 Absorption de la lumière	49
a. Les orbitales moléculaires	50
b. Les transitions d'énergie	53
III.1.2 Emission de lumière : la spectrofluorimétrie	55
a. Les transitions d'énergie entre états électroniques	56
b. Les processus de désexcitation radiatifs	56
c. Les processus de désexcitation non-radiatifs	59
d. Equipement et protocole	60

III.2 La Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)	63
III.2.1 Principe de la chromatographie Liquide Haute Performance(CLHP)	64
III.2.2 Présentation du matériel utilisé	66
a. La phase stationnaire : le choix de la colonne	68
b. La phase mobile : Choix de l'éluant	69
c. Le détecteur spectrophotométrique à barette de diodes	69
d. Le collecteur de fractions	71
III.3 Spectrométrie de masse	72
III.3.1 Principe	72
III.3.2 L'électrospray	73
III.3.3 l'Analyseur en temps de vol	74
III.3.4 Le réflectron	75
III.3.5 la Détection	77
Conclusion	78
Références	79

Chapitre IV Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence	79
Introduction	80
IV.1 Comparaison des spectres de fluorescence des résines naturelles constitutives du vernis	81
IV.1.1 Remarques préliminaires	81
a. Définition de critères caractérisant les spectres de fluorescence	82
b. Complexité de la fluorescence des résines	84
IV.1.2 Etude de la fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches	85
a. Préparation des échantillons de résines naturelles	85
b. Position relative des spectres de fluorescence des trois résines	86
c. Forme des spectres de fluorescence	87
IV.1.3 Etude de l'influence du vieillissement des trois résines d'études dammar, mastic et sandaraque	90
a. Vieillissement thermique	92
b. Vieillissement naturel	96
IV.1.4 Conclusions sur la fluorescence des résines	102
IV.2 Etude de la fluorescence de films de vernis préparés à partir des trois résines d'études	103
IV.2.1 Introduction	103
IV.2.2 Préparation des échantillons	103
IV.2.3 Etude de la fluorescence des films de vernis frais	105
a. les vernis gras	105
b. les vernis maigres	107
c. les vernis mixtes	109

IV.2.3 Etude du vieillissement thermique des films de vernis	111
a. les vernis gras	111
b. les vernis mixtes	113
Conclusion	115
Références	117

Chapitre V : Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

	119
Introduction	120
V.1 Constitution d'une base de données de spectres de fluorescence	120
V.1.1 Choix des données de la base	120
V.1.2 Sélection des échantillons	121
V.1.3 programme IDL de construction et gestion des bases de données	121
V.2 Deux programmes de comparaison IDL	122
a. nécessité de deux méthodes	124
b. principes communs aux deux méthodes	124
c. Amélioration du calcul de ϵ pour chaque méthode	126
d. présentation des résultats	129
V.2.2 Cohérence des méthodes de comparaison	131
a. Test d'identification de résines	131
b. Test d'identification de films de vernis	134
V.2.3 Limites de la reconnaissance	137
V.3 Détermination de la proportion des constituants d'un vernis inconnu	139
V.3.1 Principe	139
V.3.2 Résultats	141
V.4 Reconnaissance d'un vernis inconnu préparé au laboratoire	143
V.4.1 Echantillon de vernis gras mastic (3 méthodes)	143
a. Identification par la méthode reposant sur la position des spectres	144
b. Identification par la méthode reposant sur la position des spectres	145
c. Identification par le calcul de la concentration de la résine	147
V.4.2 Vernis apposé sur une couche picturale fluorescente	148
V.5 Application aux œuvres d'art	153
a. Description des échantillons	154
b. Les résultats de l'identification	155
Conclusion	172
Références	174

Chapitre VI : Séparation et fluorescence des constituants de la résine mastic

	175
Introduction	176
VI.1 Protocole expérimental	176
VI.1.1 Préparation des échantillons	177

VI.1.2 Etablissement d'un gradient d'éluion	177
VI.1.4 Enregistrement des spectres de fluorescence	180
VI.1.5. Spectrométrie de masse	181
VI.2 Influence du vieillissement sur la composition de la résine mastic	181
VI.2.1 Sélection des fractions	181
VI.2.2 Etude de la fluorescence UV des fractions pour les trois états de dégradation	185
a. analyse des spectres d'absorption	185
b. analyse des spectres de fluorescence UV	186
c. comparaison des spectres de fluorescence UV de chacune des fractions	192
d. La spectrométrie de masse	193
Conclusion	197
Références	198
Conclusions et Perspectives	200

Introduction générale

Ce sujet de thèse s'insère dans l'une des deux thématiques développées par le groupe « physique de la couleur » du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), transféré au Laboratoire d'Optique des Solides (LOS) de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC), lui-même intégré à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP). Cet axe de recherche développe des méthodes d'identification non-destructives des matériaux de l'art. La reconnaissance des pigments et colorants présents dans les couches picturales a ainsi été développée et appliquée *in-situ* de nombreuses fois aux œuvres du patrimoine, par spectroscopie de réflectance en donnant aux restaurateurs des résultats en temps réel [1]. De même, la reconnaissance non-destructive des composants de mélanges pigmentaires [2] et de couches picturales stratifiées est en cours d'élaboration. Pour notre part, nous nous sommes attachés à la reconnaissance non-destructive des vernis des œuvres d'art en utilisant la spectroscopie de fluorescence UV [3] [4].

Le rôle des vernis utilisés dans l'art est double. D'une part, le rôle de protection de la couche picturale superficielle de l'œuvre est primordial. D'autre part, c'est l'un des composants avec lequel l'artiste peut jouer pour obtenir le rendu esthétique désiré de l'œuvre. En effet, le vernis se comporte comme une couche transparente, non-diffusante et peu absorbante [5] et, de ce fait, modifie l'aspect visuel de la couche picturale sur laquelle il est apposé [6]. Il lisse cette surface et donc modifie sa brillance. Son indice de réfraction peut être différent de celui de la couche picturale, il peut donc conduire à des phénomènes de réfraction et de réflexions multiples. Enfin, il absorbe la lumière dans le domaine des faibles longueurs d'onde du visible et modifie de ce fait la couleur de la peinture [7].

Les vernis sont sensibles au vieillissement [8], en particulier les vernis naturels. Ce vieillissement se traduit par l'apparition de micro-fissurations ainsi que celle de produits nouveaux décalant le seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ce qui explique le blanchiment et le jaunissement des vernis. Ces dégradations chimiques justifient la nécessité d'alléger les couches de vernis anciens et de les remplacer par des vernis frais [9]. Cette intervention représente une grande partie du travail des restaurateurs. Pour cette opération d'allègement, l'artisan de l'art utilise des solvants propres à chaque vernis et à son état de dégradation. Il lui est donc nécessaire de connaître la nature des vernis à alléger. Pour ce faire, il fait appel à ses connaissances et jusqu'à aujourd'hui à des micro-prélèvements suivis d'une analyse chimique dont les résultats ne sont pas immédiats. Partant de ce constat, l'objet de cette thèse a porté sur le développement d'une méthode d'identification de vernis ne nécessitant aucun prélèvement et donnant des résultats en temps réel. Ainsi, la reconnaissance peut être effectuée devant l'œuvre, en présence des différents acteurs concernés par la restauration et être éventuellement réitérée à la demande.

Dans une première étape, une recherche historique a été menée sur les vernis couramment rencontrés en peinture et l'évolution des différentes recettes de préparation utilisées au cours du temps. Elle se poursuivra par la description des

modifications de l'aspect visuel liées aux dégradations des vernis. Cette partie se conclura par le rappel des méthodes d'analyse employées jusqu'à présent pour déterminer la nature de ces vernis.

Le second chapitre sera consacré à la description des matériaux contenus dans un vernis (les résines et les liants ou solvants). Nous avons limité cette étude aux trois résines les plus couramment rencontrées dans les vernis d'art : la dammar, la mastic et la sandaraque. Le chapitre suivant décrira les techniques expérimentales mises en œuvre dans notre recherche : la spectrofluorimétrie développée à l'INSP, la chromatographie liquide haute performance couplée à la détection d'absorption UV menée au CRITT-DIAC de Castres et la spectrométrie de masse conduite aux IMRCP de l'université Paul Sabatier de Toulouse.

Une étude systématique et originale de la fluorescence de ces trois résines fraîches, vieilles artificiellement et datant de plus de cent ans, ainsi que des vernis correspondant est présentée dans le chapitre IV. Ce travail a pour but de déterminer les paramètres caractéristiques du spectre de fluorescence de chacun de ces échantillons. Ces critères étant établis, leur évolution a été étudiée en fonction de différents paramètres comme la nature de la résine et du liant ou du solvant, l'état de dégradation et la longueur d'excitation utilisée pour la mesure de fluorescence.

Le chapitre V représente le corps de cette étude. Le programme principal permettant la reconnaissance d'un vernis inconnu y est décrit. Il repose sur les critères mis en exergue dans le chapitre précédent et sur la comparaison des spectres de fluorescence d'un vernis inconnu avec ceux d'une base de données d'échantillons de référence. Deux autres méthodes de comparaison informatiques sont également présentées pour affiner la reconnaissance lorsque la première conduit à des résultats ambigus. La cohérence ainsi que les limites de validité de la reconnaissance ont été établies. Des exemples d'applications portant sur des échantillons d'école puis sur des œuvres d'art anciennes sont présentés et démontrent l'efficacité de la méthode.

Pour tenter d'interpréter la fluorescence des résines, nous avons entrepris de rechercher l'origine de cette fluorescence à partir de celle de ces constituants. Le dernier chapitre présente les résultats dans le cas de la résine mastic fraîche, vieillie artificiellement et ancienne. La difficulté de cette analyse est due à la présence de nombreux fluorophores dans une même résine, qui évoluent de plus avec son état de dégradation, ainsi qu'à l'absence d'un unique fluorophore majoritaire caractéristique de la nature de la résine et indépendant de son état de dégradation. Cette dernière étude propose une méthodologie que nous pensons devoir être étendue ultérieurement à d'autres résines.

Références

1. Dupuis, G., et al., *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*. *Applied Spectroscopy*, 2002. **56**(10): p. 1329-1336.
2. Latour, G., Elias, M., and Frigerio, J.M. *Une base de données des coefficients d'absorption et de diffusion de pigments au service de la restauration*. in *Méthodes et techniques optiques pour l'industrie*. 2005. Marseille: SFO - Club Cmoi.
3. Thoury, M., et al. *Non-destructive identification of varnishes by UV-fluorescence spectroscopy*. in *Optical Methods for Arts and Archeology*. 2005. Munich: SPIE.
4. Thoury, M., et al. *Identification non destructive de vernis par spectroscopie de fluorescence UV*. in *Méthodes et Techniques pour l'industrie*. 2005. Marseille: SFO - Club Cmoi.
5. Elias, M., Simonot, L., and Menu, M., *Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer*. *Optics Communications*, 2001. **191**(1-2): p. 1-7.
6. Elias, M., et al., *Bi-directional reflectance of a varnished painting: Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices, of the surface states and of the absorption of the varnish – experiments and simulations*. *Optics Communications*, 2004. **231**(1-6): p. 25-33.
7. Simonot, L. and Elias, M., *Color change due to a varnish layer*. *Color Research and Applications*, 2004. **29**(3): p. 196-204.
8. de la Rie, R. and McGinchley, C.W., *New synthetic resins for picture varnishes*. 1990, Int. for Cons. of Historic Works: Londres.
9. Knut, N., *Manuel de restauration des tableaux*. 1999: Könemann.

Chapitre I : Les vernis et la restauration

Introduction	5
I.1 Historique de la préparation des vernis	5
I.1.1 Introduction : définition et rôles d'une couche de vernis	5
I.1.2 Historique des méthodes de préparations des vernis de peinture	6
a. Les vernis gras	7
b. Les vernis maigres	8
c. Vernis synthétique	9
I.2. Rôle de protection et effet visuel d'un vernis sur une couche picturale	10
I.2.1 L'indice optique	11
I.2.2 Le lissage	11
I.2.3 L'absorption	11
I.3 Restauration : Nécessité de dévernissage	11
I.3.1 La fragilisation	12
I.3.2 Les craquelures	13
a. Le faïençage	13
b. La peau de crocodile	13
I.3.3 Le chanci	14
I.3.4 L'encrassement	14
I.3.5 Les altérations colorimétriques	15
a. Le bleuté	15
b. Le jaunissement	15
I.4 Historique des techniques d'identification des vernis	16
I.4.1 Méthodes invasives	17
a. Les techniques séparatives : la chromatographie	17
b. la spectroscopie infrarouge	19
I.4.2 Méthodes non-invasives : l'utilisation du domaine U.V.	19
a. La photographie sous exposition UV	19
b. Utilisation du rayonnement UV-Visible	21
c. La spectroscopie de fluorescence UV	22
Conclusion	23
Références	24

Introduction

Le vernis est, selon la définition proposée par le dictionnaire, « *une pellicule résineuse qui laisse sur le corps où on l'applique, après évaporation ou solidification, une pellicule unie et qui sert à le décorer ou à le protéger* ». Cette définition d'ordre générale peut être précisée en ce qui concerne les vernis de peintures. La couche vernis possède deux rôles principaux : un rôle de protection de la couche picturale vis-à-vis de l'environnement et un rôle esthétique lié aux modifications optiques qu'il produit sur cette couche. La technique de vernissage est ancienne de plus de deux mille ans et c'est au fur et à mesure de la découverte de nouveaux matériaux, de l'amélioration des méthodes de fabrication mais également d'observation sur leur vieillissement que les peintres puis les restaurateurs ont parfait leurs techniques de préparation des vernis et de leurs applications.

Dans le cadre de ce chapitre introductif nous présenterons une synthèse rapide de la composition d'un vernis ainsi que de l'historique de l'évolution des techniques de sa préparation. Nous nous attacherons dans une seconde et une troisième partie à présenter le rôle d'un vernis sur le plan esthétique, en détaillant ses effets optiques intrinsèques dus à ses caractéristiques physiques sur la couche picturale mais également ceux dus à la modification de ces caractéristiques optiques du fait des dégradations chimiques liées à son vieillissement. Enfin nous présenterons l'historique des techniques chimiques et physiques qui ont permis une meilleure connaissance de sa constitution chimique et de ses différents modes de dégradation.

I.1 Historique de la préparation des vernis

I.1.1 Introduction : définition et rôles d'une couche de vernis

Le rôle d'une couche de vernis doit être double : un rôle de protection et un rôle esthétique. Pour respecter ces deux impératifs, les techniques de préparation ont toujours reposé sur un même concept permettant l'application de la couche sous forme liquide dans le but de former un film mince et translucide.

En ce sens, le vernis est une substance filmogène [1] qui appliquée sous forme de solution en pellicule fine devient susceptible de former une pellicule solide appelée feuil. Les recettes de sa préparation sont extrêmement variées quant à la nature des produits employés. Néanmoins la méthode la plus répandue consiste en la dissolution d'une résine, naturelle ou synthétique dans une huile ou une essence. Le

vernis est appliqué sous forme d'une solution plus ou moins visqueuse, à chaud ou à froid, sur la couche picturale, qui, après évaporation des produits volatils dont il est composé va constituer un film.

A travers les siècles les techniques de préparation se sont transformées, mais au sein de cette progressive évolution trois techniques fondamentales peuvent être mises en lumière :

- le vernis gras préparé à base de résine naturelle et d'huile siccative

- le vernis maigre préparé à base de résine naturelle et d'essence

- le vernis préparé à base de résine synthétique dissoute dans des solvants organiques

I.1.2 Historique des méthodes de préparations des vernis de peinture

Le mot vernis est apparu au XII^{ème} siècle sous le terme de *verniz*, puis un peu plus tard sous le terme de *vernix*, rencontré encore au XVII^{ème} siècle. L'origine étymologique du mot reste incertaine, peut être vernis provient-il du terme latin *veronice* qui désignait une résine odoriférante, attestée comme étant de la sandaraque dans *Le manuscrit de Lucques* [2] au VIII^{ème}-IX^{ème} siècle, ou éventuellement du grec byzantin *Berenikê*, du nom de la ville Cyrénaïque, situé à l'est de la Libye, d'où la sandaraque était exportée.

Selon les époques, les origines géographiques et les artistes, le vernis fut composé de résines, de gommes, de blancs d'œuf et/ou d'huiles siccatives. Les vernis les plus anciens mis en évidence sur des œuvres d'art furent analysés par A.P Laurie sur des sarcophages égyptiens datant de 1200-1300 av J.C. Dans le domaine de la peinture, la technique du vernissage est très ancienne : les Maîtres d'autrefois allouaient aux vernis un rôle double : ils protégeaient en harmonisant l'esthétique de l'œuvre - tradition immémoriale. Cette devise s'appliquait déjà au rôle du fameux "atramentum" d'Apelle datant du IV^{ème} siècle av J.C, cité par Pline [3], et par Vitruve [4]. Apelle forma plusieurs élèves, qui profitèrent de ses inventions : « *mais* », dit Pline, « *une chose en quoi personne n'a pu pénétrer son secret, est la composition d'un certain vernis, qu'il appliquait à ses tableaux pour leur conserver pendant une longue suite de siècles toute leur fraîcheur et toute leur force. Il tirait trois avantages de ce vernis. Il donnait du lustre aux couleurs quelles qu'elles fussent, et les rendait plus moelleuses, plus unies, et plus tendres : ce qui est maintenant l'effet de l'huile. Il garantissait ses ouvrages de l'ordure et de la poussière. Il ménageait la vue du spectateur qui s'éblouit facilement, en tempérant les*

couleurs vives et tranchantes par l'interposition de ce vernis, qui tenait lieu de verre à ses ouvrages. »

Si la véritable composition de l'atramentum reste encore inconnue de nos jours, Pline admet déjà à l'époque toute sa méconnaissance de cette mystérieuse préparation. En revanche, il demeure plus explicite sur ce qui concerne la dissolution de la résine dans de l'huile d'olive. Comme le souligne François Perego [5], on ne peut malgré tout pas s'avancer à situer la naissance des vernis gras à cette époque. En effet, l'évolution des recettes des vernis est principalement liée à celle des solvants utilisés. L'utilisation des premiers vernis gras est contemporaine de l'observation du caractère siccatif de certaines huiles, permettant ainsi la préparation de films translucides applicables à l'état liquide mais susceptibles de devenir solides et donc protecteurs de la couche picturale.

a. Les vernis gras

Les vernis gras sont ainsi évoqués pour la première fois dans le *Manuscrit de Lucques* [6] qui désigna la mastic ou la myrrhe comme résines et l'huile de lin comme liant.

Au XII^{ème} siècle, le moine germanique Théophile [7] décrit, dans ses *Schedula diversum artorum*, dont un des trois livres traite de l'art de la peinture, certaines techniques picturales directement issues de l'Antiquité ou plus exactement des écrits de Pline, très imitées au Moyen-Âge. Il y expose la préparation d'un vernis gras à base principalement d'ambre, ou de copal. Une incertitude demeure encore sur l'emploi de l'une ou l'autre des résines car les méthodes pour différencier ces deux produits, très similaires, ne sont pas connues à cette époque et leur confusion est aisée. Il est à noter que le procédé de pyrolyse décrit par Théophile perdurera encore pendant six siècles.

Au XV^{ème} siècle Cennino Cennini [8] dans *El Libro del Arte* affine les explications liées à la préparation et à l'application d'un vernis : « *Quand tu as chauffé au soleil le panneau et le vernis de même, mets le panneau à plat et étends avec ta main le vernis sur toute la surface, légèrement et comme il faut [...]* ». Au-delà de la chronologie des étapes à respecter et de la nature des matériaux utilisés, C. Cennini approfondit les techniques d'applications et distille de petites astuces pour éviter à la couche, qui doit rester transparente, de subir les souillures de la poussière.

En Europe, quelques grandes recettes ont émergé dans différents pays et se sont transmises au cours de voyages des peintres, en subissant quelquefois de petites variations. Une multitude de recettes jaillissent des ateliers de peinture au cours des XIV^{ème} et XV^{ème} siècles sous la plume de nombreux auteurs, anonymes ou non. Quelques recettes de préparations s'affirment selon les pays, et les historiens d'art postérieurs à ces époques, tel que M.P. Merrifield [2], s'attachent à différencier,

classifier et à rendre à leurs auteurs ces différentes recettes afin qu'aucune confusion ne demeure.

J. Ketham ou Le Bègue [2] s'attachent à décrire un vernis gras, le « vernis liquide ». Ce vernis est le premier, selon Merrifield, véritablement adopté en Europe et particulièrement en Italie. Il est préparé à base de résine de genévrier et d'huile de lin. Cité dans le *Traité de St Audenar*, dans le *Manuscrit de Lucques* et dans le *Manuscrit de Bologne* [2], qui n'en contient pas moins de trois versions différentes, ce vernis trouve des variantes supplémentaires en fonction des auteurs qui le citent. Les recettes divergent principalement sur le choix des matières premières. En effet, si *Le Manuscrit de Bologne* cité par M.P. Merrifield conseille de préparer le vernis à base d'huile de lin et de résine de genévrier, A.P. Laurie [5] affirme que le vernis le plus utilisé entre le IX^{ème} et le XV^{ème} siècle était préparé à base de mastic ou de sandaraque dissoutes dans de l'huile de lin, préparation à laquelle on ajoutait de la colophane.

Certaines différences sont malgré tout plus marquées. Le « vernis liquide » ne peut se confondre avec le « vernis commun » composé principalement de sandaraque, selon Caneparius, ou de colophane et de d'huile de lin. M.P. Merrifield avise le lecteur que le « vernis commun » italien est à ne pas confondre à son tour avec le « gros vernis » dont parle R. De Piles [9].

Enfin, le vernis à l'ambre reste un vernis mythique de part l'utilisation de ce matériau rare qu'est l'ambre, souvent associé à la peinture flamande. L'Italie, patrie des arts et des inventions ne semble en effet pas à l'origine de son utilisation puisque le vernis à l'ambre et à l'huile de noix ne figure pas dans les traités italiens les plus anciens. Ce vernis fut certainement introduit en Italie par Antonello da Messina, peintre italien du XV^{ème} siècle, d'après les recettes développées par les peintres flamands qui visitèrent également l'Italie, comme par exemple J. Van Eyck dans la deuxième moitié du XV^{ème} siècle. Si ce dernier a pu utiliser l'ambre dans le cadre de sa technique fort complexe des glacis, ce n'est que de manière assez ponctuelle. Ainsi le secret de la profondeur des glacis ne trouve certainement pas son explication dans la simple utilisation de l'ambre dans leur préparation. T. De Mayerne [10] la mentionne également au XVII^{ème} siècle très souvent. Néanmoins, l'ambre ne fait pas l'unanimité quant à son utilisation dans les vernis, P.F. Tingry [11] lui préfère par exemple le copal, donnant le même effet et plus facile à utiliser.

b. Les vernis maigres

Postérieurs aux vernis gras, les vernis maigres apparaissent au XVI^{ème} siècle avec l'avènement de la peinture à l'huile, bien qu'ils soient mentionnés au siècle précédent. Ils remplacent rapidement les vernis gras en Italie et se répandent dans toute l'Europe au cours des XV^{ème} et XVI^{ème} siècles. Au XV^{ème} siècle J. Ketham fut le premier, d'après K. Brencens [5], à décrire l'emploi de l'essence de térébenthine dans

la fabrication de vernis. Un siècle plus tard, en 1587, G.B Armenini [12] décrit une recette mentionnant l'essence de pétrole et de térébenthine mélangées à chaud. La fin de la Renaissance est contemporaine de l'amélioration des techniques de distillation permettant de produire des huiles essentielles suffisamment concentrées capables de dissoudre des résines dites molles. Les vernis maigres sont abondamment utilisés jusqu'à la fin du XVII^{ème} siècle mais avec un panel assez restreint de résines disponibles. P. Le Brun [13] en dresse la liste en 1635 : il cite la résine mastic, la sandaraque, la térébenthine et « l'huile de sapin », peut être de la térébenthine de Strasbourg, l'essence d'aspic et l'essence de térébenthine.

Les vernis à l'alcool apparaissent au XVI^{ème} siècle, et c'est dans le manuscrit de Marciana [2] qu'est mentionnée la première recette. Au XVIII^{ème} siècle, le choix des résines disponibles s'agrandit et Cröker [5] cite l'encens et d'autres résines inconnues comme participant à la fabrication des vernis à l'alcool. Le XIX^{ème} siècle marque l'arrivée en Europe de la résine Dammar, introduite à Londres et à Calcutta. En 1829 Lucanus mentionne pour la première fois son emploi. A cette même époque la résine laque est utilisée dans les vernis sur des peintures de cette période ou restaurées à cette période.

c. Vernis synthétique

Enfin si le milieu du XX^{ème} siècle a été l'origine du développement de l'utilisation de résines synthétiques, déjà fortement développées dans le domaine industriel, l'utilisation de tels produits est restée réduite dans les ateliers de restauration nationaux. Les vernis synthétiques ont été développés dans le but d'imiter les qualités optiques de leurs homologues naturels, d'offrir une résistance supérieure aux agents extérieurs et de pouvoir être allégés aux moyens de solvants peu polaires.

- les résines de haut poids moléculaire

Les premiers vernis synthétiques expérimentés par des restaurateurs étaient constitués d'actétate de polyvinyle (PVAc), commercialisé en 1928. Les acététates de polyvinyle se commercialisent en Europe sous différentes marques, telle que Rhodopas (Rhône-Poulenc) en France ainsi qu'AYAC et AYAA (Union Carbide) aux Etats-Unis. Dès 1935, R.J. Gettens [14] souligne que les vernis PVAc ternissent les couleurs et produisent un effet de matité plus important que des vernis classiques à l'alcool.

Les résines acryliques ont parallèlement été développées à partir des années trente aux Etats-Unis. Les Lucite 44 et 45 (Elvacite 2044 2045) qui en furent les précurseurs ont été critiquées pour leur tendance à devenir insoluble après un vieillissement à la lumière. Le Paraloid B72 (Rohm and Haas) dissout dans du toluène présente les meilleurs qualités optiques.

- les résines de faible poids moléculaire

Mais dès le début des années soixante les résines polycyclohexanone [15], plus communément désignées comme résines cétoniques, furent appliquées au domaine de la restauration. Les résines Laropal K80 et AW2 (BASF), MS2 (Howards of Ilford/Laporte Industries) sont les principales commercialisées. Un plus faible poids moléculaire et un indice optique élevé leur confèrent les meilleures qualités optiques parmi toutes les résines synthétiques. Néanmoins, les conséquences de leur vieillissement présentent des désavantages extrêmement handicapants. En effet leur tendance à jaunir, leur perte d'élasticité et leur tendance à ne se solubiliser qu'au contact de solvants très polaires représentent un danger pour la couche picturale.

Ce n'est qu'à la fin des années quatre-vingt que sont apparues dans le domaine de la restauration [16] les résines hydrocarbures, fabriquées à partir de distillats de pétroliers insaturés. En 1993, la résine Regalrez 1094 proposée par R. de la Rie présente une stabilité accrue à différents protocoles de vieillissement..

Les résines aldéhydes, telle que le Laropal A81 proposée par R. de la Rie, sont les plus abouties car elles sont optiquement très proches des résines naturelles, elles présentent une stabilité très importante face aux attaques de l'environnement et demeurent solubles dans des fractions d'huiles minérales à faible teneur en hydrocarbures aromatiques. Enfin, certains anti-oxydants, tel le Tinuvin 292, ajoutés aux résines naturelles ou synthétiques, permettent d'accroître leur stabilité.

Le vieillissement des résines synthétiques fait actuellement le sujet d'études physico-chimiques. Un des points de réflexion principal des restaurateurs quant à la pertinence de l'utilisation des résines synthétiques réside dans leur propriété à demeurer réversible. En effet, le fait de déverner un tableau sans mettre en danger la couche picturale prévaut sur la stabilité d'une résine à travers le temps. Ainsi, le défi réside à trouver des produits susceptibles de répondre aux critères.

I.2. Rôle de protection et effet visuel d'un vernis sur une couche picturale

L'influence de la couche de vernis sur l'aspect visuel d'une œuvre et de nombreux travaux [17, 18] ont été entrepris afin de comprendre quels paramètres physiques du vernis influent sur l'aspect visuel de l'œuvre. Tout d'abord, la couche de vernis idéale est translucide dans le domaine du visible et ne se comporte pas comme un filtre coloré placé devant la couche picturale. Néanmoins, ses caractéristiques chimiques ont une grande influence sur la qualité optique qu'elle offre. Trois

paramètres principaux ont été recensés comme étant le plus influents sur les modifications visuelles que peut impliquer la couche de vernis :

- L'indice optique
- Le lissage
- L'absorption

I.2.1 L'indice optique

Des mesures par spectrophotométrie en rétrodiffusion [19] ont permis de démontrer que l'indice optique du vernis était un facteur très secondaire dans l'influence du vernis sur l'apparence d'une œuvre. En effet l'indice d'un vernis est en général très proche de celui de la couche picturale et pour cette raison, aucune influence notable du vernis n'a été mesurée sur les coordonnées colorimétriques calculées à partir de mesures effectuée sur des zones de peinture vernies et non vernies.

I.2.2 Le lissage

Les effets de brillance ou de matité sont liés à l'aptitude du vernis à lisser les rugosités de la couche picturale. En effet la réflexion diffuse d'une couche de vernis rugueuse est liée à sa constitution chimique et plus précisément aux poids des molécules le composant. Les vernis constitués de molécules de poids plus important nivellent moins efficacement les rugosités de la couche picturale que des vernis composés de molécules de poids plus faible. Ainsi le lissage moins prononcé affecte un effet de matité plus importante au tableau

.Le phénomène de lissage, dont les caractéristiques dépendent des caractéristiques chimiques du vernis appliqué, a deux influences majeures sur le plan colorimétrique [19]: la saturation des couleurs est renforcée et la clarté diminuée.

I.2.3 L'absorption

Le vieillissement d'un film de vernis peut impliquer la présence de groupes chimiques chromophores dont les queues de spectres d'absorption sont susceptibles de se prolonger au delà du domaine ultraviolet et par conséquent dans les basses longueurs d'ondes du domaine du visible. Ainsi le phénomène de jaunissement de vernis modifie les couleurs de la couche picturale qui présente un spectre de réflectance dans le visible non nul dans la zone des bleus et peut, en cas de jaunissement intense, masquer les détails provenant de la touche du peintre.

I.3 Restauration : Nécessité de dévernissage

Toutes les techniques picturales artistiques ne jouent pas des mêmes artifices avec la lumière. Les choix du support et des techniques traduisent une volonté de message et

d'effets qui entrent dans la cohérence de la création artistique. Dans le cas des gouaches et des pastels, l'aspect des couleurs résulte directement des qualités de réflexion des pigments eux-mêmes, leur liant n'ayant pas de rôle optique significatif. Au contraire, dans les tableaux peints à l'huile notamment, la couche de vernis n'a pas seulement une fonction protectrice : elle provoque un changement optique majeur. En effet différentes caractéristiques rhéologiques et chimiques confèrent à une couche de vernis un rôle optique significatif.

Selon le Petit Robert, « Le vernis est une solution résineuse qui laisse sur le corps où on l'applique, après évaporation ou solidification, une pellicule qui sert à le décorer ou à le protéger. » Cette idée était déjà évoquée par J.F Watin [20] en 1773 : « *Le résultat de nos idées sur le mot vernis, est qu'il doit réunir l'éclat & la solidité* ».

Ces deux caractéristiques sont étroitement liées. En effet le vernis est la couche d'une œuvre picturale la plus exposée aux éventuelles dégradations mécaniques et aux conditions climatiques de son environnement. Sa composition et sa faible épaisseur le prédisposent donc à se détériorer et à altérer l'aspect esthétique de l'œuvre.

La nécessité d'alléger une couche de vernis découle, d'une part, des dommages que peut entraîner une couche de vernis dégradée sur la couche picturale et d'autre part de l'altération optique que produit la couche de vernis et qui fait perdre la lisibilité et les nuances chromatiques exprimées par le peintre. Le vieillissement d'un vernis se traduit par une modification de sa constitution chimique dont résultent des phénomènes telles que la fragilisation, le chanci, le jaunissement ou le craquellement de la couche.

Intrinsèquement, un vernis produit de multiples effets optiques sur la vision que nous avons d'une œuvre, déterminés par sa composition originelle mais également par son état de dégradation.

Toute altération du relief et de l'homogénéité du film sont autant d'éléments qui perturbent la vision de l'œuvre. Le vieillissement d'un film de vernis se traduit par l'expression de phénomènes physiques variés.

I.3.1 La fragilisation

Ce terme désigne un processus selon lequel l'élasticité de la couche de vernis diminue. Cette perte d'élasticité, majoritairement observée dans les vernis à l'essence, débute dès le séchage et s'amplifie au cours du temps. L'évaporation progressive de tous les produits volatils les plus externes aux plus internes de la couche de vernis sont à l'origine de la solidification de cette dernière. Ce phénomène se manifeste par la formation de craquelures de la couche de vernis.

I.3.2 Les craquelures

Le craquellement se distingue par deux types de phénomènes principaux : le faïençage ou microfissuration de la couche, et la peau de crocodile.

a. Le faïençage

Le faïençage, dont un exemple est représenté sur la figure 1, naît du mouvement du support, et de l'inélasticité de la couche de vernis. Ce faïençage survient le plus souvent sur les tableaux peints sur un support en bois et forment un réseau fin assez géométrique de sillons. Il se distingue de craquelures de la couche picturale par la réflexion de la lumière qu'il produit sur la tranche de chaque écaille, leur affectant un côté clair et un autre sombre. En ce qui concerne les œuvres peintes sur toile de lin, les micro-craquelures du vernis circonscrivent les craquelures de la couche picturale, reflétant les contraintes existant à cet endroit. Si elles acquièrent une densité importante, elles opacifient la couche de vernis, jusqu'à rendre absolument invisible la couche picturale, ce que l'on décrit comme le *chanci*.



Figure 1 : exemple de faïençage d'une couche de vernis (photo [21])

b. La peau de crocodile

La peau de crocodile, illustrée par la figure 2, forme un réseau plus large que les microfissurations et relève des craquelures prématurées et provient certainement du caractère siccatif de certains éléments rentrant dans la composition du vernis. Un jaunissement accompagne souvent la peau de crocodile, traduisant une forte oxydation.



Figure 2 : exemple de craquelures « peau de crocodile » d'une couche de vernis (photo [21])

I.3.3 Le chanci

Le terme tire son origine du verbe *crepare*, exprimant en italien l'action de pulvériser du verre, et dont on cerne le lien avec l'aspect que produit le chanci [21]. En effet ce phénomène optique trouve son origine dans un réseau de microfissurations très dense et qui se manifeste par une opacité blanche qui rend illisible la couche picturale, comme le montre la figure 3.

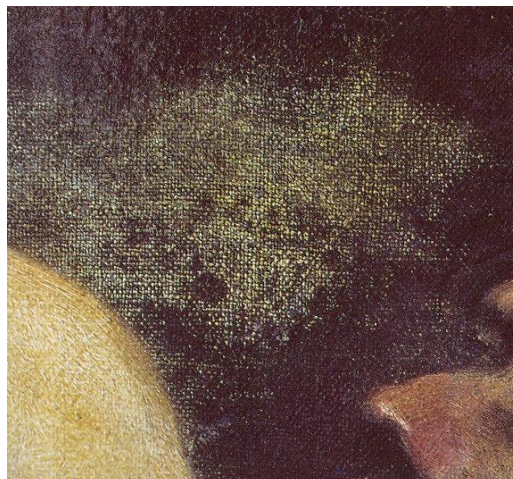


Figure 3 : exemple de chanci opacifiant d'une couche de vernis

Découvert au XIX^{ème} siècle, les termes d'"opalescence" ou de ternissement le désignèrent au début car on pensait que les origines de ce phénomène provenaient

de moisissures. Le chanci ne se forme qu'après une évolution très lente. Néanmoins, il peut apparaître extrêmement rapidement en cas d'accident sur la toile, comme une fuite d'eau venant humidifier la toile ou d'un chauffage défectueux.

I.3.4 L'encrassement

Le phénomène d'encrassement peut également perturber l'appréhension que l'on a d'une œuvre. La pollution atmosphérique, constituée de particules solides, gazeuses ou liquides participe à la transformation chimique de la couche de vernis et modifie donc l'effet originel désiré par le peintre. La couche de vernis est alors obscurcie.

I.3.5 Les altérations colorimétriques

Une seconde catégorie d'altérations optiques consécutives au vieillissement de la couche de vernis porte sur la modification de sa couleur. Un vernis doit être le plus transparent possible, sauf lorsqu'il est coloré délibérément.

a. Le bleuté

Ce phénomène traduit le voile qui se crée au sein de la couche de vernis et qui lorsqu'il s'épaissit varie du bleuâtre au grisâtre. Le bleuté, qui semble être particulier aux vernis assez récents, peut être expliqué par la formation de cristaux de sulfate d'ammonium provenant de l'atmosphère environnante de l'œuvre.

b. Le jaunissement

Le vieillissement qui modifie la structure chimique des vernis peut notamment créer des groupes chromophores dont les queues d'absorption peuvent être actives au-delà de la zone du rayonnement ultraviolet et s'étendre dans le bleu. Cette modification de la couleur de la couche de vernis se traduit par un jaunissement et même parfois un brunissement de la couche, illustré par la figure 4. Ce phénomène complexe peut trouver son origine dans une oxydation de la résine naturelle entrant dans la composition du vernis, mais également de l'huile utilisée. En effet l'oxydation des huiles peut entraîner la création, au sein du réseau tridimensionnel de triglycérides, de cétones conjuguées absorbant fortement dans le bleu. Ainsi le jaunissement est favorisé dans les huiles où prévalent les acides gras les plus fortement insaturés. L'huile de noix jaunit donc moins que l'huile de lin qui, elle-même, jaunit moins que l'huile d'œillette.



Figure 4 : exemple d'une zone présentant des allègements successifs allègement qui mettent en exergue le jaunissement de la couche de vernis (photo [21])

La tâche des restaurateurs est ardue, car ils doivent intervenir sur des matériaux dont ils ne connaissent pas la composition et l'état de dégradation. En effet, l'acte de dévernis n'est pas anodin et il implique de prendre de grandes précautions quant aux méthodes et aux produits à employer. Les seules aides du conservateur face à un tableau à restaurer, sont le dossier de restauration plus ou moins exhaustif de l'œuvre, son expérience et son œil. Des techniques d'analyses chimiques performantes permettent de répondre à ces questions, mais en contre partie d'un temps d'analyse pouvant se compter en jours et de la nécessité de prélèvements. Le but de notre travail a été de développer une technique non invasive, ne nécessitant aucun prélèvement fournissant des résultats rapides, permettant de donner aux restaurateurs des informations sur la nature des matériaux utilisés dans les couches de vernis à alléger afin qu'ils puissent structurer au maximum leur démarche en fonction des informations qu'ils possèdent et diminuer les risques de leur intervention.

I.4 Historique des techniques d'identification des vernis

La chimie des résines naturelles et des vernis réalisés intéressent les scientifiques depuis le milieu du XIX^{ème} siècle. Les importateurs européens de ces résines ont effectué un travail d'étude portant sur l'influence des conditions environnementales de stockage des résines, telle la température ou l'hygrométrie, afin de contrôler au mieux les conditions nécessaires à leur bonne conservation. Parallèlement, les

industries qui fabriquaient des vernis notamment à base de résines naturelles, telles de la shellac ou de la rosine, s'intéressaient aux interactions résine-huile et aux effets de l'environnement sur les temps de séchage des vernis. Ces analyses n'étaient pas destinées à connaître la composition des vernis mais plus à comprendre les effets des conditions de stockage sur les résines.

En 1894, Parker [22] témoigne dans un article du fait qu'aucun protocole n'a été développé pour connaître quantitativement la constitution chimique des vernis.

Dans la première moitié du XX^{ème} siècle, la diversité des résines en provenance de l'Orient sont autant de matériaux d'études à distinguer pour les chimistes. Des tests de coloration, de solubilisation et de distillation sèche permettent sinon de les identifier chimiquement, au moins de les comparer à des produits déjà connus [23]. En 1914, Lucas [24] définit deux grandes familles de matériaux, les résines et les gommés-résines, après avoir analysé de nombreux d'échantillons provenant de momies égyptiennes au moyen de tests de solubilité et de micro-analyses. Mais la seconde moitié du XX^{ème} siècle va voir l'apparition de techniques d'analyses chimiques qui vont révolutionner les connaissances jusque là acquises sur les résines naturelles et les modifications qui s'opèrent sur leur composition durant leur vieillissement.

I.4.1 Méthodes invasives

a. Les techniques séparatives : la chromatographie

Le développement de la chromatographie sur papier dans les années quarante puis l'émergence de la chromatographie gaz-liquide dans les années cinquante et soixante permettent une séparation des composés de poids moléculaires assez importants, et trouvent une application dans l'étude de matériaux issus d'œuvres d'art. Enfin, le couplage de la chromatographie en phase gazeuse en 1956 par Gohlke et McLafferty à un spectromètre de masse permet d'identifier chacun des constituants. Ainsi, en 1968, Masschelein-Kleiner [25] utilise la chromatographie sur couches minces pour réaliser le fractionnement de résines et leur identification, ainsi que pour suivre l'évolution de leur constitution au cours du temps. Mais ce sont J.S Mills and White [26, 27] qui précisent véritablement la constitution de ces résines et définissent un classement de ces dernières reposant sur le nombre d'unités isopréniques (§ chapitre II) que comportent leurs molécules constitutives.

Ainsi, de nombreuses substances organiques constituant la matière picturale, le plus souvent d'origine naturelle et présentes en mélange, peuvent être identifiées par l'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

Il est ainsi possible de mettre en évidence la présence d'huiles, de cires, de résines terpéniques, de gommes polysaccharidiques et de colles animales, à partir de micro-prélèvements effectués sur des œuvres d'art.

De la Rie [28] au moyen de techniques chromatographiques étudie particulièrement les causes du jaunissement de la résine dammar et propose des schémas réactionnels susceptibles de les expliciter. S'appuyant sur ses observations, il étudie l'efficacité d'antioxydants ajoutés à la dammar destinés à ralentir les effets du vieillissement de la résine dammar mais également analyse le comportement d'une résine synthétique face à des tests de vieillissement.

Van der Doelen [29] s'est attachée à répertorier une liste exhaustive de molécules constitutives de résines fraîches, mais également vieilles afin d'étudier les influences de différents protocoles de vieillissements accélérés au moyen d'une lampe arc xénon et de tubes fluorescents sur leur constitution chimique. Le fait d'isoler des molécules pouvant être utilisées comme des marqueurs caractéristiques de certains matériaux à travers le temps permet ainsi de reconnaître des matériaux anciens extrêmement détériorés.

P. Dietemann [30] s'est intéressé aux variations de la constitution chimique de la résine mastic en fonction des saisons de récolte et de son vieillissement. Il s'est de plus attaché à souligner les effets de l'oxydation qui débute dès l'incision de la branche dans laquelle s'écoule l'oléorésine. Il développe également une étude sur l'effet du vieillissement sur la concentration en radicaux libres, sur l'oxydation et le jaunissement de la résine en utilisant de la chromatographie gazeuse couplée à des détecteurs GALDI (Graphite-assisted desorption/ionization mass spectrometry) et MALDI (Matrix-assisted desorption/ionization mass spectrometry).

L'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse dans le domaine de l'art peut apporter de précieux renseignements tant au niveau des techniques artistiques, que sur l'histoire des œuvres (anciennes restaurations, cause de dégradations, datation de l'œuvre, authenticité de l'œuvre...) et ainsi, éventuellement, de mieux préparer de futures restaurations.

L'analyse par cette technique appliquée à des échantillons provenant d'œuvres anciennes peut également apporter des informations concernant l'évolution des matériaux au cours du temps. A cet effet, d'autres techniques chromatographiques peuvent également permettre d'affiner certaines méthodes de reconnaissances de marqueurs chimiques de matériaux: la chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur fluorimétrique est une méthode de reconnaissance de certaines molécules susceptibles de fluorescer et donc de présenter des propriétés particulières. La chromatographie d'exclusion stérique permettent un classement des

molécules en fonction de leur taille et ainsi de connaître la distribution en taille des espèces chimiques. Cette grande complémentarité des techniques chromatographiques offre la possibilité d'analyser des matériaux sous différents angles d'étude ce qui peut s'avérer fort utile pour la compréhension de mécanismes chimiques globaux et complexes. La grande sensibilité de détection de la spectrométrie de masse en fait une technique de choix pour l'étude des œuvres d'art puisqu'elle ne requiert que de micro prélèvements.

b. la spectroscopie infrarouge

Parallèlement, les techniques spectroscopiques vibrationnelles telle que l'analyse par infrarouge ont été utilisées pour l'étude des matériaux organiques et notamment des résines naturelles. Avec le développement des spectromètres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'identification de différentes résines a été tentée. Aucune distinction claire entre les résines naturelles n'a pu cependant être réalisée, seules certaines familles ont pu être distinguées. En effet la différence de position de la bande carbonyle peut par exemple être prise comme élément de distinction entre les familles de di- et triterpènes [31]. Néanmoins la région inférieure à 1500 cm^{-1} , qui présente le plus grand nombre de bandes est difficilement exploitable pour identifier des résines à l'intérieur d'une famille de terpènes [31]. Cette région tend de plus à s'aplanir et à offrir des pics moins contrastés au fur et à mesure du vieillissement de la résine. Cette technique nécessite également des prélèvements, de types différents suivant les techniques utilisées.

I.4.2 Méthodes non-invasives : l'utilisation du domaine U.V.

Historiquement, l'existence des radiations ultraviolettes, entrevue par Herschell en 1800, a été constatée par Ritter, Inglefield et Wollaston, peu après la découverte de l'infrarouge. C'est en 1800 qu'a eu lieu l'obtention d'une image photographique en soumettant un sujet aux radiations ultraviolettes et en 1913, le physicien américain R.W. Wood constitue un écran éliminant les radiations du spectre visible pour ne laisser passer que les radiations ultraviolettes.

a. La photographie sous exposition UV

Le domaine U.V. visible est exploité depuis des décennies dans les laboratoires de musées et dans les ateliers de restauration pour étudier particulièrement la couche superficielle des œuvres. Les clichés réalisés sous lumière ultraviolette font partis d'un dossier préalable à toute opération d'acquisition par les laboratoires de musées et les ateliers de restauration. Les propriétés des rayons ultraviolets offrent un intérêt particulier dans l'étude des œuvres d'art ou des peintures lorsqu'il s'agit de prendre conscience de leur état de conservation.

La photographie sous excitation ultraviolette fournit des informations sur les zones de repeints, touches de peintures effectuées lors d'une restauration, qui apparaissent sous forme de larges plages sombres. Lorsque ces zones de repeint ne sont pas apposées sur un vernis, il est difficile de les distinguer de la couleur originale. Depuis la période impressionniste, nombre d'artistes ont pris l'habitude de ne pas vernir ou très peu leurs œuvres. Les différentes plages colorées examinées sous fluorescence U.V. apparaissent alors plus ou moins foncées et restent difficiles à dissocier de repeints éventuels. La fluorescence U.V. pourra néanmoins fournir des informations sur la nature de certains pigments et ceci plus généralement en photographie U.V. couleur. La photographie en couleurs de la fluorescence U.V. permet de distinguer des pigments métamères dans le domaine du visible, cette fluorescence dépendant de la composition chimique de ces pigments.

Ainsi sous excitation U.V., les vernis peuvent prendre un aspect laiteux mais légèrement transparent sur lequel les moindres altérations, essais partiels de dévernissage, repeints locaux, repiquages donnent des taches plus ou moins sombres, traces de l'absence de fluorescence. Cette technique révèle et souligne non seulement les traitements subis mais également les maquillages et les reprises plus ou moins récentes. Le plus souvent, ces informations seront confirmées par la photographie infrarouge et la radiographie qui pourront imager l'importance et l'étendue des altérations constatées. Certains repeints apparaîtront plus importants en fluorescence ultraviolette sans que le tableau soit pour autant altéré.

Néanmoins, la fluorescence ou l'absence de fluorescence ne sont pas des informations aisées à interpréter. En effet, les clichés noir et blanc qui furent utilisés dans un premier temps ne peuvent offrir aux photographes, aux scientifiques et aux conservateurs que des informations très imprécises sur le type de matériau mis en évidence. Les nuances de gris demeurent compliquées à interpréter et seules des zones de repeints sur le vernis peuvent ou véritablement être mises en évidence.

L'avènement de la photographie UV couleur a permis d'affiner quelque peu l'interprétation, en permettant une distinction plus fine entre des variations de couleurs de fluorescence. Ces photographies sont actuellement réalisées au moyen d'appareils équipés de capteurs numériques et d'un éclairage par torches utilisant des tubes qui émettent des éclairs permettant un gain important du temps de pose et un meilleur contrôle des couleurs.



Figure 5 : Clichés en couleur sous lumière blanche (a) et sous UV(b) d'un tableau appartenant au musée du Louvre (artiste inconnu) - Photo E. Lambert C2RMF

La quantité d'informations que fournit la palette des couleurs de fluorescence mise en évidence par un cliché en couleur traduit la complexité de la structure d'une œuvre et celle de son histoire vis-à-vis de ses restaurations. Si les couleurs permettent d'affiner l'analyse visuelle d'une couche et sa localisation sur une œuvre, les informations révélées sont d'ordre qualitatif. De plus, cette profusion d'informations soulève fréquemment bien plus de questions que de réponses.

b. Utilisation du rayonnement UV-Visible

Parallèlement l'étude au moyen du rayonnement UV-Visible de matériaux utilisés dans la réalisation d'œuvres d'art est relativement ancienne. En 1894, Mc Ilhiney, puis H. Wolff et W. Toeldte [32] décrivent en 1926 différentes observations effectuées sur la couleur de la fluorescence des résines naturelles et synthétiques. Ils notent tout d'abord que la couleur de la résine dammar brute est bleue, alors que celle de la même résine fondue est grise. En 1929 G. Kostka [32] utilise la couleur de la fluorescence pour distinguer l'ambre naturelle de l'ambre artificielle. En 1931, J.J Rorimer [33] propose une étude détaillée de l'utilisation du domaine ultraviolet appliqué aux œuvres d'art et en 1954 Radley et Grant [32] décrivent assez exhaustivement toutes les études menées à l'aide de la fluorescence ultraviolette sur quantité de matériaux, dont ceux utilisés dans la création d'une œuvre d'art. Ils

soulignent que l'analyse de la couleur de la fluorescence sous certaines conditions peut être discriminante pour la reconnaissance de résines naturelles et synthétiques.

c. La spectroscopie de fluorescence UV

En 1978, R. de la Rie [34] s'intéresse le premier à l'étude spectrale de la fluorescence des différents constituants d'une peinture, c'est-à-dire la couche de vernis, les huiles et les pigments. En utilisant les principales raies d'émissions d'une lampe à mercure couplée à un filtre interférentiel, d'un monochromateur et d'un photomultiplicateur il s'attache particulièrement à émettre des hypothèses sur l'origine de la fluorescence des résines, et à étudier la fluorescence de films préparés à base d'huile de lin et de pigments. Il effectue des vieillissements accélérés sur des couches de vernis pour en mesurer l'influence sur leur spectre de fluorescence tout en décrivant la complexité du phénomène et en soulignant les nombreux paramètres qui influent sur la fluorescence.

Des études similaires menées par Miyoshi [35, 36] portent sur la fluorescence des huiles dans des couches picturales colorées utilisant un laser N₂ pulsé émettant à 337nm. Au cours de ce travail, Miyoshi propose l'étude spectrale ainsi que la mesure du temps de vie de fluorescence dans le but de discriminer certains pigments possédant une couleur identique dans le domaine du visible. Son étude se poursuit sur la fluorescence des huiles et les résines utilisées lors de la fabrication des vernis.

L.J. Larson [37] décrit l'utilisation de la fluorescence UV pour aider dans la discrimination de certaines huiles et résines utilisées dans le domaine artistique. Ils étudient l'influence d'un solvant sur la fluorescence d'une résine ainsi que l'influence d'un vieillissement naturel et déduisent que la fluorescence des résines trouve sa source au sein de molécules de natures chimiques variées.

Plus récemment des études en spectrophotogoniométrie menées par notre équipe dans le domaine du visible ont permis de quantifier l'influence d'un vernis sur une peinture [19]. Des résultats colorimétriques obtenus sur des zones vernies et non vernies reliées aux caractéristiques optiques et chimiques du vernis ont été comparés afin de mesurer les modifications visuelles générées par la présence d'une couche de vernis sur une couche picturale.

L'utilisation de la fluorescence sous UV n'a été qu'abordée dans les diverses études que nous avons citées. Nous nous sommes donc attelés à vérifier s'il était possible d'obtenir des informations exploitables et utiles à la démarche des restaurateurs grâce à la spectroscopie de fluorescence UV, mais également d'en cerner les limites.

Conclusion

L'abondance des recettes et la diversité des matériaux utilisés au cours des siècles passés nous ont menés à restreindre notre étude à certains produits. Le but de notre travail réside dans l'élaboration d'une technique sans contact, sans prélèvement pouvant fournir aux restaurateurs des informations sur la nature des vernis qu'ils ont à alléger. La connaissance de la nature des vernis permet aux restaurateurs de choisir des solvants adaptés. En cela, elle participe à une démarche complémentaire à celle développée par le chimiste de Paolo Cremonesi [38] dans la recherche des solvants utilisés par les restaurateurs et présentant le meilleur compromis entre efficacité et protection de l'intégrité de la couche picturale.

Le choix des matériaux étudiés dans notre étude a été effectué en tenant compte des remarques des restaurateurs quant aux résines et huiles qu'ils rencontrent le plus fréquemment lors de leurs interventions. Les tableaux en cours de restauration ne présentent que très rarement des vernis originaux. Néanmoins, la politique générale des ateliers de restauration Musées français consiste à ne pas supprimer complètement la couche de vernis, mais d'en préserver une fine couche assurant la protection picturale pendant la restauration. De plus, les résines naturelles ont, jusqu'à présent, été utilisées dans les ateliers de restaurations du Musée du Louvre, telle que la résine Mastic dans les années trente et la résine Dammar depuis la fin de la seconde guerre mondiale.

Les trois résines naturelles sur lesquelles nous avons porté notre étude sont la dammar, la mastic et la sandaraque. De plus, pour réaliser les échantillons en films de vernis gras et maigres, nous avons utilisé de l'huile de lin et de l'essence de térébenthine en plus des trois résines. Avant de débiter l'étude de la fluorescence de ces matériaux, nous présentons plus exhaustivement les matériaux naturels qui ont participé à élaborer la méthode de reconnaissance de vernis ainsi que l'étude de l'origine de leur fluorescence.

Références

1. Masschelein-Kleiner, L., *Liants, vernis et adhésifs anciens*. 1978, Institut Royal du patrimoine artistique: Bruxelles.
2. Merrifield, M.P., *Original Treatises dating from the XII to the XVIII Centuries on the Arts of Paintings*. 1849, Londres.
3. Pline, l.A., *Histoire Naturelle*, ed. L.B. Lettres. Vol. 37. 80.
4. Vitruve, *De Architectura*. Les Belles Lettres ed. Vol. 7. 1673.
5. Perego, F., *Dictionnaire des matériaux du peintre*. 2005, Paris: Belin.
6. inconnu, *Manuscrit de Lucques*. 780-820.
7. Théophile, *Schedula diversarum artium*. XII ème siècle, Paris: Firmin Didot Frères.
8. Cennini, C., *Il libro dell'arte*. 1437.
9. De Piles, R., *Cours de peinture par principes*. 1708, Londres.
10. Mayerne, T.T.d., *Pictoria Sculptora & sublaternarum artium*. 1620.
11. Tingry, P.F., *Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis...* 1803, Genève: Manget, G.J.
12. Armenini, G.B., *De' veri precetti della pittura*. 1587.
13. Le Brun, P., *Recueil des essais des merveilles de la peinture*. 1635.
14. Gettens, R.J., *Polymerized vinyl acetate and related compounds in the restoration of workd of art*. Technical stuides in the fields of fine arts, 1935-1936. **4**: p. 19.
15. Thomson, G., *Some picture varnishes*. Studies in Conservation, 1957. **3**(2): p. 64-79.
16. de la Rie, R. and McGinchley, C.W., *New synthetic resins for picture varnishes*. 1990, Int. for Cons. of Historic Works: Londres.
17. Elias, M., Simonot, L., and Menu, M., *Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer*. Optics Communications, 2001. **191**(1-2): p. 1-7.

18. Berns, R.S. and de la Rie, R., *The effect of the refractive index of a varnish on the appearance of oil paintings*. Stud. Conserv., 2003. **48**(4).
19. Elias, M., et al., *Bi-directional reflectance of a varnished painting: Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices, of the surface states and of the absorption of the varnish – experiments and simulations*. Optics Communications, 2004. **231**(1-6): p. 25-33.
20. Watin, J.F., *L'Art du peintre, doreur, vernisseur*. Grangé et Durand neveu ed. 1773.
21. Knut, N., *Manuel de restauration des tableaux*. 1999: Könemann.
22. Parker, C. and Mc Llhinney, P.B., *The analysis of varnishes*. J. Am. Chem. Soc., 1894. **16**(5): p. 344-352.
23. Geake, F.H., *Note on Two Natural Resins*. Ind. Eng. Chem., 1927. **19**(7): p. 826-827.
24. Lucas, A., *The question of the use of bitumen or pitch by the ancient Egyptians in mummification*. J. of Egyp. Arch., 1914: p. 241-245.
25. Masschelein-Kleiner, L., Heylen, J., and TricotMarckx, E., *Contribution à l'analyse des liants adhésifs et des vernis anciens*. Stud. Conserv., 1968. **13**: p. 105-121.
26. Mills, J.S. and Werner, A.E.A., *Partition chromatography in the examination of natural resins*. J. Oil Colour Chem, 1954. **37**: p. 131-142.
27. Mills, J.S. and Werner, A.E.A., *The chemisry of dammar resin*. J. Chem. Soc., 1956: p. 3132-3140.
28. de la Rie, R., *Stable varnishes for old master paintings*. 1988: Amsterdam.
29. Van der Doelen, G., *molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*. 1999: Amsterdam.
30. Dietemann, P., *Towards more stable natural resin varnishes for paintings*. 2003, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich: Zurich.
31. Schoenemann, A., *Spectroscopic and Chromatographic investigation of binding media of art objects*. 2001: Vienne.
32. Radley, J.A. and Grant, J., *Fluorescence analysis in ultraviolet light*. 1959.
33. Rorimer, J.J., *Ultraviolet rays and their use in examination of work of arts*. Metropolitan Museum of Art ed. 1931.

34. de la Rie, R., *Fluorescence of paint and varnish layers (part 1, part 2, part 3)*. Stud. in Cons., 1982. **27**: p. 1-7.
35. Miyoshi, T., *Fluorescence from resins for oil paintings under N2 Laser excitation*. Jap J. App. Phys, 1982. **17**: p. 1717-1728.
36. Miyoshi, T., *Fluorescence from oil colours, linseed oil and poppy oil under N2 laser excitation*. Jap J. App. Phys, 1985. **31**: p. 371-372.
37. Larson, L.J., Kim Shin, J., and Zink, J.I., *Photoluminescence spectroscopy of natural resins and organic binding media of paintings*. J. of the Am. Ins. for Cons., 1991. **30**: p. 89-104.
38. Cremonesi, P., *Materials and Methods for the Cleaning of Paintings*. 2004, INP-C2RMF: Paris.

Chapitre II : Les constituants d'un vernis

Introduction	28
I.1 Gommés et résines naturelles	28
II.1.1 Les gommés et résines naturelles	28
II.1.2 Distinction entre gommés et résines	28
II.2 Résines : aspects historique et botanique	30
II.2.1 Généralités chimiques	30
II.2.2 Généralités chimiques sur les résines : structures terpéniques	33
a. Résine diterpénique	35
b. Résine triterpénique	35
II.3 Trois résines d'étude : la sandaraque, la dammar et la mastic	36
II.3.1 La Sandaraque	36
a. Aspects historique et taxonomique	36
b. Constitution chimique	37
II.3.2. la Dammar	38
a. Aspects historique et taxonomique	38
b. Constitution chimique	39
II.3.3 La Mastic	40
a. Aspects historique et taxonomique	40
b. Constitution chimique	41
II.4 Essences et huiles	41
II.4.1 L'huile de lin	42
a. Aspects historique et taxonomique	42
b. Constitution chimique	42
II.4.2 L'essence de térébenthine	43
a. Aspects historique et taxonomique	43
b. Constitution chimique	44
Conclusion	44
Références	45

Introduction

Les vernis naturels appliqués sur la couche picturale représentent l'objet de notre étude. Ces vernis sont constitués pour la plupart d'une résine mélangée dans une huile ou dissoute dans une essence. Nous avons choisi de porter plus précisément notre étude sur les résines dammar, mastic et sandaraque ainsi que l'essence de térébenthine et l'huile de lin. Nous présenterons dans cette partie des définitions précises des termes employés pour décrire ces matériaux, puis nous exposerons une description historique, taxonomique et chimique des produits étudiés.

I.1 Gommages et résines naturelles

II.1.1 Les gommages et résines naturelles

Fournir une définition précise mais non restrictive de ces produits n'est guère aisé. En effet à travers les siècles, différents termes ont souvent été employés de manière très confuse pour décrire des matériaux identiques. C'est le cas pour la résine. Si ces termes existent toujours aujourd'hui, leur définition est devenue plus précise et permet de les distinguer les uns des autres.

Les exsudats provenant d'arbres ou d'arbustes ont plusieurs rôles. Un rôle répulsif tout d'abord, auprès des prédateurs mais surtout un rôle de cicatrisant. En effet, si une quelconque incision est effectuée sur l'écorce d'un arbre ou un arbuste, ce dernier sécrète spontanément un liquide assez visqueux, une oléorésine, qui, par l'évaporation de produits volatiles se polymérise plus ou moins partiellement et produit un corps solide, que l'on désigne sous le terme de résine ou de gomme.

Les résines et les gommages sont donc le résidu d'une distillation d'une oléorésine et d'une gomme-résine naturelle respectivement. De plus, le caractère amorphe de ces dernières provient de la complexité de leurs compositions, mais également d'inhibiteur de la cristallisation [1].

II.1.2 Distinction entre gommages et résines

La distinction entre résines et gommages est longtemps restée floue. En effet, la proximité esthétique et rhéologique de ces produits, dont les utilisations sont multiples, s'est révélée problématique pour leur définition exhaustive. Si leur définition est longtemps restée incomplète, certaines définitions deviennent malgré tout trop restrictives du propre fait d'être exhaustives et précises, telle la définition que propose l'Encyclopédie Universalis :

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

Encyclopédia Universalis (2005) :

Résine naturelle :

« Produits de sécrétions végétales, complexes, souvent formés dans un appareil sécréteur. Les résines naturelles sont amorphes ; dures à température ordinaire, elles se ramollissent à la chaleur ; insolubles dans l'eau, elles sont solubles dans l'alcool, plus ou moins solubles dans l'éther et le chloroforme. Les résines proprement dites sont constituées d'alcools aromatiques souvent phénoliques, d'alcools triterpéniques, d'acides aliphatiques, aromatiques ou triterpéniques, et de résènes (produits complexes rattachés aux terpènes, associés à des substances diverses, parfois responsables de leurs propriétés : lignanes, vanilline, dérivés anthracéniques et phénoliques, principes piquants ».

A la lecture de cette définition, les résines semblent toutes être composées de molécules triterpéniques, ce qui n'est en réalité pas le cas.

On désigne sous le nom général de *résine* des produits organiques amorphes, transparents et insolubles dans l'eau et solubles dans divers solvants organiques. Les *résines naturelles* sont des produits sécrétés par un grand nombre d'espèces végétales afin de colmater des plaies et éviter un dessèchement des tissus. Dans le règne végétal les sécrétions végétales se subdivisent en deux grandes catégories: Les gommes et les résines. Leur distinction n'est guère aisée, et ce n'est qu'assez tardivement au regard de leur utilisation que deux définitions distinctes ont pu être établies.

En effet, si leur utilisation remonte à la Haute Antiquité, le terme de gomme est connu depuis le XII^{ème} siècle et le terme de résine depuis le XIII^{ème} siècle. Et ce n'est qu'ultérieurement que leur distinction se précise.

En 1620 Turquet de Mayerne [2] fournit des recettes très précises sur les matériaux et la méthodologie à employer pour obtenir, notamment, des vernis clairs et facilement applicables, mais il ne différencie pas catégoriquement les gommes et les résines entre elles : « les gommes ou les résines propres à cet effect sont le mastic, le Sandarach ou gomme de Geneive, le Gummj Animae par dessus tout... ».

N. Chesneau, en 1682 [3], base la distinction entre les deux produits sur leur différence en terme d'hydrosolubilité :

« la gomme est une liqueur aqueuse et gluante qui se congèle sur les plantes qui la produisent » et « la résine une liqueur grasse et huileuse, qui découle des arbres »

« il est vrai que les gommes s'endurcissent plus facilement [que les résines], à cause que l'aqueux y prédomine, qui est plutôt desséché, et qui fait qu'elles se dissolvent sans peine avec les liqueurs qui sont de cette nature ; et ce d'autant plus que cet aqueux est prédominant en elles. Au contraire, les résines ne se peuvent mêler avec les liqueurs aqueuses que fort difficilement, à cause de l'antipathie qu'il y a entre l'humeur grasse et huileuse, dont elles abondent grandement, et cette humeur aqueuse ». Si cette définition apporte une certaine clarté, la confusion demeure malgré tout. En 1694 par exemple, le Dictionnaire de l'Académie donnait comme définition du terme résine la « matière inflammable, grasse

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

& onctueuse, qui coule qui sort de certains arbres comme sont le Pin, le Sapin, le Picea, le Lentisque, le térébinthe etc... », qui n'est rien d'autre que la définition des térébenthines !

En 1774, Watin [4] désigne ouvertement les différents exsudats comme deux matériaux différents dont on ne doit pas faire le même usage: « *On employe pour les vernis des gommés, des réfinés & des bitumes. Sous ces trois classes sont rangés tous les solides essentiels à leurs compositions. Mais tous les objets compris dans ces trois classes n'y sont pas également propres ; & même pour faire le bon Vernis, on ne se sert jamais de gommés, mais seulement de réfinés & de bitumes* ».

L'hydrosolubilité des gommés permet donc de les distinguer des résines. Les normes AFNOR se reposent d'ailleurs sur cette différence pour proposer les définitions des résines et des gommés, citée dans le tableau 1.

PRODUITS	DEFINITIONS
gommés	matières amorphes provenant de la sève de certains arbres, solubles dans l'eau ou gonflant à son contact et insolubles dans l'alcool.
résines	substances organiques rarement solubles dans l'eau, solubles à certaines conditions dans de nombreux solvants organiques et n'ayant pas ou peu tendance à cristalliser.

Tableau 1 : Définition des termes gommés et résines proposé par les normes AFNOR

On peut donc accepter sous le terme général de résine les oléorésines (si l'on considère, qu'exceptée la laque, toutes les résines végétales sont des oléorésines) mais une distinction doit être établie entre les gommés, les gommé-résines et les gommé-oléo-résines.

II.2 Résines : aspects historique et botanique

II.2.1 Généralités chimiques

Historiquement, le terme de résine, qui provient du latin *resina* et du grec *rêtinê*, apparaît vers le milieu du XII^{ème} siècle sous le terme *rasinne*, puis *raisine*.

Les résines naturelles sont utilisées depuis la plus Haute Antiquité et leur utilisation au travers les siècles se diversifia notamment avec l'amélioration des techniques mais également le développement des relations commerciales, lié à l'extension des moyens de transport.

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés principalement à trois résines sélectionnées sur les conseils des restaurateurs et de conservateurs, les résines dammar, mastic et sandaraque. Afin de présenter ces matériaux naturels et avant d'entamer une étude plus détaillée des matériaux participant à la composition d'un vernis, il nous a semblé intéressant de faire une synthèse des connaissances acquises sur l'origine botanique et la structure chimique des résines étudiées. En effet, l'étude de la composition des vernis au moyen de méthodes physiques que nous présentons ici a du être réalisée en parallèle de l'apprentissage de certaines connaissances des matériaux étudiés. N'étant ni chimistes, ni botanistes, notre synthèse ne sera pas exhaustive mais aura pour but de décrire succinctement ces produits naturels de structures complexes et d'origines géographiques variées.

Taxonomie et géographie

Toutes les espèces connues contenues dans les règnes animal et végétal essentiellement sont répertoriées et classées. C'est ainsi qu'est établi tout un système de classement, de la chemise à la salle d'archive, en passant par le classeur et l'armoire, regroupant les éléments par groupes de caractéristiques communes. L'élément unitaire de cette classification est l'espèce, le regroupement le plus vaste étant le règne.

Les naturalistes parlent aussi couramment de taxonomie ou de taxinomie pour désigner la classification. La taxinomie est la branche de la biologie spécialisée dans la classification des espèces et dans leur nomenclature (attribution des noms). Le terme taxinomie, du grec taxis, «ordre» et nomos, «loi», est souvent remplacé par celui de taxonomie, créé en 1813 par Augustin Pyrame de Candolle à partir de taxon, terme générique désignant un groupe d'espèces appartenant à un niveau hiérarchique quelconque de la classification (espèce, genre ou encore embranchement...).

Les résines étant des produits naturels et provenant directement et sans transformation d'arbres peuvent donc être reliées à l'origine botanique des arbres dont elles exsudent.

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

ordre	famille	genre	espèce	matériaux résineux
<i>Pinales</i> (1 famille)	<i>Pinacées</i> ou <i>Abiétacées</i> (9 genres)	<i>Pinus</i> L. (pin)	<i>P. maritima</i>	térébenthine de Bordeaux, colophane
			<i>P. palustris</i> Mill.	oléorésine
		<i>Cedrus</i>		
		<i>Larix</i> Mill. (mélèze)	<i>L. decidua</i> Mill.	Térébenthine de Venise
		<i>Abies</i> Link. (sapin)	<i>A. alba</i> Mill.	Térébenthine de Strasbourg
			<i>A. balsamea</i> (L) Mill.	baume du Canada
		<i>Picea</i> A. Dietr.	<i>P. excelsa</i>	oléorésine
<i>Araucariales</i> (1 famille)	<i>Araucariacées</i> (3 genres)	<i>Araucaria</i> (19 espèces)		
		<i>Agathis</i> Saisb. (env 20 espèces)	<i>A. australis</i> Salisbury	copal Kauri
			<i>A. dammara</i> B. Richard	copal Manille

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

ordre	famille	genre	espèce	matériaux résineux
<i>Cupressales</i> (2 familles)	<i>Cupressacées</i> (18 genres)	<i>Callitris</i>		
		<i>Tetraclinis</i> Mast.	<i>T. articulata</i> Vahl	sandaraque
		<i>Thuja</i> L.	T. occidentalis	(essence)
		<i>Cupressus</i> L.	<i>C. sempervirens</i> L.	(essence de cyprès)
		<i>Juniperus</i> L. (genévrier)	J. oxycedrus	huile de cade
<i>Sapindales</i>	<i>Anacardiacées</i> (175 genres) (70 genres)	<i>Pistacia</i> L.	<i>P. Lentiscus</i> L.	mastic de Chio
			<i>P. Atlantica</i> Desf.	térébenthine de Chio
<i>Guttiférales</i> <i>Théales</i>	<i>Diptero</i> <i>carpacées</i> (16 genres)	<i>Balanocarpus</i> <i>heimii</i> <i>Hopea odorata</i> <i>Vateria indica</i> <i>Shorea robusta</i> (580 espèces)*	Plusieurs espèces	dammar *

Tableau 2 : Détail de la taxonomie des résines les plus couramment utilisées dans l'art.

II2.2 Généralités chimiques sur les résines : structures terpéniques

Les résines naturelles sont en majorité composées de molécules appartenant à l'ensemble des terpènes, un des plus vastes ensembles de métabolites* secondaires des végétaux. Les terpènes se subdivisent en diverses familles relatives à la longueur et à la structure de leur squelette carboné : les monoterpènes sont composés de dix atomes de carbone, les diterpènes de vingt et les triterpènes de trente. A chacune de ces familles correspondent des matériaux d'origines très différentes, comme l'illustre le tableau 3.

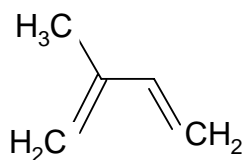
Chapitre II - Les constituants d'un vernis

Terpènes	matériaux ou organismes associés
Monoterpènes (C₁₀)	Huiles essentielles, oléorésines , iridoïdes
Sesquiterpènes (C₁₅)	Huiles essentielles, organismes marins halogénés lactones sequiterpénoïdes
Diterpènes(C₂₀)	Plantes supérieures terrestres mycètes, organismes marins, insectes, résines
Triterpènes(C₃₀)	Monde végétal
Carotènes(C₄₀)	Monde végétal et animal

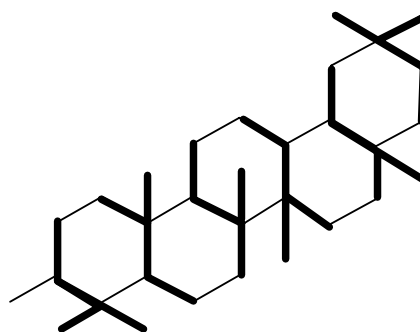
Tableau 3: distribution des familles de terpènes au sein du règne animal et végétal

*critère taxonomique important qui caractérise une espèce ou un groupe d'espèces étroitement apparentées.

L' isoprène, ou 2-méthyl-buta-1,3-diène, illustrée sur la figure 1, est l'unité moléculaire à partir de laquelle les familles de terpènes se créent. En effet, les terpènes résultent d'un assemblage d'un nombre entier d'unités pentacarbonées ramifiées dérivées de l'isoprène : chaque groupe de terpènes provient de la condensation « tête à queue » de plusieurs unités isopréniques. Dans chaque groupe terpénique, l'isoprène n'intervient pas dans la biogenèse des terpènes. C'est un unique précurseur qui conduit aux différents constituants connus par le biais de réactions classiques (cyclisations, réarrangements...). Ces précurseurs spécifiques sont issus de l'acide mévalonique (MVA : acide 3,5-dihydroxy-3-méthylpentanoïque) qui, par divers mécanismes réactionnels, permet la formation de l'isopenténylpyrophosphate (IPP) qui s'isomérisé en diméthylallylpyrophosphate (DMAPP) [5].



Isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène)



Structure de l'acide oléanolique.

Les unités isopréniques sont en gras

Figure 1 : structure de la molécule d'isoprène (a) et exemple assemblage des molécules d'isoprène en gras qui forme le squelette de l'acide oléanolique (d'après le Dictionnaire des matériaux du peintre de F. Perego [6])

Deux résines triterpéniques entrent dans le cadre de notre étude, la résine dammar et la résine mastic ainsi qu'une résine diterpénique, la résine sandaraque.

a. Résine diterpénique

Au sein de la biosphère, les plantes supérieures terrestres sont la source principale des terpènes. Au sein de ce vaste groupe, les diterpènes proviennent en majorité de la famille des *Coniferae* et des *Leguminosae* [1]. La structure très variée des diterpènes dépend de leur biogénèse qui fait intervenir différents mécanismes chimiques et qui dicte la structure de leurs squelettes. Ils peuvent être acycliques mais également di-, tri- ou tétra-cycliques. Néanmoins, les trois types majoritaires de squelettes, les pimaranes, les abiétanes et les labdanes se rencontrent avec leurs dérivés formés par oxydation ou polymérisation parmi deux familles : les *Coniferare* et les *Leguminosae*. Ils sont composés de vingt atomes de carbone.

b. Résine triterpénique

Les triterpènes représentent plus de 4000 composés regroupant une quarantaine de squelettes différents. D'après la littérature consacrée à l'étude chimique des plantes (phytochimie), tous les triterpènes sont issus de la cyclisation du squalène. Composés en C_{30} , ils présentent une forte unité structurale dont les différences majeures sont d'ordre configurationnel. Les différents processus de biosynthèse

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

répertoriés génèrent différents types de squelettes de base qui peuvent di-, tri- et être pentacycliques.

Les triterpènes essentiels issus d'arbres feuillus sont situés dans le bois et l'écorce de ces derniers. Le précurseur générique est le cation de squelette dammarane dont découlent par réarrangements le squelette lupane ou oléanane entre autres [7]. Ils sont soit tétracycliques (groupe du dammarane et groupe de l'euphane) soit pentacycliques (squelettes principaux : l'oléanane et l'ursane, et groupes moins fréquents : lupane et hopane) [5]. Les résines triterpéniques sont composées d'une partie résinique, soluble dans l'alcool, que l'on dénommait autrefois α -résène, et d'une partie insoluble dans l'alcool, autrefois désignée sous le terme β -résène.

Nous présenterons dans le paragraphe suivant une succincte description historique taxonomique et chimique des produits sélectionnés pour bâtir une base de données destinée à être utilisée pour la reconnaissance de vernis. En ce qui concerne la partie de la description chimique, nous ne nous attacherons à ne décrire que des matériaux frais, non dégradés. Il faut cependant garder à l'esprit que les résines naturelles sont des matériaux organiques susceptibles de subir des modifications chimiques importantes ayant des répercussions sur leur qualité rhéologique, mais également ayant une influence non négligeable sur les principes de reconnaissance développés dans cette étude.

II.3 Trois résines d'étude : la sandaraque, la dammar et la mastic

II.3.1 La Sandaraque

a. Aspects historique et taxonomique

Le terme de sandaraque date du XVI^{ème} et provient du grec *sandarakhê* ou du latin *sandaraca* signifiant *réalgar*, minéral de couleur rouge. En effet, l'origine asiatique du mot provient du sanskrit *candra-raga*, signifiant « ayant l'éclat de la lune ».

La sandaraque, connue depuis l'époque de Pline est une résine dont l'utilisation dans les arts graphiques est une des plus ancienne. Elle fut très largement utilisée au cours du Moyen-Age et fit partie du célèbre *vernice liquida* [8], cité notamment dans le *Manuscrit de Bologne*. Elle fut désignée sous le terme *vernix* car selon Tingry [9], entre autres, elle fut la première résine utilisée pour les vernis. Elle fut également connue sous les termes de *vernice in grana*, *vernice da scrivere*, le vernis des écrivains, car elle

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

était utilisée en poudre afin d'imperméabiliser le coton du papier et ainsi empêcher ce dernier de boire l'encre.

La sandaraque est exsudée du thuya d'Algérie *Tetraclinis articulata* de la famille des *Cupressaceae*, que l'on trouve dans la péninsule ibérique, dans l'Afrique du Nord-Ouest, mais a néanmoins disparu de Libye, pays de son origine étymologique. Une certaine confusion a toujours existée entre les différentes résines provenant d'arbustes de la famille des *Cupressaceae* comme le cyprès, le génévrier et le thuya. P.A Matthioli, Laguna, Bulengerus font partie des écrivains affirmant que la sandaraque provenait de genévriers. P.A. Matthioli [10] explique dans le cadre de son commentaire de Dioscoride en 1544, que «[...] le génévrier produit une résine similaire au mastic appelée (improprement) sandaraque. Avec cette résine et l'huile de lin est préparé un vernis liquide, qui est utilisé pour donner du lustre aux peintures et au vernissage des métaux ». En 1620 T. de Mayerne [2] la désigne également sous le nom de *sandarach* ou *gomme de Geneivre* mais en 1773 Watin exprime le fait que l'on doit différencier certaines sandaraques en fonction de leur provenance. Mais c'est à la fin du XIX^{ème} siècle que la Grande Encyclopédie précise l'origine de la sandaraque comme provenant d'« une certaine espèce de thuya et non par le grand genévrier ».

b. Constitution chimique

La sandaraque est une résine diterpénique qui exsude, ou *tetraclinis articulata* appartenant à la sous famille des *Cupressaceae* et ses molécules ont principalement un squelette de type abietane ou pimarane, illustrés sur la figure 2.

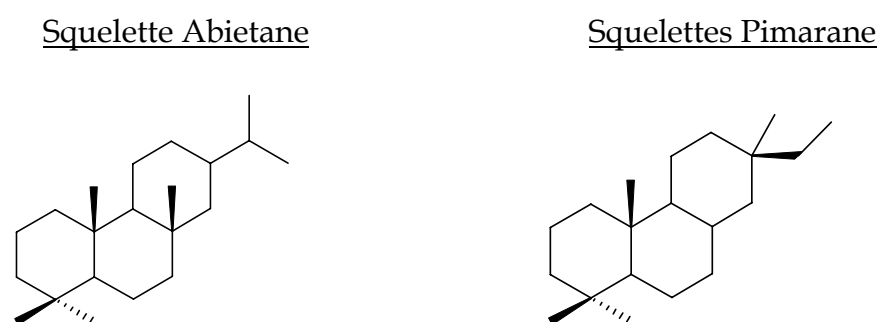


Figure 2 : Squelettes abietane et pimarane des principales molécules diterpéniques qui composent la résine sandaraque

Elle est composée à environ 80% d'acide sandaracopimarique, d'environ 10% d'acide callistriqué et d'un peu plus de 2% d'acide sandaracinique. Quelques produits volatils et un principe amer complètent sa composition. Son rapprochement avec la colophane tient au fait que ces deux résines sont presque exclusivement

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

composées d'acides diterpéniques. Pour la sandaraque, ces derniers sont néanmoins de types abiétènes et non pimaradiènes [6].

II.3.2. la Dammar

a. Aspects historique et taxonomique

Des traces de résine dammar ont été identifiées sur les cheveux d'une momie appartenant à la XXI^{ème} dynastie (1095-950 av J.C.), mais c'est vers 1820 que le terme *Dammar* apparaît en Europe et se trouve souvent complété par un adjectif relatif à son origine, en fait celle du port d'où elle a été exportée et non celle de son origine botanique véritable (ex : dammar Batavia ou Padong).

Le terme « Damar » est le nom malaisien qui désigne une résine ou une torche réalisée avec de la résine et aurait été décrit pour la première fois en 1829 par Lucanus. Si, paradoxalement, la résine dammar devient le matériau le plus populaire pour préparer des vernis en vertu de ses caractéristiques physiques, rhéologiques et optiques, une grande confusion demeure sur la véritable signification du terme. En effet, M.P. Marrisfield [8] écrit de la résine qu'elle provient de l'*Agathis dammara*, qui se trouve en fait être une résine Manille. En 1878, A. Romain [11] décrit la dammar « rangée parmi la grande classe des résines copals ». Cette inexactitude de définition perdurera jusque dans les années 1970 !

Il faut parler de Dammars car le nombre d'espèces répertoriées est conséquent, même si toutes n'ont pas fait l'objet d'un commerce.

La diversité des classements taxonomiques des *dipterocarpaceae* nous amènera à présenter succinctement et donc incomplètement le classement taxonomique des arbres fournissant résines étudiées [12].

La famille des dipterocarpaceae de laquelle proviennent les résines dammar est généralement divisée en trois sous-familles :

- Monotoideae : originaires d'Afrique, de Madagascar et d'Amérique du sud.
- Pakaraimoideae : originaires d'Amérique du sud.
- Dipterocarpoideae : la plus grande des sous-familles. Leur distribution géographique inclut les Seychelles, Sri Lanka, Inde, Asie du Sud-Est vers la Nouvelle-Guinée, mais la plus grande diversité d'espèces se trouve en Malaisie occidentale, où elles forment les espèces dominantes dans les forêts.

Une infime partie seulement des six cents familles de *dipterocarpaceae* a été exportée en Occident pour être utilisée dans la fabrication de vernis. Le matériau commercialisé en Occident sous le nom de dammar semble en effet provenir principalement de quatre genres provenant de la famille des Diptérocarpacées, *Hopea*, *Shorea*, *Balenocarpus* et *Vateria* que l'on trouve en Malaisie [13].

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

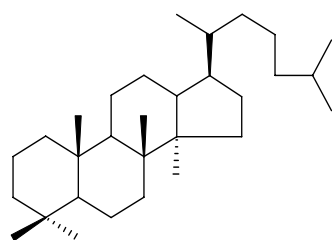
Le commerce de ces résines a fortement décliné depuis l'émergence de produits synthétiques, dont on contrôle mieux le vieillissement. Néanmoins, les industries de papier et les fabricants de peinture restent les principaux utilisateurs de ces matières premières

b. Constitution chimique

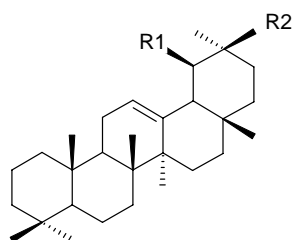
Une faible partie des espèces constituant l'ensemble des arbres producteurs de résine dammar a été étudié sur le plan de leur constitution chimique [14, 15]. Cette diversité d'espèces se traduit sur le plan chimique par des différences de proportions des constituants propres à toutes les résines dammar [3].

La partie résinique est composée de triterpènes et d'une petite proportion de sesquiterpènes. La résine dammar fraîche est constituée principalement de triterpènes tétracycliques de la série des dammarane, et de manière moins abondante des triterpènes pentacycliques des séries oléanane-ursane et hopane et de leurs dérivés (figure 3).

Squelette Dammarane



Squelette Oléanane-Ursane



Squelette Hopane :

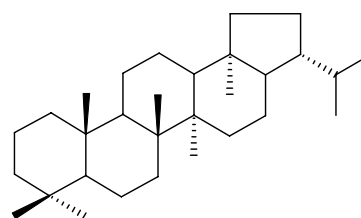


Figure 3 : Squelettes dammarane, oléanane-ursane et hopane des molécules triterpéniques qui composent la résine dammar

Il est à noter que la dissolution de la résine dammar dans un alcool provoque la précipitation d'un résidu qui rend trouble la solution [16]. Ce dernier est composé de molécules dotées de groupes acides et de molécules de type ocotillone [13].

Enfin, la résine dammar possède une fraction polymère insoluble dans l'alcool [13]. La partie polymère de la résine dammar, illustrée dans la figure 4, a été identifiée comme étant un polycadinène [17].

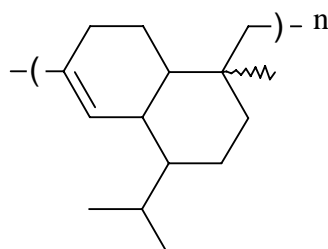


Figure 4: structure de la molécule de polycadinène, composant la partie polymère de la résine dammar

II.3.3 La Mastic

a. Aspects historique et taxonomique

La résine mastic est exsudée du lentisque *Pistacia lentiscus* (*Anacardiaceae*). La variété *Chia* provenant de l'île de Chios, située dans l'archipel des îles grecques, est réputée depuis l'antiquité. En effet, son usage est connu depuis l'Égypte de l'ancien empire (environ 2700-2300 av J.C.) sous le nom de *fatti*.

Grecs et Romains utilisèrent également cette résine pour ses vertus médicinales, cosmétiques et aromatiques. Pline [18] hiérarchise la qualité des résines, décrivant celle du *Pistacia terebinthus* comme la meilleure et celle du *Pistacia lentiscus* de qualité légèrement inférieure.

La résine provenant de l'île de Chios a été très tôt reconnue comme la meilleure. En 1830 J.F.L Mérimée [19] décrit que « presque tout ce qu'on recueillait dans l'île de Scio [Chio] était envoyé au grand seigneur et se consommait dans son sérail ».

La mastic est employée depuis bien plus longtemps que la résine dammar dans la fabrication des vernis. Elle est déjà mentionnée au VIII^{ème} siècle par Lucca dans son manuscrit. Elle est citée par T. de Mayerne [2] au XVII^{ème} siècle dans la partie *Discours sur les vernix*. Elle eut par ailleurs d'autres emplois, utilisée par exemple comme ingrédient dans les adhésifs ou dans les médiums.

Les résines provenant d'autres pistachiers sont à différencier de celle de Chios. Les *P. terebinthus*, *P. atlantica*, *P. cabulica*, *P. khinjuk*, *P. mutica* et *P. palaestina* fournissent des résines très semblables à celle du *P. lentiscus*. Certains auteurs affirment même que la résine du *P. atlantica* a été commercialisée sous le nom de celle de Chios, alors que son origine géographique est nord-africaine [6].

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

b. Constitution chimique

La résine mastic est une résine triterpénique dont les principales molécules ont des squelettes de type dammarane, oleanane-ursane et à la différence des résines dammar, euphane.

La mastic contient également une partie d'huile essentielle représentant environ 2% de la constitution de la résine [20]. La partie polymère insoluble dans l'alcool a été identifiée comme étant du cis-1,4-poly- β -myrcène [21], illustrée figure 5.

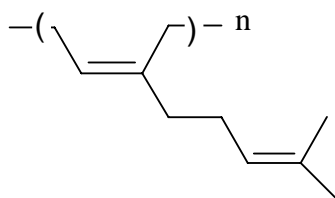


Figure 5: structure de la molécule cis-1,4-poly- β -myrcène, composant la partie polymère de la résine mastic

II.4 Essences et huiles

Comme nous l'avons évoqué dans la partie historique de notre étude, le choix des solvants et des liants s'avère essentiel pour la réalisation de films translucides, adhésifs et résistants aux attaques de l'environnement au cours du temps. Les produits utilisés à cet effet se sont diversifiés et complexifiés au gré de l'amélioration des techniques de préparation, telle que la technique de la distillation, et grâce au recul des peintres sur le vieillissement de ces produits.

Nous avons décidé, pour la réalisation de nos échantillons d'études, de préparer des films de vernis avec de l'huile de lin ou de l'essence de térébenthine et, pour certains, un mélange des deux. Ce choix a été motivé par la volonté d'étudier l'effet de tels produits sur la fluorescence des résines naturelles sélectionnées. Ces produits ne sont plus utilisés de nos jours par les restaurateurs pour réaliser des vernis en solution. Des solvants tels que le Xylène mélangé à du White Spirit ou des solvants Shellsol sont aujourd'hui couramment utilisés car ils permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants quant à la qualité optique du vernis et à sa réversibilité lors d'allègements.

II.4.1 L'huile de lin

a. Aspects historique et taxonomique

Comme nous l'avons vu, les huiles siccatives tiennent un rôle important dans la fabrication d'un vernis et ce depuis des siècles. L'huile de lin est avec l'huile de noix l'huile siccative la plus employée dans les arts graphiques. Sa première évocation dans la littérature apparaît au II^{ème} siècle après J.C. mais la liste de ceux qui la citent est longue : Pline, C. Cennini, T. De Mayerne qui l'évoque en 1620 et dont il fournit une recette pour l'éclaircir. La question récurrente porte sur l'origine géographique fournissant une huile de meilleure qualité. La Hollande demeura un exportateur important d'huile de lin, notamment en France, jusqu'au XIX^{ème} siècle époque à laquelle l'arrivée d'huiles de contrées plus lointaines débuta. Elle fut progressivement abandonnée au cours du XVI^{ème} siècle en tant que composant principal des vernis, remplacée par des essences ou esprits divers.

Sur le plan botanique, l'huile de lin est extraite des graines de lin, *Linum usitatissimum*. Pour la fabrication de l'huile, l'utilisation des lins oléagineux est privilégiée. Les lins oléagineux proviennent d'arbres plus ramifiés que ceux fournissant les lins textiles. Ils supportent ainsi des climats arides et produisent des graines en quantité plus importante [6]. De même que certaines résines, l'huile portait souvent le nom de son port de provenance (Bombay, Californie).

b. Constitution chimique

L'huile de lin est composée en grande partie de triglycérides constitués d'acides gras polyinsaturés et de glycérol. La nature de ces acides gras, leurs proportions et leurs répartitions sont des facteurs qui déterminent les caractéristiques des huiles. On note en effet également des différences de proportions de constituants communs entre différentes huiles. Par exemple, ces différences entre des huiles d'origines européennes et des huiles sud-américaines se traduisent par une proportion différente d'acide linoléique, comme l'illustre le tableau 4.

La siccativité d'une huile, c'est-à-dire son aptitude à se solidifier, tient de la nature des acides gras : une huile est considérée comme siccative lorsque plus de 60% de ces acides sont des acides gras polyinsaturés. L'huile de lin est composée principalement d'acide α -linoléique qui lui confère une grande siccativité mais qui accentue également sa disposition au jaunissement.

ACIDE GRAS	FOURCHETTE DU POURCENTAGE D'ACIDE DANS LA COMPOSITION D'HUILE DE LIN
acide α -linoléique	35 à 66%
acide linoléique	7 à 24%
acide oléique	14 à 39%
acide stéarique	4 à 9%
Acide palmitique	2 à 4%
autres acides	0 à 1%

Tableau 4: classement des acides gras au sein de l'huile de lin par ordre décroissant de leur proportion (%). L'encadrement de chacun des pourcentages par une fourchette de valeur traduit la variabilité de la composition d'une huile de lin en fonction de son origine géographique (D'après F. Peregó [6])

II.4.2 L'essence de térébenthine

a. Aspects historique et taxonomique

Le terme de térébenthine apparaît au XII^{ème} siècle sous la forme *terbentine* puis *terebenthine* au XVI^{ème} siècle et provient du latin *terebenthina* et du grec *terebenthinê* qui désigne la résine du térébinthe [6]. La térébenthine désigne originellement l'oléorésine qui exsude du térébinthe correspondant à la térébenthine de Chio. Plus tardivement, le terme de térébenthine s'appliqua aux oléorésines extraites principalement de la famille des *Pinaceae*. Comme toute oléorésine, les térébenthines sont fractionnables en une partie non volatile, désignée par les termes colophane ou résines naturelles, et en une partie volatile. Cette fraction volatile correspond à l'essence de térébenthine.

Dès l'Antiquité, Pline dans ses écrits fournit une explication du processus de la distillation de la *poix*, la térébenthine de pin, dont il récupère une huile qu'il nomme la *pissinum*, une essence de térébenthine en fait assez éloignée de celle que nous connaissons de nos jours. Citée par Ketham au XV^{ème} siècle comme solvant pour les vernis, les références liées à l'essence de térébenthine deviennent nombreuses au XVI^{ème} siècle. Elle demeure citée par T. De Mayerne au XVII^{ème} siècle mais c'est au

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

XIX^{ème} siècle que de vives critiques, émanant par exemple de J.N. Paillot de Montabert [6], soulignèrent sa tendance à jaunir. L'essence de térébenthine n'est donc plus utilisée au sein des ateliers de restauration en tant que produit rentrant dans la composition de vernis.

b. Constitution chimique

Les essences de térébenthine sont constituées de monoterpènes, comme les molécules α et β -pinènes illustrée figure 6, à plus de quatre vingt dix pour cent, accompagnés de composés oxygénés ainsi que de sesquiterpènes.

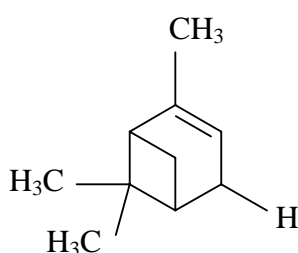


Figure 6: structure de la molécule α -pinène

Conclusion

Les résines naturelles sont composées de molécules terpéniques complexes et sujettes à de nombreuses modifications chimiques liées notamment aux caractéristiques de leur environnement (température, lumière, humidité). Les huiles et essences sont également composées de molécules dont la structure évolue au cours du temps.

Les caractéristiques de fluorescence de ces matériaux sont très liées à leur état de dégradation. Afin d'étudier et d'utiliser la fluorescence de ces matériaux comme empreinte spectrale, nous avons développé notre étude selon deux axes principaux : une première partie porte sur l'étude des caractéristiques des spectres de fluorescence des résines et des vernis afin de développer une méthode d'identification basée sur la comparaison de spectres inconnus avec des spectres de référence. A cet effet, nous décrivons dans le chapitre suivant les principes fondamentaux d'absorption et d'émissions de la lumière dans les molécules organiques ainsi que les techniques utilisées pour enregistrer les spectres des matériaux décrits ici. La seconde partie traite de l'analyse chimique des résines et de l'étude de la fluorescence de ces constituants. Nous détaillerons donc la technique de chromatographie liquide ainsi que celle de la spectrométrie de masse que nous avons utilisées dans le but de séparer certaines molécules constitutives des résines naturelles et d'en étudier leur fluorescence.

Références

1. Mills, J.S. and White, R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*. 1987: Butterworth Heinemann.
2. Mayerne, T.T.d., *Pictoria Sculptora & sublaternarum artium*. 1620.
3. Pistre, M.-S., *Contribution à l'Etude d'icônes et de peintures post-byzantines par différentes techniques chromatographiques et spectroscopiques*. 2001: Avignon.
4. Watin, J.F., *L'Art du peintre, doreur, vernisseur*. Grangé et Durand neveu ed. 1773.
5. Bruneton, J., *Pharmacognosie : phytochimie, plantes médicinales*, ed. T.e. Documentation. 1999, Paris.
6. Perego, F., *Dictionnaire des matériaux du peintre*. 2005, Paris: Belin.
7. Garnier, N., *Détermination de la structure moléculaire et des mécanismes chimiques de dégradations des vins d'origine archéologique*, in *Chimie*. 2002, Université ParisVI: Paris.
8. Merrifield, M.P., *Original Treatises dating from the XII to the XVIII Centuries on the Arts of Paintings*. 1849, Londres.
9. Tingry, P.F., *Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis...* 1803, Genève: Manget, G.J.
10. Gettens, R.J. and Stout, G.L., *Painting Materials, a short Encyclopedia*. Dover ed. 1966, New York.
11. Romain, A., *Fabricants de Vernis de toutes Espèces*. Charles Moreau ed, ed. m. Roret. 1868.
12. Appanah, S., *a review of the dipterocarps : taxonomy, ecology and silviculture*. 1998, CIFOR FRIM.
13. Van der Doelen, G., *molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*. 1999: Amsterdam.

Chapitre II - Les constituants d'un vernis

14. Cheung, H. and Wong, T., *Studies of triterpenes from Dryobalanops aromatica*. *Phytochemistry*, 1972. **11**: p. 1771-1780.
15. Cheung, H. and Yan, T.C., *Triterpenoids of Shorea acuminata and S. resina-migra*. *Australian Journal of Chemistry*, 1972. **25**: p. 2003-2012.
16. Wenders, E., *Dammar als Gemäldefirnis-Untersuchen zu Löslichkeit, Glanz und Oberflächenrauheit*. 1998: Stuttgart.
17. Van Aarsen, B.G.K., et al., *A cadinene biopolymer present in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude iols from Southeast Asia*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990. **54**(4): p. 706-713.
18. Pline, I.A., *Histoire Naturelle*, ed. L.B. Lettres. Vol. 37. 80.
19. Mérimée, J.F.L., *De la Peinture à l'Huile...* Huzard ed. 1830, Paris.
20. Papageorgiou, V.P., et al., *gas chromatographic-mass spectroscopic analysis of the acidic fraction of mastic gum*. *Journal of Chromatography A*, 1997. **769**: p. 263-273.
21. Van den Berg, K.J., et al., *Cis-1,4-poly-B -myrcene; the structure of the polymeric fraction of mastic resin (Pisatcia lentiscus L.) elucidated*. *Tetrahedron Letters*, 1998. **39**: p. 2645-2648.

Chapitre III : Techniques expérimentales mises en œuvre

Introduction	48
III.1 Spectroscopie d'absorption et d'émission	49
III.1.1 Absorption de la lumière	49
a. Les orbitales moléculaires	49
b. Les transitions d'énergie	53
III.1.2 Emission de lumière : la spectrofluorimétrie	55
a. Les transitions d'énergie entre états électroniques	55
b. Les processus de désexcitation radiatifs	56
c. Les processus de désexcitation non-radiatifs	59
d. Equipement et protocole	60
III.2 La Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)	63
III.2.1 Principe de la chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)	64
III.2.2 Présentation du matériel utilisé	65
a. La phase stationnaire : le choix de la colonne	68
b. La phase mobile : Choix de l'éluant	69
c. Le détecteur spectrophotométrique à barette de diodes	69
d. Le collecteur de fractions	71
III.3 Spectrométrie de masse	72
III.3.1 Principe	72
III.3.2 L'électrospray	73
III.3.3 l'Analyseur en temps de vol	74
III.3.4 Le réflectron	75
III.3.5 la Détection	76
Conclusion	77
Références	78

Introduction

Notre travail porte sur l'étude de la fluorescence des vernis naturels. Jusqu'à présent la fluorescence appliquée aux peintures s'est révélée être un outil qualitatif permettant la localisation de zones ayant fait l'objet de restaurations antérieures. Les couches de vernis naturels anciens présentent une fluorescence suffisamment intense, sous une excitation située dans l'UV-A de spectre large, pour mettre en évidence les parties repeintes ou plus récemment vernies et fournir un constat visuel permettant aux restaurateurs de guider leur travail.

Au cours de notre étude, nous avons principalement utilisé la fluorescence comme un outil permettant d'identifier notamment les résines naturelles employées dans les vernis. Nous avons étudié les caractéristiques de formes des spectres d'émission de résines naturelles, la dammar, la mastic et la sandaraque ainsi que de films de vernis préparés à partir de ces mêmes résines, afin de pouvoir distinguer ces matériaux les uns des autres par leur empreinte spectrale. Cette information recèle un grand intérêt pour le restaurateur car elle lui permet d'adapter son protocole de travail au type de matériau sur lequel il doit intervenir. L'utilisation de la spectroscopie de fluorescence, décrite dans la première partie de ce chapitre, a donc pour objectif d'aboutir à une application concrète, susceptible d'aider le restaurateur dans son travail.

Parallèlement, nous avons également entamé une étude physico-chimique portant sur l'analyse de la fluorescence de quelques constituants de ces résines. Au moyen de techniques chromatographiques, détaillées dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons isolé et étudié la fluorescence de certaines des molécules constitutives des résines naturelles analysées. Une analyse en spectrométrie de masse-électrospray utilisant un détecteur en temps de vol, détaillée dans la troisième partie de ce chapitre, a permis l'identification de certaines molécules.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la fluorescence des vernis est exploitée depuis des dizaines d'années au sein des ateliers de restauration ou des laboratoires de musées. Le choix de cette technique permet de dévoiler des inhomogénéités de la couche superficielle et de révéler ainsi l'historique des interventions menées sur une œuvre d'art. Les intensités ainsi que les couleurs de fluorescence des couches de vernis varient en fonction de leur nature et de leur état de dégradation. Néanmoins, cette analyse n'en demeure pas moins qualitative. Jusqu'à aujourd'hui, l'obtention de résultats quantitatifs permettant d'identifier les résines au sein d'échantillons de vernis résulte d'analyses chimiques, telle que la chromatographie gazeuse, qui

nécessite des micro-prélèvements mais également des temps d'analyse de plusieurs jours.

Au regard de ce constat, nous avons décidé de développer une méthode non-destructive qui réunit les avantages de ces deux techniques, c'est-à-dire l'obtention rapide de résultats permettant l'identification de résines naturelles. En effet, les techniques chromatographiques actuelles se fondent sur l'identification de marqueurs chimiques, stables au cours du temps, permettant de caractériser des échantillons inconnus. Néanmoins, la recherche de protocoles d'analyse adaptés à l'identification d'échantillons inconnus et de structures complexes peut s'avérer longue et très difficile. L'analyse d'un vernis par spectroscopie de fluorescence ne nécessite aucun prélèvement sur l'œuvre et peut être menée *in-situ*.

Dans cette première partie, afin d'introduire la description des mécanismes d'émissions de lumière, nous rappellerons ceux qui en régissent l'absorption. Ainsi, la constitution des orbitales moléculaires ainsi que les transitions électroniques potentiellement actives au sein de matériaux organiques complexes seront succinctement décrites.

III.1 Spectroscopie d'absorption et d'émission

III.1.1 Absorption de la lumière

Les matériaux que nous avons étudiés sont constitués de molécules organiques de type terpéniques en ce qui concerne les résines et de type triglycérique en ce qui concerne les huiles. Ces structures sont assez complexes de part leur constitution naturelle mais le deviennent bien plus encore après avoir subi les modifications chimiques liées à leur vieillissement dans un environnement établi. Les effets de la lumière ou de l'obscurité, de la température et de l'humidité jouent un rôle non négligeable sur l'évolution de la constitution chimique des molécules concernées. C'est pour cette raison que nous ne présenterons qu'une description succincte du phénomène d'absorption de lumière ainsi que des mécanismes de fluorescence de molécules au sein de tels matériaux. Nous rappèlerons ainsi les mécanismes théoriques qui régissent le phénomène d'absorption et d'émission de photons.

a. Les orbitales moléculaires

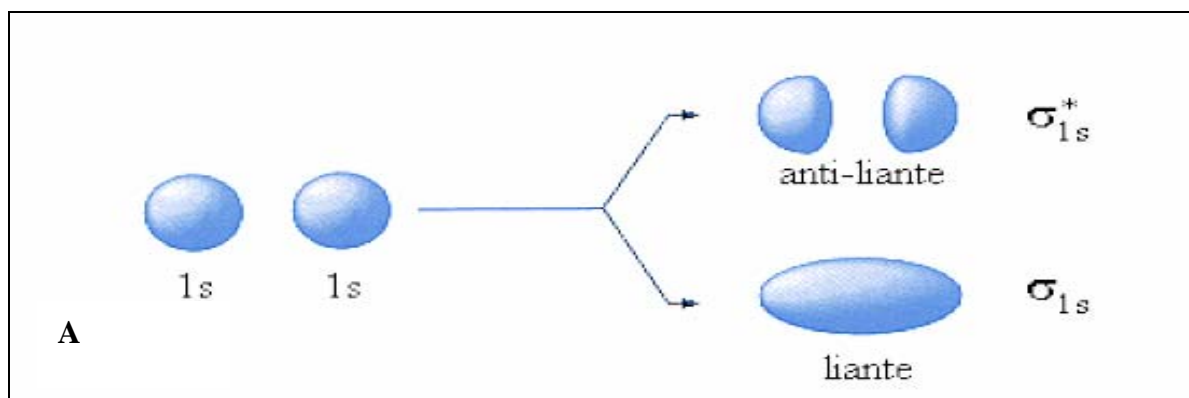
La photoluminescence des matériaux organiques repose sur l'existence de systèmes électroniques localisés au sein des molécules. Cette affirmation révèle la différence

majeure existant entre la photoluminescence des matériaux inorganiques et organiques : si le type et la régularité de structure des réseaux atomiques cristallins des matériaux inorganiques déterminent leur caractéristique d'absorption et d'émission lumineuse, c'est de la somme des structures moléculaires individuelles que découle celle des matériaux organiques. La structure des orbitales moléculaires permettent d'expliciter leurs transitions électroniques et conséquemment l'absorption de lumière au sein d'une molécule.

Les orbitales moléculaires sont construites par combinaisons linéaires des orbitales atomiques. Deux orbitales atomiques doivent remplir deux conditions principales pour conduire à la formation d'une orbitale moléculaire : ces orbitales atomiques doivent être d'énergie voisine et doivent avoir le plus grand recouvrement possible.

Le type d'interactions entre deux orbitales atomiques découle de la nature de ces dernières. Néanmoins, dans les deux cas deux niveaux d'énergie moléculaire sont créés. Le premier est stabilisé et correspond à la combinaison en phase (combinaison dite « liante ») et le second, déstabilisé, correspond à la combinaison en opposition de phase (combinaison dite « antiliante »), notée avec un astérisque. Il existe 3 types d'orbitales moléculaires résultant chacune du recouvrement d'orbitales atomiques différentes :

Les orbitales σ au sein de molécules organiques résultent du recouvrement axial de deux orbitales atomiques s et p. Ces orbitales décrivent les liaisons covalentes simples entre les atomes.



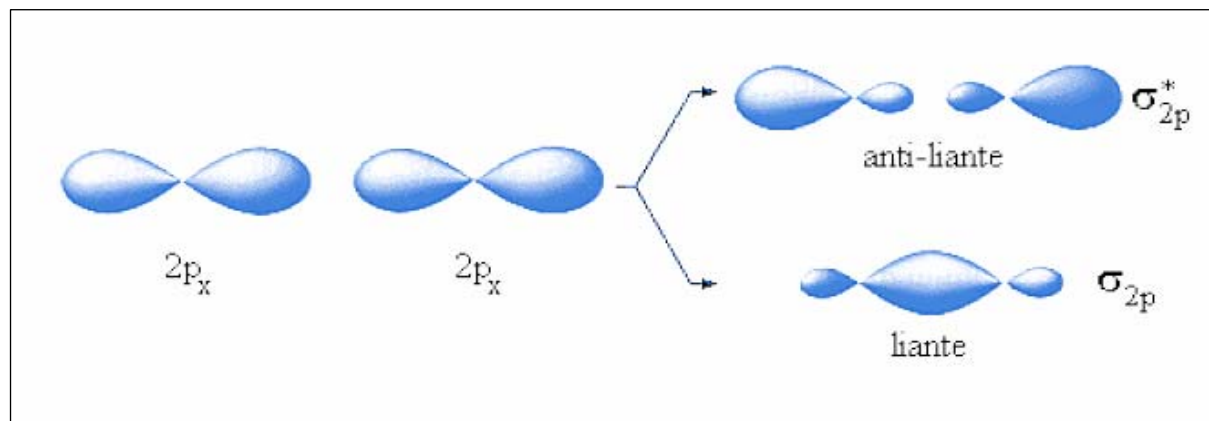


Figure 1 : Orbitales σ résultant du recouvrement axial d'orbitales atomiques s (A) ou d'orbitales atomique p_x (B)

Les orbitales π , résultent du recouvrement latéral de liaisons p , illustré sur la figure 2. Elles peuvent également découler du recouvrement d'une orbitale s et d'une orbitale p . Elles décrivent les doubles liaisons covalentes entre deux atomes.

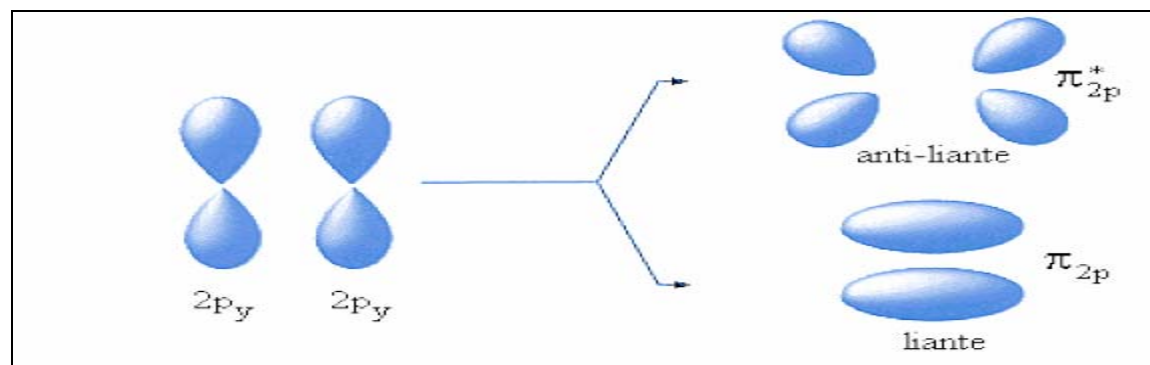


Figure 2 : Orbitales π résultant du recouvrement axial d'orbitales atomiques p_y

Enfin les orbitales n correspondent aux orbitales moléculaires d'électrons non-liants, c'est-à-dire ne participant pas à une liaison atomique.

En spectroscopie d'absorption UV et de fluorescence, deux orbitales moléculaires sont utilisées pour décrire l'état fondamental. Ces deux orbitales décrivent l'état énergétique de l'électron considéré. La première, Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO), décrit l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie et la seconde, Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO), décrit l'orbitale moléculaire

de plus basse énergie inoccupée. Lors de l'absorption d'un photon, un électron passe d'une orbitale occupée la plus externe (HOMO) vers une orbitale la plus basse inoccupée (LUMO). Cette molécule excitée doit alors dissiper cette énergie. De plus, la différence d'énergie existant entre les niveaux HOMO et LUMO définit le domaine d'absorption spectral d'une molécule.

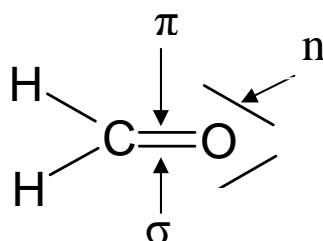


Figure 3 : orbitales moléculaires du formaldéhyde (d'après B. Valeur [1])

Le domaine des ultraviolets permet l'excitation d'électrons à partir de leur état fondamental. Les caractéristiques des transitions électroniques considérées sont dues à la nature et à l'arrangement d'un groupe d'atome plutôt que celles des électrons [2]. On appelle *chromophore* un groupe d'atome qui permet l'absorption de photons par les électrons considérés et *fluorophore* ceux dont la désexcitation se produit par un processus de fluorescence. Leurs caractéristiques d'absorption et d'émission respectivement dépendent de l'environnement ponctuel auquel ils appartiennent.

La longueur d'onde d'absorption dépend fortement de la nature des orbitales mises en jeu : π , σ ou n . En effet, la propriété d'une molécule d'absorber de la lumière est extrêmement liée à la notion de délocalisation des électrons. On appelle système conjugué, un ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques pouvant se recouvrir latéralement et permettant de fortes interactions électroniques entre au moins trois atomes contigus. Ainsi la localisation ou non des électrons sur certaines liaisons influent sur les caractéristiques spectrales du composé. Les électrons demeurent très localisés au sein des orbitales σ de liaisons simples ainsi qu'au sein des orbitales π des liaisons doubles isolées. En revanche, dans le cas d'une architecture de liaison simples et doubles alternées, le recouvrement des liaisons π fait prévaloir la délocalisation des électrons [1]. Cette particularité de délocalisation des électrons

reste propre aux orbitales π , les systèmes d'orbitales n et σ demeurent indépendants et ne permettent pas une telle liberté de l'électron.

b. Les transitions d'énergie

Les transitions d'énergie, dont un exemple est illustré sur la figure 3bis, sont caractérisées par le coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$ qui expriment la propriété d'une molécule d'absorber des radiations lumineuses dans un solvant donné [1].

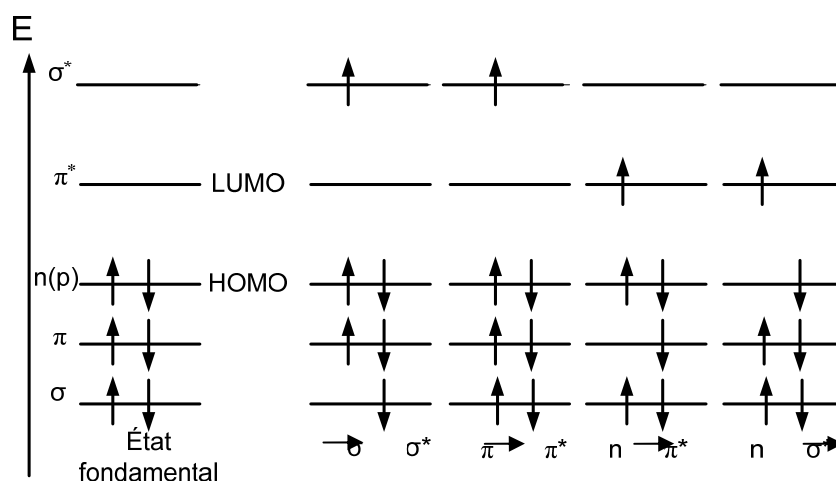


Figure 3 bis Energies des orbitales moléculaires du formaldéhyde ainsi que les transitions électroniques possibles (d'après Bernard valeur [1])

On distingue quatre types de bandes d'absorption dans les spectres UV des molécules organiques. Elles sont caractérisées par la longueur d'onde de leur maximum d'absorption (λ_{\max}) et par l'intensité de ce maximum, correspondant à la valeur du coefficient $\epsilon(\lambda)$.

- Bandes R : Elles sont dues à une transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ et sont effectives lorsqu'un hétéroatome, porteur d'électrons libres n , fait partie d'un système insaturé ou est conjugué avec un tel système. ($\epsilon_{\max} < 100$).

- Bandes K (Konjugierte) : Elles sont dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$. Elles prennent place au sein de molécules possédant un système de doubles liaisons conjuguées. ($\epsilon_{\max} > 10000$).

- Bandes B (Benzénoïdes) : Elles sont dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$. Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroatomiques. ($\epsilon_{\max} < 1000$).

- Bandes E (Ethyléniques) : Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$. Elles peuvent se produire au sein de molécules aromatiques substituées par des groupements auxochromes. ($2000 < \epsilon_{\max} < 14000$).

Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ sont effectives dans l'ultraviolet lointain. Toute molécule stable possède une ou des liaisons σ .

La plage d'absorption des transitions électroniques sont décrites sont illustrées dans la figure 4.

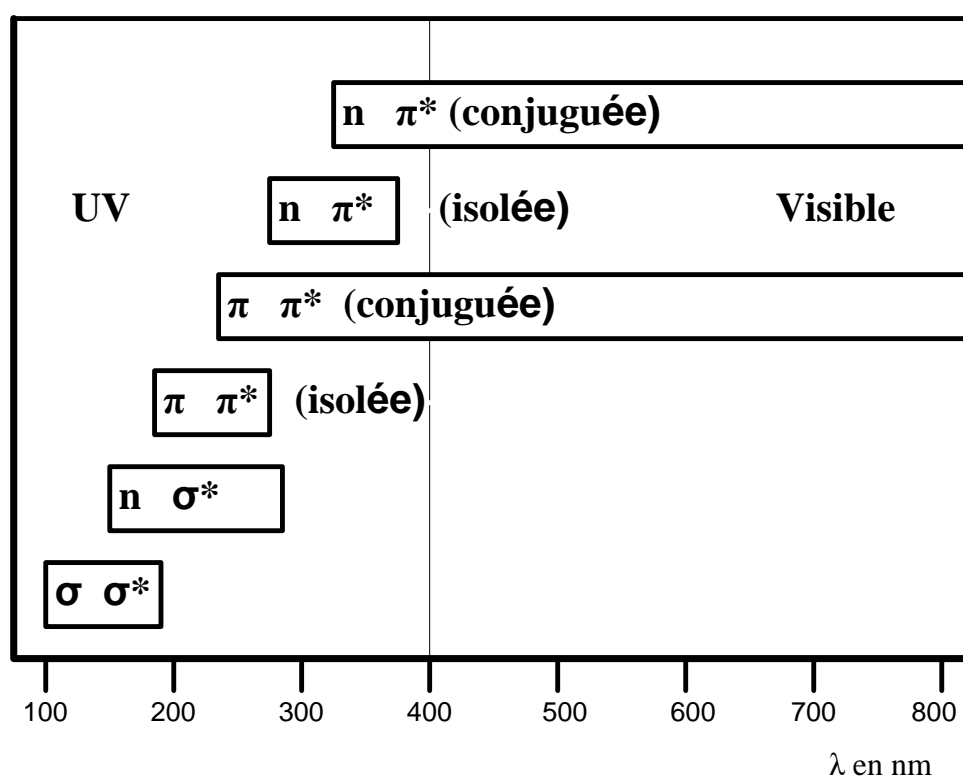


Figure 4 : domaine d'absorption des différentes transitions entre orbitales moléculaires

III.1.2 Emission de lumière : la spectrofluorimétrie

La luminescence est le phénomène d'émission de photons dans l'ultraviolet, le visible ou l'infra-rouge par un atome ou une molécule se trouvant dans un état électronique excité. Si au cours du retour de l'état excité à son état fondamental l'énergie perdue par la molécule est transformée en un photon, le phénomène est dit radiatif. Lorsque l'excitation électronique est provoquée par l'absorption de photons, c'est le phénomène de photoluminescence qui est évoqué. De même au sein du phénomène de photoluminescence, deux types principaux de phénomènes d'émission de matériaux organiques peuvent être distingués : l'émission des états triplets, appelée phosphorescence et celle des états singulets, désignée par le terme de fluorescence et qui est le plus généralement observé [3].

Les mécanismes régissant la luminescence moléculaire résultent du même comportement des électrons lors d'une absorption d'énergie, qu'ils appartiennent à un atome isolé ou à un édifice moléculaire. L'absorption d'un photon par une molécule se traduit par une transition électronique d'un ou de plusieurs électrons d'un niveau fondamental vers un niveau excité. La désexcitation d'un électron peut mener à l'émission d'un photon. Si l'absorption de photons est une condition nécessaire au phénomène de fluorescence, elle n'en est pas une condition suffisante. Ce constat est traduit par le fait que peu de molécules organiques fluorescent car des processus concurrents de la désexcitation non radiative existent.

a. Les transitions d'énergie entre états électroniques

Une molécule est stable dans l'état pour lequel son énergie interne est minimale. Cet état est appelé état fondamental. L'orientation mutuelle des spins des électrons est initiée par l'action de forces principalement d'origine électrostatique. Ainsi, les spins des deux électrons appartenant à une orbitale moléculaire s'orientent l'un par rapport à l'autre et les seules positions possibles sont parallèles et antiparallèles. On peut donc affecter au spin total un nombre quantique S . $S=0$ traduira des spins antiparallèles et fera référence aux états singulets et $S=1$ traduisant le parallélisme des spins, fera référence aux états triplets

Lorsque la molécule a absorbé un photon UV dont l'énergie est supérieure à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques, les électrons sont promus de l'état vibrationnel le plus bas S_0 aux états vibrationnels plus élevés S_1 ou S_2 . Lors d'une transition électronique, il y a donc conservation du spin de l'électron promu ($\Delta S=0$), respectant ainsi le principe de la conservation du spin total. Les états singulets S_0 et S_1 et l'état triplet T_1 sont composés d'une multitude d'état vibrationnels, chacun constitué d'états rotationnels qui trouvent leurs origines dans le mouvement vibronique des atomes qui constituent les molécules. Quelques femtosecondes après la transition, la modification de la répartition électronique

soumet les noyaux à un champ de force qui contraint ces derniers à vibrer en oscillant autour de leur position d'origine. A partir de cet état électronique excité, il existe plusieurs types de processus concurrents de désexcitation de la molécule.

b. Les processus de désexcitation radiatifs

- Emission par Fluorescence (10^{-10} s - 10^{-7} s)

La fluorescence correspond au saut énergétique de l'électron entre le niveau S1 et les différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental et à l'émission simultanée d'un photon.

Les photons émis n'ont pas tous la même énergie. Celle-ci dépend du niveau vibrationnel de l'état électronique dans lequel se trouve le fluorophore après sa désexcitation. De plus, le spectre d'émission est symétrique du spectre d'absorption car les niveaux vibrationnels qui existent au sein du fluorophore sont, en première approximation, espacés de manière identique dans l'état fondamental et dans l'état excité, comme l'illustre la figure 6. Le déplacement vers les grandes longueurs d'onde du spectre d'émission par rapport au spectre d'absorption rend compte de la perte d'énergie entre photon absorbé et photon émis. Cet effet est connu sous le nom de déplacement de Stokes

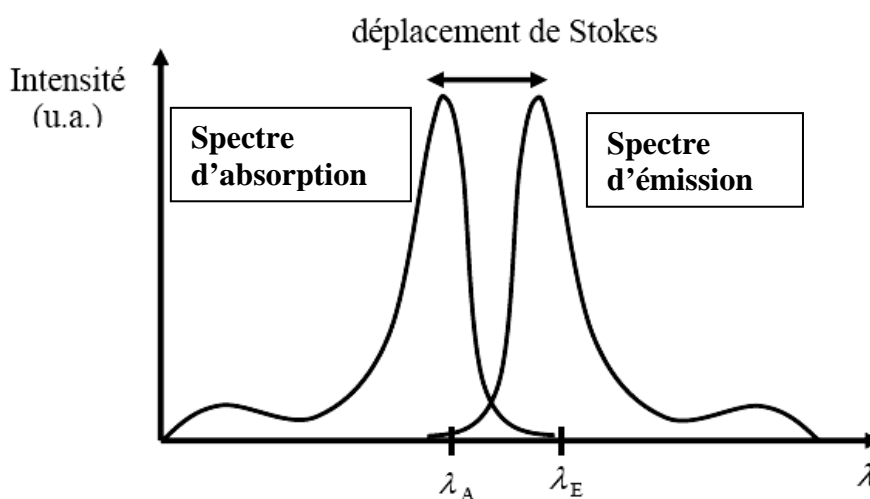


Figure 6 : Profil caractéristique des spectres d'absorption (ou d'excitation) et d'émission de fluorescence d'une molécule

Ainsi, pour une espèce unique excitée, la forme du spectre d'émission ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. Seule l'intensité de fluorescence peut varier avec la longueur d'onde d'excitation.

En revanche, le cas d'un produit constitué de fluorophores différents, le phénomène est plus complexe. La variation de la longueur d'onde d'excitation sélectionne l'excitation de certains fluorophores. Ainsi deux longueurs d'onde d'excitation peuvent provoquer l'émission de fluorophores différents et faire donc varier le spectre d'émission de fluorescence. Le spectre de fluorescence global résulte donc de la contribution de l'émission de chacun des fluorophores excités.

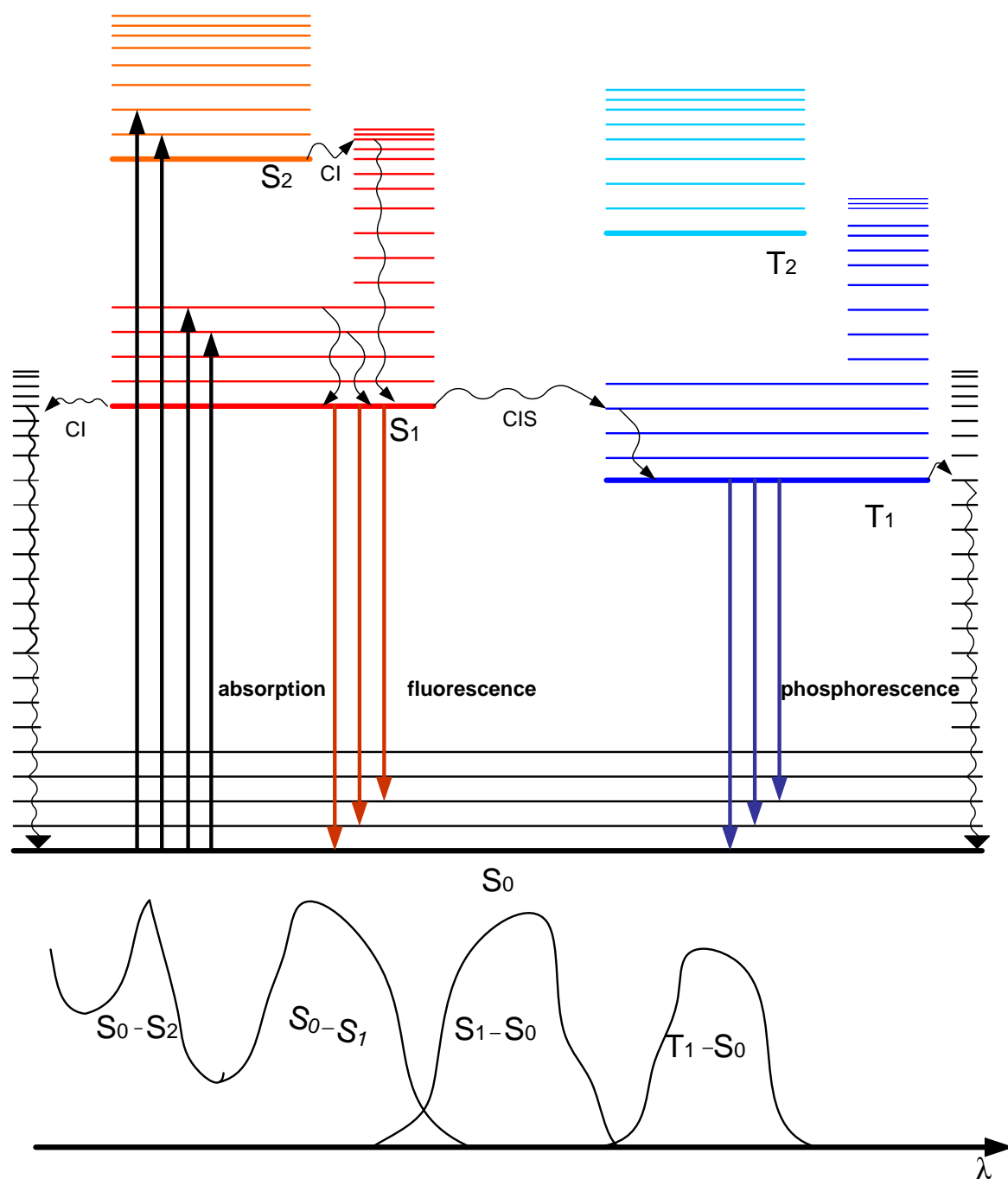


Figure 5 : diagramme de Perrin-Jablonski et illustration des positions relatives des bandes d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence. CI et CIS désignent le phénomène de conversion interne et de croisement intersystème respectivement (d'après Bernard Valeur)

- Emission par Phosphorescence (10^{-6} s - 1s)

La phosphorescence trouve son origine dans la transition de l'électron de l'état singulet S_1 vers l'état triplet T_1 .

Le phénomène de phosphorescence peut donc être rendue possible consécutivement au croisement inter-système. La transition d'un électron du niveau énergie T_1 ($S=1$) au niveau S_0 ($S=0$) s'accompagne de l'émission d'un photon de phosphorescence. Ce passage correspond néanmoins à une transition électronique interdite ($\Delta S \neq 0$). De ce fait, sa probabilité est nettement plus faible et le phénomène plus lent que la fluorescence de S_1 vers S_0 , permise selon les règles de sélection. Néanmoins, à basse température, le temps de vie de l'état triplet peut être suffisamment long pour être observé durant des durées pouvant aller jusqu'à plusieurs minutes.

A température ambiante, d'autres processus non radiatifs rentrent néanmoins en concurrence avec la fluorescence tel que le processus de conversion interne ou bien le croisement intersystème décrit ci-dessous.

c. Les processus de désexcitation non-radiatifs

- Conversion interne (CI) (10^{-11} s - 10^{-9} s)

La désexcitation d'une molécule peut intervenir entre deux états possédant la même multiplicité de spin selon un processus non radiatif appelé conversion interne. Ce phénomène peut intervenir entre deux niveaux vibrationnels de même énergie mais appartenant à des états électroniques de multiplicités différentes. Le couplage du moment orbital magnétique avec le moment magnétique de spin peut rendre possible cette transition interdite par la conservation de la multiplicité de spin entre deux états électroniques différents. Si, au sein d'un état excité, la molécule atteint un niveau d'énergie vibrationnel plus élevé que le niveau vibrationnel 0, la relaxation vibrationnelle fait passer la molécule du niveau vibrationnel considéré au niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité considéré. Ce même phénomène, qui intervient en 10^{-13} s, intervient si l'état excité considéré est supérieur à celui de S_1 .

- Croisement inter-système (CIS) (10^{-10} s - 10^{-8} s)

Cet autre mode de désexcitation non radiative d'une molécule intervient entre deux niveaux vibrationnels de même énergie mais appartenant à des états électroniques de multiplicités différentes. Le couplage entre le moment orbital magnétique avec le moment magnétique de spin peut rendre possible cette transition interdite par la conservation de la multiplicité de spin entre deux états électroniques différents. La

molécule passe d'un état singulet à l'état triplet métastable T1 par une transition non radiative.

d. Equipement et protocole

Nous avons réalisé l'enregistrement de spectres d'émission de fluorescences de solides, sous forme de poudre et de films ainsi que de solutions au moyen d'un spectrofluorimètre Jobin-Yvon, illustrée par la figure 7.



Figure 7 : Spectrofluorimètre Fluorolog-3 de la société Jobin-Yvon

L'architecture du spectrofluorimètre au moyen duquel ces analyses ont été effectuées est décrite dans la figure 8. L'obtention d'un faisceau quasi-monochromatique émettant l'UV/visible est réalisée par le compartiment « excitation » d'un spectrofluorimètre Fluorolog-3 de la société Jobin Yvon. Ce dernier est composé d'une lampe Xénon (450 W) pour la source d'excitation couvrant un domaine de longueurs d'onde de 240 à 850 nm, d'un spectromètre d'excitation équipé d'un double monochromateur (blazé à 330 nm, 1200 traits/mm, dispersion: 2.1 nm/mm), d'un compartiment à l'intérieur duquel le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon.

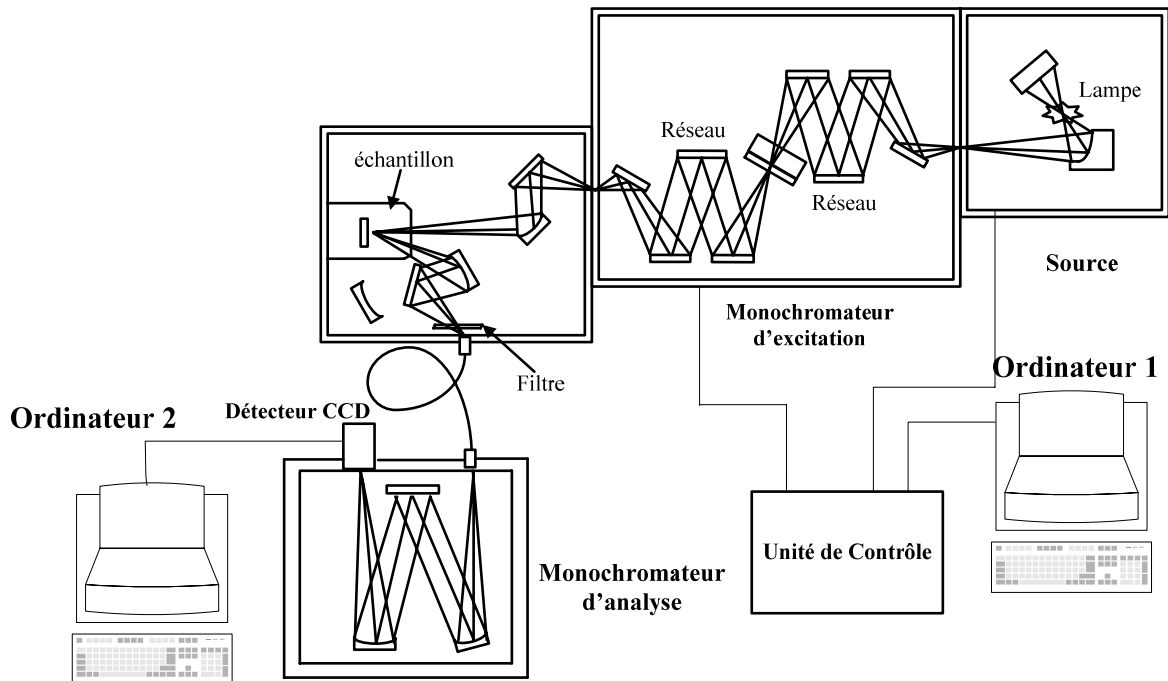


Figure 8 : architecture du spectrofluorimètre Fluorolog-3 et du spectromètre HR 460 de la société Jobin-Yvon

Deux configurations principales d'analyses ont été employées en fonction du type d'échantillon analysé :

- en « *Front Face* », illustrée figure 8, pour l'analyse d'échantillons solides, sous formes de film ou de poudre. L'émission par fluorescence est recueillie selon une direction faisant un angle de 22° avec la normale de l'échantillon.

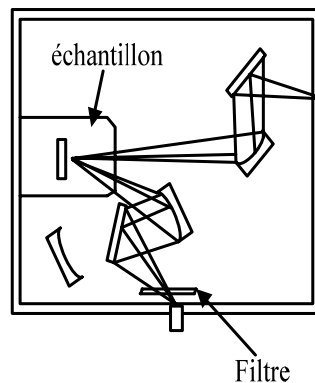


Figure 8 : configuration « Front Face » utilisée pour l'analyse de films ou de poudres

- en « *Right Angle* » (figure 9), pour les échantillons en solution. L'émission est recueillie selon une direction perpendiculaire avec la normale de l'échantillon

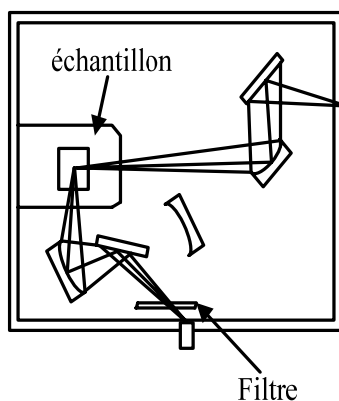


Figure 9 : configuration « Right Angle » utilisée pour l'analyse de solutions

La liaison entre la partie émission et la partie détection a été réalisée à l'aide d'un périscope muni d'un prisme utilisé en réflexion totale. Une fibre optique guide ensuite le faisceau jusqu'au monochromateur d'analyse. Notre domaine d'étude se situe dans un domaine des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 280 et 450 nm.

La mesure des spectres d'émission a été réalisée avec un spectromètre Jobin-Yvon HR460 muni d'un monochromateur blazé à 500 nm (150 traits/mm, dispersion 14 nm/mm). Le détecteur est un détecteur CCD (*Charged Coupled Device*) composé de 2000×800 pixels, dont la sensibilité de détection est de 1.7 photons par électron entre 400 et 700 nm et qui couvre une plage spectrale comprise entre 200 et 1100 nm. La résolution de l'ensemble est de 0.3 nm/pixel pour une fente d'entrée inférieure à 30 μm .

L'existence des ordres successifs de diffraction du réseau impose que ce dernier soit utilisé avec un jeu de filtres permettant d'éliminer les ordres supérieurs de la raie Rayleigh issu du réseau du monochromateur.

Les spectres d'émission ont été corrigés en énergie de l'influence de la chaîne de mesure. Cette correction tient compte de la transmission de la fibre optique en quartz, du monochromateur dans son ensemble ainsi que de la non linéarité du

détecteur CCD sur l'ensemble de la gamme spectrale. La correction informatique consiste à multiplier un spectre de mesure par un spectre correctif réalisé dans les mêmes conditions. Ce spectre de correction est le quotient d'un spectre mesuré d'une lampe tungstène contrôlée en tension et du spectre théorique de cette même lampe. La correction informatique issue de cette comparaison est effectuée pour chaque filtre utilisé durant les mesures.

Le but des mesures de spectrofluorimétrie est de relier chaque spectre obtenu avec la nature des matériaux étudiés. Notre méthode repose sur la comparaison du spectre d'un matériau inconnu avec ceux d'échantillons de référence. Notre travail s'est focalisé sur la fluorescence des molécules terpéniques constitutives des résines étudiées. A cet effet, nous avons utilisé une méthode séparative, la chromatographie liquide haute performance, qui nous a permis de séparer et isoler les molécules présentant une absorbance dans le domaine UV et dont nous avons pu étudier la fluorescence au moyen du spectrofluorimètre décrit précédemment.

III.2 La Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)

La chromatographie liquide haute performance est une méthode de séparation des constituants d'un mélange, même très complexe. Couplée à un détecteur, la CLHP permet donc d'identifier les molécules séparées. De manière générale, les études réalisées en CLHP pour l'analyse d'échantillons inconnus, et notamment des résines naturelles [4], se basent le plus généralement sur la comparaison des temps de rétention observés sur les chromatogrammes de produits inconnus et connus, comme des molécules standards ou des produits certifiés, réalisés avec le même protocole. L'utilisation de détecteurs différents (fluorimétrique, spectrophotométrique...) permet l'obtention d'informations complémentaires sur la composition de l'échantillon.

L'utilisation que nous avons faite de la CLHP s'est effectuée dans une optique assez différente de celle généralement adoptée dans l'étude de résines naturelles. Notre démarche d'étude et d'identification de matériaux au sein de résines fraîches, vieilles et anciennes, s'est portée sur les molécules comportant des groupes qui absorbent dans le domaine ultraviolet et sont donc susceptibles de fluorescer.

L'utilisation de la CLHP se justifie ici par les possibilités de séparations qu'offre cette technique ainsi que par le fait qu'elle peut être couplée à des détecteurs d'absorbance UV/Visible ou fluorimétrique permettant une d'étudier les propriétés d'absorption et de fluorescence de chaque composé individuellement. Nous avons ainsi pu étudier l'absorbance UV des extraits de résines analysées en CLHP au moyen d'un

détecteur spectrophotométrique, mais également isoler les fractions correspondant aux divers matériaux absorbant dans cette gamme de longueur d'onde afin de pouvoir étudier leur fluorescence. Enfin l'utilisation d'un détecteur de spectrométrie de masse, dont la description sera abordée dans la troisième partie de ce chapitre, permet l'identification d'une partie des molécules séparées en CLHP.

III.2.1 Principe de la chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)

La chromatographie est une méthode séparative analytique très performante pour identifier et quantifier des composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Cette technique met en jeu deux phases non miscibles dont l'une est fixée sur un support ou dans une colonne (phase stationnaire) et la seconde se déplace (phase mobile) au contact de la phase stationnaire. La séparation repose sur la différence d'affinité (solubilité) des composés présents dans la phase mobile. Il existe deux types principaux de chromatographie qui mettent en jeu des phases mobiles et stationnaires différentes.

- la chromatographie liquide :
la phase mobile est liquide et est appelée éluant
la phase stationnaire est solide ou liquide imprégnée sur un support solide
- la chromatographie gaz :
la phase mobile est appelée gaz vecteur
la phase stationnaire est solide ou liquide et imprégnée sur un support solide

La séparation d'un mélange complexe est optimisée en modifiant la nature de l'une ou l'autre des phases (polarité...). Les différents types de chromatographie utilisent des phases aux caractéristiques variées qui permettent l'étude d'échantillons de structures chimiques diverses. Des études préliminaires se sont intéressées à la variation de la composition de vernis constitués de résines naturelles en fonction de leur état de dégradation [5-7]. Ces identifications exhaustives des molécules constitutives de produits dégradés ont été réalisées au moyen de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, ce qui implique la destruction de l'échantillon.

Notre étude a porté plus précisément sur l'étude de molécules constitutives de résines naturelles susceptibles d'absorber la lumière dans le domaine ultraviolet/visible et de fluorescer. Seule la CLHP permet cette analyse par le

couplage de détecteurs dédiés à ces mesures dont nous décrirons le fonctionnement dans ce chapitre.

En CLHP, la colonne peut contenir des "granulés" poreux imprégnés de la phase stationnaire (colonne remplie) ou être recouverte à l'intérieur d'un film mince (colonne capillaire). A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne au sein de laquelle débute sa dilution dans la phase mobile, qui l'entraîne à travers la colonne.

Le phénomène de rétention implique que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement soient différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté), caractérise qualitativement une substance. Néanmoins, le temps de rétention seul n'est pas caractéristique d'une molécule. L'utilisation d'une autre technique en parallèle est nécessaire pour l'identification cette molécule (analyse massique, double injection...).

Un détecteur placé à la sortie de la colonne et couplé à un enregistreur permet un enregistrement continu permettant d'obtenir un tracé appelé chromatogramme qui traduit la variation de la composition au cours du temps de la phase éluée. Le chromatogramme en deux dimensions décrit l'intensité du signal de détection (absorption, fluorescence...) en fonction du temps. Il permet de visualiser le signal constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul et au passage de chaque soluté séparé, il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic. Dans notre étude nous avons utilisé des détecteurs spectrophotométrique, fluorimétrique, et massique enregistrant respectivement l'absorbance, l'intensité de fluorescence et la masse des composés séparés.

Enfin, l'adjonction d'un collecteur de fractions permet d'isoler des fractions de la phase éluante et ainsi de sélectionner des composés séparés, car la CLHP ne détruit pas les constituants séparés. .

III.2.2 Présentation du matériel utilisé

Nous avons utilisé un Chromatographe WATERS ALLIANCE, module de séparation 2690 illustré sur la figure 10.



Figure 10 : chromatographe Waters Alliance 2690

L'architecture du système utilisé est illustré dans la figure 11. Un réservoir de solvant (éluant) contient la phase mobile en quantité suffisante. Plusieurs flacons d'éluants (solvants de polarités différentes) sont disponibles pour réaliser des gradients d'éluant (mélange de plusieurs solvants à des concentrations variables) à l'aide de la pompe doseuse.

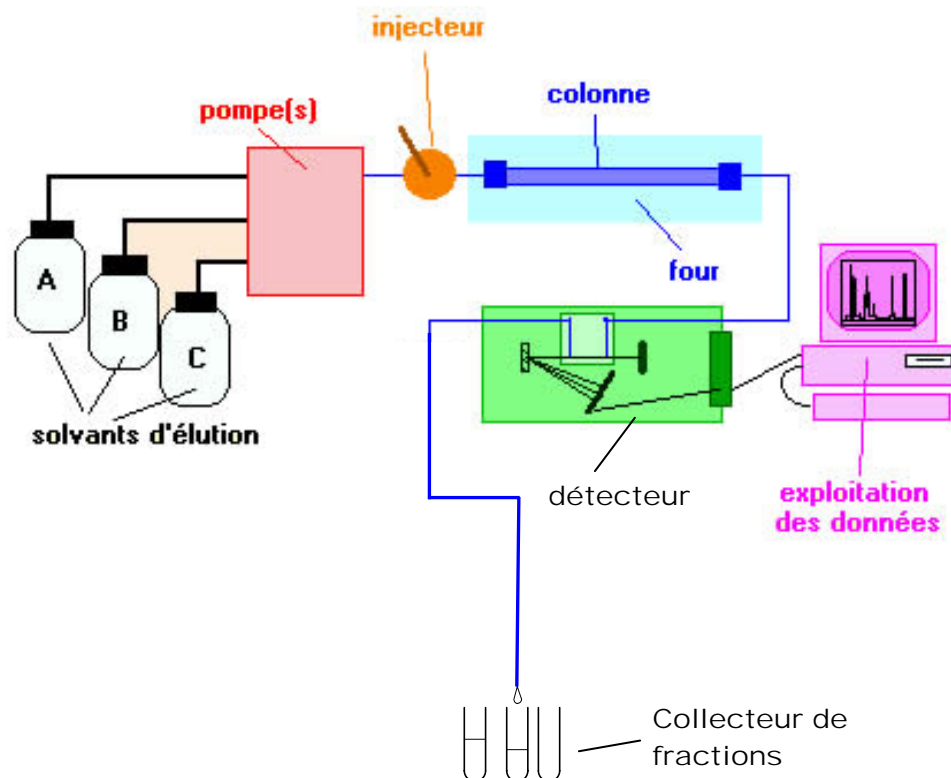


Figure 11 : architecture du système utilisé au cours de notre étude : une CLHP couplée à un détecteur est relié à un collecteur de fraction

La pompe, munie d'un système de gradient, permet d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler:

- en mode isocratique, c'est-à-dire en maintenant constante la composition de l'éluant au cours de l'analyse.
- en mode gradient, c'est-à-dire en faisant varier la concentration des constituants du mélange d'éluants. C'est le mode que nous avons utilisé et dont nous expliquerons les spécificités. Notre travail s'est porté sur des matériaux aux états de dégradation parfois assez avancés, contenant donc de nombreux constituants différents. Afin de pouvoir élué de manière satisfaisante des composés différents, le mode gradient s'est avéré indispensable.

La vanne d'injection est un injecteur à boucles d'échantillonnage. Il existe des boucles de différents volumes, nous utiliserons une boucle de 20 μ l. Le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la taille de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser. Le système de la boucle d'injection permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est indispensable pour l'analyse quantitative.

Les deux éléments principaux qui déterminent la séparation sont donc le choix de la colonne et de l'éluant.

a. La phase stationnaire : le choix de la colonne

Une colonne est un tube construit dans un matériau le plus inerte possible aux produits chimiques, souvent en inox ou en verre. N'étant pas des chimistes de formation, il nous a semblé prudent de conserver les caractéristiques de la colonne utilisés dans des études précédentes sur des produits similaires aux nôtres [4, 7].

Nous avons choisi d'utiliser une CLHP à polarité inversée de phase pour étudier des résines naturelles eu égard aux travaux qui ont déjà été menés sur le sujet [4, 7]. En CLHP à polarité de phase inversée, la polarité et l'hydrophobicité des composés élués sont les deux paramètres dont découlent les caractéristiques de la séparation des constituants et qui influent sur leur solubilité dans l'une ou l'autre des phases.

La polarité est liée à la présence et au type de groupements fonctionnels des molécules à séparer. L'hydrophobicité est, dans notre cas, principalement déterminée par la longueur des chaînes hydrocarbonées des terpènes.

Les colonnes que nous avons utilisées comportent une phase stationnaire greffée constituée à base d'un gel de silice sur lequel se greffent des fonctions silanols qui permettent une meilleure reproductibilité des séparations [8]. Les phases greffées, ou phase inverse, se sont développées au cours des années soixante-dix. Elles sont majoritairement composées de silices greffées par des chaînes linéaires de 8 ou 18 atomes de carbones (C₈ et C₁₈). Cette phase est plutôt apolaire et nécessite donc un éluant polaire (acétonitrile, méthanol H₂O). Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier car ils seront élués par la phase mobile dans laquelle ils sont solubles. Dans ces conditions les hydrocarbures sont fortement retenus. Des gradients d'éluant sont effectués en diminuant, au cours de la séparation, la polarité de l'éluant (ex : mélange eau / acétonitrile dont la concentration en acétonitrile va en croissant au cours de l'éluant). Ceci permet de « décrocher » progressivement les molécules présentant le plus d'affinité avec la phase stationnaire, c'est-à-dire les molécules de faible polarité, et de les entraîner avec la phase mobile. La multitude de types de silices greffées permet l'utilisation d'un matériel adapté au type de produits analysés. De plus, ce type de phase stationnaire est largement employé car son

utilisation reste simple et permet d'étudier une gamme large de polarité. L'emploi de silice non-greffée nécessite l'utilisation d'un éluant non polaire donc totalement exempt d'eau et d'alcool.

Au cours de notre étude nous avons utilisé une colonne C18 Supelcosil LC-18 (120 Å, 5 µm 25 mm x 4.6 mm), ainsi qu'une XTERRA RP-18 (150mm x 2.1) de la compagnie Waters dont leur spécificité est d'être fortement apolaire et de posséder des pores de diamètres bien supérieurs aux molécules étudiées. Afin d'augmenter la durée de vie de la colonne C18 Supelcosil, nous avons connectée en amont une précolonne Supelcosil LC-18 (2 cm x 4,0 mm).

b. La phase mobile : Choix de l'éluant

Le choix d'une phase stationnaire apolaire conditionne le choix d'une phase mobile polaire (le plus souvent des mélanges de méthanol ou d'acétonitrile avec de l'eau), dont le pH peut être ajusté.

La mise en place d'un gradient d'élution permet de diminuer progressivement dans le temps la force éluotrope de l'éluant. Son utilisation étage les temps de rétention des produits de natures différentes. C'est un compromis entre divers paramètres d'effets souvent contradictoires qui permet de réaliser une séparation correcte en un minimum de temps.

Nous avons choisi de travailler avec un éluant binaire composé d'acétonitrile et d'eau ultra pure. L'acétonitrile a un pouvoir d'élution plus élevé et une viscosité moins importante que le méthanol, ce qui diminue les risques de variation de pression au sein de la colonne.

c. Le détecteur spectrophotométrique à barette de diodes

Le type de détecteur que nous avons principalement utilisé est un détecteur Waters 996 spectrophotométrique, utilisant une lampe deutérium ainsi qu'une barette de diodes permettant de travailler à toutes les longueurs d'onde d'analyse dans la gamme 190 - 800 nm. Il est constitué d'une cuve à circulation en quartz, d'une capacité d'environ 10 µl, traversée en continu par le faisceau U.V./visible (figure 12).

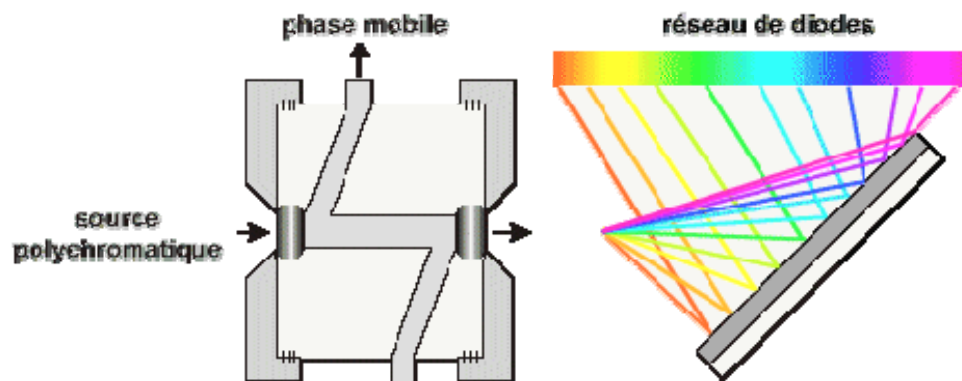


Figure 12 : Schéma décrivant l'architecture du détecteur spectrophotométrique couplé à la CLHP.

Ce détecteur permet d'obtenir des chromatogrammes à différentes longueurs d'ondes possibles de manière simultanée et peut fournir des chromatogrammes en 3D, illustré dans la figure 13.

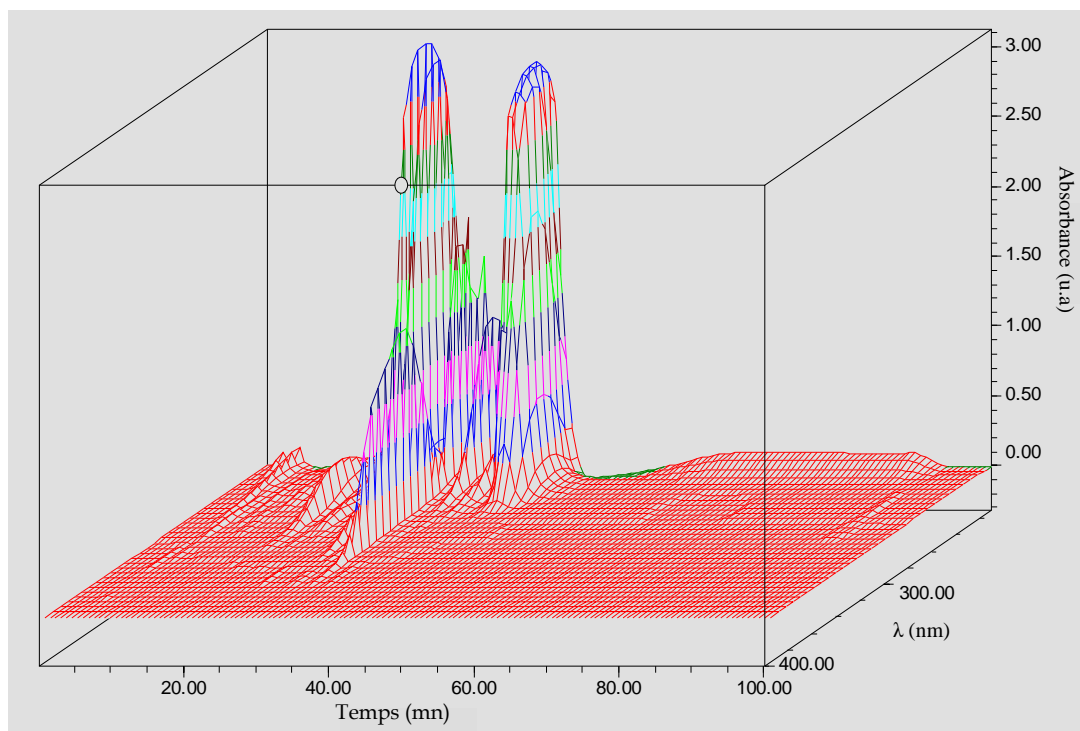


Figure 13 : chromatogramme 3D exprimant l'intensité d'absorbance des composés séparés en fonction de la longueur d'onde et du temps.

d. Le collecteur de fractions

En aval du détecteur, nous avons connecté un collecteur de fraction permettant d'isoler physiquement des molécules séparées par la colonne, dans le but d'en étudier la fluorescence au moyen du spectrofluorimètre décrit dans le paragraphe précédent. Le collecteur, illustré figure 14, est relié au détecteur par un tuyau dont la seconde extrémité est lié à un module mobile permettant de contrôler le remplissage des différents tubes à essais disposés à cet effet.



Figure 14 : Le collecteur de fraction permet d'isoler les constituants sélectionnés dans différents tubes à essais

Afin de pouvoir récolter le plus « précisément » possible ces molécules, c'est-à-dire en minimisant la possibilité d'en collecter plusieurs dans un même tube à essai, nous avons mesuré le temps existant entre l'apparition d'un pic absorption sur l'écran de l'ordinateur relié au détecteur et l'arrivée du produit dans le tube à essais. Nous avons utilisé un colorant bleu possédant un pic d'absorption majoritaire unique dont nous avons pu visualiser la fraction colorée dans le tube à essai.

L'utilisation de la CLHP nous a permis de sélectionner les molécules qui sont susceptibles d'absorber de la lumière dans la région des UV-A, pour, après fractionnement, analyser la fluorescence à l'aide du spectrofluorimètre.

Néanmoins, notre étude en CLHP couplée au détecteur spectrophotométrique n'a pas permis l'identification des molécules puisque nous n'avons pas eu de molécules témoins à notre disposition. Afin d'aboutir à l'identification de molécules séparées nous donc avons mené une étude en spectroscopie de masse sur les molécules fractionnées.

III.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires. Son utilisation s'est révélée essentielle dans notre démarche pour permettre d'identifier les molécules dont nous avons étudié la fluorescence.

Notre étude a porté sur les molécules solubles dans le méthanol. A cet effet, la technique électrospray s'est avérée extrêmement bien adaptée à l'identification de molécules terpéniques car elle ne nécessite pas leur fragmentation et demeure malgré tout très sensible. L'ion moléculaire est identifié.

III.3.1 Principe

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse reposant sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires considérées individuellement et permettant de remonter à des informations liées à la structure de ces composés.

L'analyse en spectrométrie de masse peut être décomposée en quatre étapes successives :

- L'ionisation et l'accélération des ions réalisée au sein du module d'électrospray
- La séparation réalisée au sein de l'analyseur.

- La détection.

La spectrométrie de masse peut être utilisée seule, en « introduction directe », ou comme détecteur, couplée à une CLHP qui sépare les molécules en amont. L'utilisation de la colonne XTERRA autorise l'emploi de débits faibles et de gradients identiques à ceux élaborés avec la colonne C18 Supelcosil, mais ajusté sur le plan temporel. L'ajout de 0.1% d'acide formique dans les deux éluants utilisés, l'eau ultrapure ainsi que l'acétonitrile, permet la protonation des molécules éluées. Enfin, le débit de l'éluant doit être le plus faible possible car il doit être totalement évaporé.

III.3.2 L'électrospray

La première étape consiste en la vaporisation et ionisation de composés au moyen d'un des nombreux procédés existant à cet effet. Nous avons choisi d'utiliser la méthode de l'électrospray car c'est la plus douce des méthodes d'ionisation.

L'architecture du module d'électrospray est illustré figure 15. Le champ électrique intense appliqué à la sortie du capillaire provoque la formation d'un nuage de gouttelettes chargées qui traversent simultanément un gradient de champ électrique et un gradient de pression dans la direction de l'analyseur du spectromètre de masse. Pendant ce transport, la taille des gouttelettes diminue par évaporation du solvant par explosions "coulombiennes" successives (divisions spontanées de la gouttelette chargée en gouttelettes plus petites, provoquées par une charge surfacique très élevée). L'application d'une pression à l'entrée du capillaire peut faciliter la nébulisation, suivant le débit utilisé et la composition du solvant. De plus, un flux de gaz (de l'azote en général) est appliqué à l'interface afin de faciliter l'évaporation du solvant. Certaines interfaces sont également chauffées.

Les ions formés sous pression atmosphérique sont alors canalisés par un ensemble d'échantillonneurs, c'est-à-dire un ensemble d'orifices sous pompage, vers l'analyseur où règne un vide poussé. Les ions formés à l'étape précédente sont extraits de la source et subissent une accélération et une focalisation à l'aide de lentille électrostatique. De cette étape dépendent la résolution et la précision de l'appareil.

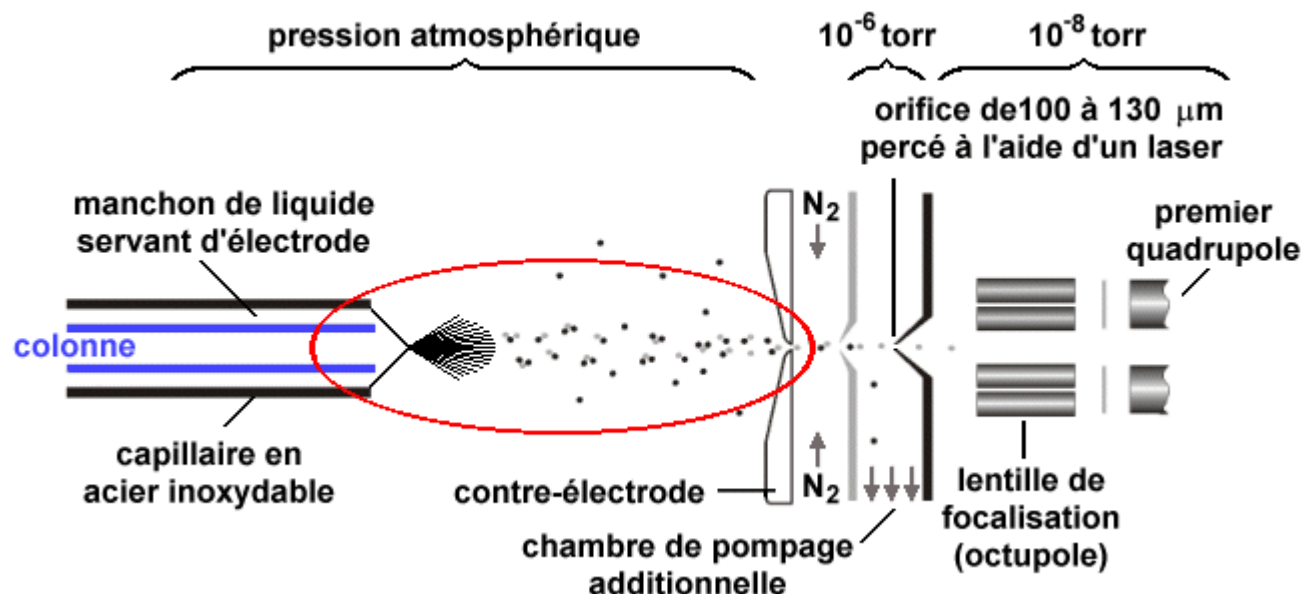


Figure 15 : architecture du module de l'électrospray

III.3.3 l'Analyseur en temps de vol

Le principe des appareils à temps de vol repose sur la relation liant la masse et la vitesse des ions. L'analyseur TOF mesure le temps nécessaire aux divers paquets d'ions qui ont été expulsés de la source au moyen de brèves impulsions de potentiel pour parcourir une distance L le long de laquelle aucun champ n'est appliqué. Les appareils à parcours linéaire fonctionnent suivant les équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}mv^2 = qU \\ L = vt \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{m}{q} = \left(\frac{2U}{L^2} \right) t^2$$

où v est la vitesse de l'ion, m sa masse, q sa charge, t son temps de parcours et U le champ appliqué et L la distance parcourue.

La mesure du temps de vol des ions permet donc de déterminer leur rapport m/z , z étant la charge de l'ion moléculaire. Le facteur de proportionnalité entre t et m/z sera donc fonction de l'appareillage et des conditions expérimentales. Le principal problème de cette technique réside dans sa faible résolution, due à la dispersion énergétique des ions à l'entrée de l'analyseur. Cette dispersion a pu être compensée par l'introduction de systèmes qui permettent la refocalisation des ions à la fois sur le plan énergétique et sur le plan temporel. Ces systèmes sont l'extraction retardée [9] et le réflectron [10].

III.3.4 Le réflectron

Le système réflectron va permettre une focalisation des ions d'un même rapport m/z sur le plan temporel. Le réflecteur est composé d'une série d'électrodes annulaires portées à des potentiels croissants qui définissent un champ électrique répulsif homogène. Une tension fixe est appliquée au niveau du réflectron. Les ions les plus énergétiques mais également les plus rapides pénètrent donc plus profondément dans la zone de champ (figure 16). Leur trajectoire jusqu'au détecteur est par conséquent plus longue. Tous les ions d'un même rapport m/z parviendront au même moment au détecteur, quelle que soit leur énergie de départ. L'inconvénient majeur de cette technique est la transmission des ions de plus haut rapport m/z .

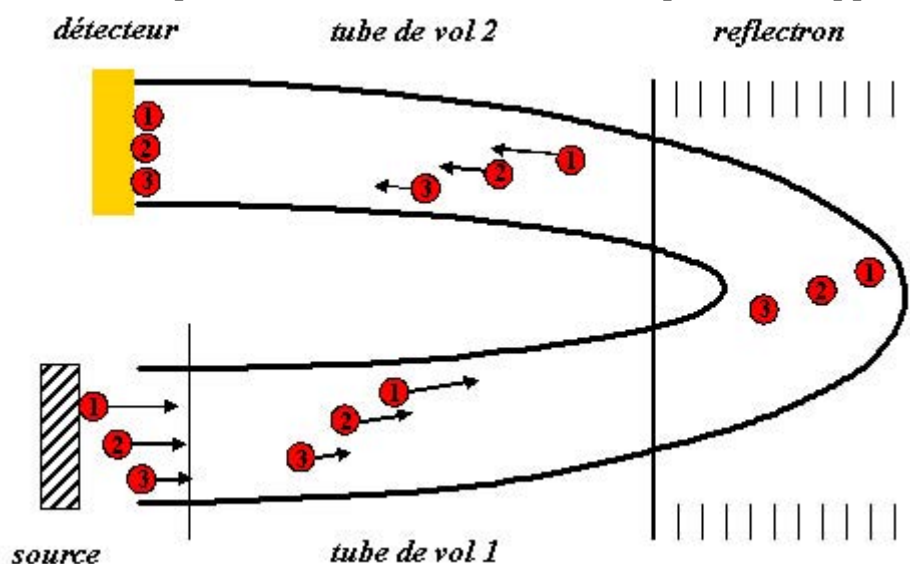


Figure 16 : architecture et rôle du réflectron dans la mesure du temps de vol. L'ion 1 est plus rapide que l'ion 2, lui-même plus rapide que l'ion 3

Ainsi, l'analyse des molécules de faible masse sera plutôt réalisée en mode réflectron, tandis que l'analyse des grosses molécules se fera préférentiellement en mode linéaire. Le rapport m/z limite dépend beaucoup du type d'appareillage utilisé.

III.3.5 la Détection

Le détecteur du spectromètre de masse transforme un courant ionique d'intensité très faible au moyen d'éléments utilisant des dynodes ou des microcanaux. Les spectres « *électrospray* » obtenus en mode positif, c'est-à-dire en protonant les molécules à étudier, présentent en général un ensemble de pics correspondant aux ions multichargés de type $[M+nH]^{n+}$ où M correspond à la masse moléculaire de la molécule analysée, et n au nombre de charges portées par cette molécule ionisée. La masse M peut être là encore déterminée par déconvolution du spectre et transformation de ce dernier en une courbe masse-intensité. Par exemple, pour deux pics successifs de rapports m/z mesurés sur le spectre m_1 et m_2 (avec $m_1 < m_2$), et de charges n_1 et n_2 (avec $n_1 = n_2 + 1 = n + 1$), nous savons que :

$$m_1 = \frac{M + n_1}{n_1} = \frac{M + n + 1}{n + 1}$$
$$m_2 = \frac{M + n_2}{n_2} = \frac{M + n}{n}$$

On peut donc calculer l'état de charge n et la masse moléculaire M :

$$n = \frac{m_1 - 1}{m_2 - m_1}$$
$$M = \frac{(m_2 - 1)(m_1 - 1)}{m_2 - m_1}$$

L'obtention d'un spectre de masse fournit une intensité relative du signal d'un ion détecté en fonction du rapport m/z . Les ions détectés sont protonés et possèdent ainsi un $z=+1$. Le spectre d'une molécule terpénique contient plusieurs pics (dans la région autour de $m/z = 300$ pour les diterpènes et $m/z = 500$ pour les triterpènes), qui correspondent à des espèces multiprotonées de la même molécule, et donc pas

du tout à des fragmentations successives de celle-ci. Ceci permet de calculer la masse moléculaire d'une molécule à ± 1 Da.

La haute résolution qu'offre ce système permet la détermination de la masse d'un ion de façon extrêmement précise (10^{-4} Da) puis, au moyen d'un logiciel basé sur de puissants algorithmes, de proposer des formules brutes. Il faut à cet égard restreindre le champ des composés à identifier en informant le logiciel des espèces atomiques présentes et du domaine de la valeur des masses des composés étudiés.

Conclusion

L'étude menée en fluorescence a porté sur la mise en œuvre d'une méthode d'identification numérique fondée sur la comparaison de spectres de fluorescence d'échantillons inconnus et de référence. Parallèlement, la CLHP couplée à un détecteur spectrophotométrique a permis d'isoler des groupes molécules dont on a étudié la fluorescence, et identifier leur squelette au moyen de la spectrométrie de masse. Comme nous l'avons évoqué dans les chapitre I et II, les résines sont des matériaux organiques, de structures complexes et enclins à se détériorer. Ces caractéristiques impliquent une étude préliminaire de l'influence de paramètre tels que la nature de la résine dans un vernis et le type de vieillissement subi par les matériaux analysés sur la fluorescence des échantillons.

Au cours du chapitre suivant, nous décrirons l'étude préliminaire des spectres de fluorescence d'échantillons de résines et de vernis en fonction de leur nature et de leur état de dégradation afin de sélectionner les domaines de longueurs d'onde d'excitation les plus pertinents dans le but de différencier ces matériaux au moyen de leur empreinte spectrale, puis de reconnaître des matériaux inconnus par comparaison de leur spectre de fluorescence avec ceux d'échantillons de référence.

Références

1. Valeur, B., *Molecular Fluorescence*. 2002: Wiley-VCH.
2. Scott, A.J., *Interpretation of UV spectra of natural products*. 1964, Londres: Pergamon Press.
3. Valeur, B., *Lumière et luminescence*, ed. P.I. Science. 2005: Belin.
4. Pistre, M.-S., *Contribution à l'Etude d'icônes et de peintures post-byzantines par différentes techniques chromatographiques et spectroscopiques*. 2001: Avignon.
5. de la Rie, R., *Photochemical and thermal degradation films of dammar resin*. *Studies in Conservation*, 1988. **34**(1): p. 9-19.
6. Dietemann, P., *Towards more stable natural resin varnishes for paintings*. 2003, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich: Zurich.
7. Van der Doelen, G., *molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*. 1999: Amsterdam.
8. Rouessac, F. and Rouessac, A., *Analyse Chimique - Méthode et techniques instrumentales modernes*. 1997: Masson.
9. Vestal, M.L., Juhasz, P., and Martin, S.A., *Delayed extraction matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry*. *Rapid Communication Mass Spectrometry*, 1995. **9**: p. 1044.
10. Cotter, R.J., *Time-of-flight mass spectrometry for the structural analysis of biological molecules*. *Analytical Chemistry*, 1992. **64**: p. 1027-1039.

Chapitre IV Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

Introduction	80
IV.1 Comparaison des spectres de fluorescence des résines naturelles constitutives du vernis	81
IV.1.1 Remarques préliminaires	81
a. Définition de critères caractérisant les spectres de fluorescence	82
b. Complexité de la fluorescence des résines	84
IV.1.2 Etude de la fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches	85
a. Préparation des échantillons de résines naturelles	85
b. Position relative des spectres de fluorescence des trois résines	86
c. Forme des spectres de fluorescence	87
IV.1.3 Etude de l'influence du vieillissement des trois résines d'études dammar, mastic et sandaraque	90
a. Vieillissement thermique	92
b. Vieillissement naturel	96
IV.1.4 Conclusions sur la fluorescence des résines	102
IV.2 Etude de la fluorescence de films de vernis préparés à partir des trois résines d'études	103
IV.2.1 Introduction	103
IV.2.2 Préparation des échantillons	103
IV.2.3 Etude de la fluorescence des films de vernis frais	105
a. les vernis gras	105
b. les vernis maigres	107
c. les vernis mixtes	109
IV.2.3 Etude du vieillissement thermique des films de vernis	111
a. les vernis gras	111
b. les vernis mixtes	113
Conclusion	115
Références	117

Introduction

La fluorescence des vernis des tableaux est exploitée depuis des décennies par les restaurateurs d'art pour localiser les inhomogénéités de la couche de vernis sur une œuvre avant d'entreprendre un travail de restauration. Parallèlement, le développement de la photographie numérique en couleur sous rayonnement ultraviolet a permis de visualiser les différentes couleurs de fluorescence de la couche de vernis et parfois certains composants de la couche picturale superficielle (pigments, colorants). D'une œuvre à une autre, d'une époque à une autre, les couleurs de fluorescence peuvent varier de manière significative, d'un aspect blanc laiteux jusqu'à une couleur orangée.

Nous nous sommes reposés sur cette observation pour exploiter les caractéristiques spectrales de la fluorescence des couches de vernis afin de développer une technique d'identification basée sur l'étude des spectres de fluorescence. La comparaison de spectres de vernis inconnus avec ceux appartenant à une base de donnée nous permet d'obtenir des informations sur la nature des résines des échantillons inconnus. Bien évidemment, des techniques chromatographiques telles que la chromatographie liquide haute performance ou la chromatographie en phase gazeuse permettent actuellement d'identifier les marqueurs chimiques nécessaires à la reconnaissance de vernis inconnus [1-7]. Néanmoins, ces méthodes nécessitent des micro-prélèvements et un délai d'analyse non négligeable. Nous avons entrepris de développer une technique non-destructive, sans contact et donnant des résultats en temps réel.

Cette technique est fondée sur la comparaison de la forme du spectre de fluorescence d'un échantillon inconnu avec ceux d'échantillons de référence. Elle nécessite une étude préliminaire des spectres de fluorescence d'échantillons de résines en poudre fraîches, vieilles artificiellement ou anciennes ainsi que de films de vernis afin de déterminer leurs caractéristiques et les domaines pertinents de longueurs d'onde d'excitation.

Ce chapitre porte sur l'analyse systématique de plus de deux cent spectres d'échantillons de référence. Pour pouvoir les comparer, tous ces spectres ont été normalisés en affectant l'intensité maximale de fluorescence à la valeur unité. Ceci permet de comparer des critères relatifs aux abscisses des spectres mais nous prive de la comparaison des intensités de fluorescence.

En effet, les vernis anciens sont composés de produits organiques complexes, contenant des fluorophores de nature différente. N'ayant pas à ce stade réussi à

mettre en évidence de marqueurs de fluorescence caractéristiques, nous n'avons pas développé ici l'interprétation physico-chimique des résultats. Cependant, un raisonnement identique s'applique à l'interprétation de tous les spectres de fluorescence obtenus pour différentes longueurs d'onde d'excitation :

- Ils ne présentent qu'un seul maximum.
- Lorsque la longueur d'onde du maximum varie, différents fluorophores majoritaires du même matériau sont ainsi mis en évidence [8].
- Lorsqu'on observe seulement un élargissement du spectre, l'effet de fluorophores minoritaires se surimpose aux précédents.

La comparaison des spectres d'échantillons récents et vieillis, pour une même longueur d'onde d'excitation, met en évidence les deux phénomènes précédemment décrits. Le vieillissement induit donc la modification des fluorophores de l'échantillon.

Dans une première grande partie (§ IV.2 et § IV.3), nous définirons les critères permettant de caractériser la forme de chaque spectre de fluorescence. Le cas des résines naturelles et des vernis en films sera développé en étudiant l'influence de la longueur d'onde d'excitation et du vieillissement naturel ou accéléré. Ceci nous guidera dans le choix du protocole expérimental ainsi que dans celui de la méthode de comparaison.

IV.1 Comparaison des spectres de fluorescence des résines naturelles constitutives du vernis

IV.1.1 Remarques préliminaires

Les résines naturelles sont des matériaux complexes dont les analyses chimiques montrent que leurs compositions évoluent en fonction des caractéristiques de leur conservation (température et exposition à la lumière entre autres). La modification chimique de la structure des résines naturelles s'opère dès leur récupération après l'incision de l'arbre [9]. Les spectres de fluorescence de tels matériaux organiques, composés d'un nombre important de molécules complexes [6], sont larges et ils ne présentent pas de raies marquées, telles que les luminophores organiques ou inorganiques utilisés dans certains systèmes émissifs de l'industrie des écrans plats. Les premières études réalisées sur des spectres de fluorescence de résines naturelles

[8, 10-12] ont porté sur l'influence de vieillissements accélérés de films de résines [12] et de résines en poudre [8], ainsi que sur l'influence d'un solvant mélangé à des résines brutes [10]. Les comparaisons effectuées décrivent qualitativement les spectres et leurs évolutions en fonction de ces paramètres. Nous avons tenté d'approfondir cette recherche par une étude systématique portant sur les caractéristiques des spectres de fluorescence en fonction de la nature des résines et du solvant, du vieillissement, mais également des conditions expérimentales utilisées pour réaliser les spectres.

a. Définition de critères caractérisant les spectres de fluorescence

Afin de caractériser les spectres de fluorescence des résines, nous utilisons quatre critères relatifs à leur forme et leur position. Les critères sont calculés à partir de la courbe lissée. Le calcul des spectres lissés ainsi que des quatre paramètres sont effectués par un programme écrit en langage Matlab.

- La valeur λ_{\max} de la longueur d'onde du maximum du spectre d'émission. Du fait du bruit lié à la mesure, l'obtention de la valeur de λ_{\max} nécessite un lissage de la courbe. Ce calcul fait appel à la méthode de lissages par moyenne mobile utilisant les coefficients du triangle de Pascal. La valeur λ_{\max} permet de quantifier le décalage entre deux spectres de fluorescence. En effet, la comparaison de valeurs de λ_{\max} , relatives par exemple à deux spectres d'une même résine fraîche et ancienne mesurés à la même longueur d'onde d'excitation, permettra d'évaluer l'influence d'un protocole de vieillissement donné sur la position d'un spectre de fluorescence.
- La largeur $\Delta\lambda$ à mi hauteur des spectres d'émission (*Full Width at Half Maximum* - FWHM). Le paramètre $\Delta\lambda$, illustré dans la Figure 1 est relatif à la forme même du spectre et non plus à sa position. Il traduira donc les rétrécissements et élargissements éventuels des spectres de fluorescence en fonction de paramètres tels que le vieillissement, la nature de la résine ou la longueur d'onde d'excitation.

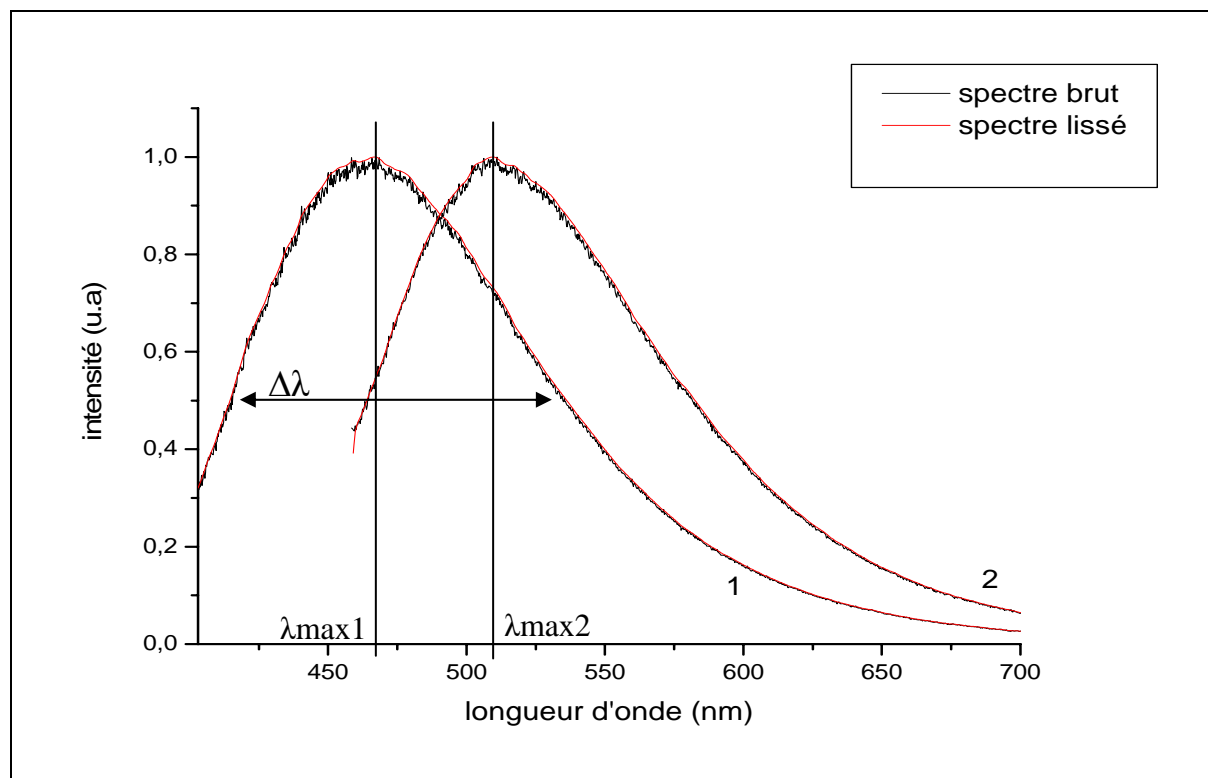


Figure 1 : spectre de fluorescence d'une résine mastic fraîche - longueur d'onde d'excitation (1)= 360 nm et (2)= 430 nm

Enfin, un autre paramètre relatif à la forme des spectres avait été retenu. Exprimées en fonction de l'énergie, les spectres de fluorescence des matériaux organiques étudiés peuvent présenter une asymétrie prononcée. Ainsi, nous avons réalisé un programme permettant de définir les deux gaussiennes qui correspondent le mieux aux deux parties du spectre expérimental, de part et d'autre de son maximum, comme l'illustre la figure 2. Les caractéristiques de ces deux gaussiennes se sont révélées peu pertinentes pour discriminer deux matériaux. Nous n'avons donc pas retenu ce dernier critère.

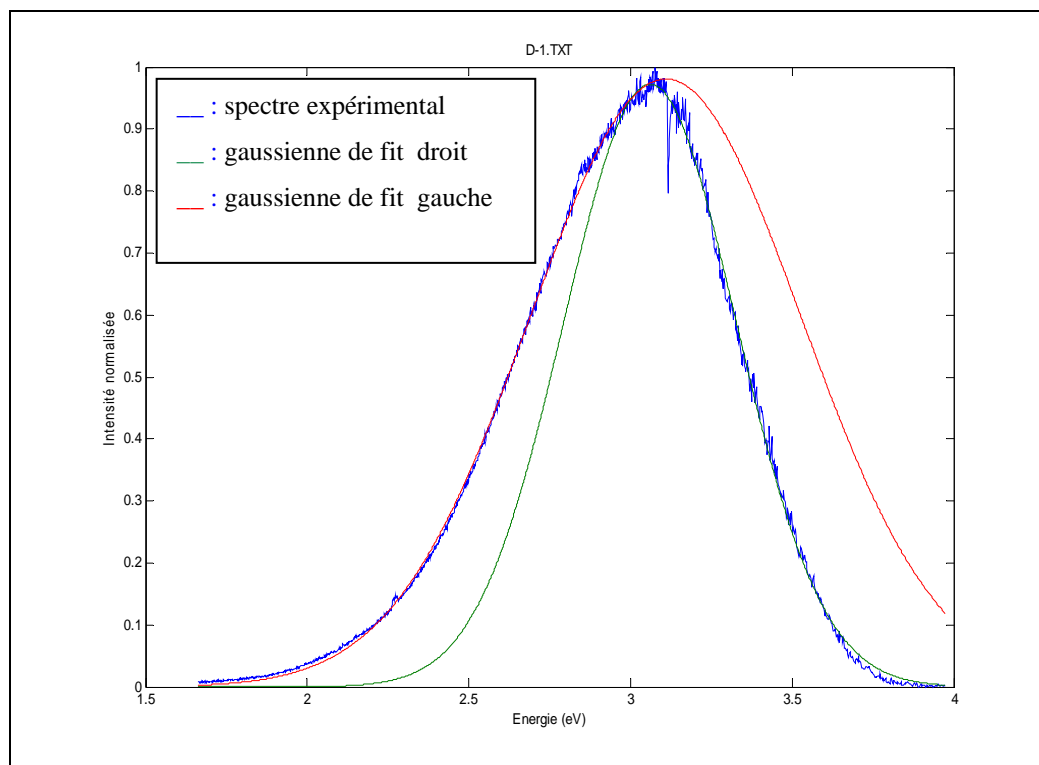


Figure 2 : spectre de fluorescence d'une résine dammar (courbe bleu), meilleure gaussienne haute énergie (courbe verte), meilleure gaussienne basse énergie (courbe rouge)

b. Complexité de la fluorescence des résines

Les résines sont composées de fluorophores qui n'ont jusqu'ici pas été identifiés. La nature de ces fluorophores dépend de la nature de la résine, de son type de vieillissement et des modifications chimiques qui en résultent. Dans cette première partie de l'étude, nous nous attachons à quantifier les caractéristiques des spectres de fluorescence des résines naturelles fraîches, vieilles artificiellement ou naturellement au moyen des deux critères précédemment décrits. Dans le cas des vernis, l'influence de la fluorescence des solvants est également prise en compte. Un balayage adéquat de la longueur d'onde d'excitation permet d'activer successivement tous les fluorophores contenus dans un échantillon. Pour caractériser l'influence de la nature de la résine, du solvant et de l'état de dégradation sur les spectres de fluorescence, nous étudions donc les variations de la longueur d'onde du maximum λ_{\max} ainsi que la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} . L'étude de ces variations nous permettra de déterminer les longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} permettant la meilleure différenciation des spectres des différents matériaux.

IV.1.2 Etude de la fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches

La première démarche de notre travail a consisté à étudier la fluorescence de résines fraîches, c'est-à-dire achetées chez des fournisseurs et n'ayant subi aucun vieillissement. Les trois résines que nous avons étudiées sont les résines dammar, mastic et sandaraque (figure 3).



Figure 3 : Trois résines naturelles : dammar (a), mastic (b) et sandaraque (c)

Elles ont été les plus majoritairement utilisées pour réaliser les vernis des tableaux européens entre le XVII^{ème} et le XIX^{ème} siècle, mais elles sont encore utilisées dans les ateliers de restauration pour leurs qualités optiques.

a. Préparation des échantillons de résines naturelles

Les échantillons de résines étudiées proviennent de différents fournisseurs, qui garantissent leur origine. Néanmoins nous n'avons pas d'information sur l'époque précise à laquelle elles ont été recueillies et la manière dont elles ont été stockées. Les résines se présentent sous forme de morceaux, plus ou moins gros dans le cas de la résine dammar et de la sandaraque ou sous forme de larmes, dans le cas de la résine mastic. Ces résines sont cassantes et de couleur jaune laiteuse, pour la dammar, plus orangée pour la sandaraque, et jaune or pour la mastic (figure 3). Afin de pouvoir correctement positionner les échantillons de résine dans le porte échantillon du spectrofluorimètre,

nous avons réduit en poudre les grains de résines pour obtenir une poudre compacte.

b. Position relative des spectres de fluorescence des trois résines

Nous avons étudié les spectres de fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque pour des valeurs de λ_{exc} comprises entre 280 et 400nm, par pas égal à 10 nm. Les variations de la longueur d'onde λ_{max} du maximum des spectres d'émission des spectres de fluorescence de ces résines en fonction de λ_{exc} sont présentées sur la figure 4.

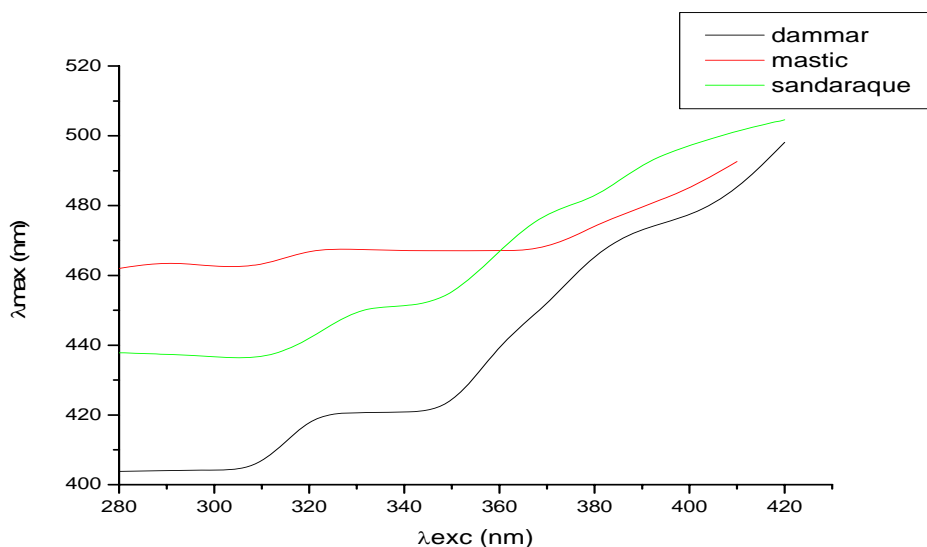


Figure 4: variation de la longueur d'onde λ_{max} du maximum du spectre d'émission de fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

λ_{exc} (nm)	280	320	360	400
$ \lambda_{max}(dammar)-\lambda_{max}(mastic) $ (nm)	58	47	27	8
$ \lambda_{max}(sandaraque)-\lambda_{max}(dammar) $ (nm)	34	21	27	13
$ \lambda_{max}(sandaraque)-\lambda_{max}(mastic) $ (nm)	25	26	0	21

Tableau 1 : écarts des λ_{max} pour deux résines différentes en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

- Pour une identification ultérieure, les longueurs d'onde λ_{max} des maxima des spectres de ces trois résines doivent être les plus espacées possibles. Au vu des résultats de la figure 4 et du tableau 1, le domaine des basses longueurs d'onde d'excitation doit donc être privilégié, soit pour $280 < \lambda_{exc} < 360$ nm.
- La résine dammar présente la variation la plus importante de la longueur d'onde λ_{max} du maximum du spectre d'émission, comme le montre la figure 4. Pour une longueur d'onde d'excitation variant entre 280 et 380 nm, la longueur d'onde du maximum varie de 130 nm pour la dammar, alors que pour la résine sandaraque et mastic elle ne vaut que 67 et 31 nm respectivement. Ceci traduit la présence de fluorophores de nature différente au sein de chacune des trois résines.
- Cependant, la figure 4 montre que pour $\lambda_{exc} = 360$ nm, les résines mastic et sandaraque possèdent la même longueur d'onde λ_{max} . Elles sont donc indifférenciables par ce seul critère. Il faut alors faire appel à la largeur à mi-hauteur des spectres de fluorescence $\Delta\lambda$.

c. Forme des spectres de fluorescence

La largeur $\Delta\lambda$ à mi-hauteur des spectres de fluorescence permet de caractériser la forme des spectres de fluorescence. La figure 5 montre l'évolution de cette largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ avec la longueur d'onde d'excitation pour les trois résines étudiées.

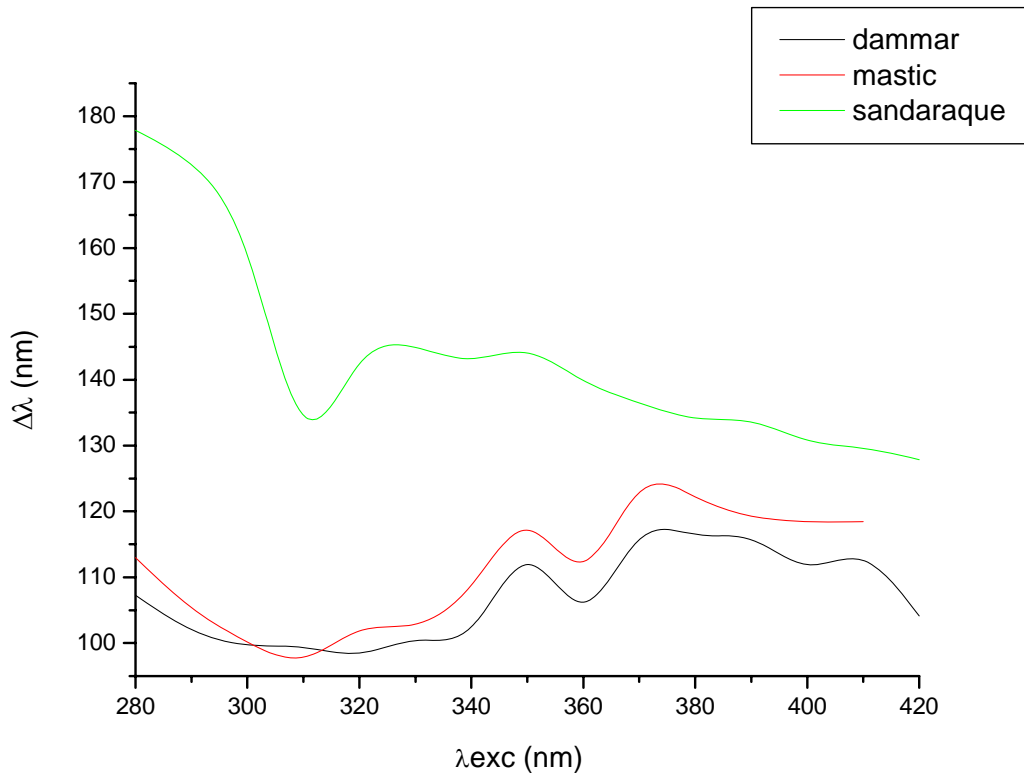


Figure 5 : variation de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres d'émission des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

- Si pour $\lambda_{exc} = 360$ nm, les résines mastic et sandaraque possédaient la même longueur d'onde λ_{max} , la figure 5 montre que leur spectre possède des largeurs à mi-hauteur bien distinctes. Elles peuvent donc être discriminées par ce deuxième critère. Il est à noter que quelque soit la longueur d'onde d'excitation, la largeur à mi-hauteur du spectre permettra de différencier la sandaraque des deux autres résines.
- La figure 5 met également en évidence la similitude de la forme des spectres de fluorescence des résines dammar et mastic. Pour ces deux résines, la largeur du spectre ne diffère pas de plus 7 nm quelque soit la longueur d'onde d'excitation. Ce seul critère ne permettra pas de les discriminer, ce qui n'était pas le cas du critère portant sur λ_{max} . Ce comportement est peut être dû à la

constitution similaire de ces deux résines triterpéniques à l'état non dégradé [6].

La position et la forme des spectres de fluorescence des résines fraîches dammar, mastic et sandaraque sont très sensibles aux variations de la longueur d'onde d'excitation. Nous pouvons en conclure les points suivants :

- La longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est le paramètre d'entrée principal que nous pouvons ajuster dans protocole expérimental. Il permet de différencier à la fois la position et la forme des spectres de fluorescence des trois résines fraîches. La bande passante de l'excitation, elle, ne modifie pas la forme des spectres d'émission, ceux-ci étant très larges.
- L'étude précédente a montré que pour distinguer deux résines fraîches à partir de leur spectre d'émission il faut se placer dans le domaine des faibles longueurs d'onde d'excitation comprises entre 280 et 350 nm.
- Pour balayer l'ensemble des fluorophores présents au sein des résines, plusieurs bases de données spectrales, correspondant à différentes longueurs d'onde d'excitation données, seront nécessaires pour une reconnaissance par comparaison.
- Cette étude systématique n'a jamais été réalisée jusqu'ici. Dans la littérature, la fluorescence des résines naturelles n'a été que très rarement étudiée dans un but d'identification [8]. Les spectres publiés ont été réalisés à une seule longueur d'onde d'excitation [8, 10-12], qui n'appartient pas au domaine compris entre 280 et 350 nm, que nous avons montré être privilégié [8, 12]. Néanmoins, les résultats montrent une tendance similaire à celle que nous avons mise en évidence lorsque l'on compare la longueur d'onde du maximum des spectres de la dammar, la mastic et la sandaraque.
- Concernant la forme des spectres, la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ n'est pas un critère permettant de discriminer les résines dammar et mastic. Seul, le spectre de la sandaraque possède une largeur $\Delta\lambda$ plus importante qui la distingue de ceux de la dammar et mastic. Il sera cependant fait appel à ce critère lors de la comparaison, lorsque la position du spectre inconnu mène à une identification ambiguë.

Cependant, les résines naturelles sont des matériaux organiques susceptibles de subir des transformations chimiques liées à leur vieillissement qui modifient les spectres

de fluorescence précédents. Les cinétiques de ce vieillissement influent également sur la composition finale de la résine. Le paragraphe portera donc sur l'évolution des spectres de fluorescence avec le vieillissement naturel ou accéléré.

IV.1.3 Etude de l'influence du vieillissement des trois résines d'études dammar, mastic et sandaraque

La compréhension du mode de dégradation global des résines est complexe. Il a par exemple été montré que le vieillissement de l'une des molécules contenues dans la résine dammar, l'hydroxydammarone, provoque l'apparition de nombreuses molécules [13]. La multiplication des constituants au sein du matériau rend plus complexe encore la compréhension de l'origine de sa fluorescence.

Le phénomène de fluorescence des résines est fortement amplifié par cette dégradation [12]. Les spectres d'émission présentés sur la figure 6 illustrent parfaitement ce constat pour les trois résines de notre étude.

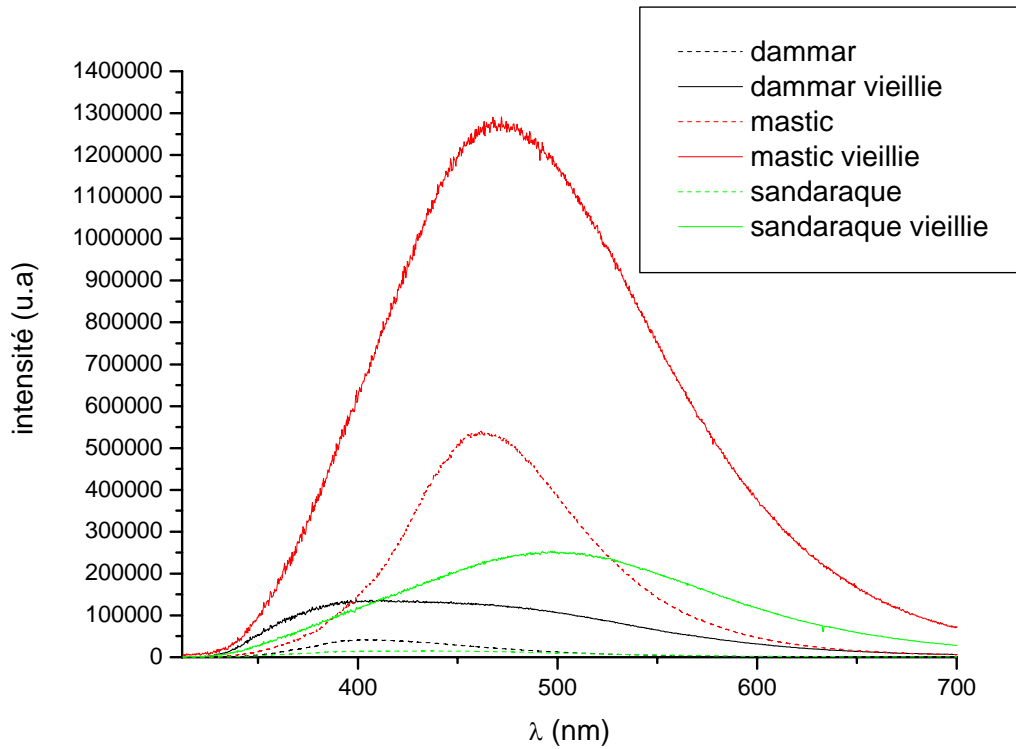


Figure 6 : Spectres d'émission non normalisés des résines dammar mastic et sandaraque, fraîches et vieilles pendant 330 heures à 75 °C obtenus avec les mêmes conditions d'excitation ($\lambda_{exc}=300nm$).et avec la même quantité de chacune des résines.

Le vieillissement thermique accroît fortement la quantité de groupes fluorophores au sein de la résine. Cette remarque est à l'origine de l'utilisation de lampes UV au sein des ateliers de restaurations. En effet, la fluorescence de zones recouvertes par un vernis ancien, donc plus ou moins dégradé, est bien plus intense et donc visible que les zones de vernis plus récents. La figure 6b illustre bien ce constat : les zones de repeints apparaissent très foncées sur le cliché réalisé sous UV, traduisant bien l'absence de fluorescence. De plus, une nette variation de la couleur de la fluorescence peut être observée entre les zones déterminées par les deux flèches bleues, alors qu'aucune variation de couleur provenant de la couche picturale n'est observée sur le cliché de gauche. Ceci met en lumière l'inhomogénéité de la couche de vernis.

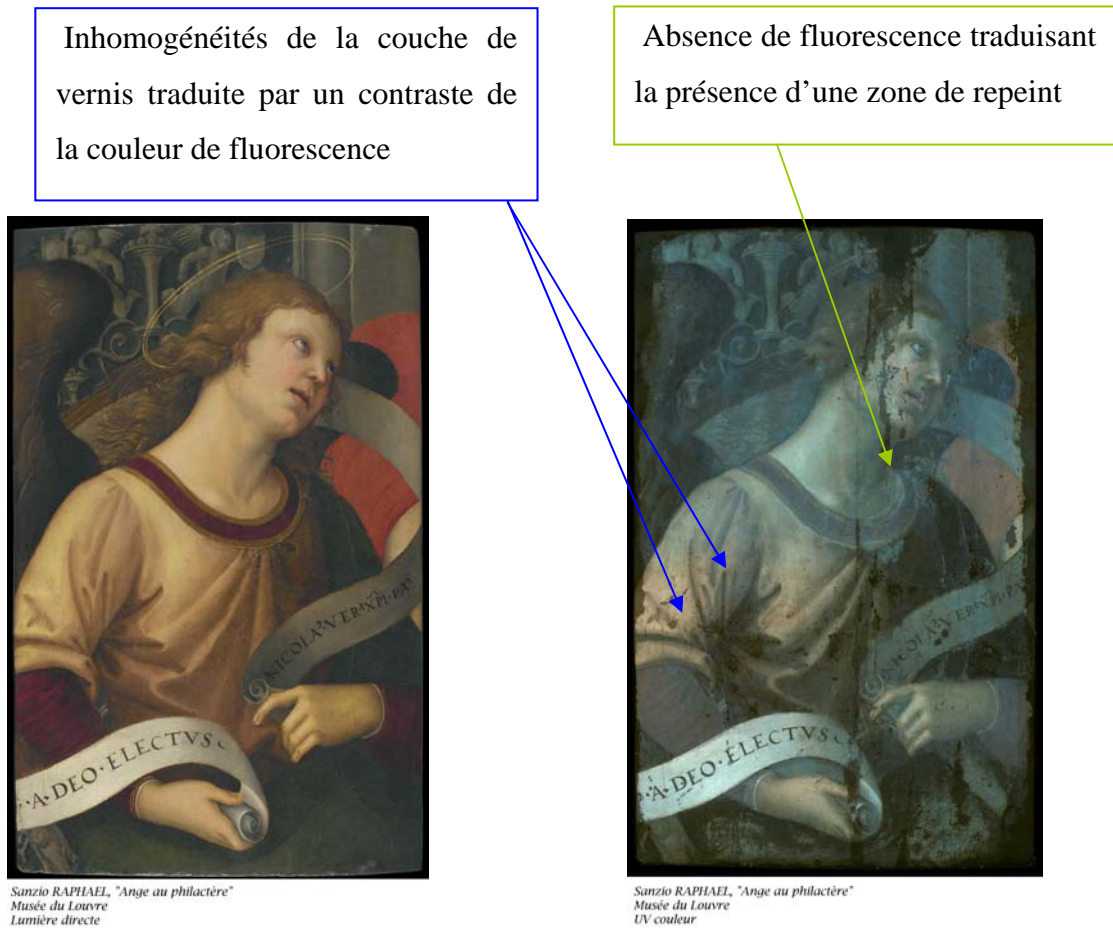


Figure 6bis : photographie couleur sous lumière blanche et UV de « Ange au Philactère » de Sanzio Raphaël – musée du Louvre. Photographie C2RMF (E. Lambert)

Les cinétiques des dégradations influençant fortement la nature des fluorophores créés, nous présentons l'étude de deux types de vieillissement : le vieillissement thermique et le vieillissement naturel.

a. Vieillissement thermique

Nous avons fait vieillir dans une étuve les trois résines dammar, mastic et sandaraque, réduites en poudre, pendant 330 heures à 75 C°. Ce protocole a été retenu pour obtenir d'importantes modifications des spectres de fluorescence. Nous n'avons cependant pas développé une étude complète sur le vieillissement des

résines, car les identifications à réaliser ultérieure porterons sur des films de vernis et non des résines pures.

a1. Position relative des spectres de fluorescence des trois résines

La comparaison entre les spectres d'une résine fraîche et de la même résine dégradée montre que le vieillissement thermique déplace toujours la valeur de la longueur d'onde λ_{\max} du maximum, quelque soit la nature de la résine et la longueur d'onde d'excitation choisie, observation déjà évoquée par R. de la Rie pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ [12] comme l'illustre la figure 7. Ceci est d'autant plus vrai que la longueur d'onde d'excitation choisie est faible. Il faudra là encore choisir le domaine des basse longueurs d'onde excitatrices pour discriminer le mieux les différents spectres de fluorescence.

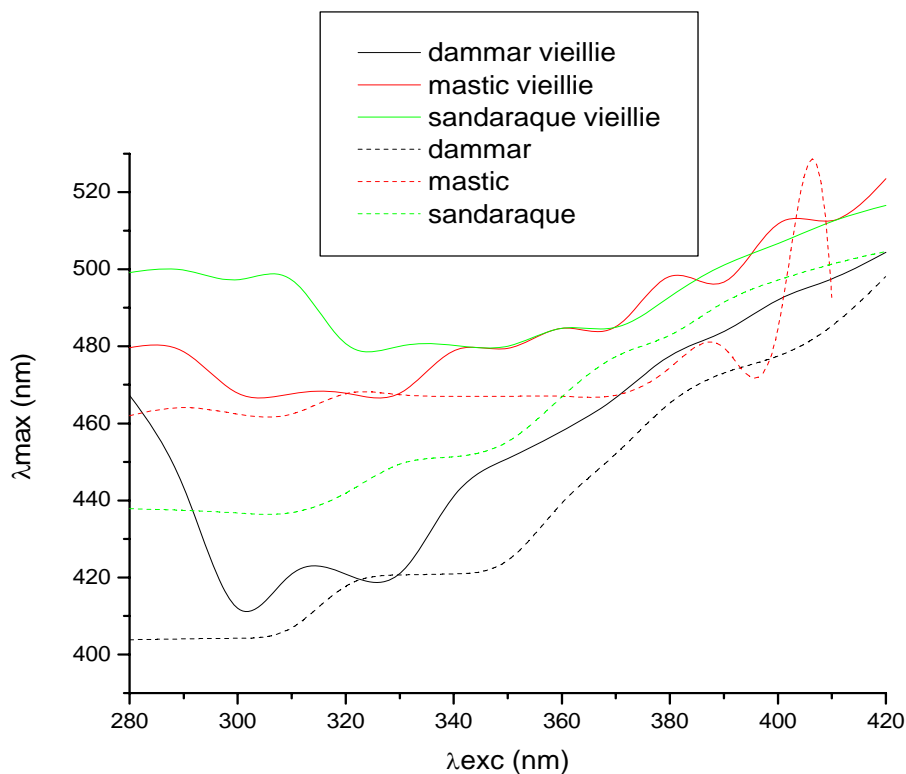


Figure 7 : variation de la longueur d'onde λ_{\max} du maximum du spectre d'émission de fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches et vieilles thermiquement pendant 330 heures à 75 C en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

Pour λ_{exc} comprise entre 280 et 320 nm, la variation de la longueur d'onde du maximum entre les échantillons frais et dégradés est plus importante pour la résine sandaraque que pour la dammar, elle-même plus importante que pour la mastic. Ceci traduit une modification plus fondamentale de la nature des groupes fluorophores dans la sandaraque. Il en découle l'inversion des courbes correspondant aux résines sandaraque et mastic fraîches et vieilles.

Pour une identification ultérieure, les longueurs d'onde λ_{max} des maxima des spectres de ces trois résines vieilles doivent toujours être les plus espacées possibles. Au vu des résultats de la figure 7, le domaine des basses longueurs d'onde d'excitation doit une fois de plus être privilégié, soit pour λ_{exc} comprise entre 280 et 320 nm.

Comme dans le cas des résines fraîches, le seul critère de position des spectres peut être insuffisant pour distinguer deux produits. La figure 7 montre que certains échantillons, vieillis et frais, possèdent les mêmes valeurs de longueur d'onde du maximum λ_{max} dans un même domaine de longueur d'onde d'excitation λ_{exc} . Le critère de forme $\Delta\lambda$ permettra alors de lever l'incertitude.

a2. Forme des spectres de fluorescence

La forme des spectres de fluorescence est fortement modifiée par les transformations chimiques engendrées par le vieillissement thermique. La largeur à mi-hauteur des spectres $\Delta\lambda$ subit une augmentation par rapport à celles des résines non dégradées, comme l'illustre la figure 8

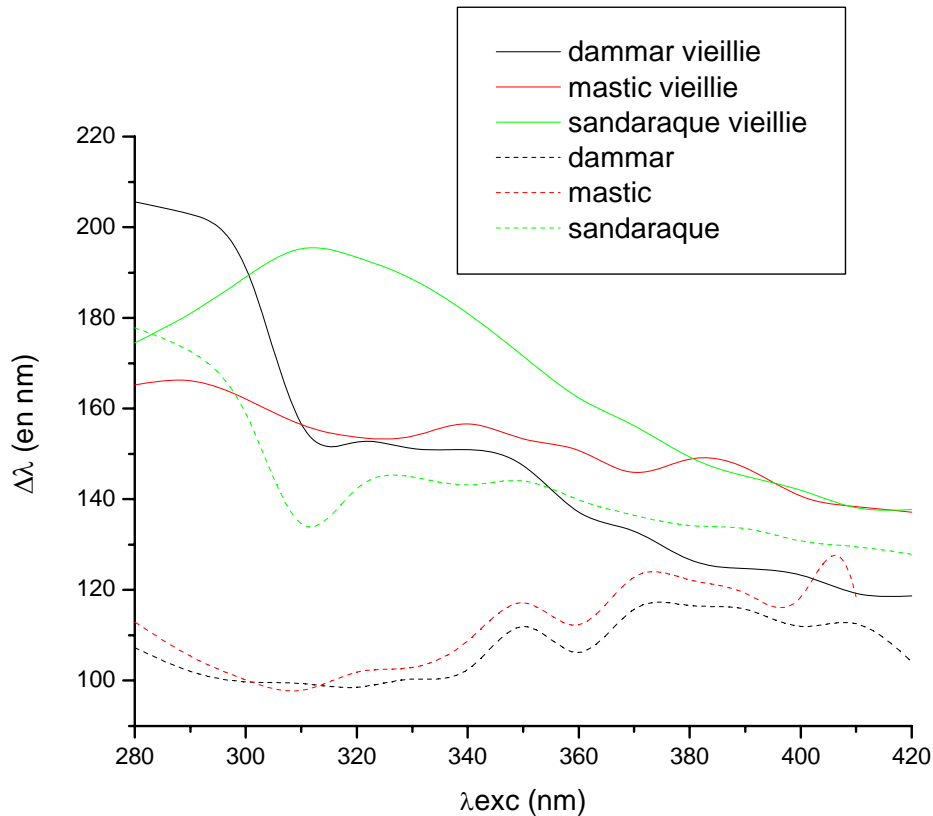


Figure 8 : variation de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres d'émission des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches et vieilles thermiquement pendant 330 heures à 75 °C en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

Le vieillissement thermique élargit les courbes de fluorescence, ce qui se traduit par l'augmentation des valeurs de $\Delta\lambda$. Il est étonnant de remarquer que pour $\lambda_{exc} = 310$ nm, les spectres des résines mastic et dammar vieillis et fraîches présentent la même largeur à mi-hauteur. De plus, la largeur des spectres de fluorescence est un critère plus discriminant dans le cas de ces deux résines vieilles que lorsqu'elles sont fraîches.

Dans le cas des résines fraîches ou dégradées, le domaine des basses longueurs d'onde d'excitation sera privilégié pour la reconnaissance par comparaison d'une résine inconnue.

b. Vieillissement naturel

Les échantillons de résines dammar, mastic et sandaraque que nous étudions ici proviennent des anciennes usines Lefranc & Bourgeois de Paris avant leur destruction en 1965. Elles nous ont été gracieusement offertes par Claude Yvel. Elles sont illustrées sur la figure 8bis.



Figure 8 bis: Résines dammar et sandaraque fraîche et anciennes de plus de cent ans (flacons aux étiquettes beiges et liseré noir en position externe) appartenant à Claude Yvel.

Ces résines ont séjourné sur les étagères de l'usine, exposées à la lumière naturelle sous une verrière zénithale pendant une centaine d'année. Ce vieillissement naturel leur confère une teinte jaune-orangée qui traduit l'apparition de groupes chromophores absorbant dans la partie du spectre du domaine visible.

b1. Position relative des spectres de fluorescence des trois résines

La comparaison entre les spectres d'une résine fraîche et de la même résine dégradée naturellement est présentée sur la figure 9.

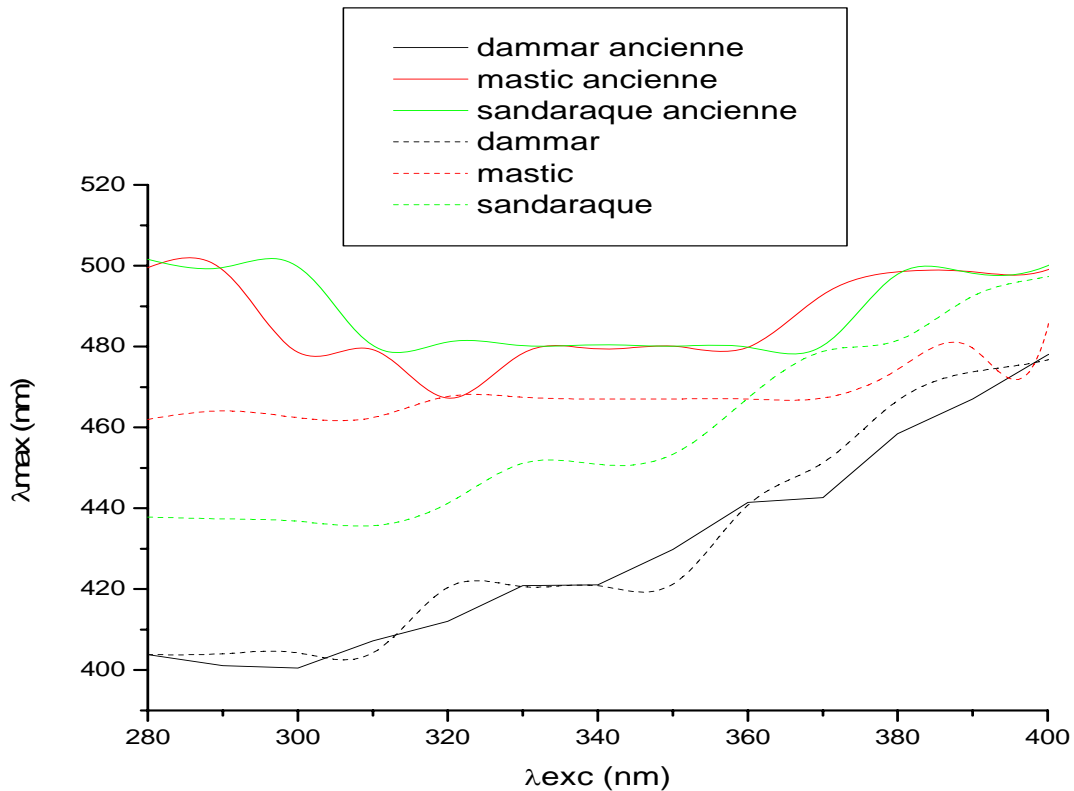


Figure 9 : variation de la longueur d'onde λ_{\max} du maximum du spectre d'émission de fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque fraîches et anciennes en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

- Comme précédemment, le vieillissement naturel accroît la longueur d'onde λ_{\max} du maximum des résines mastic et sandaraque quelque soit la longueur d'onde d'excitation choisie. Par contre, la position du spectre de fluorescence de la résine dammar n'est pas influencée par le vieillissement naturel ($|\lambda_{\max \text{ dammar ancienne}} - \lambda_{\max \text{ dammar fraîche}}| < 8 \text{ nm}$), donc la nature des fluorophores majoritaires qui la composaient dans l'état non dégradé ne semble pas avoir été modifiée.
- La distinction entre la résine dammar et les deux autres s'accroît avec le vieillissement naturel, d'autant plus que la longueur d'onde d'excitation est faible, comme l'illustre le tableau 1. En revanche, ce domaine des basses longueurs d'ondes ne s'avère plus aussi approprié pour distinguer les résines mastic et sandaraque.

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

Résines fraîches	Résines anciennes
$\lambda_{\max}\text{dammar} - \lambda_{\max}\text{sandaraque} = 30 \text{ nm}$	$\lambda_{\max}\text{dammar} - \lambda_{\max}\text{sandaraque} = 100 \text{ nm}$
$\lambda_{\max}\text{dammar} - \lambda_{\max}\text{mastic} = 60 \text{ nm}$	$\lambda_{\max}\text{dammar} - \lambda_{\max}\text{mastic} = 100 \text{ nm}$

Tableau 1 : Ecarts entre les longueurs d'onde λ_{\max} du maximum de fluorescence des trois résines fraîches et anciennes excitées à $\lambda_{\text{exc}}=280 \text{ nm}$.

- Bien que les cinétiques de dégradation diffèrent entre les vieillissement naturel et thermique accéléré, une augmentation similaire de la valeur de la longueur d'onde λ_{\max} des maxima des spectres de fluorescence est observée pour les résines sandaraque et mastic, par rapport aux mêmes résines fraîches.
- La figure 10 permet de comparer l'influence de la nature du vieillissement sur la position des spectres de fluorescence de ces résines. Seule la position du spectre de fluorescence de la résine dammar est sensible au type de vieillissement. Une étude plus approfondie de la fluorescence de la résine dammar en fonction des conditions de vieillissement thermique serait donc intéressante à mener, en comparant les résultats obtenus sur l'évolution des compositions précédemment publiés [14].

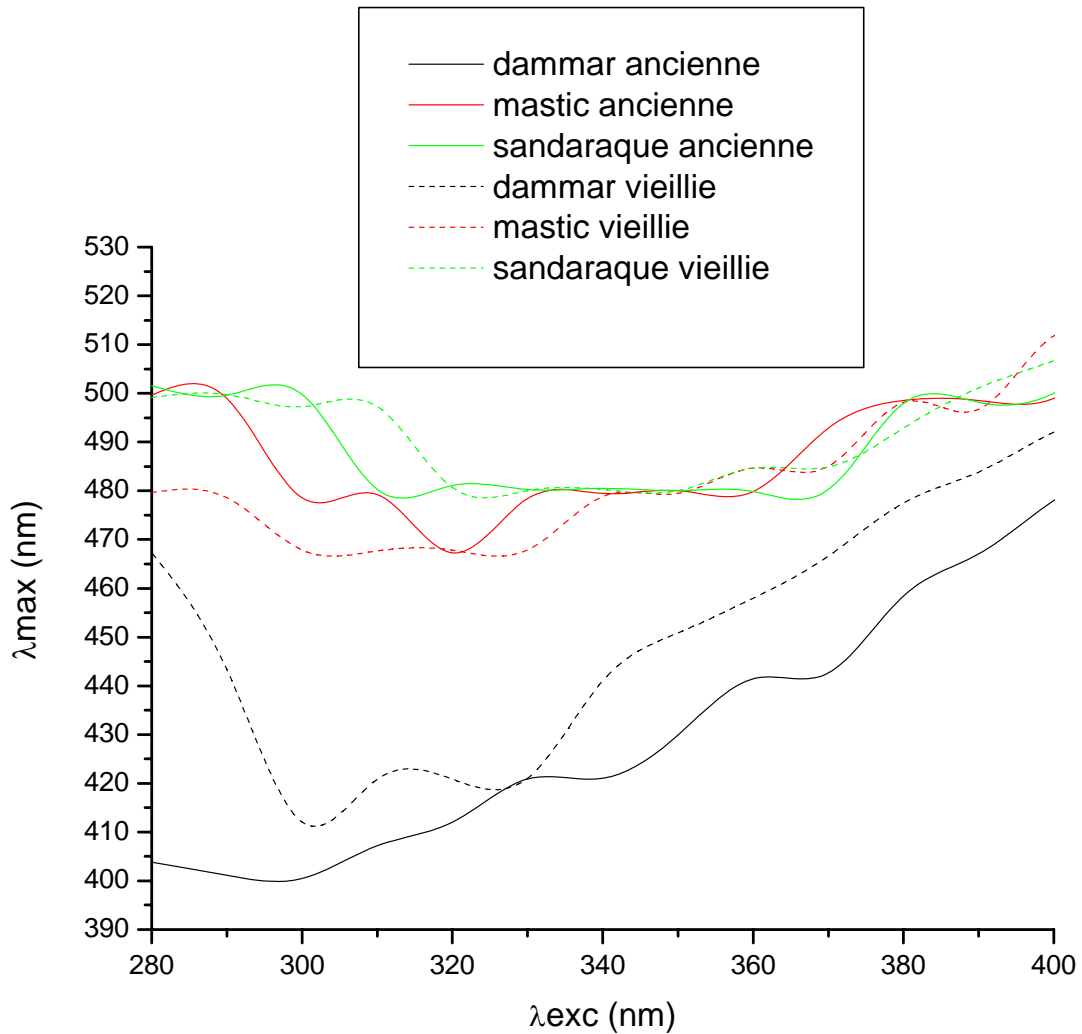


Figure 10 : variation de la longueur d'onde λ_{max} du maximum du spectre d'émission de fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque anciennes et vieilles thermiquement pendant 330 heures à 75 C° et anciennes en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

b2. Forme des spectres de fluorescence

- Comme l'illustre la figure 11, le vieillissement naturel accroît la largeur à mi hauteur $\Delta\lambda$ des spectres des trois résines étudiées. Aux basses longueurs

d'onde d'excitation, le critère $\Delta\lambda$ permet de mieux différencier les spectres de résines dammar et mastic vieilles naturellement que lorsque celles-ci étaient fraîches. Il est remarquable de noter qu'à partir de $\lambda_{exc} = 310$ nm, la largeur $\Delta\lambda$ des spectres de la résine dammar reste constante. Les longueurs d'onde d'excitation comprises entre 290 et 340 nm restent à privilégier pour une identification des résines fondée sur la forme des spectres.

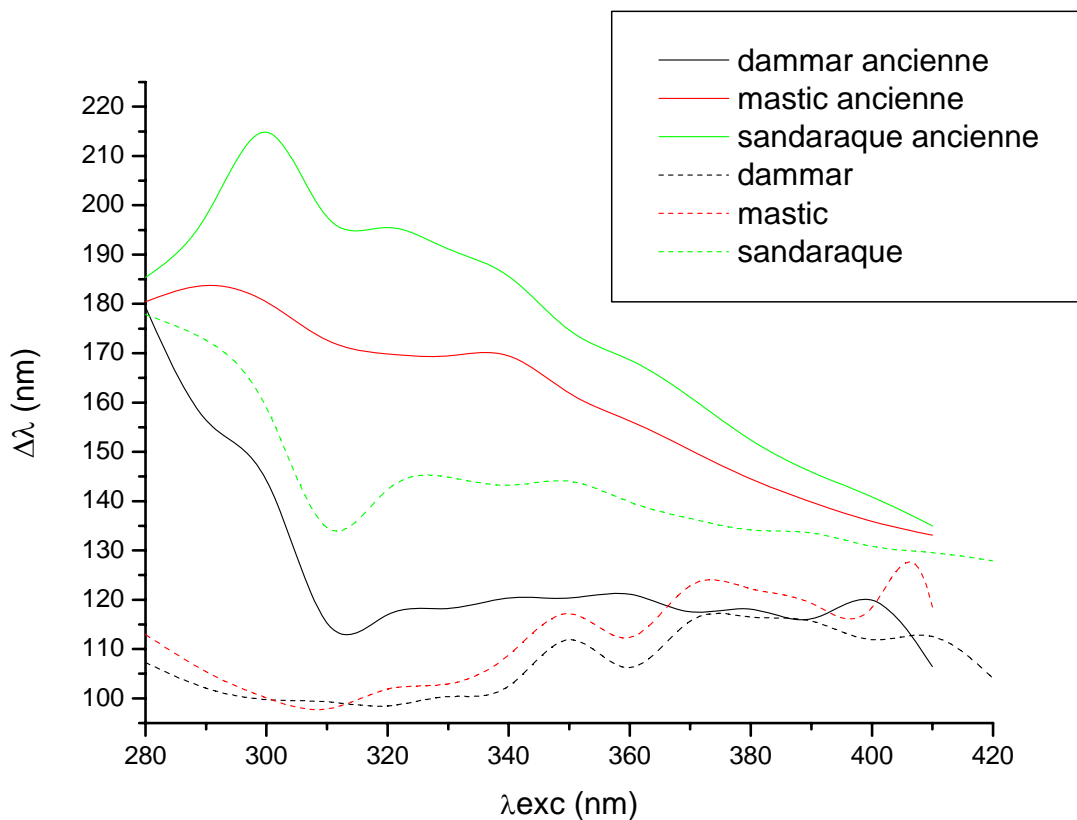


Figure 11 : variation de la longueur d'onde λ_{max} du maximum du spectre d'émission de fluorescence des résines dammar, mastic et sandaraque anciennes et vieilles thermiquement pendant 330 heures à 75 °C en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

- Comme précédemment, le critère de forme $\Delta\lambda$ s'avère complémentaire du critère de position λ_{max} . Par exemple pour $\lambda_{exc} = 310$ nm, la différenciation des spectres des résines mastic et sandaraque n'est pas possible au seul moyen du

paramètre λ_{\max} , identique pour les deux résines. Elle devient plus évidente en tenant compte du critère de forme : $\Delta\lambda$ dammar - $\Delta\lambda$ mastic = 70 nm pour $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm.

- La figure 12 permet de comparer l'influence de la nature du vieillissement sur la forme des spectres de fluorescence de ces résines. De même que pour l'étude du critère de position λ_{\max} , les largeurs à mi-hauteur des spectres de la résine sandaraque sont très semblables et celle de la résine dammar sont également les plus sensibles au type de vieillissement, quelque soit la longueur d'onde d'excitation.

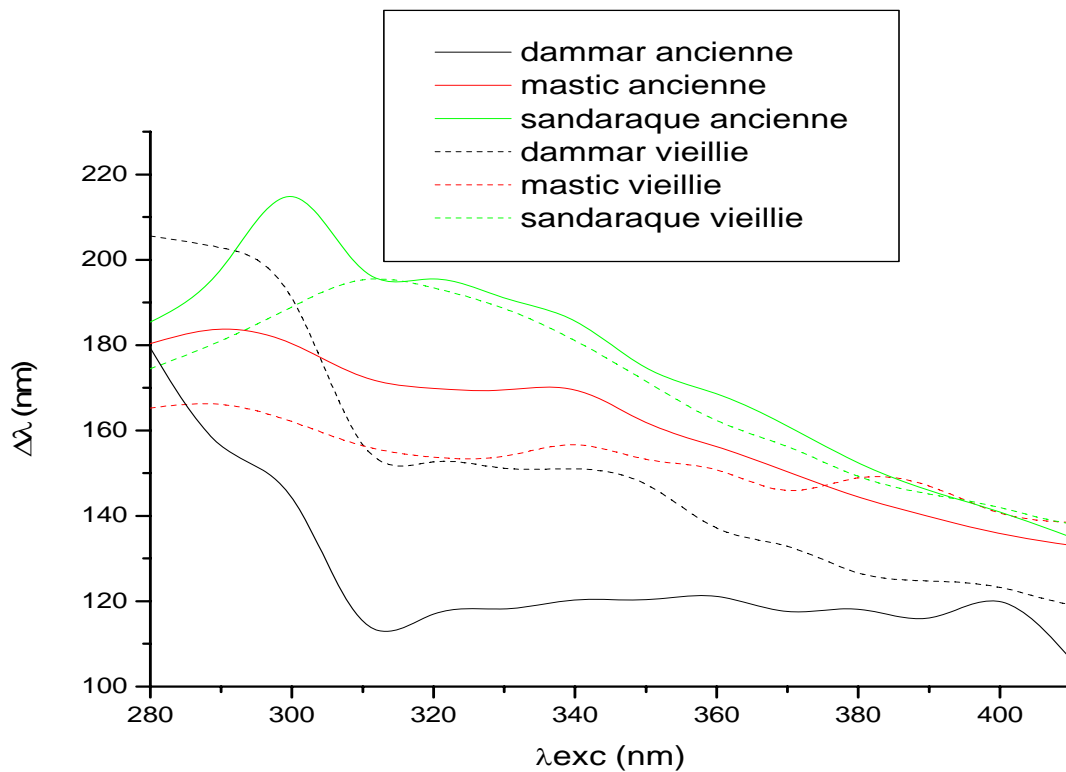


Figure 12 : variation de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres d'émission des résines dammar, mastic et sandaraque anciennes et vieilles thermiquement pendant 330 heures à 75 °C en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

A ce stade de notre étude, l'origine du vieillissement ne peut être déterminée à partir de l'analyse du spectre de fluorescence. Néanmoins, la nature du vieillissement

n'influe que très peu sur les caractéristiques des spectres de fluorescence de la résine sandaraque mais de manière bien plus intense sur ceux de la dammar. Une étude dédiée à l'influence de différents protocoles de vieillissement peut être envisagée afin de corrélérer les modifications des spectres de fluorescence aux dégradations chimiques observées.

IV.1.4 Conclusions sur la fluorescence des résines

Pour pouvoir distinguer les spectres de fluorescence des trois résines d'étude, deux critères relatifs à la position et à la forme des spectres de fluorescence ont été retenus.

- Le premier porte sur la longueur d'onde λ_{\max} du maximum des spectres de fluorescence. Deux spectres A et B seront considérés arbitrairement comme distinguables si l'écart $|\lambda_{\max}(A) - \lambda_{\max}(B)|$ est supérieur à 20 nm.
- Le second porte sur la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres de fluorescence. Deux spectres A et B seront considérés comme distinguables si l'écart $|\Delta\lambda(A) - \Delta\lambda(B)|$ est supérieur à 20 nm.

L'étude a montré que pour les longueurs d'onde d'excitation 280 - 410 nm, il faut privilégier les basses longueurs d'onde pour distinguer deux spectres. En respectant les critères précédents, le tableau ci-dessous précise le domaine à utiliser.

Etat des Résines	Critère λ_{\max}	Critère $\Delta\lambda$
fraîches	280 - 350 nm	Seule la sandaraque est distinguable $\forall \lambda_{\text{exc}}$
vieillies thermiquement	290 - 320 nm	300 nm
anciennes (dammar toujours distinguable)	300 nm	290 - 340 nm

Tableau 2 : domaines de longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} à privilégier pour différencier des spectres de résines fraîches, vieilles thermiquement ou ancienne selon les critères de position et de forme.

IV.2 Etude de la fluorescence de films de vernis préparés à partir des trois résines d'études

IV.2.1 Introduction

L'étude des caractéristiques de fluorescence des résines brutes est une première étape dans l'analyse de la fluorescence des vernis. En effet, les produits tels que l'essence de térébenthine ou d'huile de lin, qu'il faut ajouter aux résines pour réaliser un film de vernis, fluorescent également et sont aussi sensibles au vieillissement. Nous présenterons donc dans le paragraphe suivant une étude non exhaustive de la fluorescence des vernis en films (comparée à celle des résines).

Comme cela a été évoqué dans le premier chapitre de notre travail, les résines dammar, mastic et sandaraque ont été les plus utilisées en Europe de l'ouest entre le XV^{ème} et le XIX^{ème} siècle pour la préparation de films de vernis. Ces résines sont encore utilisées dans les ateliers de restauration.

Dans cette deuxième partie, nous présentons la fluorescence de films de vernis préparés à partir de ces trois résines. De même que pour les résines, nous présenterons l'influence du vieillissement thermique sur les caractéristiques de fluorescence des films. Puis, nous déterminerons également les longueurs d'onde d'excitations les plus appropriées pour reconnaître ultérieurement un vernis inconnu.

IV.2.2 Préparation des échantillons

La diversité des recettes étant extrêmement importante, nous avons sélectionné trois recettes de vernis choisies pour représenter l'éventail des vernis les plus typiques :

- 1 vernis gras, à base d'huile de lin (40% en poids de résine, 60 % d'huile de lin)
- 1 vernis maigre, à base d'essence de térébenthine (40% de résine, 60 % d'essence de térébenthine)
- 1 vernis mixte, mélangeant l'essence de térébenthine et de l'huile de lin. (40% de résine, 50 % d'essence de térébenthine, 10 % d'huile de lin)

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

Ces vernis ont été préparés à chaud, c'est-à-dire en portant le solvant à une température d'environ 75 C°. Lorsque la température de l'huile ou de l'essence est suffisamment élevée, la résine broyée en fine poudre est ajoutée. Après un léger refroidissement, un liquide plus ou moins visqueux, selon la quantité d'huile et de résine utilisée, est obtenu.

Le vernis sous forme liquide doit être appliqué sur un support rigide et non fluorescent pour étudier sa fluorescence. Nous avons donc appliqué le film de vernis, illustré sur la figure 13, sur une plaquette métallique, non-fluorescente, au moyen d'un étaleur de peinture, qui permet de contrôler de l'épaisseur humide du film de vernis.

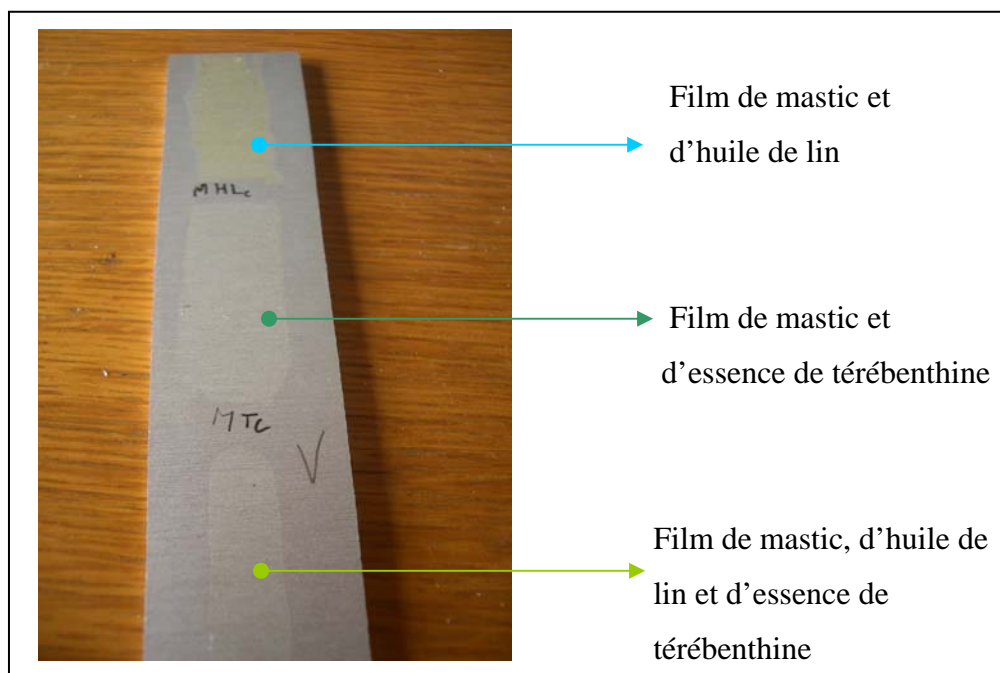


Figure 13 : Echantillons de trois types de vernis mastic : vernis gras, vernis maigres et vernis mixtes.

Remarque sur la fluorescence de l'huile de lin

L'utilisation de l'huile de lin dans la préparation des films de vernis perturbe fortement la fluorescence des échantillons. En effet, l'huile de lin est un matériau susceptible de fluorescer en raison de sa structure chimique. La dégradation des

acides gras constituant l'huile de lin, pendant son séchage puis son vieillissement, est due à la présence de liaisons insaturées intrinsèques qui s'oxydent suivant des processus radicalaires. Les radicaux se rassemblent en formant des liaisons covalentes entre molécules qui engendrent une réticulation de l'huile. La solidification de l'huile est assurée par la décomposition des radicaux hydroperoxydes [2] créés qui mènent à la formation d'un réseau tridimensionnel complexe. La structure rigide formée, riche en multiples liaisons conjuguées, favorise la fluorescence de l'huile de lin.

La fluorescence de l'essence de térébenthine est beaucoup moins intense. Elle est essentiellement due à la présence majoritaire de la molécule α -pinène.

IV.2.3 Etude de la fluorescence des films de vernis frais

a. les vernis gras

La figure 14 présente l'évolution des critères précédents en fonction de la longueur d'excitation.

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

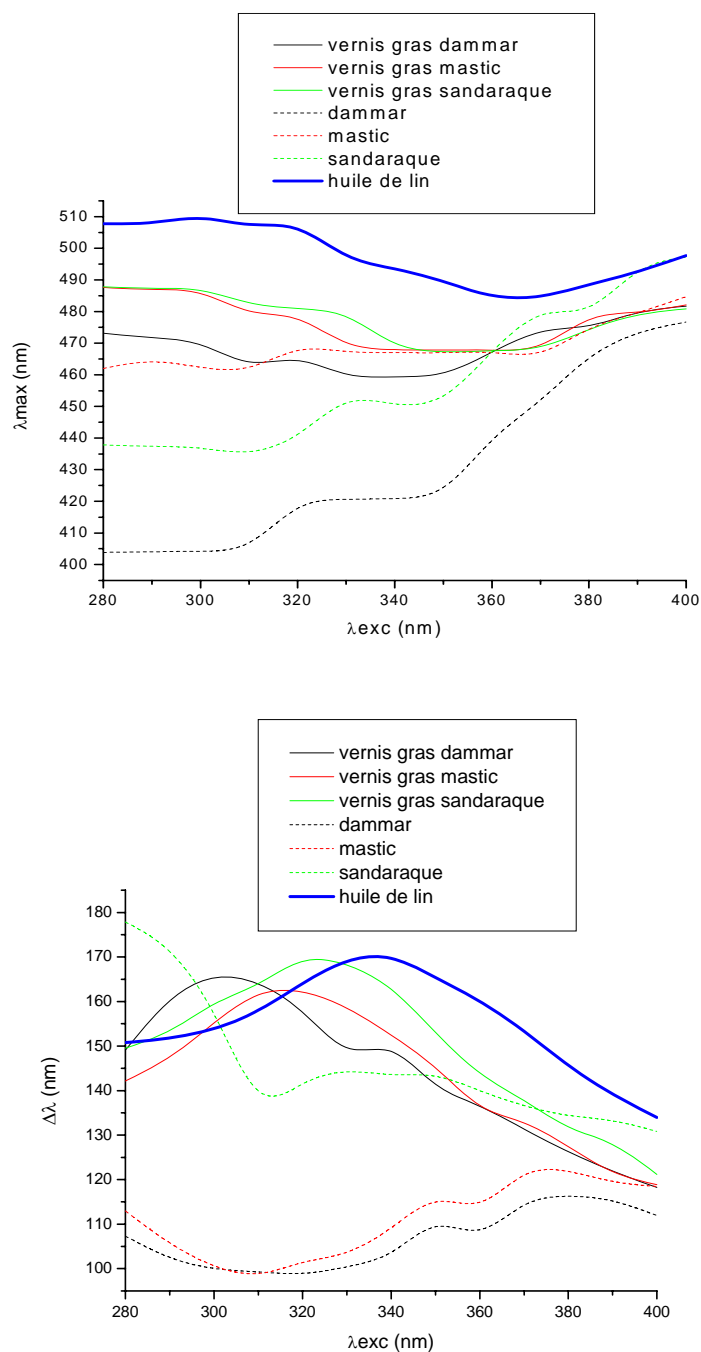


Figure 14 : variation de la longueur d'onde λ_{\max} du maximum et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres des vernis gras dammar, mastic et sandaraque frais et de l'huile de lin comparés aux résines brutes correspondantes, en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

- Les spectres de fluorescence des vernis gras sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux spectres des résines. Les écarts des longueurs d'onde λ_{\max} du maximum se resserrent dans le cas de vernis, ce qui rendra la distinction des spectres plus difficile. Enfin, si λ_{\max} croît monotonement avec λ_{exc} dans le cas des résines, elle varie peu dans le cas des vernis et son évolution suit celle de l'huile de lin. La fluorescence de l'huile de lin prédomine dans celle de ces vernis gras.
- Les spectres de fluorescence des vernis gras s'élargissent comparés aux spectres des résines. On retrouve également l'influence prédominante de l'huile de lin dans l'évolution de la largeur des spectres de fluorescence de ces vernis gras.

b. les vernis maigres

La figure 15 présente l'évolution des critères précédents en fonction de la longueur d'excitation.

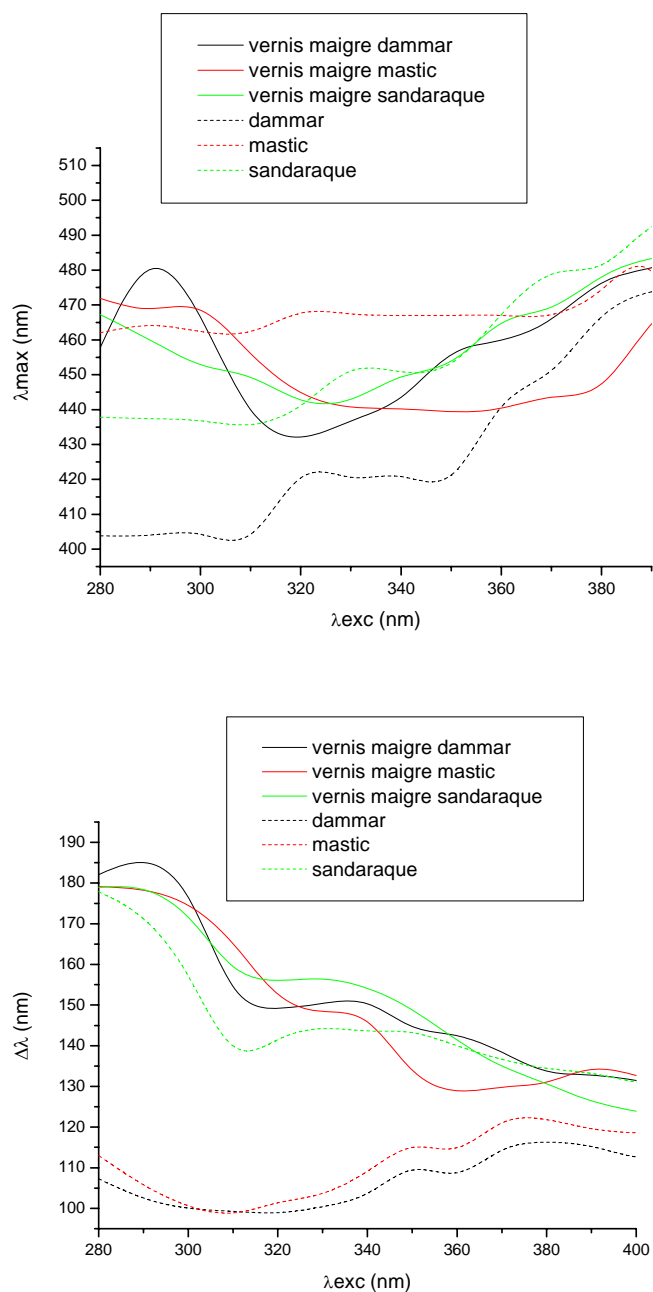


Figure 15 : variation de la longueur d'onde λ_{max} du maximum et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres des vernis maigres dammar, mastic et sandaraque frais comparés aux résines brutes correspondantes, en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

- Selon la nature de la résine mais également selon le domaine de longueur d'onde d'excitation, l'évolution de la position des spectres de ces vernis maigres ne semble pas répondre à une évolution caractéristique.
- En revanche, la largeur des spectres des vernis maigres diminue lorsque la longueur d'onde excitatrice augmente.

c. les vernis mixtes

La figure 16 présente l'évolution des critères précédents en fonction de la longueur d'excitation.

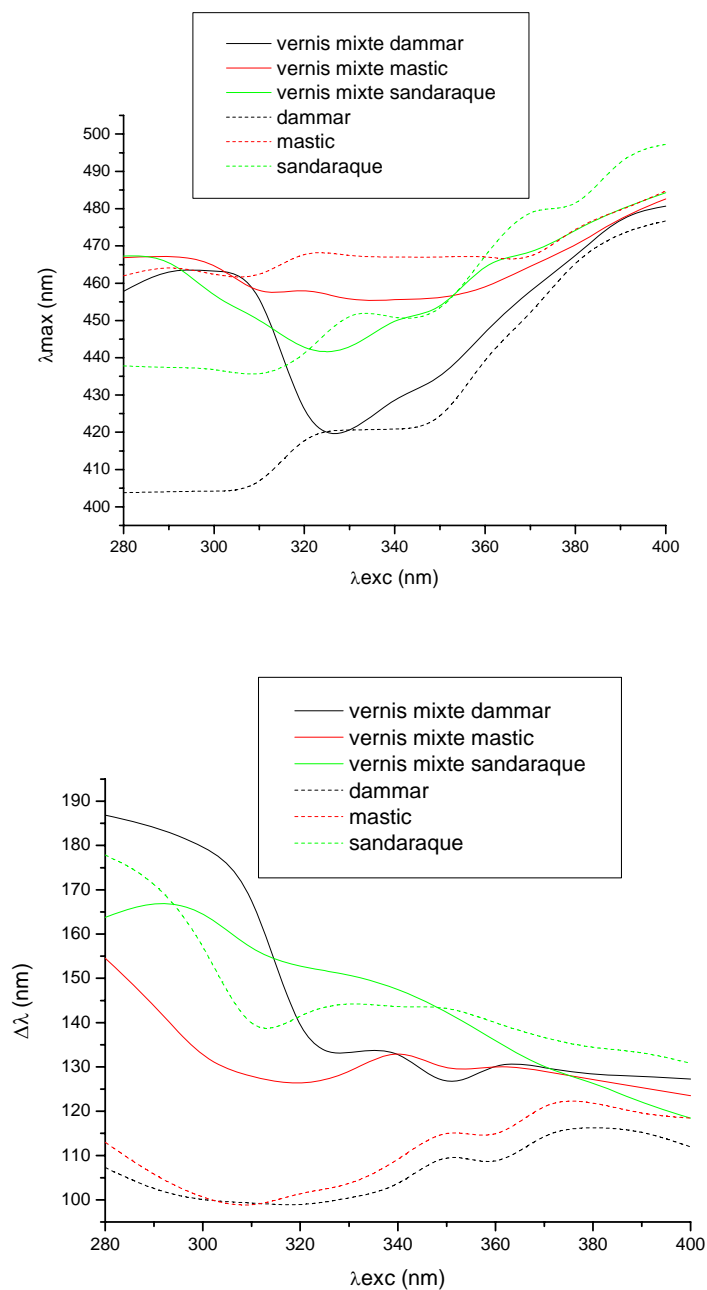


Figure 16 : variation de la longueur d'onde λ_{max} du maximum et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres des vernis mixtes dammar, mastic et sandaracue frais comparés aux résines brutes correspondantes, en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

- Contrairement aux spectres des résines brutes, le domaine privilégié de longueurs d'onde d'excitation pour distinguer les spectres des vernis mixtes selon leur position se situe entre 320 et 340 nm.
- Par contre, le domaine des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 310 nm est à favoriser pour différencier les spectres de fluorescence par leur largeur.

Les courbes de la figure 16 sont à rapprocher de celles de la figure 15, ce qui s'explique par la prédominance de la fluorescence de l'essence de térébenthine dans les deux recettes utilisées.

IV.2.3 Etude du vieillissement thermique des films de vernis

De la même manière que pour les résines brutes, un vieillissement thermique de 330 heures à 75 C° en étude a été réalisé pour les films étudiés. Nous présentons dans cette partie l'influence du vieillissement sur la fluorescence des trois vernis gras et mixtes.

a. les vernis gras

La figure 17 présente l'évolution des critères précédents en fonction de la longueur d'excitation.

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

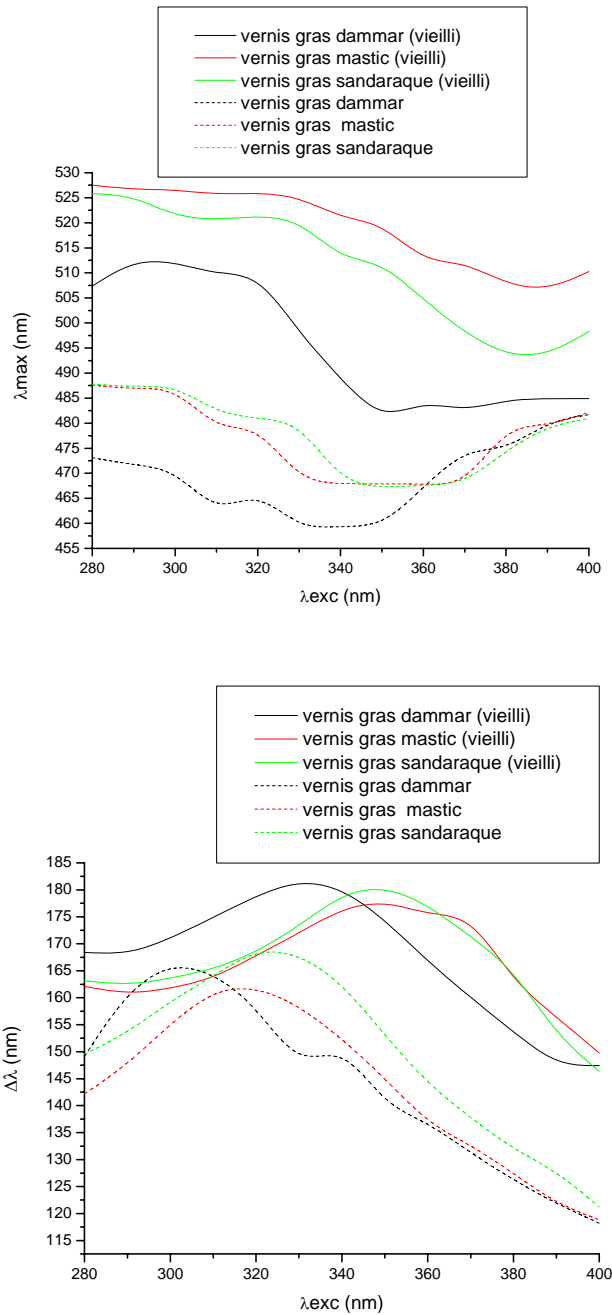


Figure 17 : variation de la longueur d'onde λ_{max} du maximum et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres des vernis gras dammar, mastic et sandaraque frais vieillis et frais en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

- Le vieillissement thermique augmente la longueur d'onde du maximum quelque soit la nature de la résine et la longueur d'onde d'excitation. De plus, les maxima des spectres des trois vernis sont plus espacés après vieillissement. Le domaine 320 - 360 nm est à privilégier pour les distinguer. Le maximum des spectres du vernis dammar vieilli est toujours très inférieur à celui des spectres des deux autres vernis.
- Le vieillissement thermique étale la largeur des spectres de fluorescence quelque soit la nature de la résine et la longueur d'onde d'excitation. La fluorescence de l'huile de lin ici vieillie prédomine toujours et par la même rend identique les largeurs des spectres des vernis mastic et sandaraque dans tous le domaine d'étude. Seul le spectre du vernis dammar se distingue une fois de plus.

b. les vernis mixtes

La figure 18 présente l'évolution des critères précédents en fonction de la longueur d'excitation.

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

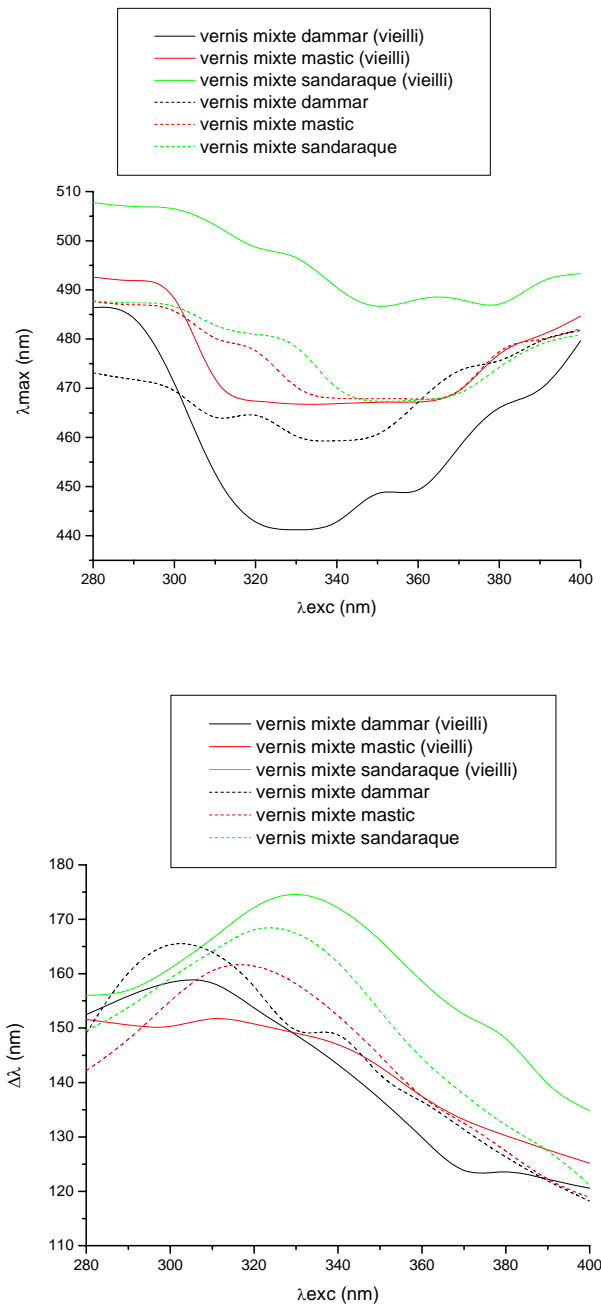


Figure 18 : variations de la longueur d'onde λ_{max} du maximum et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres des vernis mixtes dammar, mastic et sandaraque frais vieillis et frais en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}

- Selon la nature de la résine mais également selon le domaine de longueur d'onde d'excitation, l'évolution de la position des spectres de ces vernis ne semble pas répondre à une évolution caractéristique. De plus, les maxima des spectres des trois vernis sont plus espacés après vieillissement. Le domaine 320 - 360 nm est à privilégier pour les distinguer, comme dans le cas des vernis gras vernis. Le maximum des spectres du vernis dammar vieilli est toujours très inférieur à celui des spectres des deux autres vernis.
- Le vieillissement thermique n'étale la largeur des spectres de fluorescence que dans le cas du vernis sandaraque. L'étude de cette largeur permet de mieux différencier les vernis vieillis que les frais pour des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 330 nm.

Quelque soit la recette de préparation, le critère de position permettra de mieux discriminer les spectres de fluorescence des vernis lorsqu'ils ont vieillis que lorsqu'ils sont frais. Ce résultat permet d'envisager favorablement une identification ultérieure de vernis anciens apposés sur des œuvres d'art.

Conclusion

Cette étude met en évidence la variété des fluorophores présents dans les résines et les vernis, frais et vieillis. Elle met en exergue la nécessité d'analyser les spectres de fluorescence à plusieurs longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} de façon à balayer ces différents fluorophores. Pour chaque valeur de cette longueur d'onde d'excitation, un seul maximum de fluorescence est observé, dont la position et la forme sont caractéristiques des fluorophores majoritaires à cette longueur d'onde d'excitation.

Pour la reconnaissance ultérieure d'une résine ou d'un vernis inconnu, la comparaison des caractéristiques des maxima sera nécessaire (mais pas suffisante). L'étude précédente a montré que dans le cas des résines brutes, fraîches ou vieilles, le domaine des basses longueurs d'onde d'excitation est à privilégier alors que dans le cas vernis, un domaine plus central et restreint est à favoriser.

Au terme de cette étude, il apparaît que l'identification d'un vernis inconnu ne peut reposer sur l'utilisation du seul critère de position caractérisé par la longueur d'onde du maximum λ_{max} des spectres de fluorescence, ni du seul critère de forme caractérisé par la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres.

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

Le premier critère de position et le second critère de forme seront successivement privilégiés pour comparer un spectre inconnu à ceux d'une base de données. Ce sera l'objet du chapitre suivant. En effet, la connaissance de λ_{\max} et $\Delta\lambda$ directement à partir du lissage d'un spectre expérimental ne permet pas une reconnaissance fiable d'un vernis inconnu. Il faut faire appel aux informations contenues dans l'ensemble du spectre pour améliorer cette reconnaissance. Nous avons donc fait appel à une méthode purement mathématique de reconnaissance de courbes, qui compare le spectre d'un échantillon inconnu à ceux d'une base de données de spectres de référence.

Références

1. Dietemann, P., *Towards more stable natural resin varnishes for paintings*. 2003, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich: Zurich.
2. Garnier, N., *Détermination de la structure moléculaire et des mécanismes chimiques de dégradations des vins d'origine archéologique*, in *Chimie*. 2002, Université ParisVI: Paris.
3. Dominique Scalarone, M.L., Oscar Chiantore, *Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002. **64**(2002): p. 345-361.
4. Schoenemann, A., *Spectroscopic and Chromatographic investigation of binding media of art objects*. 2001: Vienne.
5. Pistre, M.-S., *Contribution à l'Etude d'icônes et de peintures post-byzantines par différentes techniques chromatographiques et spectroscopiques*. 2001: Avignon.
6. Van der Doelen, G., *molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*. 1999: Amsterdam.
7. Van den Berg, K.J., et al., *Cis-1,4-poly-B -myrcene; the structure of the polymeric fraction of mastic resin (Pisatcia lentiscus L.) elucidated*. *Tetrahedron Letters*, 1998. **39**: p. 2645-2648.
8. Larson, L.J., Kim Shin, J., and Zink, J.I., *Photoluminescence spectroscopy of natural resins and organic binding media of paintings*. *J. of the Am. Ins. for Cons.*, 1991. **30**: p. 89-104.
9. Dietemann, P., et al., *A mass-spectrometry and electron paramagnetic resonance study of photochemical and thermal aging of triterpene varnishes*. *Analytical Chemistry*, 2001. **73**: p. 2087-2096.
10. Miyoshi, T., *Fluorescence from resins for oil paintings under N2 Laser excitation*. *Jap J. App. Phys*, 1982. **17**: p. 1717-1728.
11. Miyoshi, T., *Fluorescence from oil colours, linseed oil and poppy oil under N2 laser excitation*. *Jap J. App. Phys*, 1985. **31**: p. 371-372.

Chapitre IV - Analyse de la fluorescence de résines et de vernis de référence

12. de la Rie, R., *Fluorescence of paint and varnish layers (part 1, part 2, part 3)*. Stud. in Cons., 1982. **27**: p. 1-7.
13. Dietemann, P., et al., *Artificial photoageing of triterpenes studied by Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*. Helvetica Chimica Acta, 2000. **83**: p. 1766-1777.
14. de la Rie, R., *Photochemical and thermal degradation films of dammar resin*. Studies in Conservation, 1988. **34**(1): p. 9-19.

Chapitre V : Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Introduction	120
V.1 Constitution d'une base de données de spectres de fluorescence	120
V.1.1 Choix des données de la base	120
V.1.2 Sélection des échantillons	121
V.1.3 programme IDL de construction et gestion des bases de données	121
V.2 Deux programmes de comparaison IDL	122
a. nécessité de deux méthodes	124
b. principes communs aux deux méthodes	124
c. Amélioration du calcul de ϵ pour chaque méthode	126
d. présentation des résultats	129
V.2.2 Cohérence des méthodes de comparaison	131
a. Test d'identification de résines	131
b. Test d'identification de films de vernis	134
V.2.3 Limites de la reconnaissance	137
V.3 Détermination de la proportion des constituants d'un vernis inconnu	139
V.3.1 Principe	139
V.3.2 Résultats	142
V.4 Reconnaissance d'un vernis inconnu préparé au laboratoire	144
V.4.1 Echantillon de vernis gras mastic (3 méthodes)	144
a. Identification par la méthode reposant sur la position des spectres	144
b. Identification par la méthode reposant sur la position des spectres	146
c. Identification par le calcul de la concentration de la résine	148
V.4.2 Vernis apposé sur une couche picturale fluorescente	149
V.5 Application aux œuvres d'art	153
a. Description des échantillons	154
b. Les résultats de l'identification	155
Conclusion	172
Références	174

Introduction

Dans le chapitre précédent, deux critères principaux ont été retenus pour caractériser les spectres de fluorescence de résines et de vernis couramment rencontrés : la position du maximum λ_{\max} et la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ sont les deux critères sélectionnés. Nous avons également montré l'importance d'étudier ces spectres à différentes longueurs d'onde excitatrices. Nous utiliserons dans ce chapitre ces critères pour établir deux méthodes de reconnaissance informatique d'un vernis inconnu ne nécessitant aucun prélèvement sur l'œuvre et conduisant à des résultats en temps réel. Ces deux méthodes s'appuient sur la comparaison mathématique entre un spectre de fluorescence inconnu et les spectres d'échantillons de référence regroupés dans une base de données. Nous détaillerons le contenu et la gestion informatique des bases de données ainsi que les programmes de reconnaissance développés pour la comparaison. L'identification de vernis inconnus, soit préparés au laboratoire, soit apposés sur des œuvres d'art, sera détaillée sur différents exemples.

V.1 Constitution d'une base de données de spectres de fluorescence

V.1.1 Choix des données de la base

Pour chaque longueur d'onde d'excitation une base de données est constituée. Actuellement, nous disposons de quatorze bases de données pour des longueurs d'onde excitatrices comprises entre 280 et 420 nm. Comme l'a montré le chapitre précédent, ce sont essentiellement les bases constituées à des longueurs d'ondes excitatrices comprises entre 300 et 360 nm qui conduisent à une reconnaissance satisfaisante, comme en témoignent également les exemples présentés à la fin de ce chapitre.

Les données enregistrées dans ces bases ne seront pas le couple λ_{\max} et $\Delta\lambda$, ces deux seuls critères s'étant avérés insuffisants informatiquement pour les reconnaissances par comparaison. C'est l'intégralité du spectre expérimental, non normalisé, de chaque échantillon de référence qui est retenue. Elle permet de tenir compte entre autre de la dissymétrie des spectres par rapport à leur maximum, caractéristique de la résine dammar, et d'améliorer la discrimination. De plus, elle permet de s'affranchir de tout lissage et des incertitudes qui lui sont inhérentes. Seules les incertitudes liées aux mesures interviennent.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

V.1.2 Sélection des échantillons

Chaque base de données est constituée au minimum de quarante échantillons de référence, ce qui justifie l'étude statistique ultérieure. Pour ce faire, les échantillons décrits dans le chapitre précédent sont utilisés ici comme référence. Chaque base contient donc les spectres bruts des trois résines fraîches, vieilles thermiquement et anciennes ainsi que ceux des films de vernis frais, et vieillis thermiquement préparés avec les trois résines et les deux liants précédemment utilisés. Si les spectres des résines ont été pris en compte, c'est dans le but d'identifier ultérieurement des vernis inconnus pour lesquels les liants fluorescent peu, par nature ou du fait de leur état de dégradation. La constitution de chaque base est résumée dans les tableaux suivants :

RESINES FRAICHES	RESINES VIEILLIES THERMIQUEMENT	RESINES ANCIENNES
dammar mastic sandaraque	Dammar Mastic sandaraque	Dammar Mastic sandaraque

FILMS FRAIS				FILMS VIEILLIS THERMIQUEMENT			
				Vieillessement 70C° 168 heures		Vieillessement 75C° 330 heures	
Vernis Gras	Vernis maigres	Vernis mixtes	Huile de lin	Vernis Gras	Vernis maigres	Vernis mixtes	Huile de lin
dammar mastic sandaraque	dammar mastic sandaraque	dammar mastic sandaraque		dammar mastic sandaraque	dammar Mastic sandaraque	dammar Mastic sandaraque	

Tableau 1 : constituants de chaque base de données

V.1.3 programme IDL de construction et gestion des bases de données

Plusieurs bases de données doivent être constituées à partir des échantillons de référence précédents pour différentes longueurs d'onde d'excitation. De plus, et pour

affiner la comparaison ultérieure, il est intéressant de constituer des bases de données spécifiques qui tiennent compte des considérations historiques fournies par les restaurateurs, conservateurs et historiens de l'art au sujet des œuvres étudiées. On pourra par exemple exclure les vernis à base de dammar, lors de l'analyse d'un tableau antérieur au XIX^{ème} siècle et jamais restauré, car cette résine n'a été employée qu'à partir du milieu de ce siècle. D'autres regroupements peuvent être envisagés afin d'améliorer encore l'identification du liant au sein d'un vernis connu ou de mieux cerner l'état de dégradation d'un vernis déjà identifié.

Pour ce faire, nous avons adapté le programme IDL de gestion de bases spectrales développées par notre équipe pour regrouper les spectres de réflectance de pigments et de colorants de référence [1]. Ce programme est particulièrement souple. Il permet la création d'une base, sa consultation, sa modification (ajouts et suppressions), l'édition la liste des spectres de référence et de leur tracé.

V.2 Deux programmes de comparaison IDL

Une fois ces bases créées, il convient de les utiliser pour comparer les spectres de référence avec le spectre d'échantillon inconnu, de trouver les meilleurs accords, de les classer et enfin de comparer les résultats obtenus en utilisant différentes bases de données correspondant à différentes longueurs d'onde d'excitation. Dans la phase ultime, l'expérience du restaurateur permettra de sélectionner le résultat final parmi les propositions d'identification

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

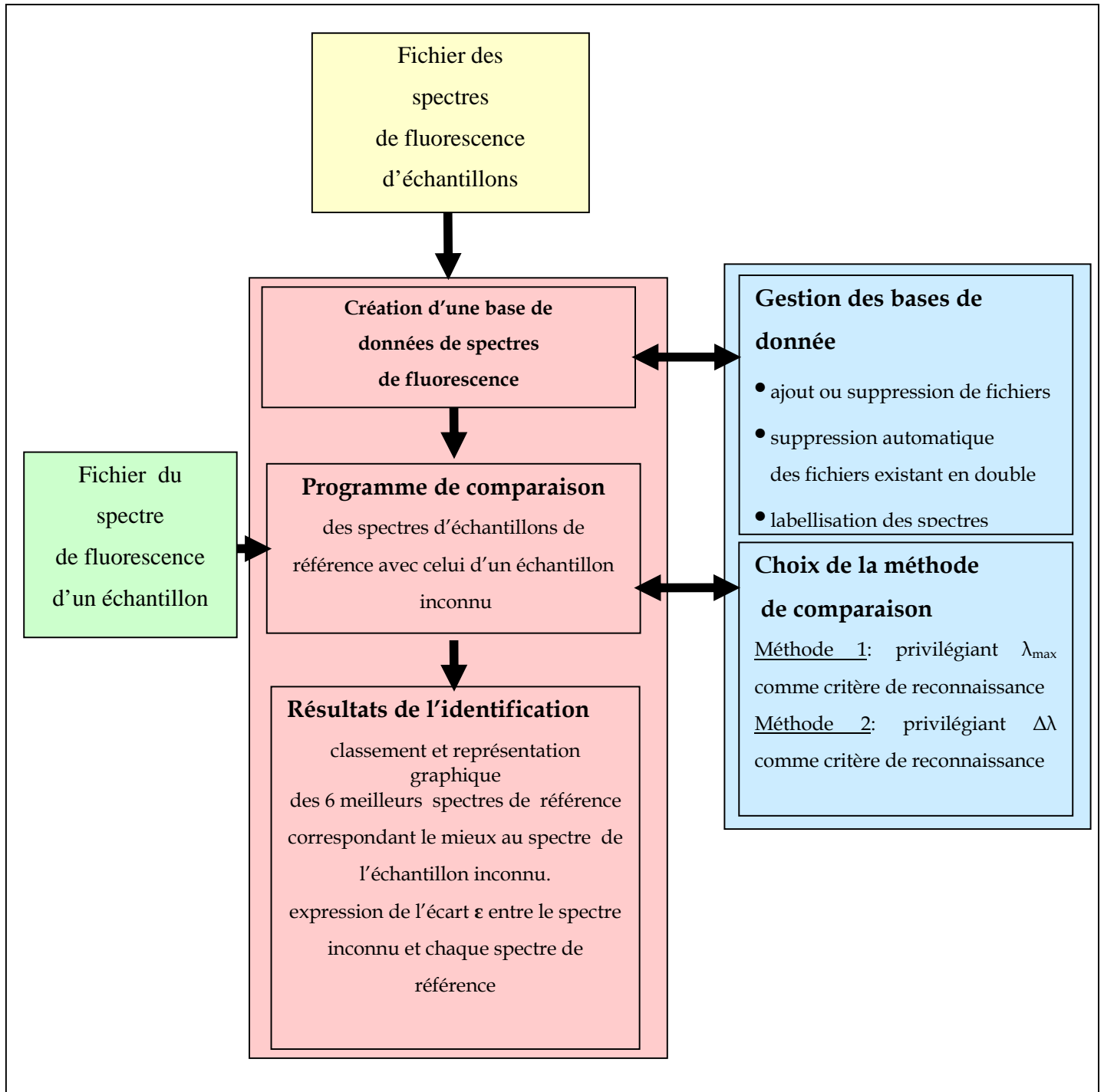


Figure 1 : architecture du programme permettant de créer, gérer des bases de données de spectres de fluorescence et de comparer un spectre inconnu pour une longueur d'onde d'excitation donnée

V.2.1 Nécessité et principe de deux méthodes de comparaison

a. nécessité de deux méthodes

Les deux critères λ_{\max} et $\Delta\lambda$ définis dans le chapitre précédent se sont avérés insuffisants pour mener une identification satisfaisante. Néanmoins, l'étude de leur variation en fonction de λ_{exc} a mis en exergue la complémentarité de leur utilisation pour différencier la nature des trois résines en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Le premier critère de position des spectres de fluorescence λ_{\max} est relatif à la fluorescence des fluorophores majoritaires à une longueur d'onde d'excitation déterminée. Le paragraphe précédent a montré que pour les divers cas d'échantillons étudiés (résines et films de vernis frais et vieillis), l'utilisation de ce critère permet de discriminer des spectres de fluorescence pour des domaines de longueurs d'onde déterminés.

Le second critère de forme $\Delta\lambda$, relatif à la largeur à mi hauteur des spectres, permet de distinguer des spectres dont les valeurs de λ_{\max} sont voisines de moins de 20 nm, et d'affiner la différenciation ces spectres après l'utilisation du premier critère. Néanmoins, sa pertinence est secondaire pour l'identification de matériaux.

L'utilisation seule de ces deux critères s'est révélée insuffisante pour mener à une identification efficace. En nous reposant néanmoins sur les conclusions du chapitre précédent, nous avons donc développé deux méthodes de comparaison des spectres de fluorescence qui reposent respectivement sur chacun des deux critères :

- La Méthode 1, que nous utiliserons en premier lieu, est fondée sur la comparaison de la position des spectres de fluorescence.
- La Méthode 2, fondée sur la comparaison de la forme des spectres de fluorescence, permettra d'affiner les résultats obtenus au moyen de la première méthode, lorsque celle-ci conduit à des résultats ambigus.

b. principes communs aux deux méthodes

La technique de comparaison des spectres de fluorescence commune aux deux méthodes mises en œuvre s'est inspirée de celle mise en œuvre pour la reconnaissance de pigments [1]. Son principe se fonde sur le calcul de la distance moyenne entre le spectre d'un échantillon inconnu et ceux d'échantillons de références regroupés dans une base (figure 1). Cette distance est calculée entre deux spectres dont le maximum de l'intensité est normalisée à l'unité. Les deux méthodes se basent donc sur le calcul du paramètre ε qui représente la « distance moyenne » entre les deux spectres définie par :

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{ref_i} - y_{inc_i})^2 \right)}$$

N est le nombre de points expérimentaux (1291)

y_{ref} représente l'intensité du spectre de référence

y_{inc} représente l'intensité du spectre de l'échantillon inconnu

La différence d'intensité de fluorescence entre le spectre de l'échantillon inconnu et chaque spectre de référence s'effectue sur 1291 points régulièrement répartis sur le domaine spectral compris entre 380,1 nm et 651 nm.

Ce calcul est illustré par la figure 2. Visuellement, on observe que plus la valeur de ε est faible, plus le spectre de référence est proche du spectre inconnu. Les six plus petites valeurs de ε correspondant aux six spectres de référence les plus concordant aux spectres inconnus, sont classées par ordre croissant.

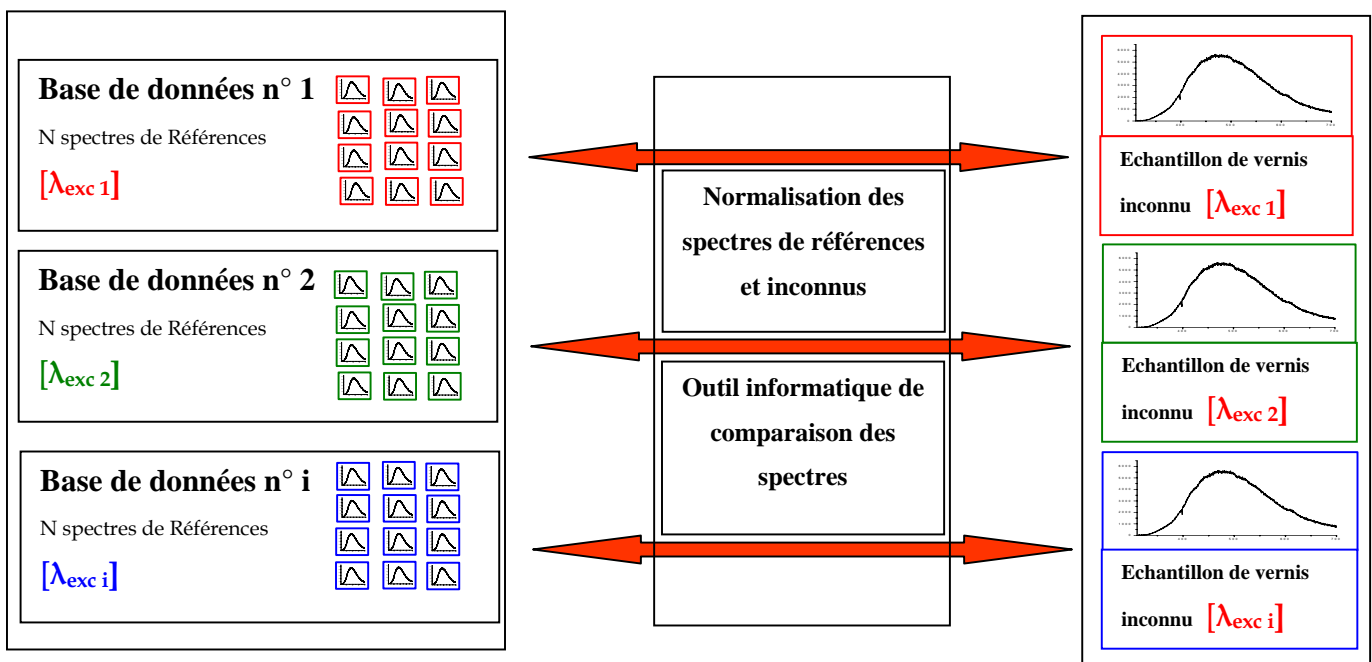


Figure 2 : Schéma illustrant la comparaison à une même longueur d'onde d'excitation entre un spectre de fluorescence issu d'une base spectrale avec celui d'un échantillon inconnu

c. Amélioration du calcul de ϵ pour chaque méthode

Les deux méthodes de comparaison utilisent néanmoins deux modes de calcul de ϵ différents de façon à privilégier soit le critère de position soit le critère de forme dans les spectres de fluorescence.

- Méthode 1 : Les spectres de référence et ceux de l'échantillon inconnu ayant été mesurés à une longueur d'onde d'excitation commune, le calcul de ϵ s'effectue sur 1291 points entre 380.1 et 651 nm, comme l'illustre la figure 3.

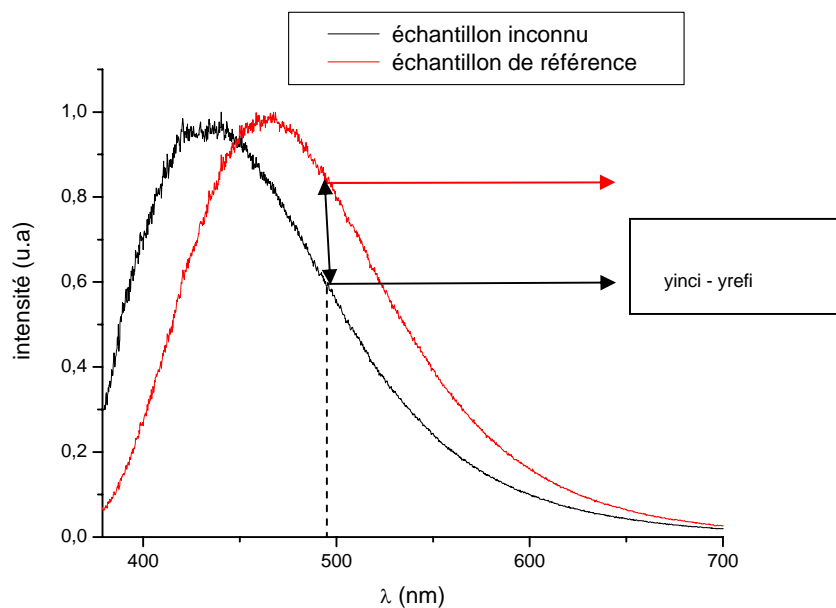


Figure 3 : calcul de $y_{inci} - y_{refi}$ la longueur d'onde d'émission λ_i

Afin de renforcer le poids du critère de position, nous avons, pour chaque point du calcul, pondéré la différence entre les carrés des intensités des deux spectres au carré par la valeur de l'intensité du spectre inconnu selon l'expression :

$$\varepsilon_1 = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{ref_i} - y_{inc_i})^2 \times y_{inc_i} \right)}$$

Ainsi, la zone de sommation proche du maximum du spectre de l'échantillon inconnu est privilégiée dans le calcul de ε . Lorsque les deux spectres possèdent des maxima de fluorescence décalés, la valeur de y_{inc} est proche de l'unité et la valeur de ε augmente. En revanche, lorsque les deux maxima sont très proches le poids de y_{inc} ne modifie que peu la différence ($y_{ref}-y_{inc}$) déjà très faible, et donc la référence incriminée peut être un bon choix pour l'échantillon testé.

Une seconde méthode est mise en œuvre que lorsque la première méthode conduit à la sélection de spectres de référence dont les maxima respectifs sont proches du maximum du spectre de fluorescence du spectre inconnu et au moyen desquels aucune identification claire n'est possible.

Méthode 2 : Le calcul de ε est effectué non plus en comparant deux spectres normalisés sur un domaine spectral fixe, mais en translatant horizontalement le spectre inconnu de façon à rechercher la meilleure coïncidence de forme entre les deux spectres, comme le montre la figure 4.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

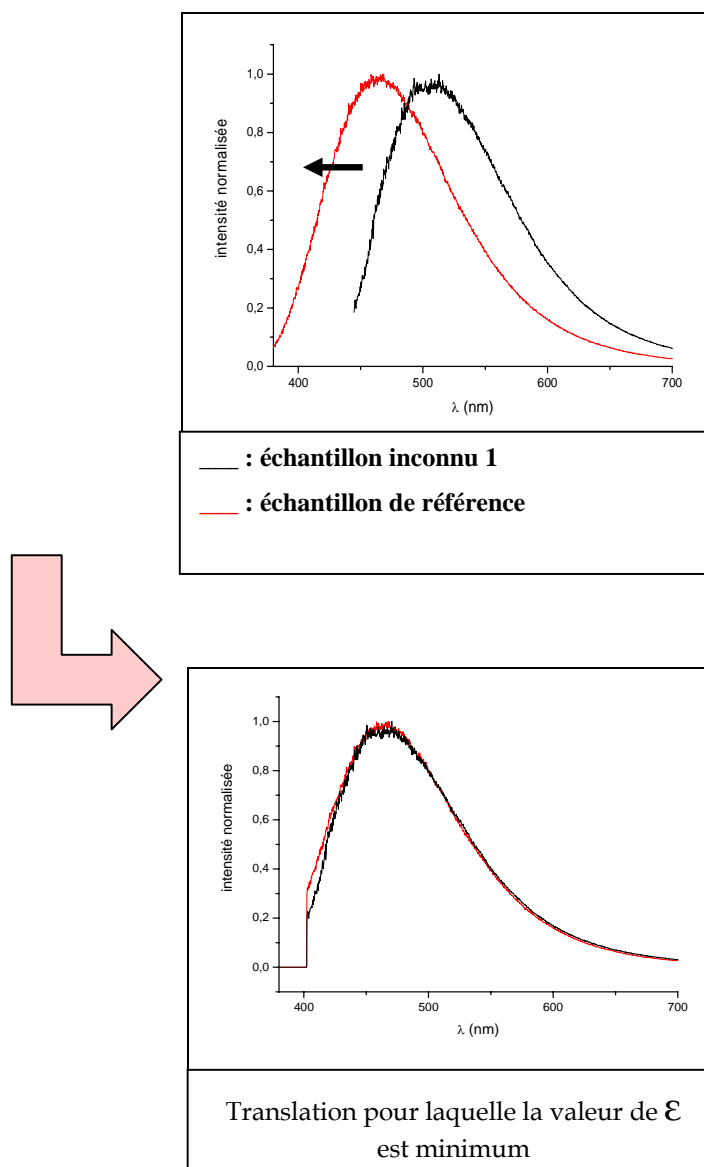


Figure 4 : La translation du spectre inconnu permet de comparer la forme des spectres

Pour ce faire, le spectre inconnu est traduit par pas $\delta\lambda$ égal à 0,21 nm (le pas de mesure) vers les grandes ou les basses longueurs d'onde. A chaque translation, le calcul de ϵ est effectué comme précédemment puis comparé au résultat précédent. Pour la $k^{\text{ième}}$ translation, le spectre inconnu est ainsi décalé de $k\delta\lambda$ en longueur d'onde et la sommation intervenant dans le calcul de ϵ ne s'effectue plus

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

que sur N mais sur (N-k) éléments. Ceci nécessite la mise à zéro des intensités des spectres pour les longueurs d'onde ne participant plus à la comparaison. Le calcul de ε_2 est donné par :

$$\varepsilon_2 = \sqrt{\left(\frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^N (y_{ref_i} - y_{inc_i})^2 \right)}$$

où y_{ref} est l'intensité du spectre de référence

où y_{inc} est l'intensité du spectre de l'échantillon inconnu.

où k est le nombre de pas de translations

La translation correspondant à la valeur minimum de ε est retenue pour chaque spectre de référence. De même, les six valeurs plus petites valeurs de ε correspondant aux références sélectionnées sont classées par valeur croissante.

d. présentation des résultats

Les calculs de ε entre le spectre de l'échantillon inconnu avec tous les spectres de référence sont classés par valeur de ε croissants. Les six spectres de référence, assortis de leur valeur de ε correspondante, les plus concordants avec le spectre de l'échantillon inconnu sont classés par valeur de ε croissante et affichés, comme l'illustre la figure 6.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

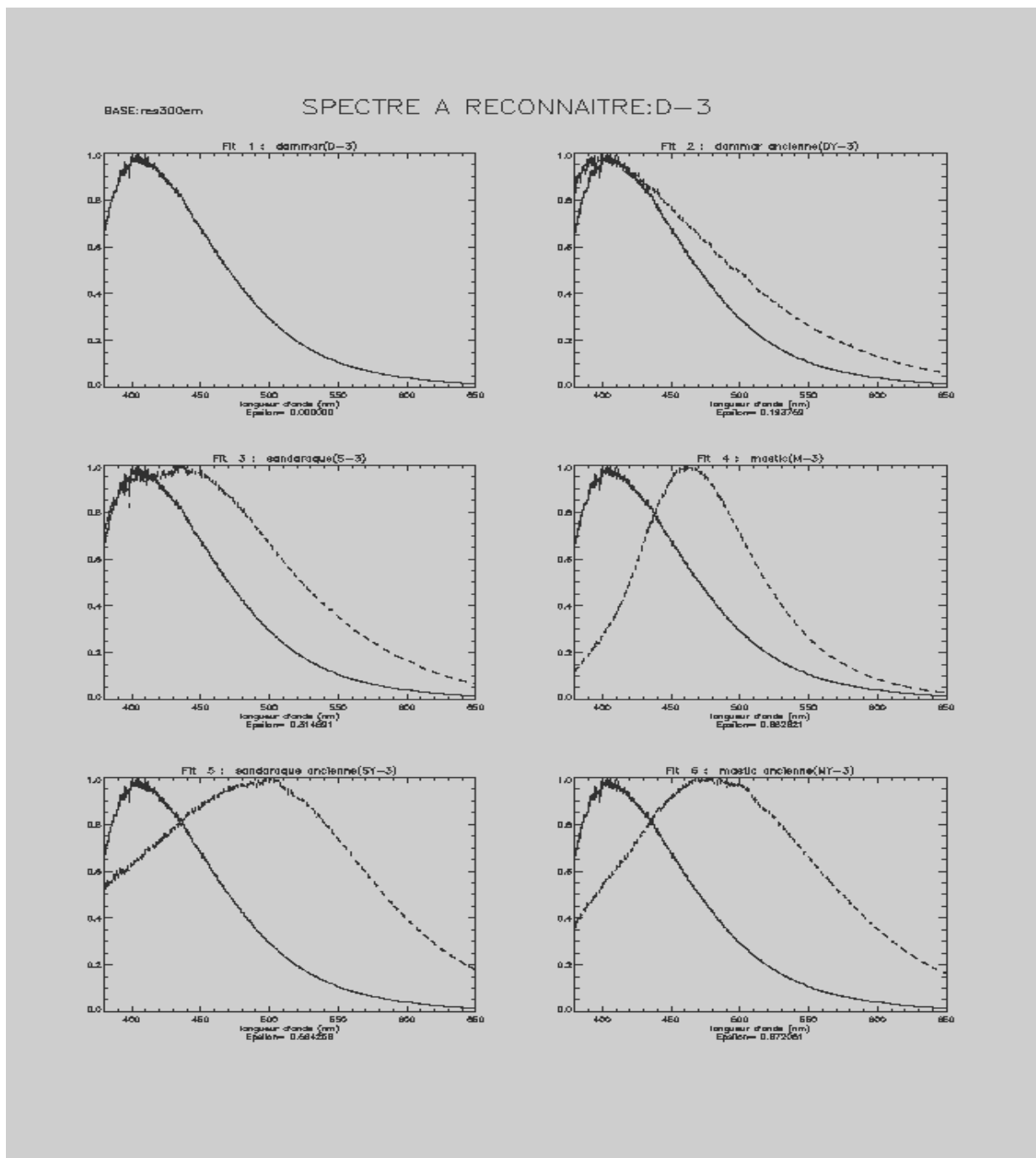


Figure 5: Classement des six spectres de référence les plus concordants à celui de la résine dammar ($\lambda_{exc}=300$ nm)

V.2.2 Cohérence des méthodes de comparaison

La méthode favorisant l'utilisation du critère λ_{\max} est l'outil principal de notre reconnaissance. La méthode basée sur la comparaison des formes n'est utilisée qu'en cas d'ambiguïté importante de l'interprétation du classement proposé par la méthode principale. Ainsi, préalablement à l'application de cette technique pour l'identification d'un échantillon inconnu, nous avons testé la cohérence des résultats obtenus par ces deux méthodes en utilisant l'un des échantillons de référence comme échantillon inconnu. Ceci nous a permis d'étudier les possibilités d'identification, en fonction des échantillons inconnus utilisés et des bases de données.

Lors du classement des six meilleurs spectres de référence, le paramètre ε quantifie l'écart moyen entre les deux spectres. Ainsi, afin d'interpréter les valeurs du paramètre ε , nous établissons une règle arbitraire qui permet de retenir les meilleures concordances. Soit ε_1 l'écart correspondant à la meilleure concordance, toutes les références suivantes petit i pour lesquelles $\varepsilon_i - \varepsilon_1 / \varepsilon_1$ est inférieur à 10 % seront considérées comme pertinentes. Toute les valeurs de ε_i correspondant à la i ème correspondance du spectre d'un échantillon de référence avec celui de l'échantillon inconnu.

a. Test d'identification de résines

Les premiers tests de la méthode sont menés sur des résines brutes. A cet effet, nous avons construit des bases de données ne contenant que de spectres de fluorescence de résines fraîches, vieilles et anciennes. Nous avons choisi l'un des éléments de ces bases comme spectre inconnu. Cet échantillon étant contenu dans la base de données utilisée pour la comparaison, le spectre qui concorde le mieux à celui de l'échantillon test n'est évidemment autre que lui-même. Il correspond à une valeur nulle de l'écart ε . Dans ce cas, on cherche à retrouver la nature de la résine testée parmi les concordances suivantes en utilisant la règle précédemment établie.

-Test 1 : résine dammar fraîche

Les résultats de ce premier test sont illustrés par le tableau 2. La résine dammar est ici identifiée au moyen de quatre bases de données. L'étude lors du chapitre précédent de l'évolution du critère λ_{\max} pour la résine dammar laissait pressentir la différenciation assez aisée de cette dernière par rapport aux résines mastic et sandaraque, ce que confirme le tableau 2. De plus, la très faible évolution de λ_{\max} en fonction de son état de dégradation constatée précédemment est également vérifiée dans le tableau 2 : la dammar ancienne est toujours retenue. En effet, lorsque l'on compare les valeurs de ε de

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

la deuxième concordance avec celle des concordances suivantes et que la règle précédemment énoncée est appliquée, les échantillons de sandaraque et de mastic ne sont pas retenus.

ECHANTILLON TEST : DAMMAR FRAICHE	1ere base $\lambda_{exc} = 280$ nm	$\lambda_{exc} = 320$ nm	$\lambda_{exc} = 360$ nm	$\lambda_{exc} = 400$ nm
meilleure concordance	Dammar fraîche	Dammar fraîche	Dammar fraîche	Dammar fraîche
	$\varepsilon = 2,65 \cdot 10^{-7}$	$\varepsilon = 4,65 \cdot 10^{-7}$	$\varepsilon < 10^{-8}$	$\varepsilon < 10^{-8}$
2 ^{ème} meilleure concordance	Dammar ancienne	Dammar ancienne	Dammar ancienne	Dammar ancienne
	$\varepsilon = 7,65 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,99 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,63 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,02 \cdot 10^{-2}$
3 ^{ème} meilleure concordance	Sandaraque fraîche	Dammar vieillie	Dammar vieillie	Mastic fraîche
	$\varepsilon = 1,09 \cdot 10^{-1}$	$\varepsilon = 7,97 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 8,60 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 0,33 \cdot 10^{-1}$
4 ^{ème} meilleure concordance	Dammar vieillie	Sandaraque fraîche	Sandaraque fraîche	Dammar vieillie
	$\varepsilon = 1,19 \cdot 10^{-1}$	$\varepsilon = 8,89 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,17 \cdot 10^{-1}$	$\varepsilon = 0,46 \cdot 10^{-1}$
5 ^{ème} meilleure concordance	Sandaraque ancienne	Sandaraque ancienne	Mastic fraîche	Sandaraque ancienne
	$\varepsilon = 1,87 \cdot 10^{-1}$	$\varepsilon = 1,36 \cdot 10^{-1}$	$\varepsilon = 1,27 \cdot 10^{-1}$	$\varepsilon = 0,76 \cdot 10^{-1}$

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

6 ^{ème} meilleure concordance	Mastic ancienne	Sandaraque vieillie	Sandaraque vieillie	Mastic ancienne
	$\varepsilon = 2,02. 10^{-1}$	$\varepsilon = 1,60. 10^{-1}$	$\varepsilon = 1,49. 10^{-1}$	$\varepsilon = 0,90. 10^{-1}$

Tableau 2 : test d'identification de la résine dammar fraîche : comparaison du spectre « test » aux bases de données réalisées à $\lambda_{exc} = 280, 320, 360$ et 400nm .

La résine dammar est d'autant mieux reconnue que la longueur d'onde d'excitation est élevée. Ceci provient l'augmentation du rapport signal sur bruit des spectres de fluorescence enregistrés avec la longueur d'onde d'excitation. En effet, l'intensité des spectres de fluorescence des résines est généralement plus élevée pour une longueur d'onde d'excitation de 400 nm que pour 280 .

-Test 2 : mastic vieillie thermiquement

Les résultats de ce second test sont illustrés par le tableau 3. Comme pour le test précédent, nous cherchons ici à identifier la nature de la résine testée, indépendamment de son état de dégradation, et ceci à partir de la deuxième concordance. Au regard du chapitre précédent, les caractéristiques des spectres de fluorescence des résines mastic ancienne et sandaraque ancienne sont très semblables. Le tableau 3 illustre que les rares autres cas où la mastic est reconnue correspondent à de valeur de ε , compte tenu de notre règle, pour pouvoir être reconnue. De plus, la résine mastic n'est ici identifiée en deuxième choix que pour une longueur d'onde d'excitation égale à 320 nm .

ECHANTILLON TEST : MASTIC ANCIENNE	$\lambda_{exc} = 280$ nm	$\lambda_{exc} = 320$ nm	$\lambda_{exc} = 360$ nm	$\lambda_{exc} = 400$ nm
meilleure concordance	Mastic ancienne	Mastic ancienne	Mastic ancienne	Mastic ancienne
	$\varepsilon = 1,09.10^{-6}$	$\varepsilon = 5,56. 10^{-7}$	$\varepsilon < 10^{-8}$	$\varepsilon < 10^{-8}$

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

2 ^{ème} meilleure concordance	Sandaraque ancienne	Mastic vieillie	Sandaraque vieillie	Sandaraque ancienne
	$\varepsilon = 1,66.10^{-2}$	$\varepsilon = 2,65. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,61. 10^{-2}$	$\varepsilon = 8,28. 10^{-3}$
3 ^{ème} meilleure concordance	Mastic vieillie	Sandaraque vieillie	Mastic vieillie	Sandaraque vieillie
	$\varepsilon = 3,97. 10^{-2}$	$\varepsilon = 4,54. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,71. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,76. 10^{-2}$
4 ^{ème} meilleure concordance	Sandaraque vieillie	Sandaraque ancienne	Sandaraque ancienne	Sandaraque fraîche
	$\varepsilon = 4,40. 10^{-2}$	$\varepsilon = 5,25. 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,62. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,97. 10^{-2}$
5 ^{ème} meilleure concordance	Dammar vieillie	Dammar vieillie	Sandaraque fraîche	Mastic vieillie
	$\varepsilon = 1,11. 10^{-1}$	$\varepsilon = 1,25. 10^{-1}$	$\varepsilon = 8,64. 10^{-2}$	$\varepsilon = 3,06. 10^{-2}$
6 ^{ème} meilleure concordance	Sandaraque fraîche	Mastic fraîche	Mastic fraîche	Dammar vieillie
	$\varepsilon = 1,54. 10^{-1}$	$\varepsilon = 1,26. 10^{-1}$	$\varepsilon = 1,17. 10^{-1}$	$\varepsilon = 5,71. 10^{-2}$

Tableau 3 : test d'identification de la résine mastic ancienne : comparaison du spectre « test » aux bases de données réalisées à $\lambda_{exc} = 280, 320, 360$ et 400nm .

b. Test d'identification de films de vernis

L'application première de la méthode d'identification consiste à l'identification des vernis apposés sur les peintures. Nous avons donc effectué des tests similaires à ceux décrits ci-dessus avec des films de vernis. Le chapitre précédent avait mis en évidence la complexité de l'identification de films de vernis du fait de la multiplicité des contributions de chacun des constituants d'un film de vernis. Pour ce test, les bases de données mises en œuvre sont cette fois constituées de l'ensemble des échantillons détaillés dans paragraphe V.1.2. et le spectre inconnu sont toujours l'un des éléments de ces bases.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

-Test 3 : vernis gras à base de résine mastic

Les résultats de ce test sont illustrés par le tableau 4. Les basses longueurs d'onde d'excitation sont les plus favorables à l'identification d'un film de vernis gras, ce qui corrobore les premières conclusions de l'étude préliminaire décrite dans le chapitre précédent.

La reconnaissance de la résine est efficace à $\lambda_{exc} = 280\text{nm}$. De plus, pour λ_{exc} égales à 280 et 320 nm, l'huile de lin utilisée comme liant dans l'échantillon test est également systématiquement identifié dans les trois meilleurs spectres retenus.

ECHANTILLON TEST : VERNIS GRAS MASTIC	$\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$
meilleure concordance	Vernis gras mastic	Vernis gras mastic	Vernis gras mastic	Vernis gras mastic
	$\varepsilon = 1,58.10^{-6}$	$\varepsilon = 4,66. 10^{-7}$	$\varepsilon = 8,14. 10^{-7}$	$\varepsilon = 3,24.10^{-7}$
2 ^{ème} meilleure concordance	Vernis gras mastic vieilli	Vernis gras sandaraque vieilli	Vernis maigre dammar vieilli	Vernis mixte dammar vieilli
	$\varepsilon = 2,05.10^{-2}$	$\varepsilon = 1,21. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,56. 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,74. 10^{-3}$
3 ^{ème} meilleure concordance	Huile de lin	Vernis gras mastic vieilli	Vernis maigre sandaraque vieilli	Vernis maigre dammar vieilli
	$\varepsilon = 3,12. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,32. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,71. 10^{-2}$	$\varepsilon = 5,09. 10^{-3}$
4 ^{ème} meilleure concordance	Sandaraque ancienne	Huile de lin vieille	Vernis maigre mastic vieilli	Vernis maigre sandaraque vieilli
	$\varepsilon = 7,33. 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,65. 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,01. 10^{-2}$	$\varepsilon = 5,71. 10^{-3}$

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

5 ^{ème} meilleure concordance	Vernis gras dammar vieilli	Mastic ancienne	Huile de lin vieilli	Vernis mixte sandaraque vieilli
	$\varepsilon = 7,59 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 1,66 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,02 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 6,94 \cdot 10^{-3}$
6 ^{ème} meilleure concordance	Sandaraque fraîche	Mastic fraîche	Vernis mixte dammar vieilli	Vernis maigre mastic vieilli
	$\varepsilon = 8,15 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,45 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 2,28 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 6,97 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4 : test d'identification d'un vernis gras mastic : comparaison du spectre « test » aux bases de données réalisées à $\lambda_{exc} = 280, 320, 360$ et 400nm .

Il faut noter que l'identification à $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ conduit à des valeurs de l'écart ε pour la seconde et la troisième concordance telles que $(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) / \varepsilon_3 < 10\%$. Les vernis gras vieillis sandaraque et mastic sont donc tous deux des résultats plausibles compte tenu de la règle choisie. Pour lever l'ambiguïté du résultat, il faut alors utiliser la seconde méthode de comparaison portant sur le critère de forme $\Delta\lambda$. Le tableau 5 illustre les résultats de l'identification issus de ce deuxième programme. La méthode de reconnaissance basée sur la forme des spectres permet de lever l'ambiguïté des résultats proposés par la méthode principale : le vernis mastic gras est bien reconnu en premier et second choix. Les autres concordances, dont celle de la sandaraque, sont éliminées de part leurs écarts ε trop élevés.

ECHANTILLON TEST : VERNIS GRAS MASTIC	$\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$
meilleure concordance	Vernis gras mastic $\varepsilon = 6,5 \cdot 10^{-3}$
2 ^{ème} meilleure concordance	Vernis gras mastic vieilli $\varepsilon = 1,92 \cdot 10^{-2}$

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

3 ^{ème} meilleure concordance	Vernis gras sandaraque vieilli $\varepsilon = 2,28. 10^{-2}$
4 ^{ème} meilleure concordance	Huile de lin $\varepsilon = 2,77. 10^{-2}$
5 ^{ème} meilleure concordance	Vernis gras sandaraque vieilli $\varepsilon = 3,00. 10^{-2}$
6 ^{ème} meilleure concordance	Mastic ancienne
	$\varepsilon = 3,29. 10^{-2}$

Tableau 5 : test d'identification d'un vernis gras mastic au moyen de la seconde méthode : comparaison du spectre « test » aux spectres de référence réalisés à $\lambda_{exc} = 320$ nm.

V.2.3 Limites de la reconnaissance

Afin de préciser les limites et les possibilités de reconnaissance d'un vernis, nous avons préparé des échantillons de vernis mixtes en faisant varier la concentration de résine. De cette façon, nous pouvons tester à la fois la limite d'identification d'une résine au sein d'un vernis lorsque la concentration de la résine devient trop faible, ainsi que celle des liants lorsque inversement, la concentration des résines au sein du vernis est élevée.

A cet effet, nous avons préparé cinq échantillons de vernis mixtes pour lesquels la concentration de résine dammar est différente (tableau 6) et qui n'appartiennent pas aux bases de données de spectres de fluorescence mises en œuvre. La meilleure concordance doit donc être prise en compte.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

ECHANTILLON	PROPORTION DE RESINE (%)	PROPORTION D'ESSENCE DE TEREBENTHINE (%)	PROPORTION D'HUILE DE LIN (%)
X0	10	70	20
X1	30	50	20
X2	40	40	20
X3	50	30	20
X4	60	20	20

Tableau 6 : composition des échantillons de vernis mixte dammar

En nous reposant sur les conclusions du chapitre précédent, nous choisissons de tester la limite de validité de la reconnaissance à partir des spectres enregistrés pour la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ qui permet une différenciation optimale des spectres.

	X0	X1	X2	X3	X4
meilleure concordance	Vernis mixte dammar	Vernis mixte dammar	Vernis mixte dammar	Dammar	Dammar
	$\varepsilon = 1,19.10^{-2}$	$\varepsilon = 1,28.10^{-2}$	$\varepsilon = 1,20.10^{-2}$	$\varepsilon = 2,48.10^{-2}$	$\varepsilon = 1,51.10^{-2}$
2 ^{ème} meilleure concordance	sandaraque	Dammar ancienne	Dammar ancienne	Dammar ancienne	Dammar ancienne
	$\varepsilon = 1,45.10^{-2}$	$\varepsilon = 4,81.10^{-2}$	$\varepsilon = 4,56.10^{-2}$	$\varepsilon = 3,53.10^{-2}$	$\varepsilon = 2,44.10^{-2}$
3 ^{ème} meilleure concordance	Vernis maigre mastic	Vernis maigre dammar	Vernis maigre dammar	Vernis mixte dammar	Vernis mixte dammar
	$\varepsilon = 5,12.10^{-2}$	$\varepsilon = 4,85.10^{-2}$	$\varepsilon = 5,07.10^{-2}$	$\varepsilon = 6,46.10^{-2}$	$\varepsilon = 5,46.10^{-2}$
4 ^{ème} meilleure concordance	Dammar ancienne	sandaraque	sandaraque	Vernis gras dammar vieilli	Sandaraque
	$\varepsilon = 5,44.10^{-2}$	$\varepsilon = 4,87.10^{-2}$	$\varepsilon = 5,11.10^{-2}$	$\varepsilon = 9,95.10^{-2}$	$\varepsilon = 9,29.10^{-2}$
5 ^{ème} meilleure	Vernis maigre	Vernis maigre	Vernis maigre	Sandaraque	Vernis maigre

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

concordance	dammar	mastic	mastic		dammar
	$\epsilon = 5,88.10^{-2}$	$\epsilon = 5,40.10^{-2}$	$\epsilon = 5,67.10^{-2}$	$\epsilon = 1,02.10^{-1}$	$\epsilon = 9,47.10^{-2}$
6 ^{ème} meilleure concordance	Vernis mixte dammar vieilli	Vernis mixte dammar vieilli	Vernis mixte dammar vieilli	Vernis maigre dammar	Vernis mixte dammar vieilli
	$\epsilon = 5,96.10^{-2}$	$\epsilon = 5,48.10^{-2}$	$\epsilon = 5,69.10^{-2}$	$\epsilon = 1,04.10^{-1}$	$\epsilon = 9,60.10^{-2}$

Tableau 7 : identification de vernis mixte dammar en fonction de la concentration de la résine ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm.}$)

La résine dammar est toujours identifiée par la première concordance, même lorsqu'elle est utilisée dans des proportions faibles. Ce test permet de confirmer les conclusions exprimées dans le chapitre 4. Les caractéristiques de fluorescence de la résine dammar rendent plus aisée sa distinction que pour les résines mastic et sandaraque. Cette assertion est vérifiée par les résultats fournis par le tableau 7, qui montre, de plus, les écarts ϵ ne dépendant pas de la concentration de la résine. Lorsque la concentration de la résine dammar est supérieure à 50%, la méthode d'identification ne reconnaît plus que la résine. La fluorescence du solvant utilisé est alors masquée. Lorsque la quantité de dammar devient trop faible, le mélange huile de lin associé à l'essence de térébenthine est également reconnu en premier choix.

D'un point de vue de la restauration, la résine dammar est très couramment rencontrée dans les vernis à alléger. Cette résine est encore utilisée par les restaurateurs pour préparer leur vernis. La distinction de la résine dammar par ses seules propriétés de fluorescence est donc extrêmement intéressante dans la perspective d'identification de vernis anciens.

V.3 Détermination de la proportion des constituants d'un vernis inconnu

V.3.1 Principe

Au cours de l'étude préliminaire développée dans le chapitre IV, l'influence des solvants et liants dans un vernis sur la fluorescence globale du vernis a été mise en

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

évidence. L'huile de lin, de par sa structure et de par les dégradations chimiques intervenant durant son séchage, présente une fluorescence intense. La figure 14 du chapitre IV illustre bien la manière dont la fluorescence du vernis gras préparé par nos soins, composé de 60% d'huile de lin et de 40% de résine, résulte bien à la fois de la fluorescence de l'huile et de la résine utilisée.

Nous reposant sur ce constat, nous avons développé une méthode similaire aux précédentes pour utilisant des spectre de résines brutes d'une part ainsi que ceux de l'huile et de l'essence de térébenthine d'autre part, enregistrés pour la même longueur d'onde d'excitation. Le choix des matériaux ayant été définis au préalable, la liste des huiles et des essences étudiées demeurent encore très limitée aujourd'hui.

La démarche utilisée dans cette technique est illustrée dans la figure 6. L'objectif de cette méthode est d'estimer la concentration C de résine contenue dans un vernis inconnu. Son principe repose sur l'additivité des spectres de fluorescence pour une longueur d'onde d'excitation fixe et une longueur d'onde d'émission donnée, l'intensité de fluorescence du vernis est supposée, être la somme de la résine et du liant qui le constituent. Cette première approximation repose sur le fait que lors du mélange de la résine et du liant, les molécules des deux constituants demeurent non modifiées. Ceci suppose que l'émissivité de fluorescence des résines ainsi que celle des liants et solvants soient égales, ce qui s'avère être erroné. Néanmoins, un développement ultérieur de ce programme doit établir l'utilisation de coefficients de pondération traduisant la différence d'intensité de chacun matériaux à quantité équivalente.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

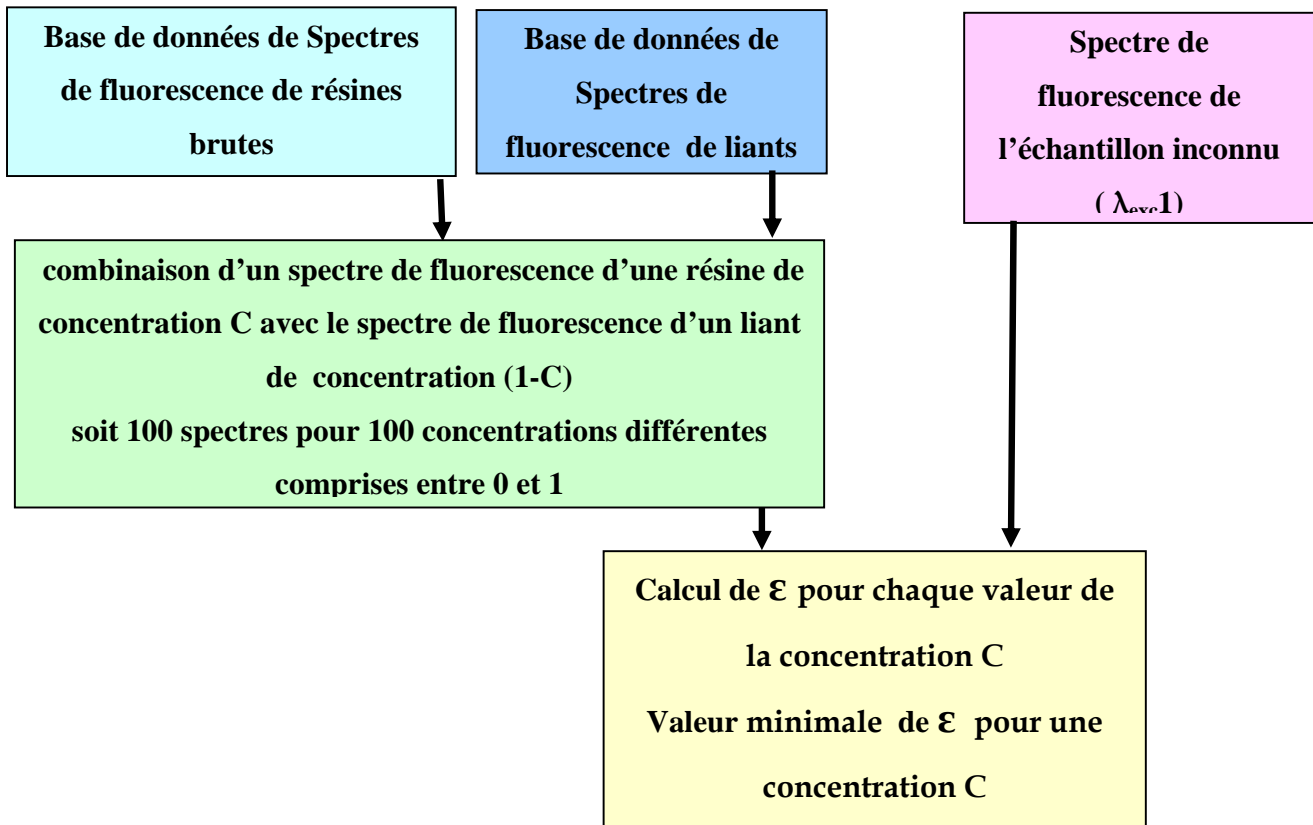


Figure 6 : architecture du programme donnant la proportion des constituants d'un vernis bruts.

Au sein des deux bases de données de spectres de fluorescence de résines et de liants, le programme sélectionne le spectre d'une résine et d'un liant et normalise leur intensité à la valeur unité. Pour chaque combinaison du couple résine-liant, le programme effectue la sommation des intensités de deux spectres de fluorescence pondérés par le facteur multiplicateur C correspondant à une concentration donnée de résine selon l'équation :

$$F_{mod} = C \times F_r(\lambda) + (1 - C) \times F_l(\lambda)$$

C = concentration de résine comprise entre 0 et 100%

$F_r(\lambda)$ = intensité du spectre de fluorescence de la résine à la longueur d'onde λ

$F_l(\lambda)$ = intensité du spectre de fluorescence du liant à la longueur d'onde λ

$F_{mod}(\lambda)$ = intensité du spectre de fluorescence modélisé du mélange à la longueur d'onde λ

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Pour chaque combinaison de deux spectres de fluorescence, cent combinaisons, fournissant chacune un spectre modélisé, sont effectuées pour des valeurs de C comprise entre 0 et 1, par pas de 0,1. Le spectre de l'échantillon inconnu est ensuite normalisé. La valeur de C qui minimise la distance moyenne ε entre le spectre du vernis inconnu et le spectre modélisé ainsi la valeur de ε qui lui est associée sont affichées ainsi que la représentation graphique des spectres correspondants, avec le nom de la résine et du liant.

V.3.2 Résultats

Afin d'illustrer cette méthode, nous avons utilisé un film de vernis gras à base de sandaraque, vieilli pendant 168 heures à 70° C. Les échantillons de référence dont les spectres constituent les deux bases de données de résines et de liant sont répertoriés dans le tableau 8.

RESINES									LIANTS	
dammar			Mastic			Sandaraque			Huile de lin fraîche	Huile de lin vieillée
fraîche	vieille	ancienne	fraîche	vieille	ancienne	fraîche	vieille	ancienne		

Tableau 8 : échantillons de résines et de liants utilisés pour constituer les deux bases de données d'échantillons bruts.

Les 18 résultats de l'identification, résultants de toutes les combinaisons du liant avec une résine, sont regroupés dans le tableau 9 par valeur croissante de ε .

RESINE	LIANTS	Valeur minimum de ε	CONCENTRATION ASSOCIEE DE RESINE C(%)
Sandaraque vieillée	Huile de lin vieillée	$6,29.10^{-3}$	10
Sandaraque ancienne	Huile de lin vieillée	$1,04. 10^{-2}$	6
Mastic ancienne	Huile de lin vieillée	$1,22. 10^{-2}$	6

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Dammar fraîche	Huile de lin vieillie	$1,29. 10^{-2}$	0
Dammar vieillie	Huile de lin vieillie	$1,29. 10^{-2}$	0
Dammar ancienne	Huile de lin vieillie	$1,29. 10^{-2}$	0
Mastic fraîche	Huile de lin vieillie	$1,29. 10^{-2}$	0
Mastic vieillie	Huile de lin vieillie	$1,29. 10^{-2}$	0
Sandaraque fraîche	Huile de lin vieillie	$1,29. 10^{-2}$	0
Mastic vieillie	Huile de lin fraîche	$2,92. 10^{-2}$	63
Mastic ancienne	Huile de lin fraîche	$4,72. 10^{-2}$	67
Mastic fraîche	Huile de lin fraîche	$5,25. 10^{-2}$	39
Sandaraque fraîche	Huile de lin fraîche	$5,99. 10^{-2}$	27
Dammar vieillie	Huile de lin fraîche	$6,71. 10^{-2}$	29
dammar fraîche	Huile de lin fraîche	$7,17. 10^{-2}$	22
Sandaraque ancienne	Huile de lin fraîche	$7,29. 10^{-2}$	56
dammar ancienne	Huile de lin fraîche	$7,32. 10^{-2}$	23
Sandaraque vieillie	Huile de lin fraîche	$9,41. 10^{-2}$	79

Tableau 9 : résultats de l'identification d'un vernis gras vieilli à base de résine sandaraque. ($\lambda_{exc}=330$ nm).

La combinaison d'un spectre de résine sandaraque vieillie avec celui d'un film d'huile de lin vieilli présente la meilleure concordance parmi les dix huit combinaison possibles. De plus, la sandaraque vieillie ou ancienne est reconnue par les deux meilleures concordances. Néanmoins, la valeur proposée de la concentration de la résine sandaraque du meilleur choix, c'est-à-dire 10%, n'est pas conforme à la valeur réelle, de 40%, utilisée lors de la préparation du vernis test. Ceci s'explique certainement par le

fait que pour une quantité égale de matière, l'intensité de la fluorescence de la résine est moins intense que celle de l'huile de lin.

Cette méthode de comparaison de spectres, faisant appel à la combinaison mathématique de spectres de matériaux purs, est destinée à augmenter le nombre de spectres de référence présent dans une base de données. Ainsi, plusieurs spectres de références relatifs à un vernis préparé avec différente concentration de deux mêmes matériaux peuvent être modélisés. Un travail plus conséquent doit cependant être mené sur un nombre de produits plus importants, afin de cerner les limites de validité de la combinaison de spectres de fluorescence.

Nous allons maintenant tester les méthodes de reconnaissances décrites précédemment sur des vernis inconnus, soit préparés par nos soins, soit apposés sur des œuvres d'art.

V.4 Reconnaissance d'un vernis inconnu préparé au laboratoire

V.4.1 Echantillon de vernis gras mastic (3 méthodes)

La complémentarité des méthodes d'identification fondées sur la pertinence des critères λ_{\max} et $\Delta\lambda$ a été décrite précédemment. La première étape a consisté à étudier les performances d'identification au moyen de vernis de référence comme échantillon inconnu.

La seconde étape consiste maintenant à étudier les possibilités d'identification de vernis n'appartenant pas aux bases de données. Pour cela, nous avons préparé des films de vernis dont les recettes de préparation diffèrent de celles utilisées pour les échantillons de référence. Soit les proportions de résine sont différentes, soit les produits proviennent de fournisseurs différents. Ces échantillons, n'appartenant pas aux bases de données, peuvent donc être considérés comme réellement inconnus.

a. Identification par la méthode reposant sur la position des spectres

A présent, l'échantillon inconnu est un vernis gras mastic, composé de 30 % (en poids) de mastic et 70 % d'huile de lin dont la préparation s'est effectuée à chaud.

Les résultats de l'identification sont explicités sur la figure 7. Le spectre de référence de la meilleure concordance est celui de la résine mastic ancienne. La résine mastic est reconnue dans le premier et le troisième choix. De plus, notre échantillon étant un vernis gras, l'huile de lin est reconnue dans les quatre premiers des six meilleurs choix. Pour affiner cette reconnaissance, et en particulier choisir entre les résines mastic et

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

sandaraque proposées comme les deux meilleurs choix, nous mettons en œuvre la seconde méthode.

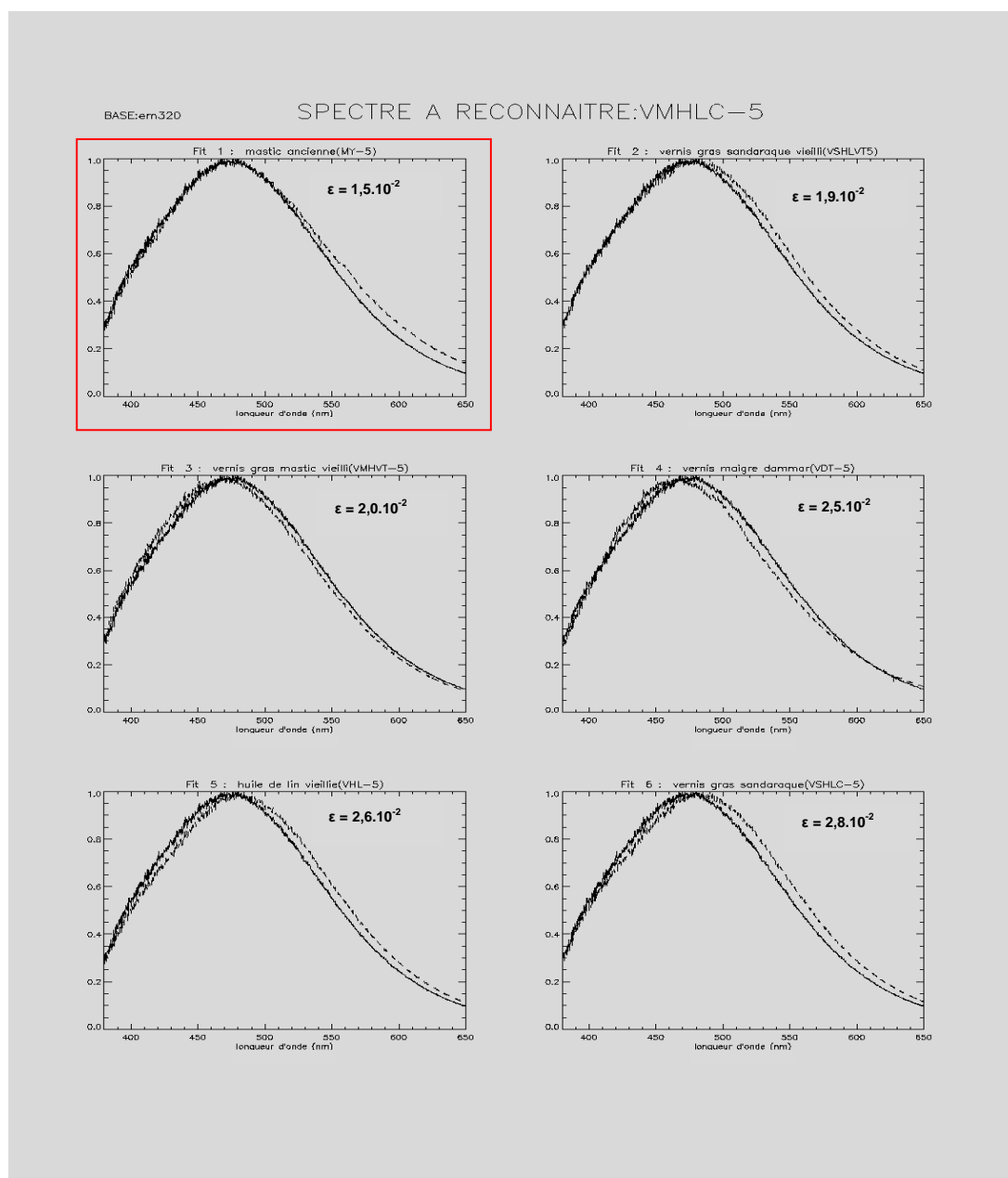


Figure 7 : Classement des six spectres de référence les plus concordants à celui du vernis gras mastic ($\lambda_{exc}=320$ nm)

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

b. Identification par la méthode reposant sur la position des spectres

Les résultats obtenus par la seconde méthode résultats sont illustrés sur les figures 7 bis et 7 ter.

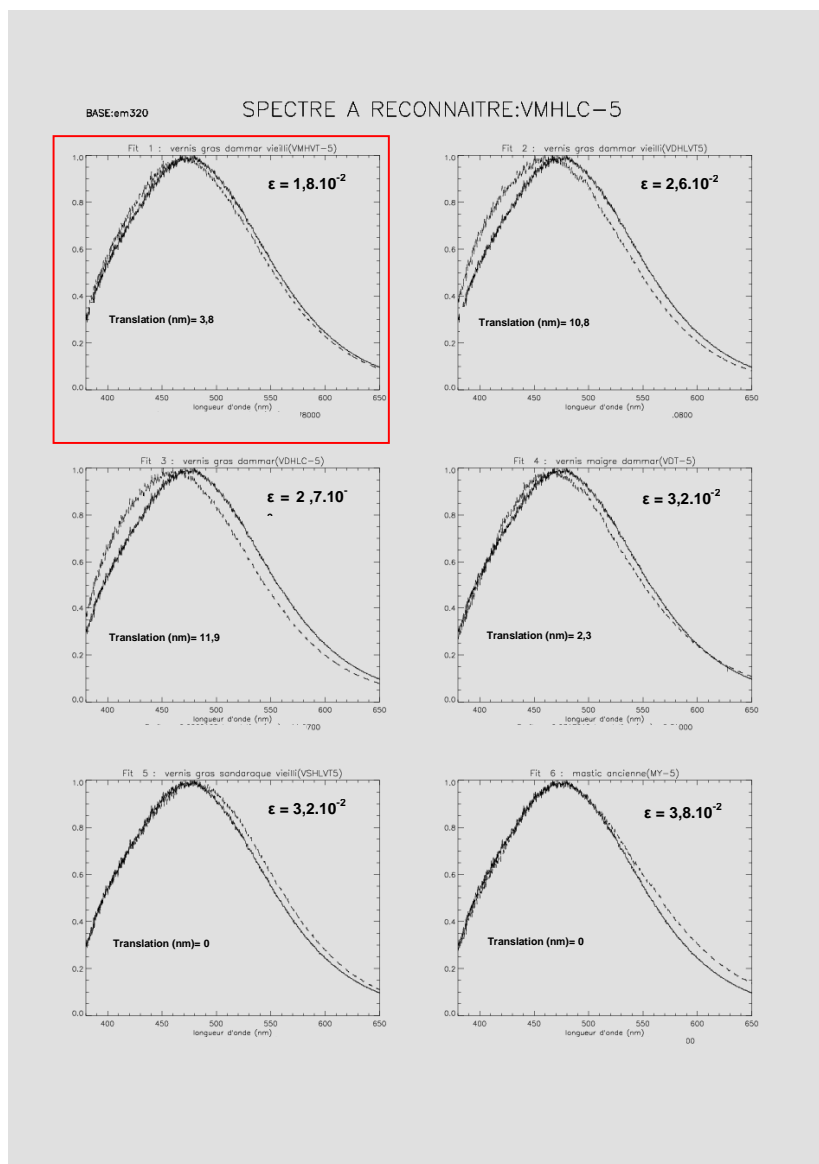


Figure 7 bis : Classement des six spectres de référence les plus concordants à celui du vernis gras mastic ($\lambda_{exc}=320$ nm). Translation vers les basses longueurs d'onde.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

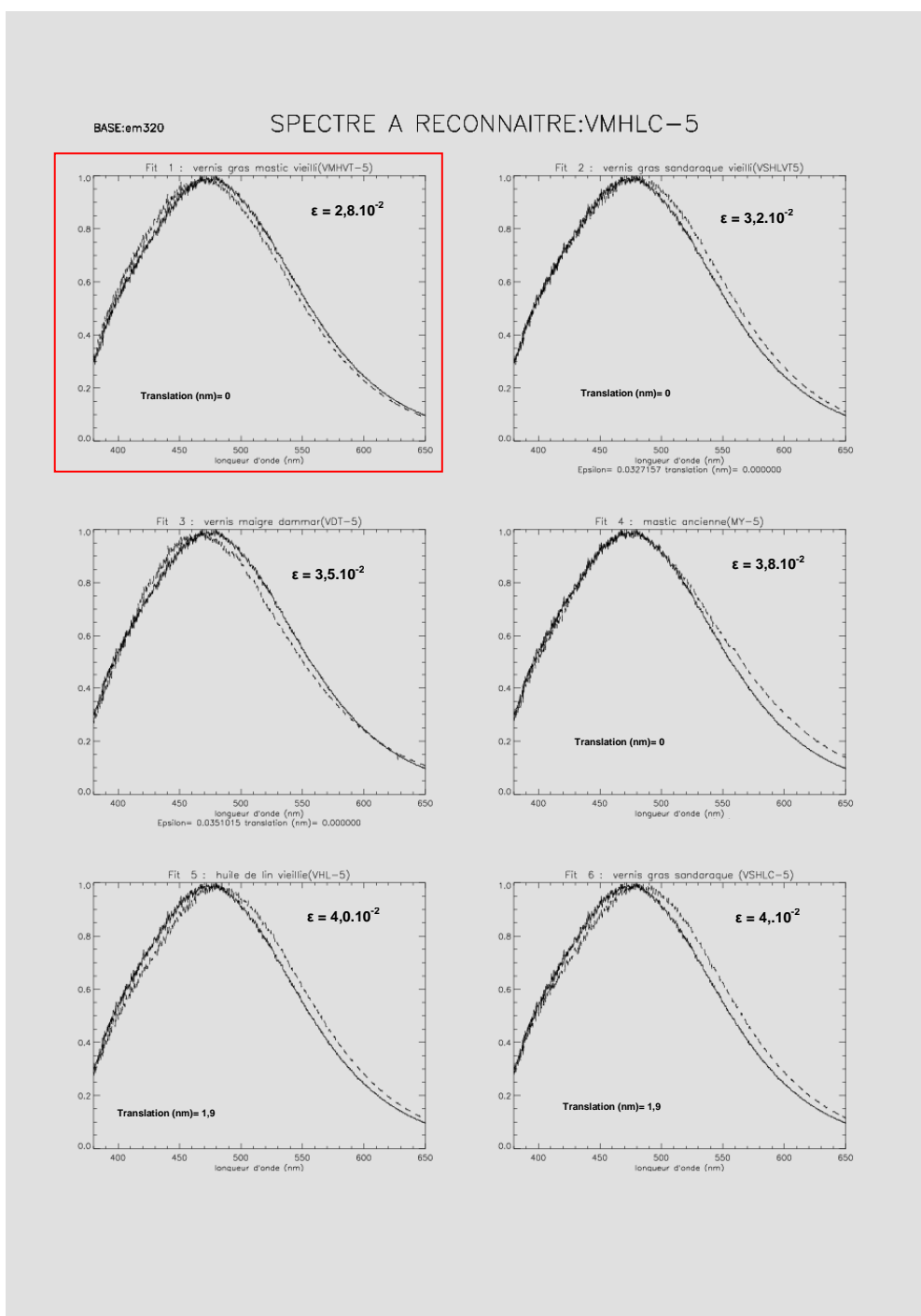


Figure 7 ter : Classement des six spectres de référence les plus concordants à celui du vernis gras mastic ($\lambda_{exc}=320$ nm). Translation vers les grandes longueurs d'onde.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Au regard de la règle décrite préalablement, l'écart entre les valeurs de ϵ associées aux deux premiers choix de la première méthode rend plausible l'identification. Néanmoins, afin d'affiner notre reconnaissance et de tester la pertinence du critère de forme, nous appliquons la seconde méthode.

Les figures 7 bis et 7 ter montrent les résultats obtenus en translatant le spectre inconnu vers les basses et les grandes longueurs d'onde respectivement. La translation vers les basses longueurs d'onde offre la valeur de ϵ la plus basse pour le vernis gras mastic. Le vernis gras mastic est de nouveau reconnu en premier choix et de manière plus évidente qu'avec la première méthode et permet donc de corroborer les résultats de cette dernière.

c. Identification par le calcul de la concentration de la résine

Enfin, nous avons également utilisé la troisième méthode d'identification, dont les résultats sont décrits dans le tableau 10. La résine mastic est également identifiée au moyen de cette méthode, et les écarts entre les ϵ des premiers et second choix et ceux des choix suivants distinguent assez clairement la mastic de la sandaraque et de la dammar.

RESINE	LIANTS	Valeur minimum de ϵ	CONCENTRATION ASSOCIEE DE RESINE (%)
Mastic fraîche	Huile de lin vieillie	$1,05 \cdot 10^{-3}$	32
Mastic vieillie	Huile de lin fraîche	$1,06 \cdot 10^{-2}$	100
Sandaraque fraîche	Huile de lin vieillie	$1,99 \cdot 10^{-2}$	67
dammar vieillie	Huile de lin vieillie	$1,99 \cdot 10^{-2}$	23
Dammar fraîche	Huile de lin vieillie	$2,01 \cdot 10^{-2}$	9

Tableau 10 : résultats de l'identification d'un vernis gras vieilli à base de résine mastic ($\lambda_{exc}=320$ nm).

V.4.2 Vernis appliqué sur une couche picturale fluorescente

La dernière étape de notre travail consiste à identifier un film de vernis non plus sur un support non fluorescent, mais sur une couche picturale à base d'huile, elle-même fluorescente. Cette étude montre qu'il est possible de reconnaître un vernis même si la couche picturale sur lequel il est appliqué fluoresce également, par comparaison de la fluorescence de la couche vernie et non vernie.

A cet effet nous avons préparé des échantillons de peinture à l'huile non vernis ainsi que ces mêmes échantillons vernis au moyen d'un vernis maigre dammar confectionné par nos soins.

Nous développons ici l'exemple de l'identification d'un vernis appliqué sur une couche de peinture à l'huile de couleur orange, à base de jaune chrome. La première étape consiste à enregistrer les spectres de fluorescence des deux échantillons vernis et non vernis. Comme nous l'avons évoqué, un vernis frais fluoresce de manière moins intense que lorsqu'il est dégradé. Dans ce cas, la fluorescence de la couche picturale n'est donc pas négligeable par rapport à celle du vernis frais solidifié.

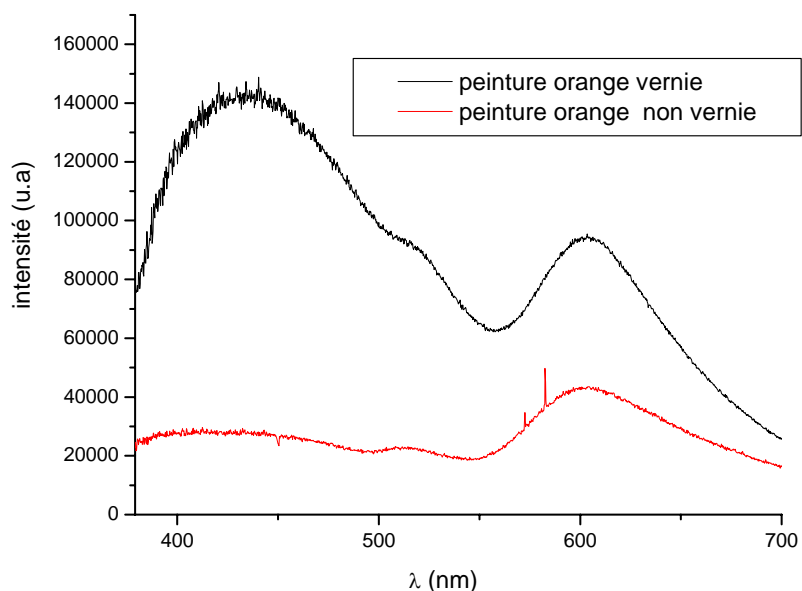


Figure 8 : spectre de fluorescence de l'échantillon de peinture orange verni et non verni ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$.)

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

La longueur d'onde du maximum du spectre de la peinture à l'huile non vernie se situe à 610 nm comme l'illustre la figure 8. La comparaison des intensités relatives des deux maxima pour chacun des deux échantillons met en évidence la prépondérance de la fluorescence de la peinture à cette longueur d'onde d'émission.

L'étude décrite au chapitre précédent a montré que pour des vernis même dégradés, l'intensité de fluorescence du vernis est faible à 600 nm. Nous pouvons donc supposer qu'à 610 nm, l'influence de la fluorescence du vernis est négligeable devant celle de la peinture. Ainsi, une homothétie du spectre de la peinture non vernie est effectuée afin de faire coïncider son intensité avec celle du spectre de fluorescence de l'échantillon verni à 610 nm. Cette homothétie est illustrée par la figure 8. Deux zones se distinguent :

- Entre 400 et 570 nm, la fluorescence de la couche picturale et du film de vernis s'additionnent.
- Entre 570 et 650 nm, la fluorescence du vernis devient négligeable par rapport à celle de la couche picturale.

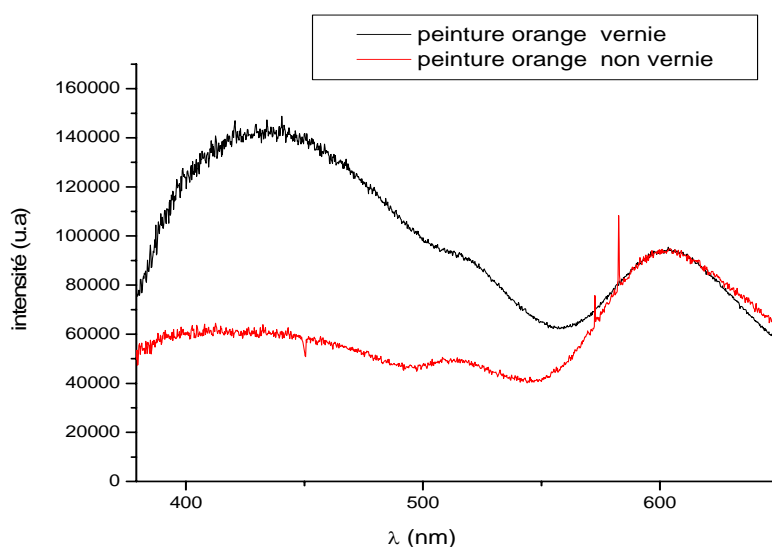


Figure 9 : spectres de fluorescence de l'échantillon de peinture orange verni et non verni. : mise en évidence de deux zones distinctes. ($\lambda_{exc} = 320$ nm.)

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

La figure 9 illustre la sommation de la fluorescence de la couche picturale avec celle du film de vernis. Le calcul de la différence entre les spectres de fluorescence permet ainsi de décorréler les deux sources fluorescence et nous donne accès à la fluorescence du seul film de vernis. La soustraction des deux spectres de la figure 9 est présentée figure 10, après normalisation.

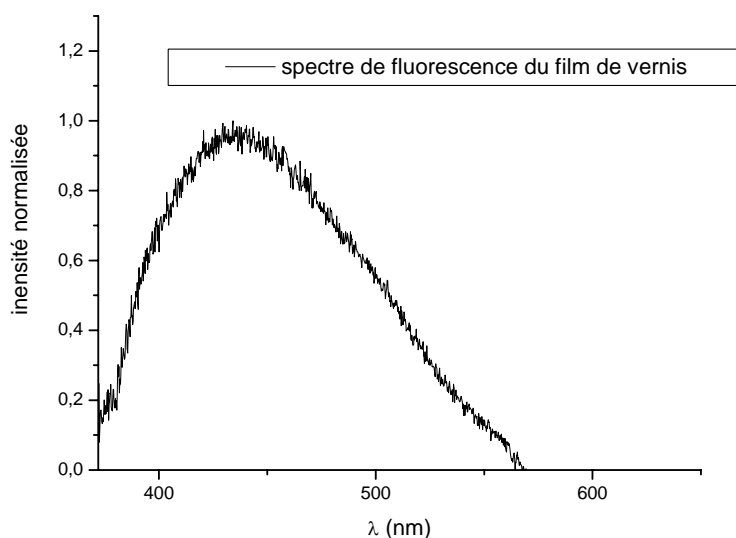


Figure 10 : spectres de fluorescence du vernis apposé sur la couche picturale obtenu par soustraction puis normalisation des spectres des échantillons verni et non verni ($\lambda_{exc} = 320$ nm.)

Il convient ensuite de comparer le spectre de fluorescence obtenu à ceux des échantillons de référence pour vérifier la validité de l'identification.

Les résultats de l'identification par la première méthode de comparaison sont présentés sur la figure 11. Un vernis dammar mixte est proposé en premier choix ainsi qu'un vernis dammar maigre en seconde et quatrième position.

- La résine est donc correctement identifiée pour trois des quatre meilleurs spectres de référence proposés.
- Le solvant utilisé dans la préparation du vernis, est également identifié dans cinq des six meilleurs spectres de référence proposés.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

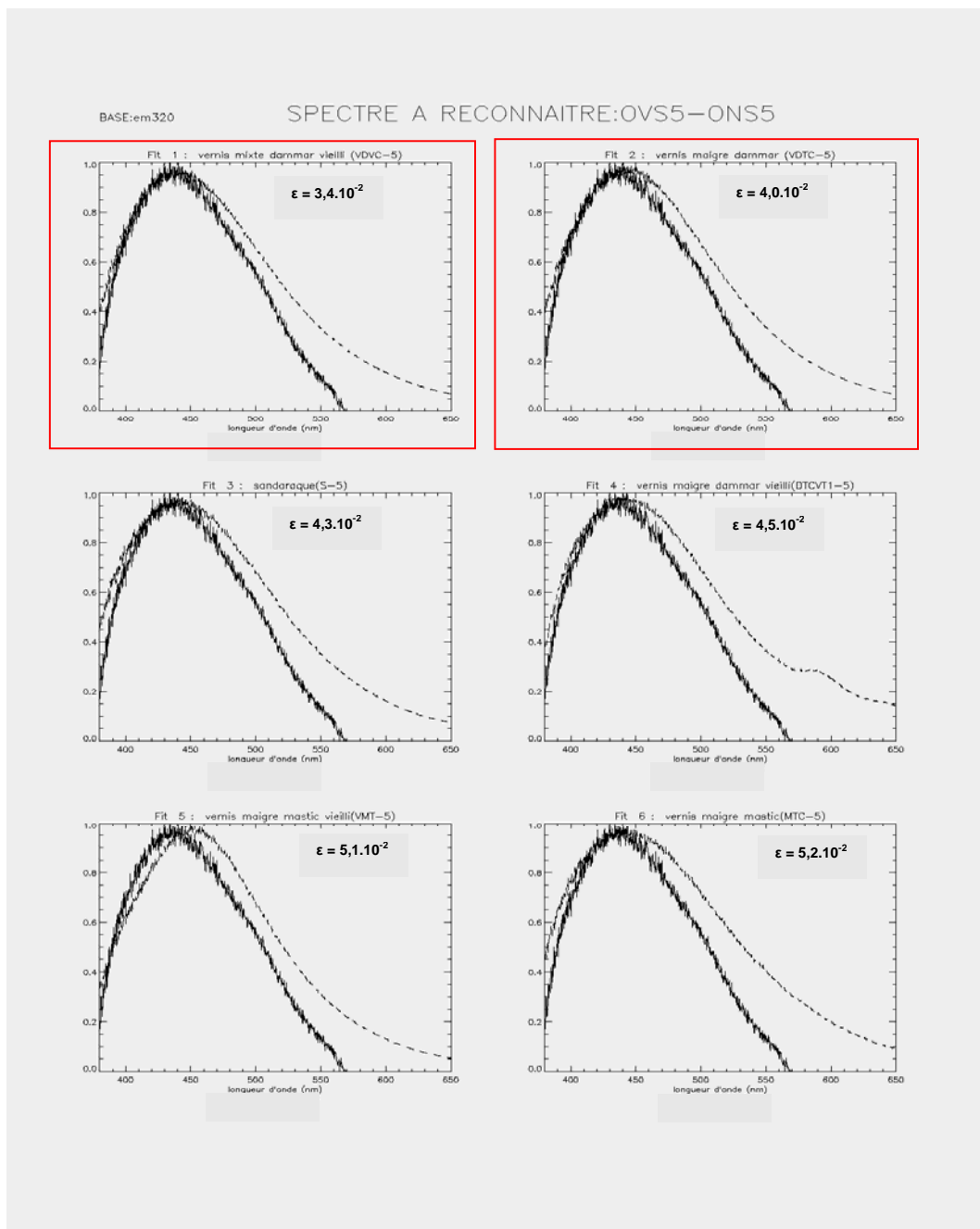


Figure 11 : Classement des six spectres de référence les plus concordant avec celui de la résine dammar du vernis appliqué sur la couche picturale elle-même fluorescente ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$.)

D'autres tests, réalisés avec des vernis de nature différente apposés sur des peintures à l'huile utilisant des pigments différents, conduisent aux mêmes conclusions. Il est donc possible de se soustraire de la fluorescence de la couche picturale, généralement bien moins intense, pour reconnaître un vernis. Nous pouvons donc traiter à présent les cas d'œuvres d'art anciennes.

V.5 Application aux œuvres d'art

Le développement d'un appareil actuellement portable, permettant l'analyse spectrale de la fluorescence des vernis, étant en cours, nous ne présenterons donc pas ici la fluorescence de vernis d'œuvres d'art *in-situ*. Néanmoins, la récupération des cotons d'allègement utilisés par les restaurateurs pour dissoudre le film de vernis dégradés, illustré par la figure 10, nous a donné l'accès à l'analyse de la fluorescence de vernis anciens à l'aide du spectrofluorimètre, de la même manière que les échantillons préparés par nos soins.

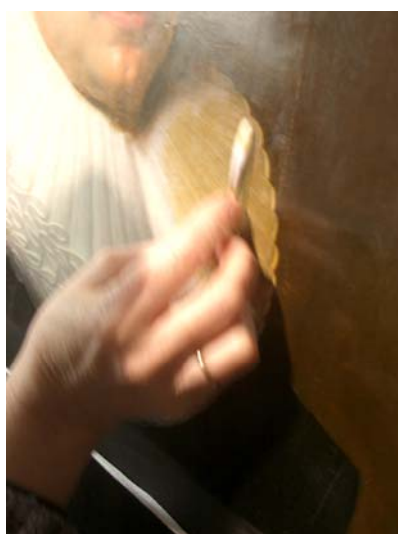


Figure 12 : coton d'allègement imbibé de solvant utilisé pour dissoudre la couche de vernis

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Dans un premier temps, afin de valider la technique présentée dans ce mémoire, l'identification d'échantillons provenant d'œuvre d'art a été confrontée à celle obtenue par technique d'analyse parallèle déjà éprouvée : chromatographie en phase gazeuse haute résolution, réalisée par Nicolas Garnier à partir des mêmes cotons d'allègement, non altérés par notre analyse préalable en fluorescence.

a. Description des échantillons

Nous présentons ici les résultats issus de l'analyse d'échantillons provenant de quatre tableaux datant du XVII^{ème} et du XIX^{ème} siècle, répertoriés dans le tableau 10.

REF	TABLEAU	ETAPE DE DEVERNISSAGE	SOLVANT(S)
A1	<i>Audience d'une ambassade vénitienne à Damas</i> auteur anonyme	1 ^{ère} couche de vernis	Nettoyage à l'éthanol
A2		2 ^{ème} couche de vernis plus anciens	Nettoyage avec DMF/ toluène (3 :7 vol/vol)
B	<i>La sainte communion</i> de Charles. Henri Michel	couche de vernis ancienne	Nettoyage à l'éthanol + brosse
C	<i>Titre non précisé de Pickenoy</i>	1 couche de vernis	Nettoyage à l'acétone /éthanol (1 :1 v/v)
D1	<i>La Madone Hesselin</i> de Simon Vouet	1 couche de vernis	Dévernissage avec un mélange xylène /dovanol (3 :1 v/v)

Tableau 10 : tableau référençant les échantillons de vernis issus des quatre tableaux

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Ces analyses ont été rendues possibles grâce à Odile Cortet (Direction des Musées de France-C2RMF) directrice des ateliers du Petit Bourbon. Plusieurs cotons d'allègements ont été parfois analysés sur la même œuvre (références A1 et A2) lorsque deux protocoles d'allègement, correspondant à deux couches de vernis superposées, étaient nécessaires.

Après avoir préalablement vérifié que la fluorescence du coton est négligeable par rapport à celle du vernis déposé, nous avons donc enregistré les spectres de fluorescence des traces de vernis déposées sur le coton.

Le tableau 10 présente également la nature des solvants employés pour l'allègement pour la restauration, ceux-ci pouvant influencer sur la fluorescence globale de l'échantillon de vernis déposé sur un coton imbibé de solvant.

b. Les résultats de l'identification

Tableau 1 :

Titre : *Audience d'une ambassade vénitienne à Damas*

Artiste : anonyme

Epoque : XVI^{ème} siècle

Musée du Louvre



Figure 13 : allègement de la couche de vernis du tableau « *Audience d'une ambassade vénitienne à Damas* » (auteur inconnu)

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Les résultats de l'identification de l'échantillon A1 sont présentés sur la figure 14 :

- La valeur de l'écart entre les deux ε des deux meilleurs spectres de référence de concordance étant trop proche (la différence entre les valeurs de ε_1 et ε_2 est inférieure à 10% de ε_1) l'identification mène soit à un vernis maigre dammar ou soit un vernis maigre mastic. De plus cinq spectres de références sur six proposés correspondent à un vernis ou une résine mastic. L'ambiguïté sur la nature du vernis demeure des résultats de notre identification entre dammar et mastic ou dammar et mastic.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

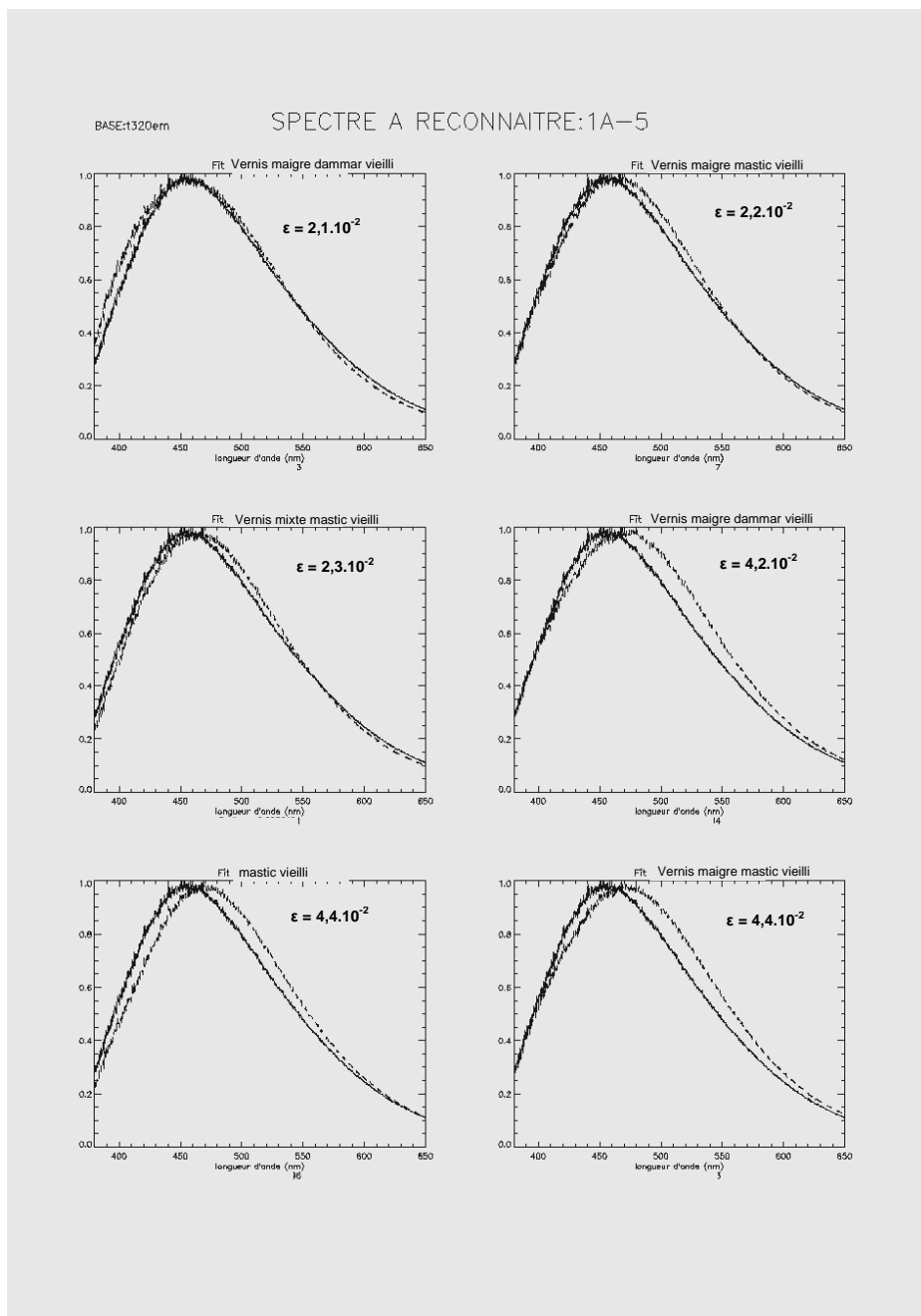


Figure 14 : Classement des six spectres de référence les plus concordant à celui de l'échantillon A1 ($\lambda_{exc}=320$ nm) du tableau « *Audience d'une ambassade vénitienne à Damas* » (auteur inconnu)

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Les résultats de l'identification chimique de l'échantillon A1 sont présentés sur la figure 14 bis :

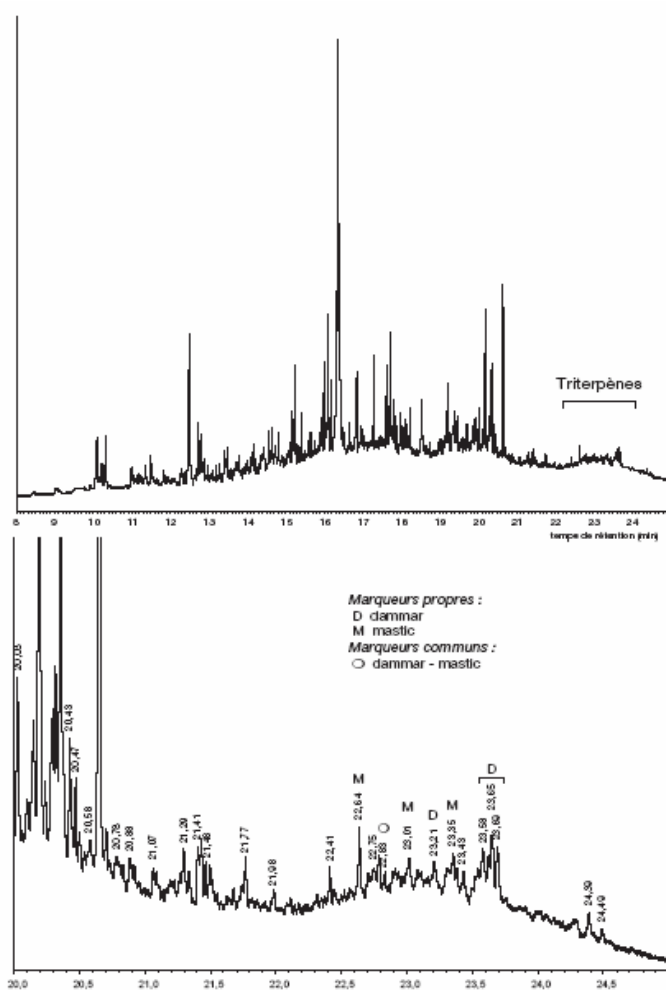


Figure 14 bis : Classement Chromatogramme HR-Fast GC de l'échantillon A1 triméthylsilylé. En bas, détail de la région des triterpènes. « Audience d'une ambassade vénitienne à Damas » (auteur inconnu)

L'analyse chimique menée sur cet échantillon à confirmer la présence de marqueurs chimiques à la fois de la résine dammar et de la résine mastic,

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

permettant d'envisager que cette première couche de vernis est un mélange des deux résines. Ceci permet d'expliquer certainement l'ambiguïté de nos résultats.

Les résultats de l'identification de l'échantillon A2 sont présentés sur la figure 15.

- L'identification mène plus certainement à un vernis maigre dammar. La différence entre les valeurs de ε de la première et la seconde concordance est plus grande que dans le cas de l'échantillon A1. Néanmoins, le fait que les cinq autres spectres de référence proposés contiennent de la résine mastic permet d'émettre l'hypothèse que cet échantillon contienne également de la résine mastic.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

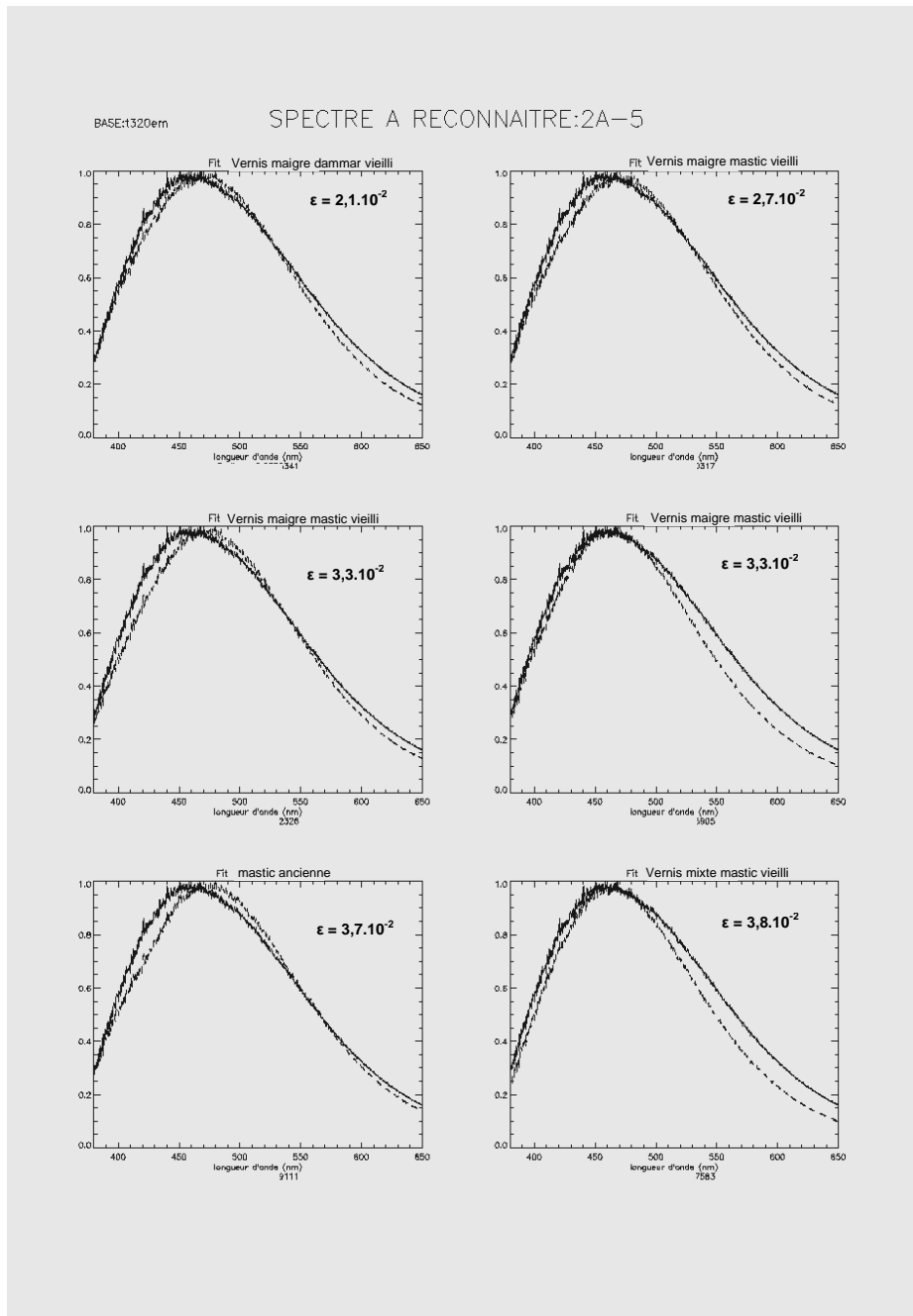


Figure 15 : Classement des six spectres de référence les plus concordant à celui de l'échantillon A2 ($\lambda_{exc}=320$ nm) du tableau « Audience d'une ambassade vénitienne à Damas » (auteur inconnu)

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Les résultats de l'identification de l'échantillon A2 sont présentés sur la figure 15.

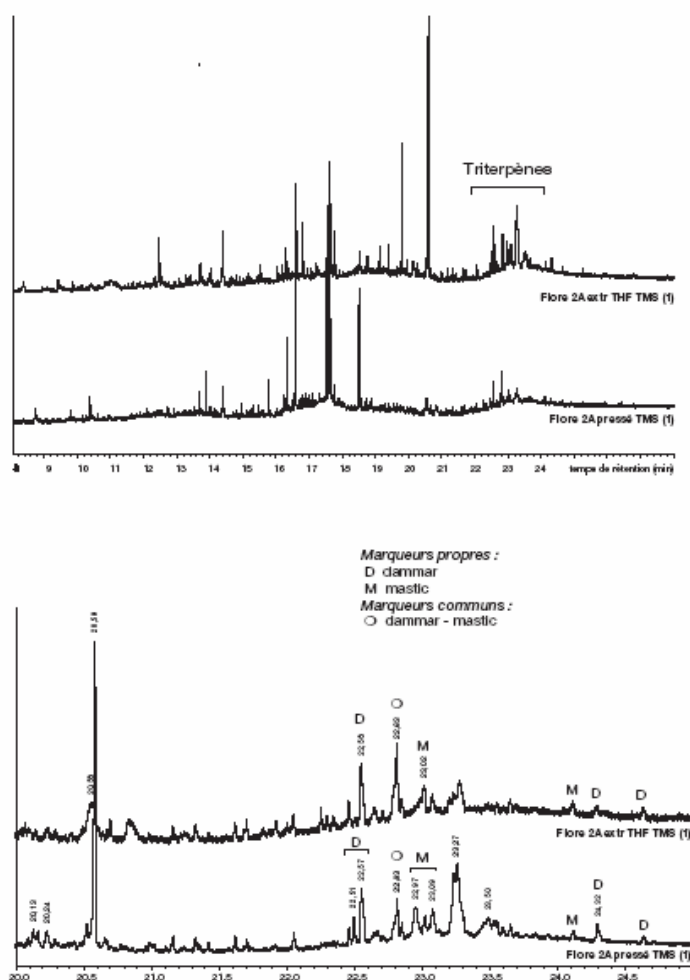


Figure 15 bis : Classement Chromatogramme HR-Fast GC de l'échantillon A2 triméthylsilylé. En bas, détail de la région des triterpènes. « Audience d'une ambassade vénitienne à Damas » (auteur inconnu)

L'analyse chimique confirme notre identification. Des marqueurs chimiques de la résine dammar et mastic sont décelés. Cependant, la plus forte proportion de marqueurs de la résine dammar dans cet échantillon laisse supposer qu'une couche de vernis mastic recouvrait une couche de vernis dammar.

Tableau 2 :

Titre : *La sainte communion*

Artiste : Charles Henri Michel

Epoque : 1866

Musée du Louvre



Figure 16 : *La sainte communion* - Charles Henri Michel

Les résultats de l'identification de l'échantillon B sont présentés sur la figure 17.

- un vernis maigre dammar est identifié en premier choix. De même que dans le cas du tableau précédent, les cinq autres spectres de référence proposés contiennent de la résine mastic ce qui permet d'émettre l'hypothèse que cet échantillon puisse également contenir de la résine mastic, de la même manière que dans l'exemple précédent.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

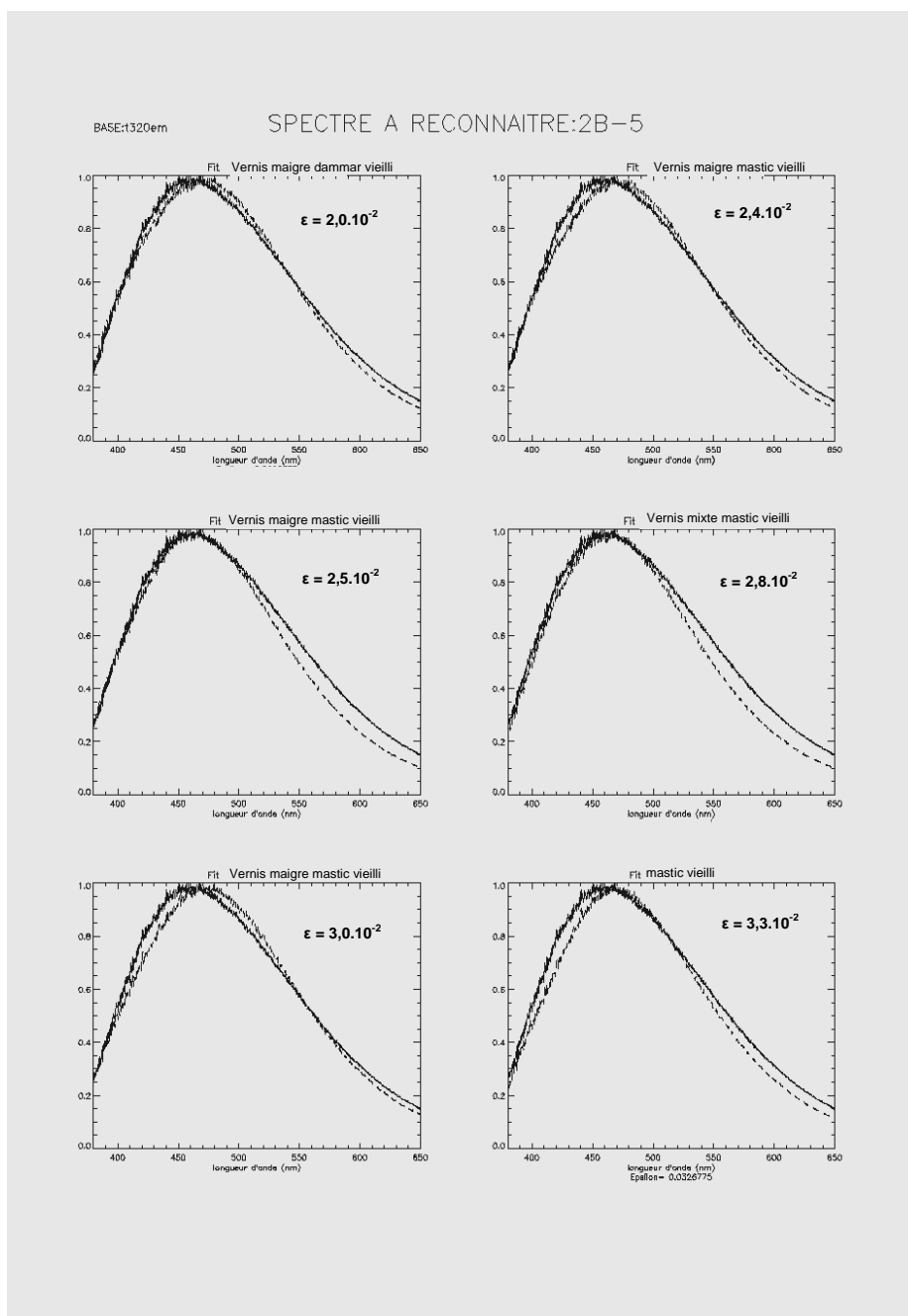


Figure 17 : Classement des six spectres de référence les plus concordant à celui de l'échantillon B ($\lambda_{exc}=320$ nm). *La sainte communion* - Charles Henri Michel

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Les résultats de l'identification de l'échantillon B sont présentés sur la figure 17 bis.

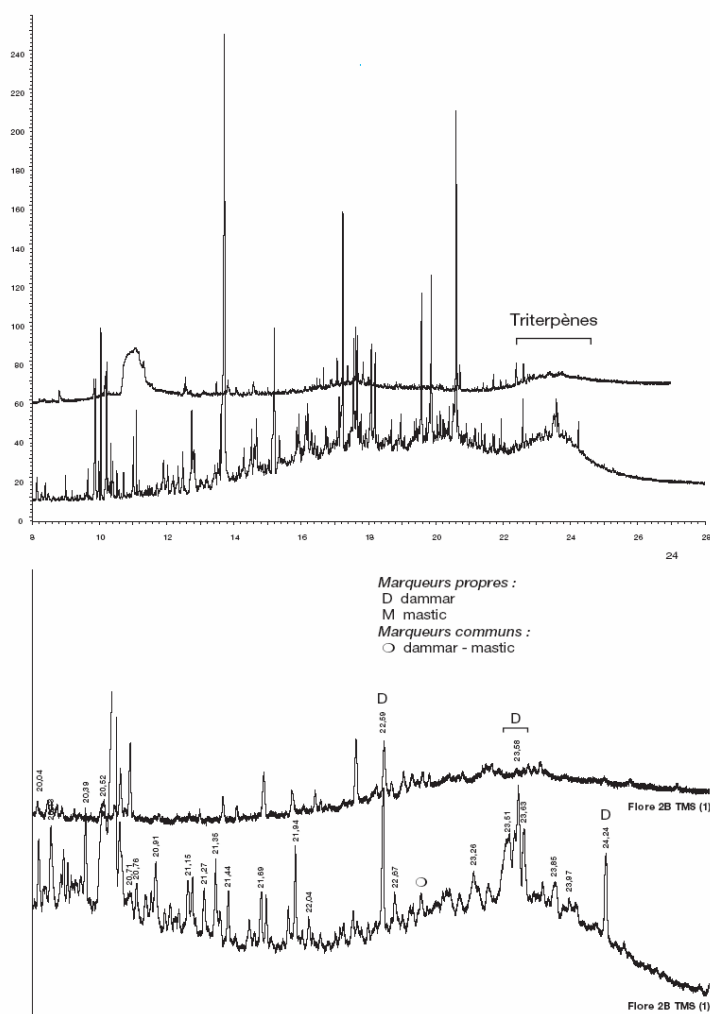


Figure 17 bis : Classement Chromatogramme HR-Fast GC de l'échantillon B triméthylsilylé. En bas, détail de la région des triterpènes

L'analyse chimique met en évidence la présence de marqueurs chimiques de la résine dammar ainsi que des marqueurs mixte résine-mastic. Toutefois, en l'absence de marqueur de la résine mastic seule, l'identification d'une résine dammar seule est à privilégier.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Tableau 3 :

Titre : *non précisé*

Artiste : Pickenoy (dit Elias)

Epoque : 1629

Musée du Louvre

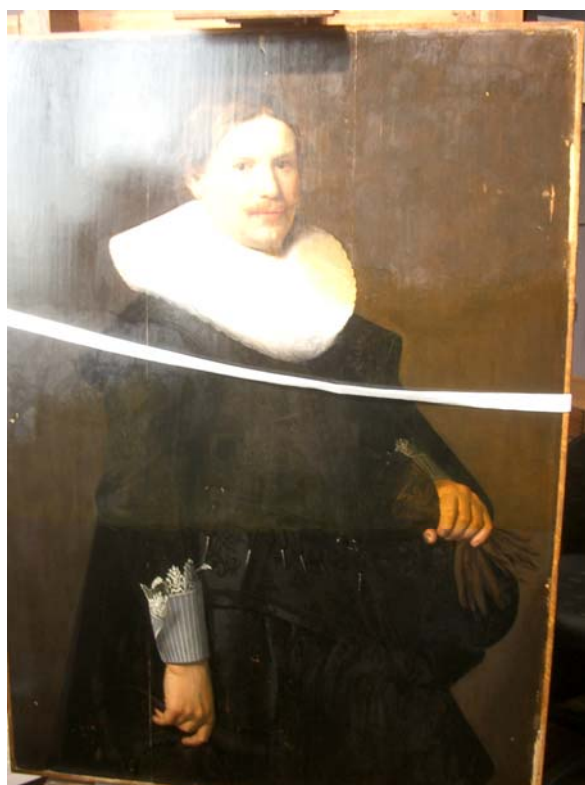


Figure 18 : *titre non précisé* -Piquenois

Les résultats de l'identification de l'échantillon C sont présentés sur la figure 19.

- Au regard de notre règle arbitraire de sélection des résultats plausibles, un vernis maigre dammar est identifié en premier choix.

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

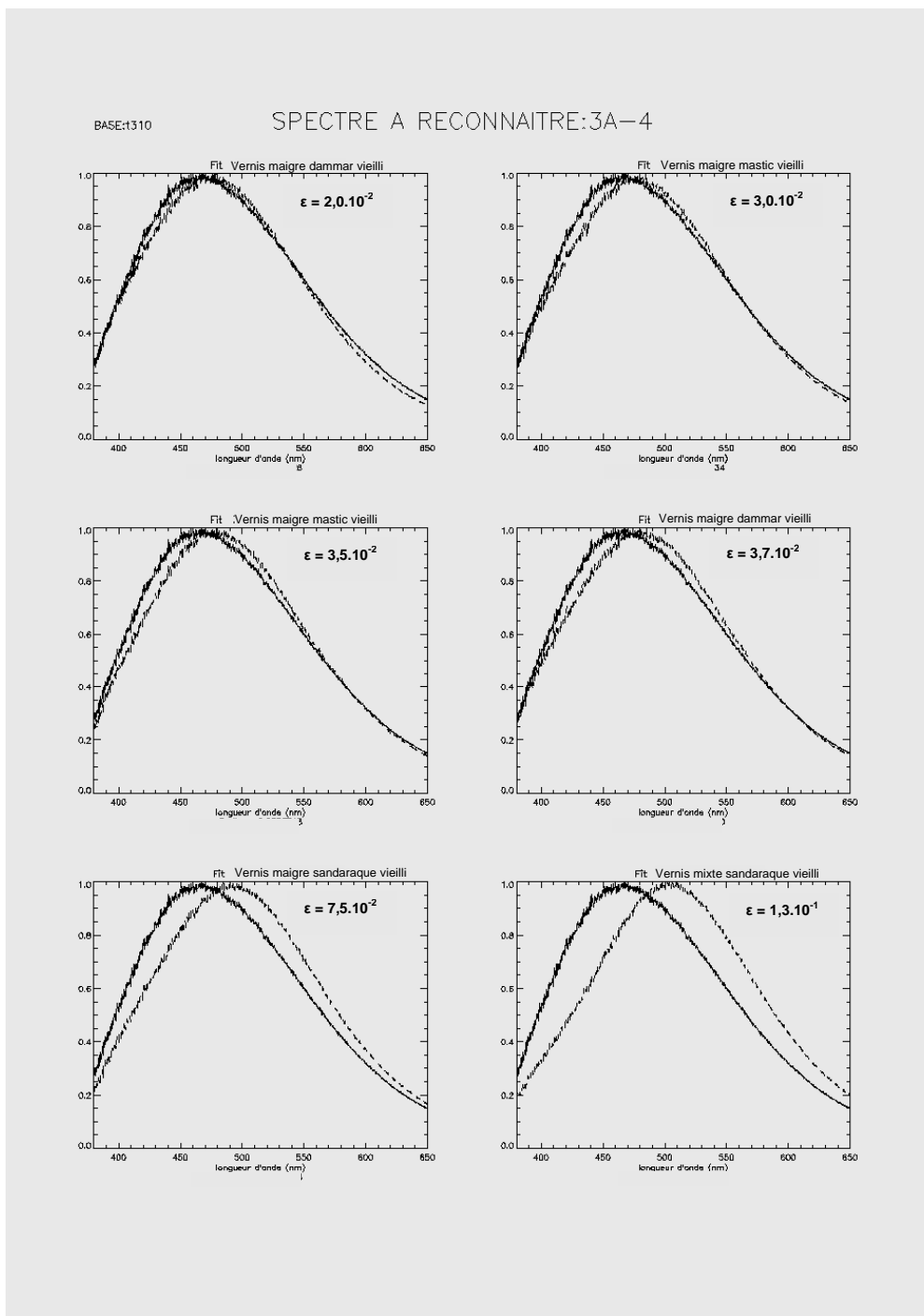


Figure 19 : Classement des six spectres de référence les plus concordant à celui de l'échantillon C ($\lambda_{exc}=310$ nm)

Chapitre V - Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

Les résultats de l'identification de l'échantillon C sont présentés sur la figure 19 bis.

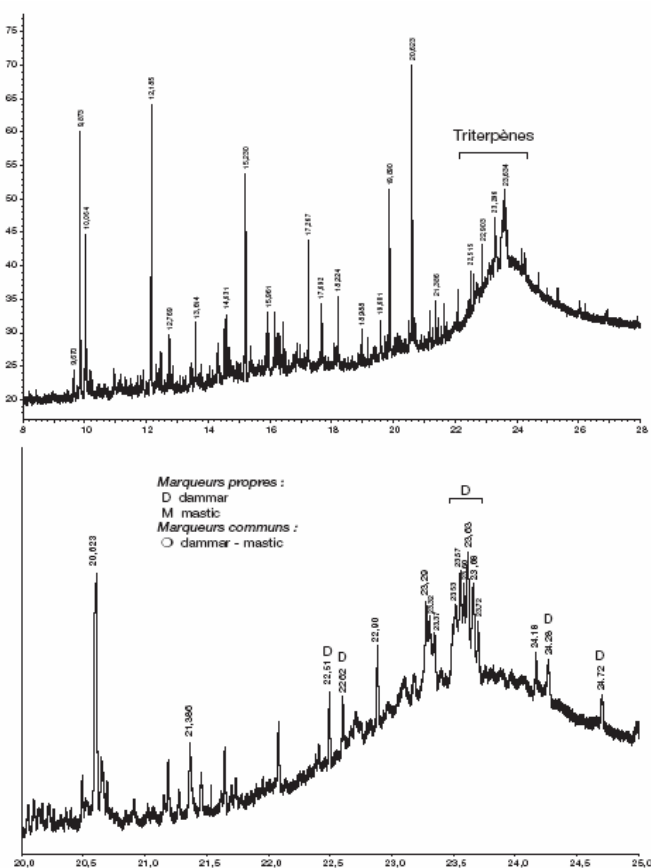


Figure 19 bis : Classement Chromatogramme HR-Fast GC de l'échantillon C triméthylsilylé. En bas, détail de la région des triterpènes

L'analyse chimique confirme notre identification. Le chromatogramme de l'échantillon C montre un massif important de triterpènes formés des principaux marqueurs de dégradation de la dammar ($tr= 23.32$ min et $tr= 23.53 - 23.72$ min). Le vernis de ce tableau est à base de dammar seule.

Tableau 4 :

Titre : *La Madone Hesselin*

Artiste : Simon Vouet

Epoque : 1640



Figure 20 : *La Madone Hesselin*- Simon Vouet

« *Enfant prodige de la peinture, Simon Vouet, célèbre à quinze ans, séjourne en Italie de 1612 à 1627, essentiellement à Rome où il participe d'abord au mouvement caravagesque. Après un séjour à Gênes (1621), c'est la consécration : le pape Urbain VIII lui fait peindre son portrait et une chapelle à Saint-Pierre ; l'académie de Saint-Luc l'élit son « prince ». C'est alors, fin 1627, que Richelieu le fait revenir à Paris, avec le titre de Premier peintre du roi, au service de la Couronne qui le pensionnait depuis 1614. Vouet arrive à un moment d'intense activité économique et spirituelle ; hôtels particuliers et églises sortent de terre en grand nombre, et son art répond à merveille aux aspirations du temps. Sa palette s'est éclaircie ; Venise et sa couleur, Bologne et son dessin avaient élargi ses horizons. Son activité, pendant ce deuxième quart du XVIIe siècle, est immense : modèles pour la tapisserie, retables d'autels pour les églises, galeries peintes des hôtels et châteaux, sans compter les dessins pour la gravure. Il s'entoure de collaborateurs comme Dorigny, Corneille ou Poerson, dont certains deviendront célèbres, tels Le Sueur, Mignard ou Le Brun. Trois créations majeures, trois grands retables d'églises scandent la carrière parisienne de Vouet : datée 1629, L'Assomption de Saint-Nicolas-des-Champs (en place) renvoie encore à l'école bolonaise des Carrache et aux effets*

Chapitre V Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

lumineux contrastés du Guerchin. Peint vers 1635, Le Martyre de saint Eustache (dans l'église de ce nom) offre avec sa lumière éclatante, ses formes épanouies, son coloris doré, le plus spectaculaire exemple d'un baroque parisien, face aux créations romaines d'un Bernin ou d'un Cortone. Offert en 1641 par Richelieu à l'église Saint-Louis-des-Jésuites, La Présentation de Jésus au Temple (salle 12) témoigne au contraire d'une volonté de rigueur classique, qui rejoint celle d'un Champaigne ou d'un Stella, au moment précis où Poussin est à Paris. C'est aussi l'époque à laquelle, vraisemblablement, est créée la Madone Hesselin. » (site internet du musée du Louvre)

Les résultats de l'identification de l'échantillon D sont présentés sur la figure 21 bis :

- Echantillon D : un vernis mixte mastic est identifié. La différence entre la première et la seconde concordance du paramètre ε est plus grande que dans le cas de l'échantillon A1. Néanmoins, le fait que les cinq autres spectres de référence proposés contiennent de la résine mastic permet d'émettre l'hypothèse que cet échantillon puisse peut être contenir de la résine mastic. L'analyse chimique confirme notre identification. Des marqueurs chimiques de la résine dammar et mastic sont décelés. Cependant, La plus forte proportion de marqueurs de la résine dammar dans cet échantillon laisse supposer qu'une couche de vernis mastic recouvrait une couche de vernis dammar.

Chapitre V Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

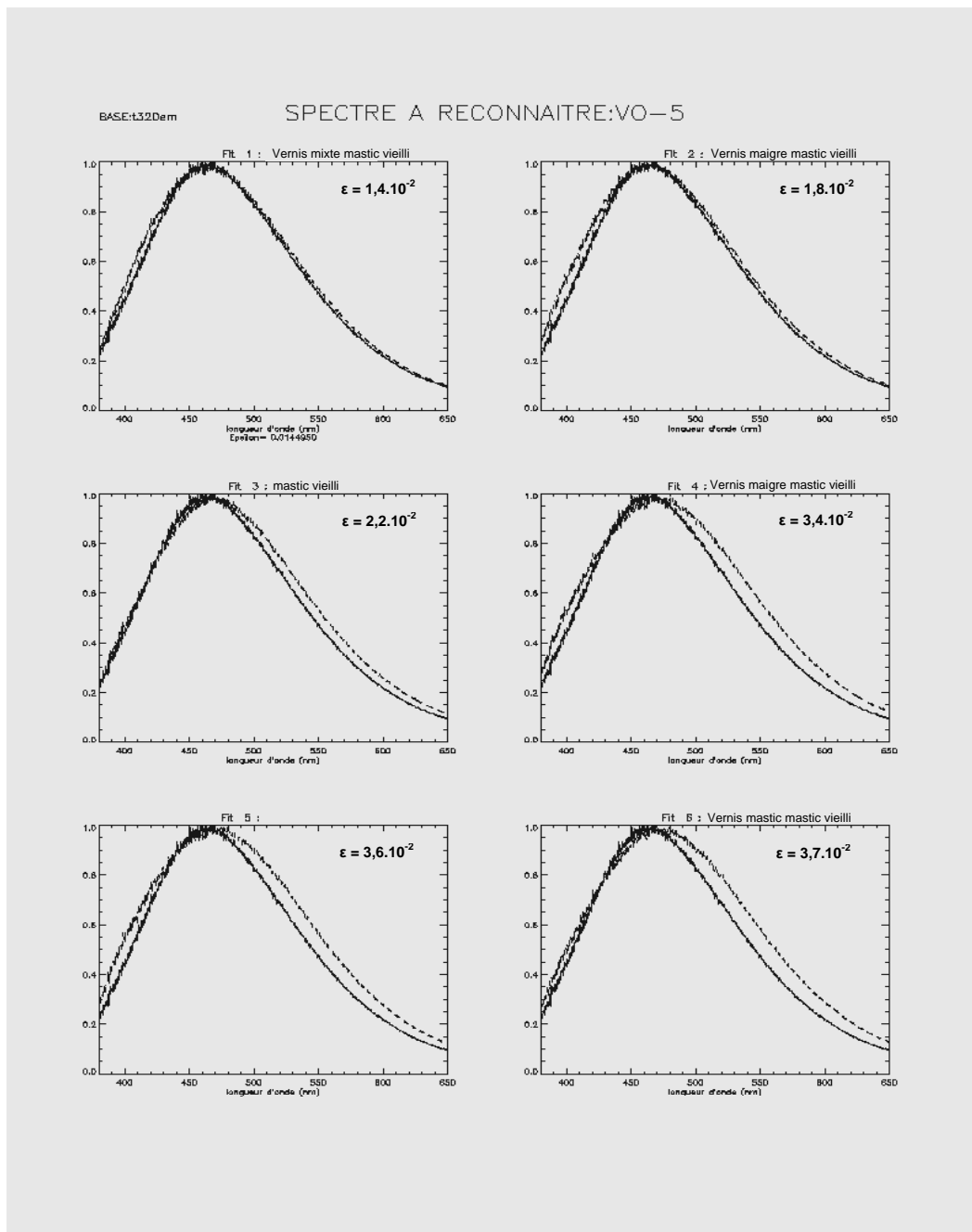


Figure 21 : Classement des six spectres de référence les plus concordant à celui de l'échantillon D ($\lambda_{exc}=320$ nm) - *La Madone Hesselin*- Simon Vouet

Les résultats de l'identification de l'échantillon C sont présentés sur la figure 19 bis.

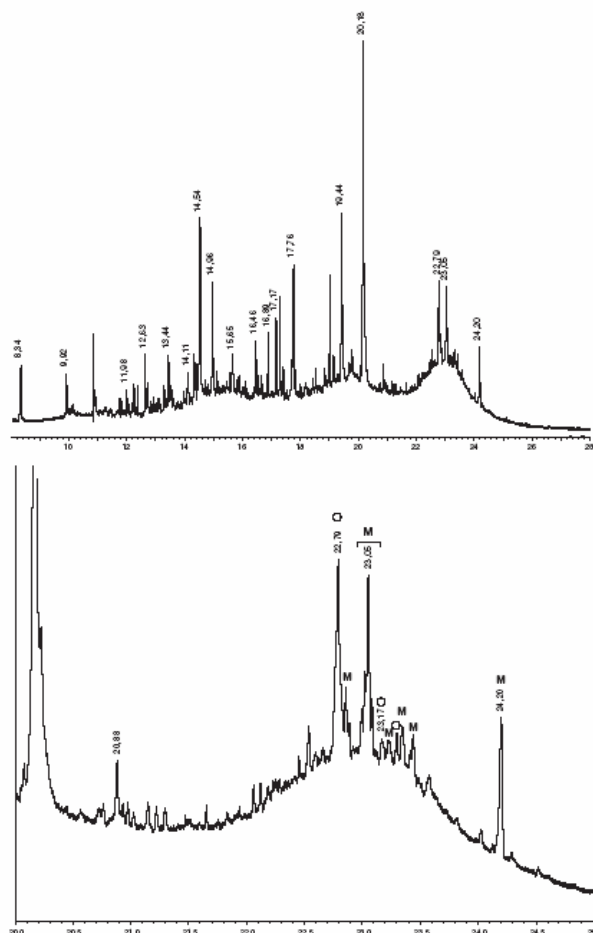


Figure 19 bis : Classement Chromatogramme HR-Fast GC de l'échantillon A2 triméthylsilylé. En bas, détail de la région des triterpènes

L'analyse chimique confirme de nouveau les résultats issus de notre identification. Le chromatogramme de l'échantillon D1 montre tous les pics majoritaires caractéristiques de l'oléorésine mastic vieillie (*tr* 22.79 min et *tr* 22.99 - 23.08 min). Aucune trace de dammar ni de sandaraque n'est détectée.

Conclusion

Lors de cette étude, nous avons développé une technique d'identification non-destructive de vernis utilisée principalement pour les peintures de chevalet. Les résultats sont destinées principalement aux restaurateurs, lors de leur expertise préalable à toute intervention d'une œuvre, afin qu'ils puissent adapter leur protocole de travail aux types de matériaux sur lesquels ils ont à intervenir, comme par exemple la nature des solvants.

Nous avons tout d'abord développé deux programmes informatiques pour comparer les spectres d'échantillons inconnus à ceux d'échantillons de référence sur des supports non fluorescents. Dans une première étape, au moyen de ces échantillons de référence, nous avons testé et hiérarchisé l'utilisation des deux principales techniques informatiques de comparaison, puis évalué leur limite de reconnaissance. Nous avons, dans une seconde étape, éprouvé notre méthode à l'identification d'échantillon préparé par nos soins mais n'appartenant plus aux échantillons des bases de données. Dans un troisième temps, nous avons identifié des vernis apposés sur une couche picturale fluorescente, afin de nous rapprocher expérimentalement le plus possible des conditions d'analyses de vernis présents sur une œuvre d'art. Enfin nous avons appliqué notre technique d'identification à des vernis de tableaux anciens. Nos résultats d'identification ont été confirmés par des analyses de chromatographie en phase gazeuse haute résolution. L'identification sur des œuvres anciennes a parallèlement été réalisée à partir de cotons d'allègement étudiés ensuite à l'aide du spectrofluorimètre décrit dans le chapitre III. Dans le but de rendre cette technique de reconnaissance portable et donc utilisable directement au sein des ateliers de restauration, nous envisageons l'adaptation du gonio-spectrophotomètre en configuration de rétrodiffusion à l'enregistrement de spectres de fluorescence. Un tel dispositif permettrait ainsi d'identifier en temps réel les pigments, les colorants ainsi que leur mélange mais également les vernis, *in-situ*.

Cette technique n'est, à l'heure de la rédaction de ce travail, qu'en cours de développement. Néanmoins les premiers résultats obtenus pour des vernis anciens sont encourageants et invitent à étendre la composition des bases de données à d'autres matériaux ainsi qu'à développer l'étude de l'influence de paramètres tels que le vieillissement des échantillons.

La spectroscopie de fluorescence sous UV est utilisée comme un outil d'identification. Parallèlement à la démarche empruntée pour ce travail, nous avons

Chapitre V Reconnaissance de vernis naturels par fluorescence UV

décidé d'étudier la fluorescence des résines plus en aval, afin de tenter de comprendre l'origine de la fluorescence de ces matériaux.

Références

1. Dupuis, G., et al., *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2002. **56**(10): p. 1329-1336.

Chapitre VI : Séparation et fluorescence des constituants de la résine mastic

Introduction	176
VI.1 Protocole expérimental	176
VI.1.1 Préparation des échantillons	177
VI.1.2 Etablissement d'un gradient d'éluion	177
VI.1.4 Enregistrement des spectres de fluorescence	180
VI.1.5. Spectrométrie de masse	181
VI.2 Influence du vieillissement sur la composition de la résine mastic	181
VI.2.1 Sélection des fractions	181
VI.2.2 Etude de la fluorescence UV des fractions pour les trois états de dégradation	185
a. analyse des spectres d'absorption	185
b. analyse des spectres de fluorescence UV	186
c. comparaison des spectres de fluorescence UV de chacune des fractions	192
d. La spectrométrie de masse	193
Conclusion	197
Références	198

Introduction

Les fluorophores contenus dans les résines n'ont jamais été étudiés en tant que tels. Les détecteurs de fluorescence, sont cependant souvent couplés à une station de chromatographie en phase liquide, pour mettre en évidence des molécules peu visibles en détection UV, au sein notamment d'échantillons [1]. La sensibilité du phénomène de fluorescence permet donc la recherche de fluorophores contenus dans les résines en petites quantités et qui peuvent être caractéristiques de cette dernière, quelque soit son état de dégradation [2].

Des études chromatographiques antérieures, portant sur l'analyse de résines naturelles et utilisant un détecteur fluorimétrique, ont montré l'existence de multiples composés fluorophores au sein de ces matériaux. Selon la longueur d'onde d'excitation, la fluorescence de différents types de molécules fluorescentes peut être observée. Néanmoins, il n'a jamais été mis en évidence de marqueur unique ou prédominant caractéristique d'une résine, qui ne dépendrait que de sa nature et serait indépendant de son état de dégradation. Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à séparer et à étudier les différentes molécules contenues dans un extrait méthanolique de résine mastic soit fraîche, soit vieillie artificiellement soit ancienne. Au moyen de la chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur spectrophotométrique, nous avons donc séparé et recueilli des fractions de groupes de molécules présentant un phénomène d'absorption dans l'UV sur le chromatogramme. Le spectre de fluorescence de chaque fraction a ensuite été enregistré pour différentes longueurs d'onde excitatrices et tenté d'être associé à sa nature, déterminée par spectrométrie de masse. Cette analyse systématique nous a permis, dans le cas de la résine mastic :

- d'étudier l'évolution de la nature des fluorophores selon l'état de dégradation de la résine de départ,
- d'essayer de retrouver les caractéristiques de la fluorescence de chaque fraction dans celles de la résine dont elle provient, pour chaque état de dégradation étudié.

VI.1 Protocole expérimental

Le but de notre étude réside dans la caractérisation de la fluorescence de molécules isolées présentant une absorbance dans l'UV. Nous avons choisi d'étudier le cas de la résine mastic eu égard aux travaux dont cette résine a déjà fait l'objet. A cet effet, nous avons sélectionné des échantillons dans trois états de dégradation différents : l'état frais, dégradé thermiquement et vieilli naturellement pendant une centaine d'année.

VI.1.1 Préparation des échantillons

La séparation des constituants d'une résine par chromatographie liquide nécessite l'injection d'échantillons sous forme liquide. La mastic étant une résine naturelle, la préparation des différents échantillons a été effectuée par solubilisation dans du méthanol. En effet, la partie triterpénique considérée dans cette étude se situe au sein de la partie résinique qui est soluble dans l'alcool. Dans le but d'obtenir des résultats comparables et reproductibles, un protocole de préparation d'échantillons a été élaboré. La solution méthanolique est préparée à partir de 0,5g de résine brute solubilisée dans 3ml de méthanol de grade analytique (Merck). Après dix minutes dans un bain ultrasons, suivi d'une centrifugation, la partie surnageante est prélevée au moyen d'une seringue munie d'un filtre 0,45 μm .

VI.1.2 Etablissement d'un gradient d'élution

La séparation des molécules a été effectuée au moyen d'une chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à un détecteur spectrophotométrique, qui permet de visualiser le spectre d'absorption des composés séparés, ou à un spectromètre de masse, qui permet l'identification des composés séparés, comme le montre la figure 1. Ainsi ne sont sélectionnées que les seules fractions contenues dans la résine qui fluorescent.

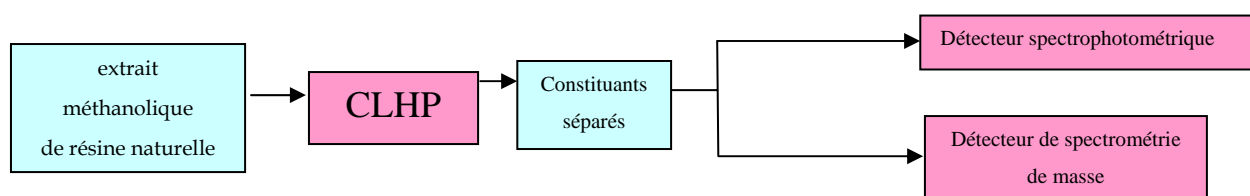


Figure 1 : Système expérimental mis en place pour effectuer la séparation des molécules constitutives de la résine mastic présentant une absorption dans le domaine de l'UV et permettre leur identification

Afin de pouvoir comparer la composition de la mastic en fonction de son état de dégradation, nous avons mis au point un gradient d'élution réalisant un compromis entre une séparation satisfaisante des molécules et l'élution de la totalité des molécules tout au long du temps de l'analyse.

Pour ce faire, nous avons utilisé deux éluants d'analyse : de l'eau ultra pure à laquelle on ajoute 0,1% d'acide formique (en volume) et de l'acétonitrile à laquelle on ajoute également 0,1% d'acide formique. Le gradient d'élution permet de faire varier au cours du temps la proportion des deux éluants de la phase liquide. Cette variation modifie progressivement l'affinité de chaque composé avec la colonne et engendre donc la migration des composés à des vitesses différentes, ce qui permet la séparation des molécules. Le détail du gradient mis au point est décrit dans le tableau 1.

Temps (mn)	0	35	50	52	54
Eau + Acide Formique 0,1% (en % v/v)	60	20	0	0	60
Acétonitrile+Acide Formique 0,1% (en %)	40	80	100	100	40

Tableau 1 : Gradient d'élué utilisé pour l'étude d'extrait méthanolique de résine mastic fraîche, vieillie thermiquement et ancienne.

VI.1.3 Séparation des fractions par absorbance UV

Le domaine des longueurs d'onde d'absorption du détecteur spectrophotométrique se situe entre 210 et 800 nm. Une visualisation en trois dimensions du chromatogramme, dont un exemple est présenté sur la figure 1 bis, permet de sélectionner une longueur d'onde d'absorption d'étude, à laquelle va s'opérer la sélection des fractions.

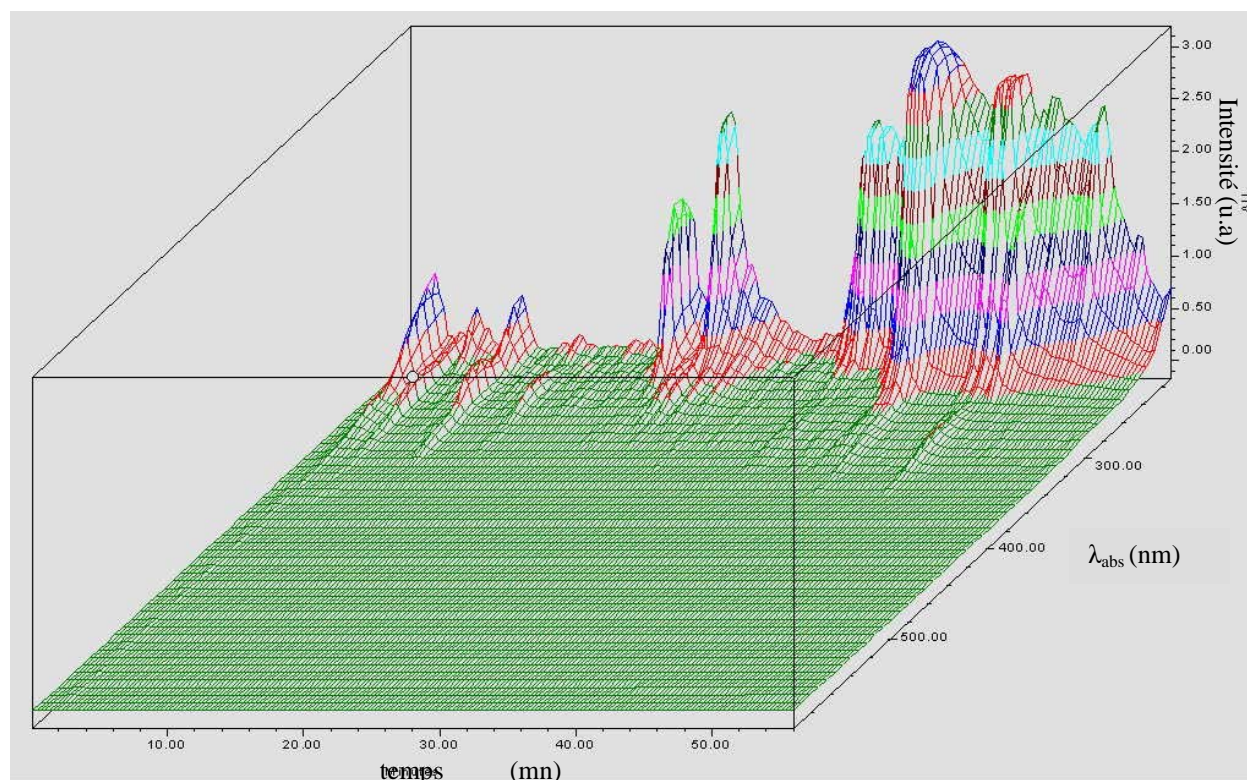


Figure 1 bis : chromatogramme 3D de la résine mastic fraîche, exprimant l'intensité d'absorbance des composés séparés en fonction de la longueur d'onde et du temps.

Ainsi, une coupe à une longueur d'onde d'absorption déterminée selon l'axe des temps permet de visualiser un chromatogramme, et une coupe à un temps donné selon l'axe des longueurs d'onde permet d'obtenir le spectre d'absorption du soluté dans l'éluant à un instant déterminé.

On constate que l'absorption des molécules contenues dans la résine mastic fraîche est beaucoup plus intense lorsqu'elles sont éclairées sous 210 nm que par des longueurs d'onde du domaine visible, comme le montre la figure 1bis pour les différents constituants. Il en est de même pour la résine solubilisée mais non séparée, comme l'illustre la figure 2, et ce pour différentes dilutions. Dans ce dernier cas, une solution méthanolique de résine fortement concentrée est nécessaire pour visualiser l'absorption de la résine dans le domaine du visible. Ceci est illustré sur la figure 2 par la saturation du pic d'absorption à 220 nm pour toute la gamme de dilution représentée.

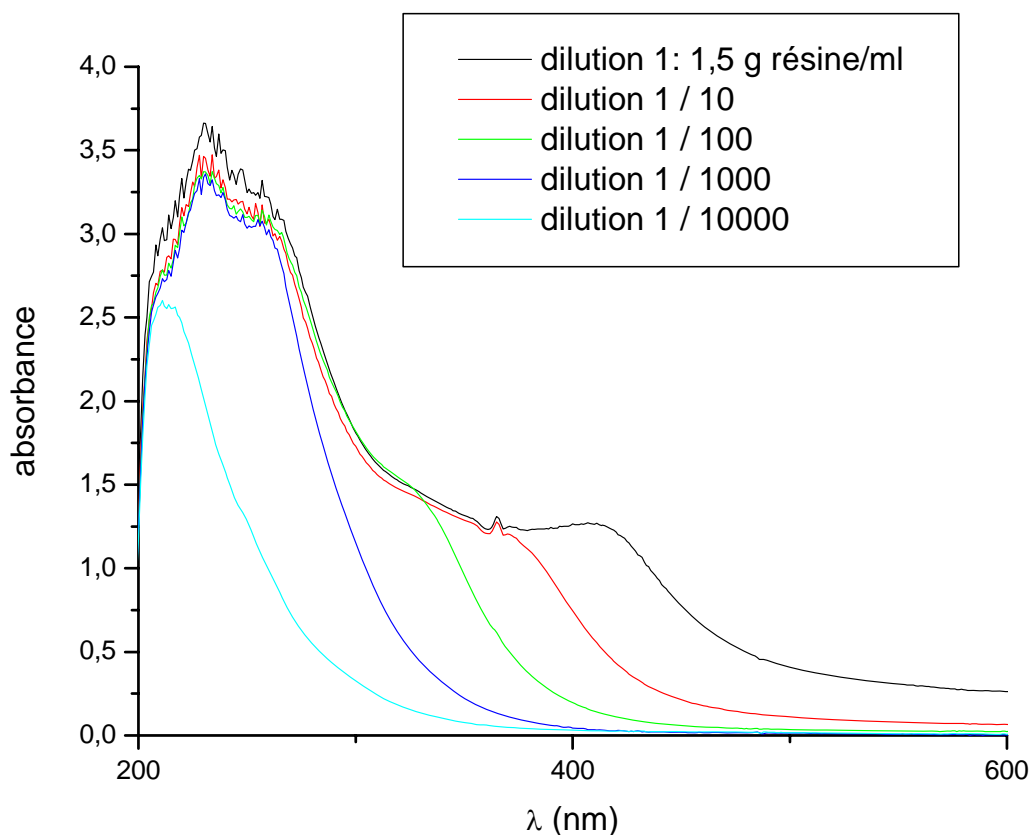


Figure 2 : Spectres d'absorbance d'une solution de résine mastic diluée dans du méthanol en fonction de la concentration de résine

La couleur jaune de la solution, illustrée sur la figure 3, traduit l'absorption de la lumière dans la zone des basses longueurs d'onde du domaine visible. Cette absorption est néanmoins négligeable par rapport à l'absorption entre 210 et 280 nm, comme le montre également la figure 2.

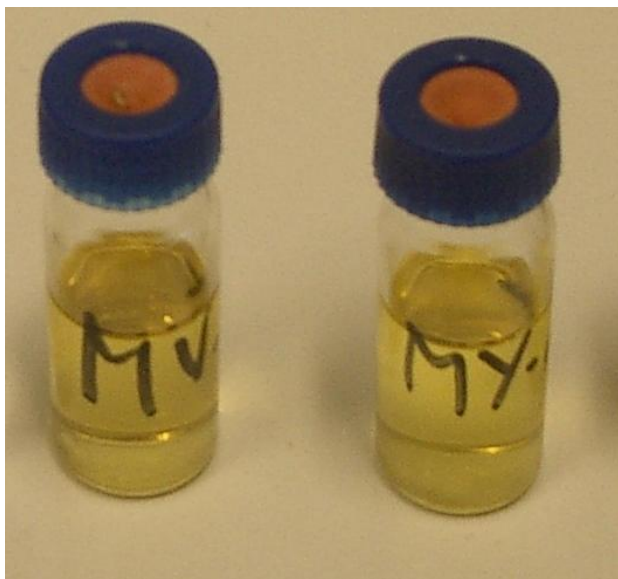


Figure 3 : Solutions méthanoliques de mastic vieillie thermiquement (à gauche) et vieillie naturellement pendant une centaine d'année (à droite)

VI.1.4 Enregistrement des spectres de fluorescence

Afin de séparer les fractions des différentes résines étudiées, nous avons sélectionné les constituants des résines présentant des pics d'absorption à 280 nm. Un choix de longueurs d'onde d'absorption plus faible nous aurait contraint à étudier la fluorescence de molécules ne présentant qu'une très faible fluorescence dans le visible. Néanmoins, comme l'illustre la figure 1bis, à partir de $\lambda_{\text{abs}} = 220$ nm, plus la longueur d'onde d'absorption est élevée, plus l'intensité des pics d'absorption diminue. Après le fractionnement des molécules présentant une absorption non négligeable, nous avons enregistré les spectres de fluorescence des différentes fractions à $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm afin d'observer un maximum du spectre de fluorescence suffisamment intense. Nous comparons ici les spectres de chaque fraction au moyen des deux critères λ_{max} et $\Delta\lambda$ établis au chapitre IV.

VI.1.5. Spectrométrie de masse

Parallèlement à la détection en absorbance UV, des mesures en spectrométrie de masse-électrospray ont été menées afin de tenter de connaître la nature chimique de chacun des composants de chaque fraction. Pour identifier un composé, il est nécessaire de connaître le rapport m/z de la masse molaire sur la charge de l'ion moléculaire qui permet de remonter à sa formule brute. Il faut ensuite affiner l'analyse à l'aide d'une mesure de lipophilie, pour déterminer l'arrangement des liaisons et ainsi remonter à la formule développée de la molécule. En effet, la technique d'électrospray, contrairement à une technique plus énergétique telle que par impact électronique, est une technique plus douce donc moins encline à fractionner les molécules. Ainsi, à notre stade de travail, l'obtention d'un rapport m/z permet de connaître les formules brutes des molécules contenues dans chaque fraction. Notre étude est une introduction à l'étude de la fluorescence des molécules constituantes des résines naturelles. La technique d'électrospray permet d'évaluer le type et la variété des molécules susceptibles de fluorescer. Une étude ultérieure en spectrométrie de masse en tandem ou en impact électronique pourra permettre l'identification de molécules présélectionnées au sein de la quantité présente au sein de la résine mastic.

La détection par spectrométrie de masse, reliée en série à la chromatographie liquide, a été réalisée avec un spectromètre de masse Q-tof Ultima API de la société Waters. Ainsi, le même gradient d'élution que dans le cas de l'utilisation du collecteur de fraction est utilisé.

VI.2 Influence du vieillissement sur la composition de la résine mastic

VI.2.1 Sélection des fractions

Une fraction est sélectionnée pour chaque pic d'absorption majoritaire observé à 280 nm. Neuf fractions ont ainsi été séparées dans le cas de la résine mastic fraîche, et onze dans les cas de la mastic vieillie thermiquement ou ancienne. Les chromatogrammes qui ont permis de sélectionner ces fractions sont représentés sur les figure 4, 5 et 6. La numérotation des fractions est commune à chacun des échantillons. Ainsi, un numéro correspond à une molécule éluée à un temps de rétention donné sur le chromatogramme. Certaines fractions sont donc communes aux trois échantillons et d'autres n'ont été isolées que pour un échantillon.

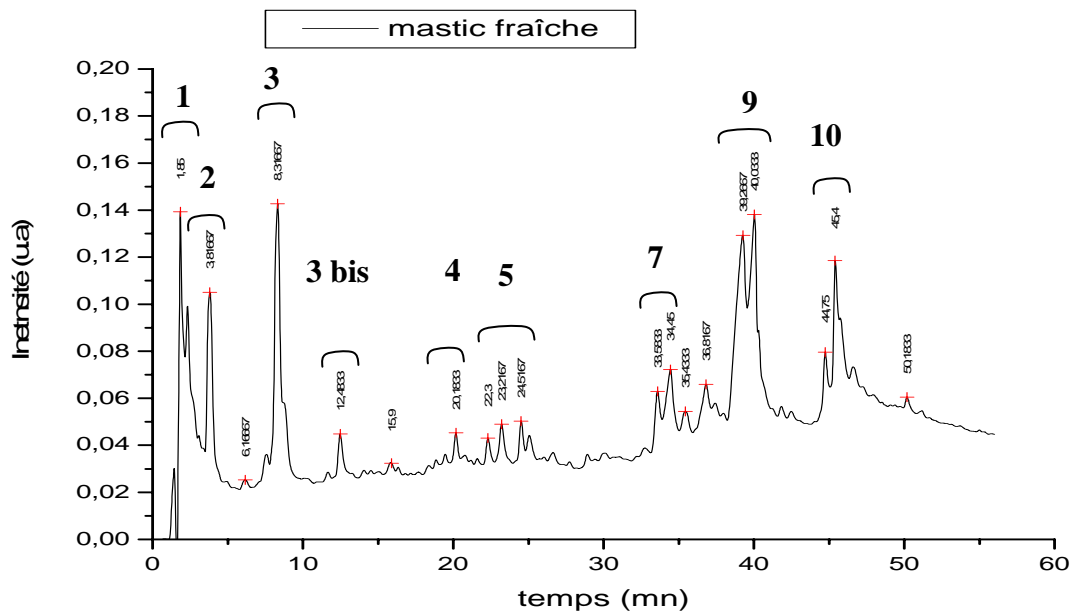


Figure 4 : Chromatogramme d'absorption d'un extrait méthanolique de résine mastic fraîche pour une longueur d'absorption $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$

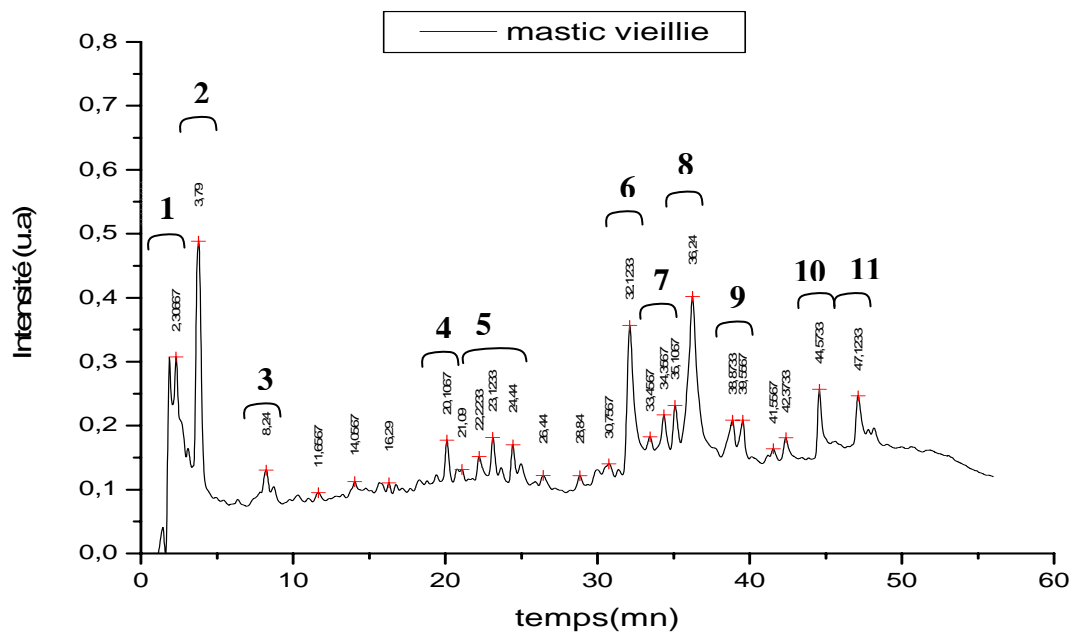


Figure 5 : Chromatogramme d'absorption d'un extrait méthanolique de résine mastic vieillie thermiquement pour une longueur d'absorption $\lambda_{abs} = 280 \text{ nm}$

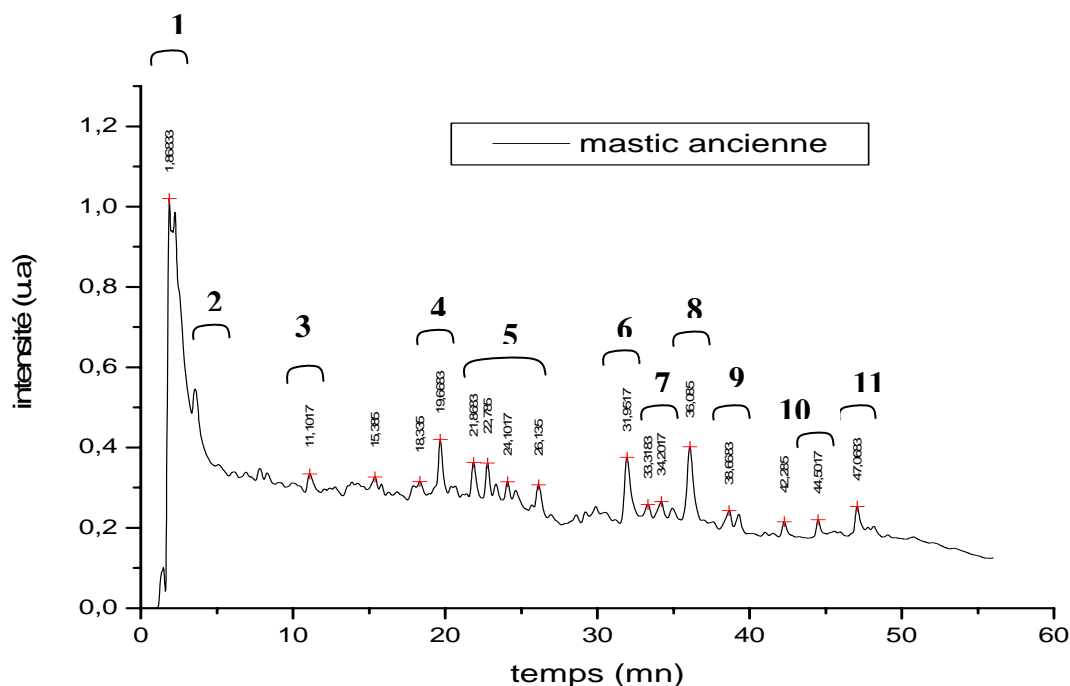


Figure 6: Chromatogramme d'absorption d'un extrait méthanolique de résine mastic ancienne pour une longueur d'absorption $\lambda_{\text{abs}} = 280 \text{ nm}$

Sur un chromatogramme, un temps de rétention donné, relatif à un pic d'absorption à une longueur d'onde déterminée n'est pas caractéristique d'une molécule particulière et ne permet pas son identification. En revanche, l'ensemble des informations constituées par la valeur du temps de rétention et le spectre d'absorbance correspondant à ce temps permet de caractériser une molécule, et ainsi de la reconnaître éventuellement après un vieillissement de l'échantillon. L'identification d'une molécule, c'est-à-dire l'expression de sa formule développée, peut être possible par l'utilisation, entre autres, de spectrométrie de masse en impact électronique.

Le vieillissement des résines, qu'il soit thermique ou naturel, influe bien sur la composition des résines, en particulier sur la nature chimique de ses composants, comme déjà décrit dans la littérature [3-7]. Les chromatogrammes, illustrés figure 6bis, relatifs à trois états de dégradation de la résine mastic permettent de mettre en exergue ces modifications chimiques.

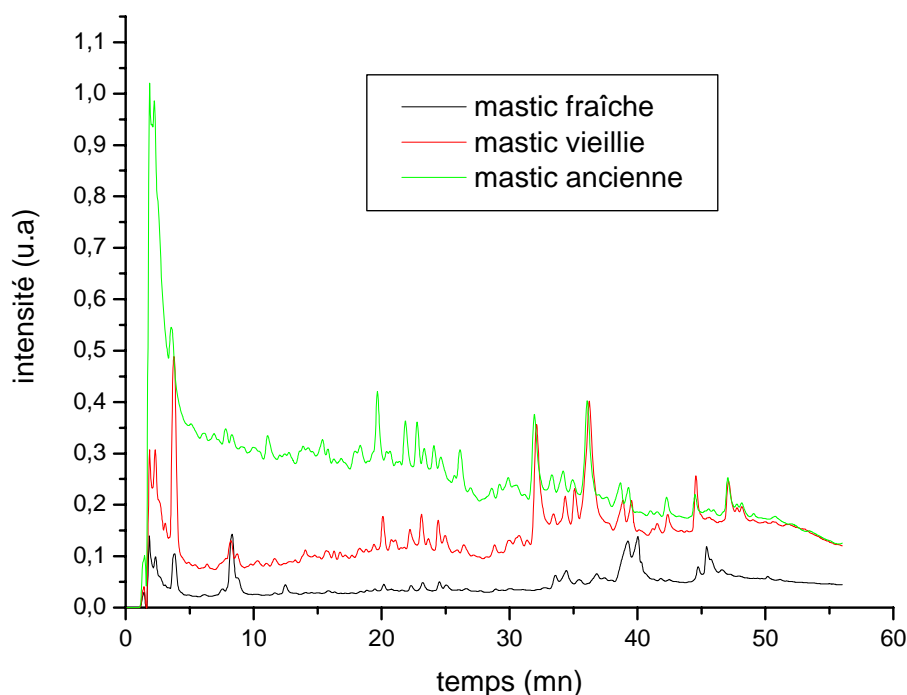


Figure 6bis: Chromatogramme d'absorption des trois échantillons de résine mastic pour une longueur d'absorption $\lambda_{\text{abs}} = 280 \text{ nm}$

Sur les trois chromatogrammes illustrés sur la figure 6bis, on note pour les deux échantillons vieillis et anciens l'apparition de certains pics autour de 20-23 et 30-33 minutes avec. Néanmoins, l'aspect du chromatogramme reste globalement inchangé, notamment pour les pics à 36-37 minutes. Ces derniers correspondent à une « empreinte » de la résine mastic quel que soit son état de vieillissement.

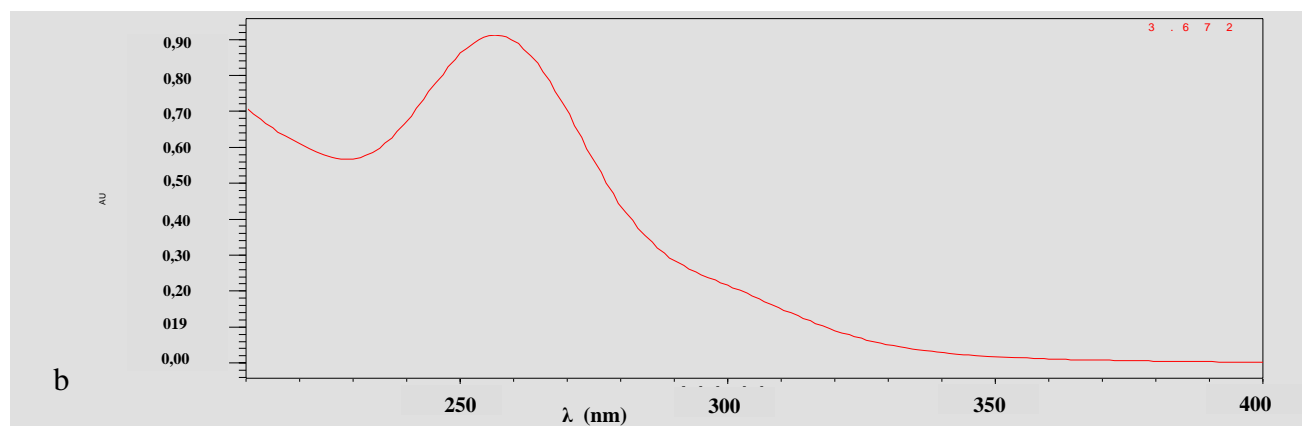
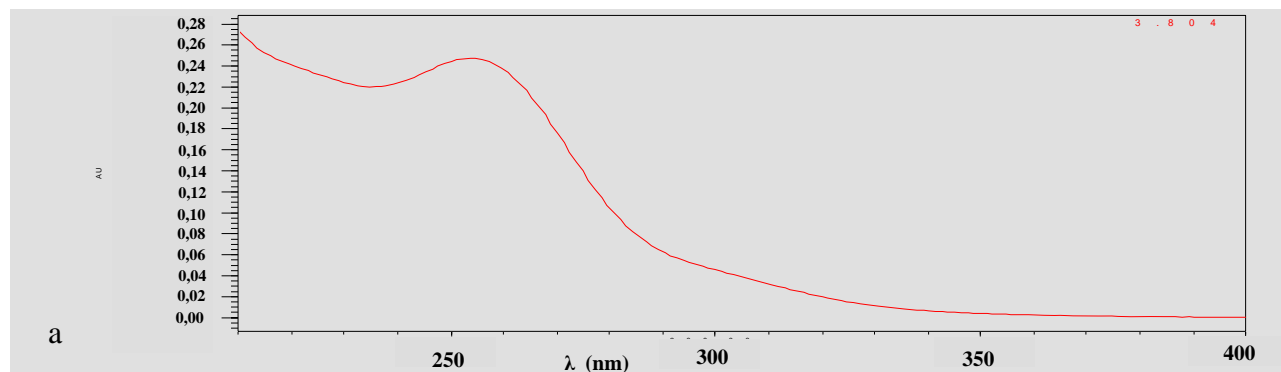
Ainsi, le vieillissement thermique ou naturel amplifie de manière conséquente l'absorption des molécules déjà absorbantes au sein de la résine fraîche. Ceci traduit soit l'augmentation de la concentration d'un même type de molécule absorbante, soit la modification de l'arrangement des liaisons au sein d'une molécule qui favorise son absorption. De plus, de nouveaux pics apparaissent dans les chromatogrammes des résines dégradées, témoins de la création de nouvelles molécules absorbant les UV.

VI.2.2 Etude de la fluorescence UV des fractions pour les trois états de dégradation

a. analyse des spectres d'absorption

Pour les trois échantillons étudiés, nous avons isolé des fractions correspondant à des pics d'absorption communs aux trois résines. Ainsi les fractions numérotées 1,2, 3, 4, 5, 7, 9 et 10 isolent respectivement des molécules éluées au même temps de rétention, mais elles présentent des caractéristiques d'absorbance ou de fluorescence différentes. Ainsi, la figure 7 présente le spectre d'absorption entre 210 et 400 nm d'une molécule présente dans la fraction 2 issue des trois échantillons de mastic étudiés et met en exergue l'effet du vieillissement sur les caractéristiques de ce constituant. Des études précédentes ont montré que le vieillissement thermique donne lieu à un fort jaunissement des résines dammar et mastic [3].

La figure 7 illustre bien cet état de fait, puisque les spectres d'absorption de cette même molécule diffèrent selon l'état de dégradation de la résine dont elle est issue et qu'à 320 nm, l'absorbance est environ dix fois plus importante dans l'état vieilli thermiquement et naturellement que dans l'état non dégradé.



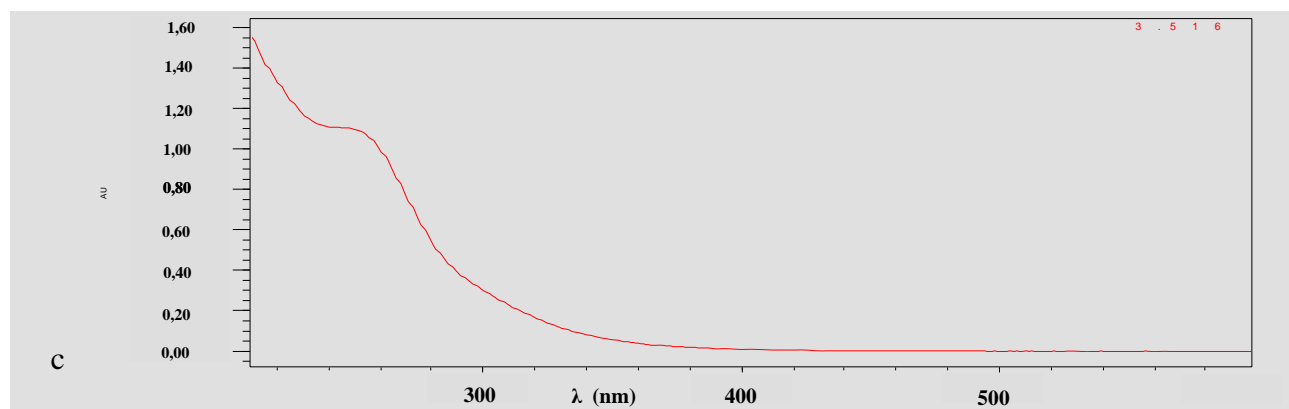


Figure 7 : Spectres d'absorption entre 210 et 400 nm de la fraction n°2 présente dans les trois échantillons de résine mastic fraîche (a), vieillie thermiquement (b) et ancienne (c)

Comme nous l'avons vu, à $\lambda_{\text{abs}} = 280 \text{ nm}$, certains pics d'absorption, comme ceux observés à 36 et 37 minutes, restent présents quelque soit l'état de dégradation de l'échantillon. Néanmoins, l'allure des spectres UV associés à ces pics n'est pas toujours conservée en fonction de l'état de dégradation : cela signifie qu'il y a évolution des structures des molécules éluées au même temps de rétention. Cette évolution de leur caractéristique d'absorption traduit les modifications de leur structure chimique avec le vieillissement (isomérisation, réarrangement...).

De plus, les dégradations chimiques qui interviennent lors du vieillissement thermique ou naturel provoquent également une modification des caractéristiques de fluorescence des molécules constituantes de la résine mastic. Les fractions collectées ont pour but d'isoler des molécules présentant une absorption majoritaire et que nous pouvons étudier en fluorescence.

b. analyse des spectres de fluorescence UV

Nous comparons les spectres de fluorescence des fractions de chaque échantillon au moyen du critère de position du maximum λ_{max} , défini au chapitre IV et caractéristique du fluorophore majoritaire présent dans la fraction considérée. Cette comparaison est illustrée par la figure 8 où sont représentées les valeurs des λ_{max} de chaque fraction contenue dans une même résine, selon son état de dégradation. De plus, sur cette figure toutes les fractions issues des trois échantillons de résine mastic n'ont pas présenté des spectres de fluorescence suffisamment intense pour pouvoir être étudiée. En effet, une molécule absorbante ne présente pas forcément une fluorescence intense. Les paramètres d'arrangements des atomes et de rigidité de structure de la molécule conditionnent l'émission lumineuse. Ainsi sur la figure 8, seuls six λ_{max} sont représentés pour la résine fraîche, et huit λ_{max} pour les échantillons vieillis et anciens. Il est visible que le vieillissement tend à faire varier la nature des fluorophores au sein des résines puisque la distribution des λ_{max} de chaque fraction

varie en fonction de l'état de dégradation. En effet, les maxima des spectres relatifs aux fractions de la mastic fraîche sont compris dans une zone D1 large d'une trentaine de nanomètres. Le vieillissement thermique rétrécit quelque peu l'étendue des valeurs de λ_{\max} , puisque D2 est large d'une vingtaine de nanomètre.

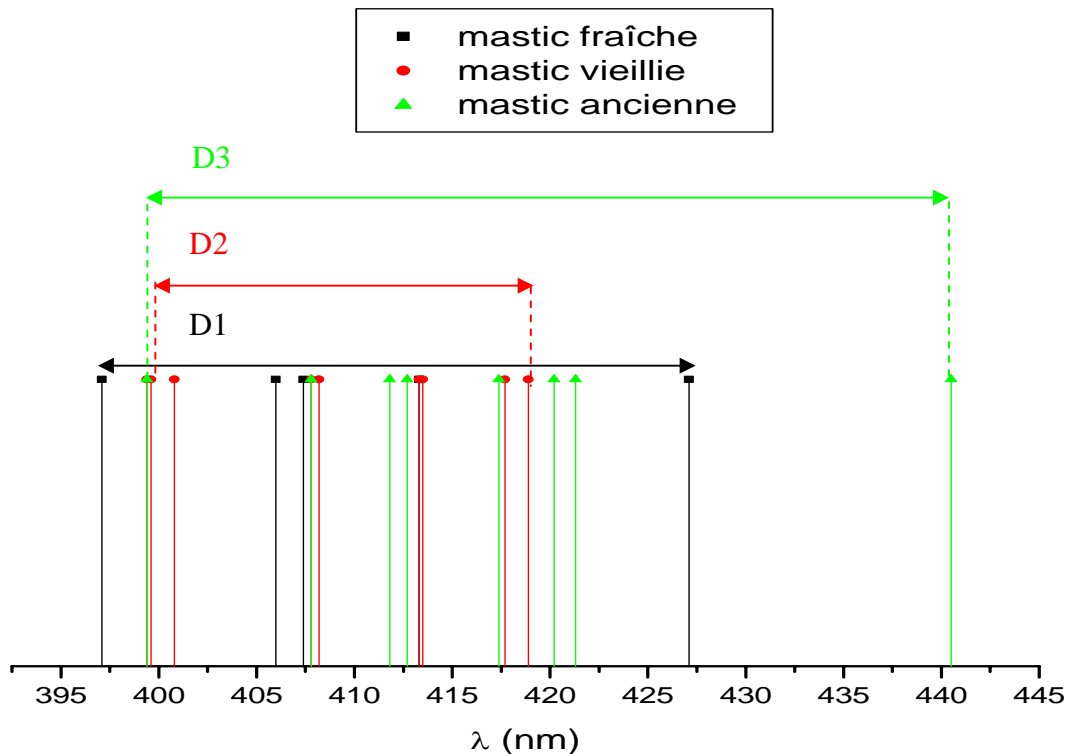


Figure 8 : Distribution de la longueur d'onde du maximum du spectre de fluorescence de chaque fraction issue de la séparation de la résine mastic fraîche, vieillie thermiquement et ancienne ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$)

Le vieillissement naturel modifie le plus la position des maxima des spectres des fluorophores par rapport à ceux de la résine fraîche. La zone D3 est large de plus de quarante nanomètres, mais est surtout décalée par rapport aux zones D1 et D2. Cette constatation est corroborée par le fait que le spectre de fluorescence de la résine ancienne solubilisée est plus large que ceux des résines fraîche et vieillie artificiellement et qu'il est également décalé vers les grandes longueurs d'onde, comme le montre la figure 9. La largeur à mi-hauteur du spectre de la résine mastic fraîche est de 120 nm, celui de la mastic vieillie artificiellement est de 122 nm et celui de la mastic ancienne est la plus importante et vaut 132 nm.

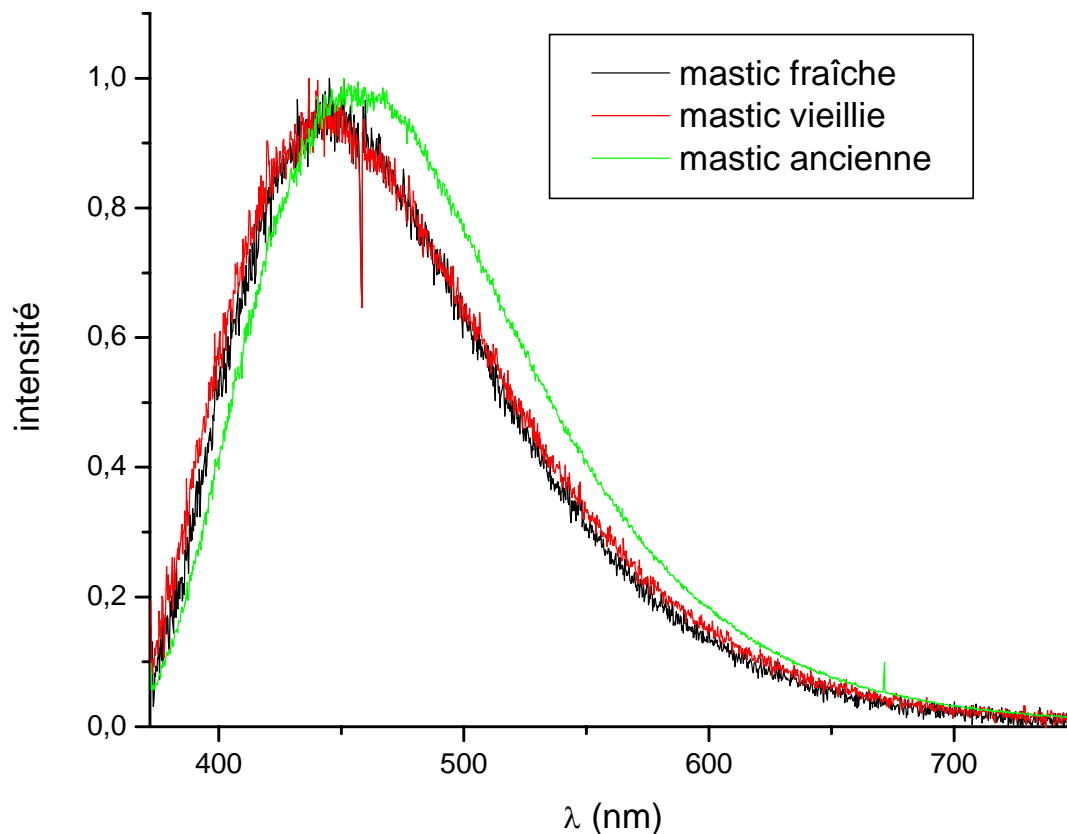


Figure 9 spectres de fluorescence de la résine mastic fraîche, vieillie thermiquement et ancienne, solubilisées dans du méthanol $\lambda_{exc} = 320$ nm

Nous pouvons à présent comparer les critères de position et de forme des spectres de chacune des fractions avec ceux du spectre de l'échantillon correspondant non fractionné et solubilisé dans du méthanol. Afin de représenter la contribution de la fluorescence de chaque fraction dans la fluorescence de la résine entière, nous représentons sur un même axe la longueur d'onde du maximum de chacune des fractions ainsi que celle de la résine entière solubilisée dans du méthanol ainsi que sa largeur à mi hauteur $\Delta\lambda$.

- Cas de la mastic fraîche

La figure 10 représente les longueurs d'onde λ_{\max} du maximum des spectres de fluorescence des fractions contenues dans la mastic fraîche présentant une fluorescence suffisamment intense ainsi que ceux correspondant à la mastic non dissociée. Les spectres des fractions 1, 2, 3 et 7 ne sont pas suffisamment intenses pour être représentés sur la figure 10.

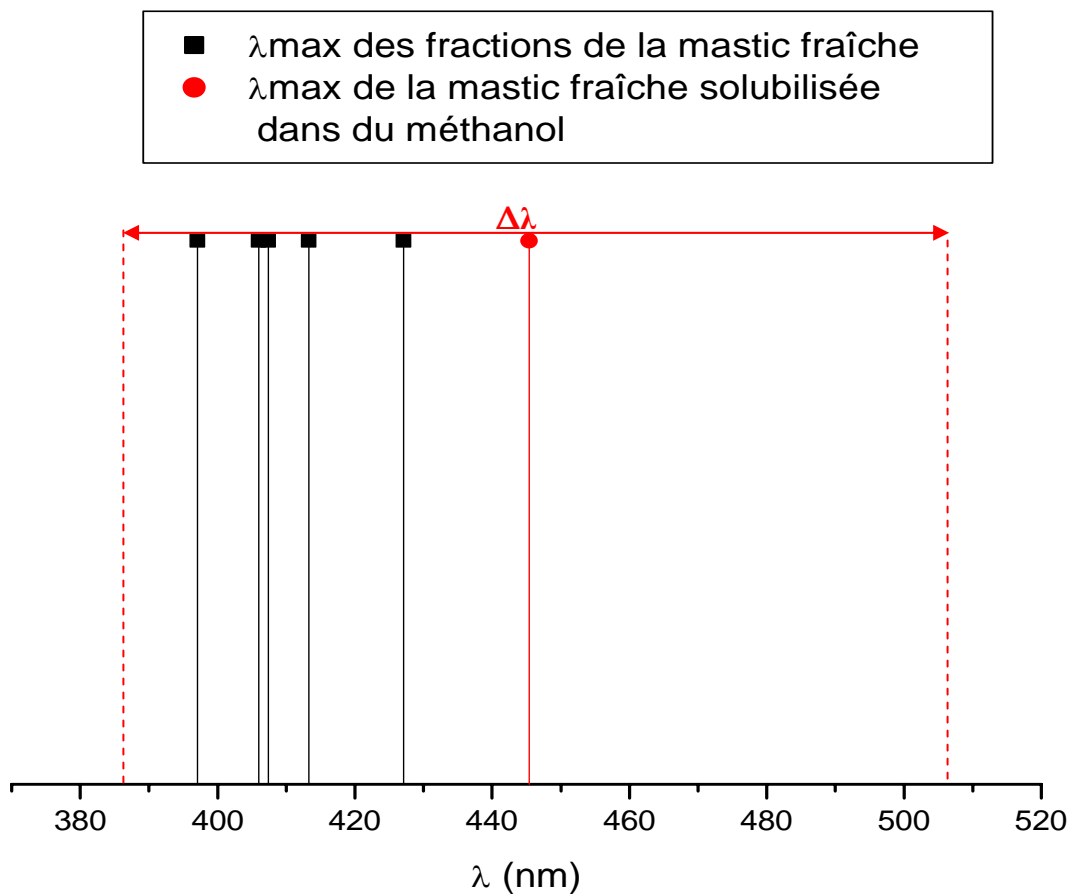


Figure 10 : Distribution de la longueur d'onde du maximum du spectre de fluorescence de chaque fraction issue de la séparation de la résine mastic fraîche (en noir) en comparaison avec la longueur d'onde du maximum et la largeur à mi hauteur du spectre de la résine solubilisée dans du méthanol (en rouge) ($\lambda_{\text{exc}}=320$ nm)

Cette figure illustre le fait que les fractions collectées présentent des spectres de fluorescence dont les longueurs d'onde des maxima sont toutes inférieures à celle du spectre de la résine non-fractionnée solubilisée. Les spectres des fractions sont

également moins larges que celui de la résine, du fait du nombre réduit de fluorophores présents dans chaque fraction.

- Cas de la mastic vieillie

La figure 11 représente les λ_{\max} des fractions contenues dans la mastic vieillie présentant une fluorescence suffisamment intense ainsi que ceux correspondant à la mastic non dissociée.

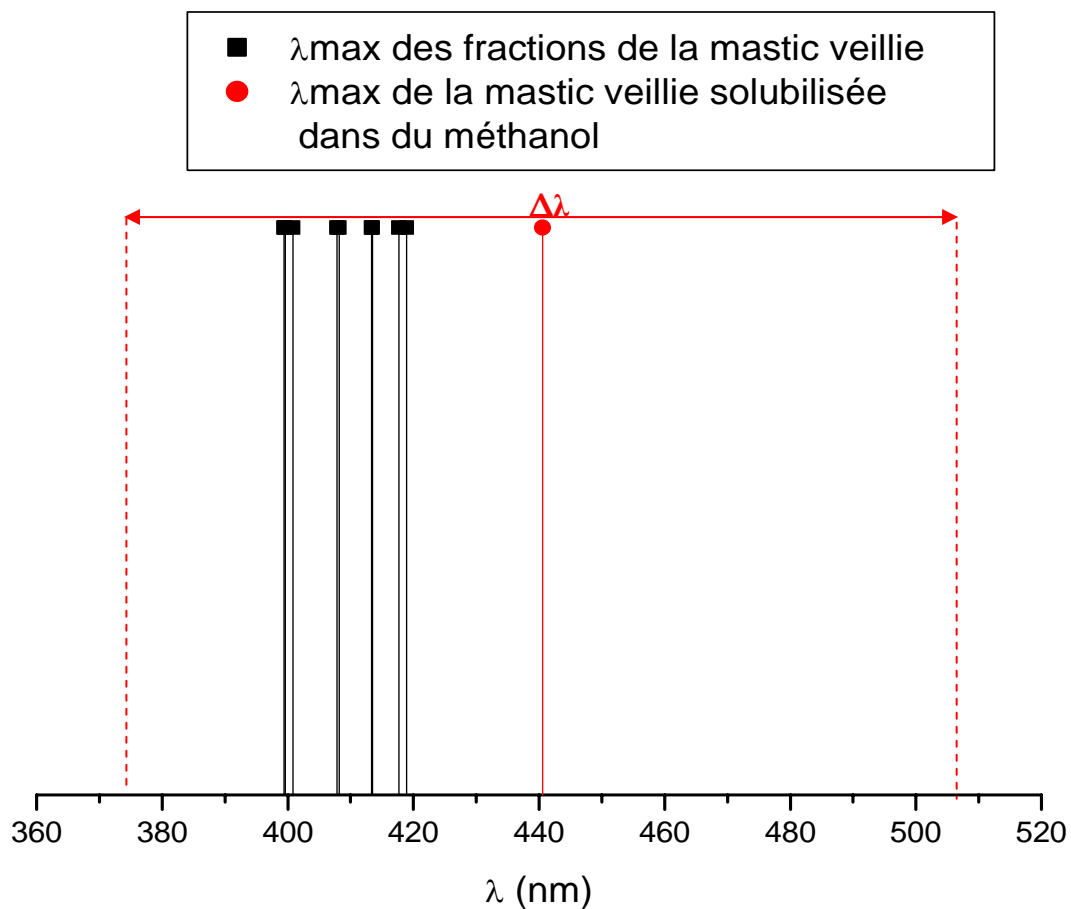


Figure 11 : Distribution de la longueur d'onde du maximum du spectre de fluorescence de chaque fraction issue de la séparation de la résine mastic vieillie (en noir) en comparaison avec la longueur d'onde du maximum et la largeur à mi hauteur du spectre de la résine solubilisée dans du méthanol (en rouge) ($\lambda_{\text{exc}}=320$ nm)

Comme nous l'avons déjà vu, les λ_{\max} relatifs aux spectres des fractions issus de la mastic vieillie ont des valeurs moins dispersées que celles de la résine fraîche.

Néanmoins, comme dans le cas de la résine fraîche, les fractions présentent des spectres de fluorescence dont les longueurs d'onde des maxima sont toutes inférieures à celle du spectre de la résine non fractionnée et solubilisée.

- Cas de la mastic ancienne

La figure 12 représente les λ_{\max} des fractions contenues dans la mastic vieillie présentant une fluorescence suffisamment intense ainsi que ceux correspondant à la mastic non dissociée. De même que dans le cas des deux échantillons précédents, toutes les longueurs d'onde des maxima des spectres de chacune des fractions sont toutes inférieures à celle du spectre de la résine non fractionnée et solubilisée.

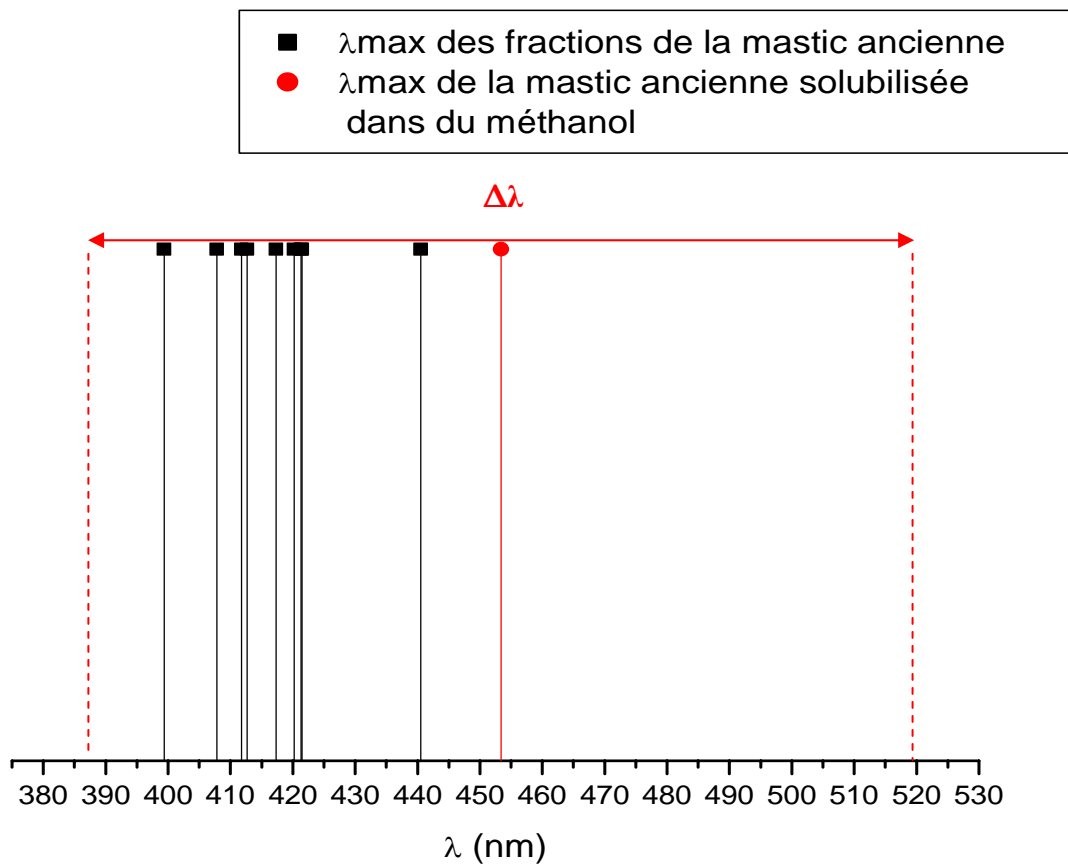


Figure 12 : Distribution de la longueur d'onde du maximum du spectre de fluorescence de chaque fraction issue de la séparation de la résine mastic ancienne (en noir) en comparaison avec la longueur d'onde du maximum et la largeur à mi hauteur du spectre de la résine solubilisée dans du méthanol (en rouge) ($\lambda_{\text{exc}}=320 \text{ nm}$)

L'étalement des valeurs des λ_{\max} relatifs aux spectres des fractions de la mastic ancienne est plus large.

Parmi l'ensemble des fractions isolées pour les trois échantillons, huit d'entre elles sont relatives à des pics d'absorption communs aux trois échantillons. Afin d'apprécier les éventuelles modifications des caractéristiques de fluorescence de ces fractions dues au vieillissement, nous comparerons dans le paragraphe suivant les spectres de fluorescence des fractions communes au moyen des deux critères de position λ_{\max} et de forme $\Delta\lambda$ définis dans le chapitre IV.

c. comparaison des spectres de fluorescence UV de chacune des fractions

Le tableau 2 présente l'évolution des critères de la longueur d'onde du maximum λ_{\max} et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ des spectres de fluorescence de chaque fraction, réalisés à $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, pour les trois états de dégradation de l'échantillon de mastic.

	Mastic fraîche		Mastic vieillie thermiquement		Mastic ancienne	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$
Fraction 2	-	-	413,3	97,0	440,4	-
Fraction 3	413,3	100,3	418,9	107,7	417,3	107,5
Fraction 4	-	-	417,7	101	421,3	84,4
Fraction 5	427,1	88,6	401,6	120,4	411,8	129,8
Fraction 7	-	-	408,2	87,1	-	-
Fraction 8	-	-	413,5	81,3	420,2	110,5
Fraction 9	397,1	106,1	410,4	103,5	412,7	103,1
Fraction 10	407,4	71,6	407,8	88,3	407,8	98,2
Fraction 11	-	-	399,4	77,2	399,4	104,8

Tableau 2 : longueur d'onde et largeur à mi-hauteur du maximum du spectre de fluorescence de chacune des fractions collectées pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$

Les valeurs manquantes dans le tableau 2 font référence soit aux fractions ne présentant pas une fluorescence suffisamment intense, soit aux fractions n'étant pas commune aux trois échantillons.

Les fractions étudiées ayant été isolées au même temps de rétention, l'étude de leur fluorescence permet de distinguer deux types de molécules : celles dont le spectre de fluorescence présente des caractéristiques inchangées quelque soit l'état de dégradation et celles dont le spectre est fortement modifié en fonction de l'état de dégradation.

Pour $\lambda_{exc} = 320$ nm, la position du spectre de fluorescence des fractions 3 et 10 reste identique quelque soit l'état de dégradation. Il en est de même pour le spectre de la fraction 11 entre l'échantillon vieilli et ancien. Seule la largeur du spectre de fluorescence de la fraction tend à augmenter avec le vieillissement de l'échantillon dont elle provient. Les molécules qui fluorescent au sein de cette fraction ne semblent donc pas subir de modifications de structures importantes.

Par ailleurs, la position des spectres de fluorescence pour $\lambda_{exc} = 320$ nm des fractions 5 et 9 est modifiée. Le vieillissement tend à déplacer le spectre de fluorescence de la fraction 5 vers les basses longueurs d'onde. Celle-ci regroupe plusieurs pics du chromatogramme UV, ainsi elle contient des molécules de différentes natures qui peuvent évoluer en fonction des modifications chimiques dues au processus de dégradation. En ce qui concerne la fraction 9, le spectre de fluorescence se décale vers les grandes longueurs d'onde avec le vieillissement, ce qui traduit un possible réarrangement géométrique des molécules présentes.

d. La spectrométrie de masse

Notre travail n'est qu'une première étape dans l'identification des fluorophores au sein de la résine mastic. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, la résine mastic fraîche est composée par une multitude de molécules, dont le nombre croît encore avec le vieillissement. Ainsi, l'analyse par spectrométrie de masse recense un très grand nombre d'ions moléculaires, témoins de la présence des différentes molécules au sein de la résine. En se reposant sur les travaux réalisés précédemment [4, 7-9], nous avons recensé au sein de nos spectres de masse les pics relatifs aux molécules qui ont déjà été identifiées au sein de la résine mastic.

La figure 13 représente les spectres de masse relatifs à six fractions provenant de la séparation de la résine mastic fraîche. Le logiciel qui pilote la spectrométrie de masse permet une mesure de spectres toutes les secondes. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit de la mesure, les spectres de masse présentés résultent de la sommation des spectres de masse instantanés sur une durée de quinze secondes précédant et suivant le temps relatif au maximum du pic d'absorption affiché sur le chromatogramme UV.

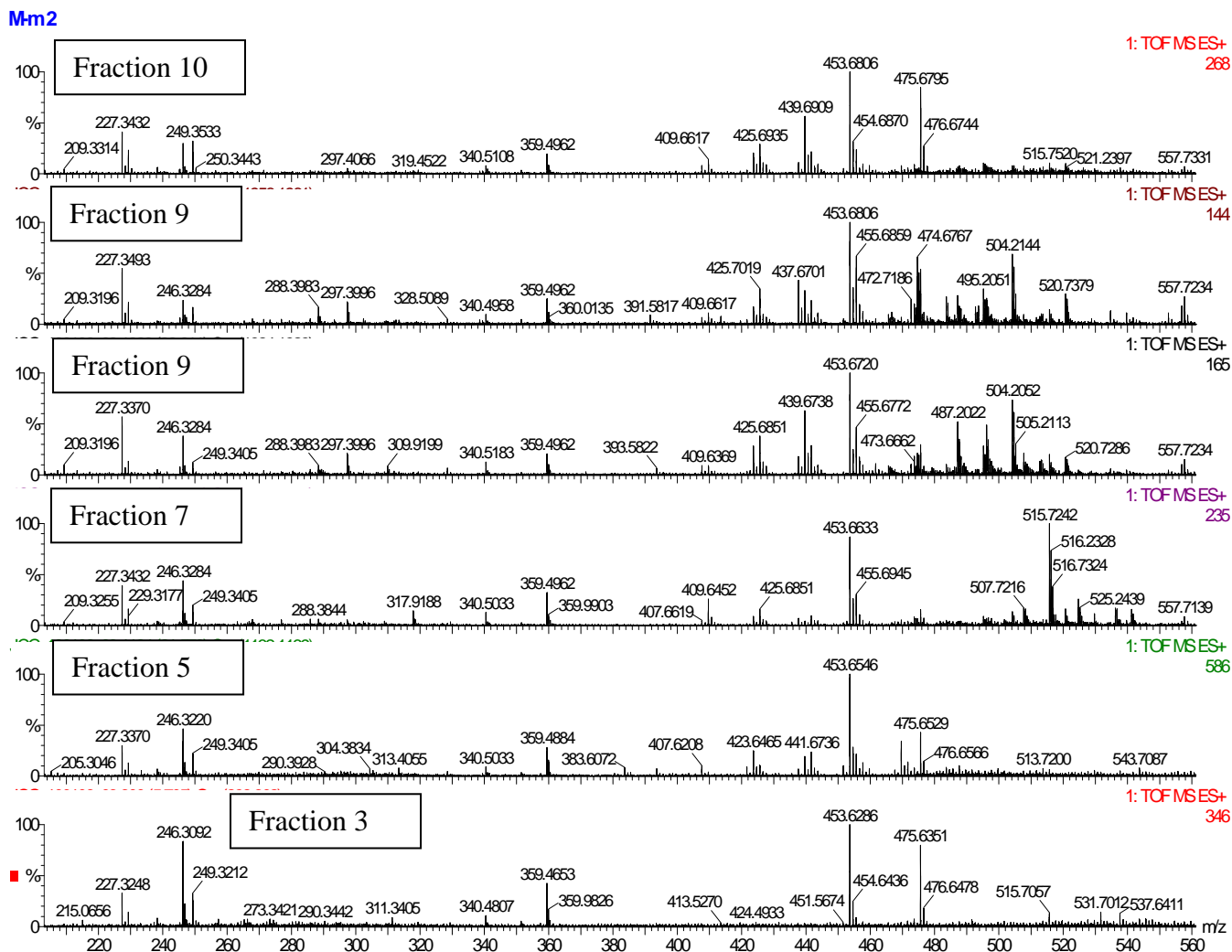


Figure 13 : Spectres de masse des fractions 3, 5, 7, 9, 10 issues de la résine mastic fraîche

Tout d'abord, la présence de nombreuses molécules de nature différente à un temps de rétention donné est confirmée par les spectres de masse de la figure 13, quel que soit l'échantillon. Ce constat résulte du fait que les échantillons étudiés ont été solubilisés dans du méthanol, mais n'ont fait l'objet d'aucune préparation particulière pour éliminer ou conserver des familles spécifiques de molécules.

De plus, en étudiant les spectres de masse de cinq fractions issues d'un même échantillon on note que certaines masses sont communes à tous les enregistrements (exemple : 227,3 ; 359,5 ; 453,7). Ceci signifie que les molécules correspondantes à ces masses « traînent » dans la colonne, et que leur élution s'étend tout le long de l'analyse. Elles ne sont sans doute pas visibles au détecteur UV, car les différents spectres d'absorption relatifs à chaque fraction ont tous des caractéristiques

différentes. L'éventuelle absorption de ces molécules ne perturbe donc pas celle des molécules éluées classiquement. Ainsi, on peut supposer que, étant peu absorbante dans le domaine UV, leur intensité de fluorescence est extrêmement faible. Cependant, ce type de molécules pourra être éliminé dans une étude ultérieure plus approfondie afin de clarifier les enregistrements de spectres de masse.

Afin d'étudier l'effet du vieillissement sur la nature des molécules susceptibles de fluorescer pour des longueurs d'onde d'excitation voisines de celles sélectionnées dans le chapitre IV, nous présentons dans le tableau 3 les ions moléculaires recensés dans cinq fractions de chaque échantillon, frais, vieilli et ancien et dans le tableau 4 les molécules, identifiées dans la littérature [4][8], qui correspondent à ces masses moléculaires.

	Masses moléculaires des constituants détectés		
	Mastic fraîche	Mastic vieillie thermiquement	Mastic ancienne
Fraction 3	450/ 412	448/ 426	490/ 446/422
Fraction 5	440	468/ 440/ 422	468/ 424
Fraction 7	514/ 408/ 406	514/ 474/ 440/ 408	454/ 422
Fraction 9	503/ 473/ 454/ 438 424	503/ 486/ 473	472/ 436/ 420
Fraction 10	438/ 424	456/ 438	438/ 422

Tableau 3 : Masse moléculaire des ions moléculaires recensés dans cinq fractions de chaque type d'échantillon.

La comparaison des spectres de masse d'une fraction en fonction de l'état de dégradation permet de mettre en exergue les modifications chimiques intervenant au sein de cette fraction.

Masse moléculaire	produits
406	-
408	-
412	28-Nor-17-oleanen-3-ol
420	-
422	-
424	Dammaradienone Olean-18-en-3-one β -Amyrone Lupenone 6-Methyl-28-norolean-17-en-3-one 3 β -Hydroxy-dammarane-derivative
426	3-Methoxy-28-norolean-12-ene β -Amyrin 3 β -Hydroxy-6-methyl-28-norolean-17-ene 3 β -Hydroxy-epoxy-dammarane-derivative
438	Oleanonic aldehyde 3-Oxo-28-norolean-17-en-6-al
440	Isomasticadienolic aldehyde 3 β -Hydroxy-28-norolean-17-en-6-al
442	Hydroxydammarone 3 β -Hydroxy-6 β -hydroxymethyl-28-norolean-17-ene
446	-
450	-
456	3 β -Acetoxy-28-norolean-17-ene
468	Methyl isomastica-8,11(12)-dienolate Methyl Masticadienonate Methyl isomasticadienonate Methyl olean-12,18-dien-3-olate Methyl Oleanonate
473	20,24-Epoxy-25-hydroxy-3,4-seco-4(28)-dammaran-3-oic acid,
474	-
514	-

Tableau 4 : Molécules identifiées dans la littérature correspondant aux masses moléculaires détectées dans les échantillons étudiés dans notre étude [4] [8].

Concernant la fraction 9, le spectre de masse présente un pic intense à m/z 474.7. L'étude de l'évolution de ce pic en fonction du vieillissement de la résine montre qu'il est toujours présent même si la nature des autres pics environnant varie. De plus, un regroupement des pics caractéristiques de cette fraction situés autour de m/z 487.2 présente une forme particulière qui évolue dans le temps. Ces molécules pourraient faire l'objet d'une étude plus approfondie, utilisant la technique de spectrométrie de masse en tandem qui permet d'étudier la fragmentation, au moyen d'un second d'un quadripôle d'un ion moléculaire donné, et d'identifier les molécules.

Pour la fraction 7, on observe très nettement un massif caractéristique autour des m/z 515-516. Ce massif n'est présent que dans cette fraction quelque soit l'état de dégradation de l'échantillon étudié. De même que précédemment, l'étude de ces composés au moyen d'une technique de spectrométrie de masse en tandem peut se révéler pertinente pour l'identification de fluorophores.

Conclusion

Ce chapitre décrit un travail introductif à l'étude de la fluorescence des molécules contenues dans une résine naturelle, à différents états de dégradation. Nous avons analysé ici l'influence de trois états de dégradation différents sur la constitution chimique des molécules présentant une absorption dans le domaine ultraviolet. Nous avons montré la dissimilitude des caractéristiques de fluorescence de chacune des fractions entre elles pour un état de dégradation donné et l'évolution de ces différences en fonction du vieillissement chimique. Enfin, nous avons entamé un travail préliminaire pouvant mener à l'identification des molécules constitutives de ces fractions afin de corréliser les modifications de fluorescence observées avec les transformations chimiques ayant eu lieu durant le vieillissement.

Néanmoins, nous n'avons pas étudié l'intensité relative de la fluorescence de chaque fraction car nous n'avons pas eu accès à la mesure de la concentration de chaque molécule au sein d'une fraction. Ainsi, nous ne connaissons pas l'intensité de la fluorescence d'une molécule pour une quantité donnée, ce qui nous permettrait de pondérer la fluorescence de chaque molécule et ainsi de connaître la nature des fluorophores majoritaires. De plus il n'existe pas à notre connaissance de modélisation permettant de déduire les caractéristiques du spectre de fluorescence d'une molécule à partir de sa seule formule développée.

Néanmoins, cette étude nous a permis d'observer la variation de la fluorescence de certaines fractions en fonction de l'état de dégradation et ce à plusieurs longueurs d'onde d'excitation.

Les perspectives d'études sont nombreuses tant la composition des résines nécessite une étude ciblée de quelques molécules majoritaires. L'utilisation de

chromatographie préparative qui permettrait d'isoler des quantités importante de molécules sélectionnées au préalable. L'analyse en chromatographie liquide couplée à une technique de spectrométrie de masse en tandem d'ions moléculaires déterminés peuvent faire l'objet d'un travail ultérieur permettant d'identifier la variation de la nature des fluorophores majoritaires en fonction du vieillissement de la résine.

Références

1. Gough, L.G., *Conifer resin constituents*. Society of Chemical Industry, 1964. **12**: p. 2059-2060.
2. Mathe, C., *Etude de résines naturelles; caractérisation par CLHP et CPG couplées à divers mode de détection; UV/visible, fluorimétrie et spectromètre de masse*, in *Chimie Organique*. 2003: Avignon.
3. de la Rie, R., *Stable varnishes for old master paintings*. 1988: Amsterdam.
4. Dietemann, P., *Towards more stable natural resin varnishes for paintings*. 2003, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich: Zurich.
5. Dietemann, P., et al., *Artificial photoageing of triterpenes studied by Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*. *Helvetica Chimi Acta*, 2000. **83**: p. 1766-1777.
6. Dietemann, P., et al., *A mass-spectrometry and electron paramagnetic resonance study of photochemical and thermal aging of triterpene varnishes*. *Analytical Chemistry*, 2001. **73**: p. 2087-2096.
7. Van der Doelen, G., *molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*. 1999: Amsterdam.
8. Assimopoulou, A.N. and Papageogiou, V.P., *GC-MS analysis of penta- and tetracyclic triterpenes from resins of Pistacia specie. Part II. Pistacia terebinthus var. Chia*. *Biomedical Chromatography*, 2004. **19**: p. 586-605.

9. Assimopoulou, A.N. and Papageogiou, V.P., *GC-MS analysis of penta- and tetracyclic triterpenes from resins of Pistacia specie. Part I. Pistacia lentiscus var. Chia.* Biomedical Chromatography, 2004. **19**: p. 285-311.

Conclusion et Perspectives

Une nouvelle méthode de reconnaissance

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé une technique d'identification non-destructive de vernis naturels fondée sur la comparaison entre le spectre de fluorescence UV de l'échantillon inconnu et ceux d'une base de données d'échantillons de référence. Nous sommes ainsi parvenus à identifier les résines naturelles et les liants contenus dans des vernis frais ainsi que dans des vernis naturellement ou artificiellement dégradés, ceci même dans le cas où la couche picturale sous-jacente fluoresce également. Nous avons enfin appliqué notre méthode à l'étude d'œuvres d'art du patrimoine datant du XVII^{ème} et XIX^{ème} siècle et identifié ainsi des vernis anciens.

Avantages

Les principaux avantages de cette technique tiennent au fait qu'elle est non-destructive, sans contact et qu'elle fournit des résultats en temps réel. L'absence de prélèvement permet d'une part de s'abstraire des dangers que comporte chaque intervention sur une œuvre ancienne et d'autre part un gain de temps quant au délai d'analyse. La reconnaissance s'effectue actuellement à partir de cotons d'allègement sur lesquels est déposé le vernis ancien et la spectroscopie de fluorescence est ensuite mise en oeuvre sur un fluorimètre de laboratoire, non portable. Une étude est en cours de développement afin d'adapter cette technique à un appareil portable, ce qui permettra de mener des analyses *in-situ*, en présence des restaurateurs et conservateurs qui pourront utiliser immédiatement les résultats pour décider du dévernissage ou bien pour choisir les solvants adaptés au vernis reconnu. La reconnaissance de vernis sera alors couplée à celle des pigments, des colorants et des mélanges de pigments, déjà opérationnelle par spectrométrie de réflexion diffuse et permettra donc l'analyse d'un spectre large de matériaux des œuvres d'art au moyen du même appareil portable.

Inconvénients

Néanmoins, cette technique d'identification n'atteint pas la même acuité d'analyse que les techniques chromatographiques réalisées sur des prélèvements et basées sur l'identification de marqueurs chimiques car elle met en jeu des spectres relativement larges, ne présentant pas de raies distinctes et caractéristiques. En effet, de nombreux fluorophores sont présents dans les vernis et il faut faire appel à plusieurs longueurs d'onde excitatrices UV et donc à plusieurs bases de données pour balayer les différents fluorophores majoritaires. Ceux-ci sont de plus associés à des fluorophores minoritaires qui élargissent les maxima des spectres enregistrés. Plusieurs possibilités d'identification, les plus probables, sont donc proposées en fin d'analyse. Ces dernières doivent être recoupées pour accéder au choix final. Cependant, la méthode permet sans ambiguïté de rendre compte de l'inhomogénéité d'un film de vernis lors de la comparaison des spectres de deux zones distinctes de la même oeuvre. Cette information, d'une grande importance pour les restaurateurs, met en évidence la complexité des zones à alléger et permet de délimiter celles qui feront l'objet de protocoles de nettoyages différents. Enfin, en cas de doute sur l'identification du vernis, des prélèvements parcimonieux peuvent être effectués dans des zones donnant des spectres comparables mais situées à des endroits moins cruciaux de l'oeuvre et faire alors l'objet d'analyses chimiques plus poussées.

Perspectives

L'étude de la fluorescence des fractions contenues dans les vernis présentée ici permet d'envisager le travail conséquent qu'il reste à effectuer pour identifier systématiquement les fluorophores au sein des résines ainsi que leur évolution en fonction des dégradations chimiques subies par la résine. Des cinétiques de vieillissements accélérés doivent alors être définies puis les analyses des spectres de fluorescence devront être couplées à des analyses de spectrométrie de masse.

La complexité de la structure chimique des vernis naturels ainsi que leur propension à se dégrader sont telles qu'une étude exhaustive portant sur l'influence des différents protocoles de vieillissement sur la fluorescence reste à mener pour comprendre le développement et les modifications des fluorophores avec les dégradations.

Par ailleurs, l'extension de cette reconnaissance par fluorescence à un panel plus large de résines utilisées par exemple pour le vernissage de mobilier, de sculptures ou d'instruments de musique, telles que la gomme-laque, le copal, la colophane,... reste à développer. Il sera également fructueux d'étendre le domaine d'application

aux vernis synthétiques de plus en plus utilisés en restauration, tels que le laropal ou le regalrez et dont l'étude de la fluorescence en fonction du vieillissement permettra de tester l'efficacité de ces nouveaux produits.

Parallèlement, le développement de l'identification de pigments et de colorants par fluorescence, nécessitant l'établissement de nouvelles bases de données spectrales, encore jamais réalisées jusqu'ici, pourra permettre de recouper l'identification déjà obtenue de ces matériaux par spectroscopie de réflexion diffuse dans le domaine du visible.

Enfin, cette recherche ne se limite pas au domaine des vernis des oeuvres d'art, mais elle peut s'étendre à l'identification de tous les revêtements transparents, non diffusants et peu absorbants qui possèdent des propriétés de fluorescence.

Résumé

Depuis des siècles, les vernis apposés sur des œuvres anciennes sont constitués de résines naturelles. Ceux-ci se dégradent au cours du temps et modifient l'aspect visuel de l'œuvre. Les restaurateurs doivent donc alléger la couche de vernis à l'aide de solvants choisis selon la nature du vernis et n'altérant pas la couche picturale. L'identification des vernis est donc essentielle pour le choix solvant. Elle était, jusqu'ici obtenue par des analyses chimiques faites à partir de prélèvements. A l'aide de la fluorescence UV, nous avons développé une technique d'identification non-destructive des vernis, réalisable in-situ et donnant des résultats en temps réel. Cette méthode s'appuie sur la comparaison du spectre de fluorescence d'un vernis inconnu avec ceux d'une base de données de vernis de référence récents, vieillis artificiellement ou naturellement. Des exemples de reconnaissance des vernis sur plusieurs œuvres d'art du patrimoine sont présentés. Parallèlement, la séparation et l'identification des principaux fluorophores contenus au sein des résines ont été réalisées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse électrospray.

Mots clés : fluorescence UV, vernis, spectroscopie d'émission, art, analyses non destructives, dammar.