



HAL
open science

Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux

Clarisse Chavanne

► **To cite this version:**

Clarisse Chavanne. Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS527 . tel-04021825

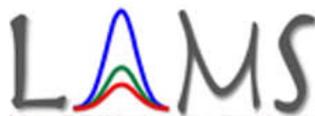
HAL Id: tel-04021825

<https://hal.science/tel-04021825v1>

Submitted on 12 May 2023

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.



Sorbonne Université

École doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire : *Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale*

(LAMS UMR 8220)

Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux

Par **Clarisse Chavanne**

Thèse de doctorat de **Chimie**

Dirigée par Philippe Walter et Pascal Buléon

Présentée et soutenue publiquement le 14 septembre 2022

Devant un jury composé de :

Maria Joao Melo	Professeure des universités	Rapporteuse
Stéphane Le Mouelic	Ingénieur de Recherche	Rapporteur
Catherine Defeyt	Maître de conférences	Examinatrice
Audrey Nassieu Maupas	Maître de conférences	Examinatrice
Jean-François Lambert	Professeur des universités	Examinateur
Antoine Verney	Conservateur	Membre invité
Philippe Walter	Directeur de recherche	Directeur de thèse
Pascal Buléon	Directeur de recherche	Directeur de thèse

*A ma famille
A Patti, Nonna et Mounie*

« Science sans conscience n'est que ruine de l'âme »

*Rabelais
Pantagruel*

« Avec la couleur, nous ne voyons pas ce que nous voyons, parce que la couleur offre un nombre incalculable de visages ou d'apparences. Les étudier dans leurs interactions respectives, dans leurs interdépendances, enrichira notre vision, du monde, et de nous-mêmes ».

Josef Albers

REMERCIEMENTS

J'aimerais commencer ce manuscrit en exprimant ma profonde reconnaissance et gratitude à l'ensemble des personnes qui m'ont entourée ou avec lesquelles j'ai travaillé pendant ces trois années de thèse.

Je souhaite remercier en premier lieu Philippe Walter pour m'avoir permis de faire cette thèse passionnante. Je lui suis également reconnaissante pour tout ce qu'il m'a appris et apporté, pour sa bienveillance, son écoute et sa confiance.

Je remercie aussi Pascal Buléon d'avoir accepté de co-encadrer cette thèse et le CNRS pour l'avoir financée.

Je remercie Maria Joao Mela et Stéphane Le Mouelic ainsi que Catherine Defeyt, Audrey Nassieu Maupas et Jean-François Lambert d'avoir accepté de rapporter et d'examiner mon travail. Merci à Antoine Verney dont la présence à ma soutenance est une joie.

Je remercie toute l'équipe du Musée de la Tapisserie de Bayeux sans qui ce projet n'aurait pas été possible : Antoine Verney, Clémentine Paquier-Berthelot, Martin Bostal, Fanny Garbe. Merci pour votre accueil toujours chaleureux lors de mes visites à Bayeux. Merci pour vos conseils, votre bienveillance et toutes les discussions passionnantes autour de la Tapisserie. Merci aussi à la Direction Régionale des Affaires Culturelles et au Service Régional de l'Archéologie d'avoir suivi ce travail.

Je remercie aussi toute l'équipe de l'Université de Caen Normandie travaillant sur la Tapisserie de Bayeux, et en particulier Arnaud Daret et Pierre-Yves Buard, qui m'ont aidée à organiser et stocker la quantité colossale de données hyperspectrales acquises. Merci aussi à eux d'avoir créé le SIDS que j'ai utilisé chaque jour de ma thèse et qui m'a permis de découvrir tous les détails de la Tapisserie de Bayeux depuis Paris.

Un grand merci à Fatima Rahmoun pour m'avoir permis de travailler avec elle pour la fondation *La main à la pâte*. Merci pour son implication sur ce projet, ses encouragements et ses conseils.

Merci à Isabelle Bardiès-Fronty de m'avoir donné accès aux plus beaux textiles coptes du Musée National du Moyen-Age, et à Audrey Nassieu Maupas de m'avoir fait découvrir le château d'Angers et les Tapisseries du XVI^{ème} siècle.

Merci à Christophe Moulherat, qui en plus de me laisser analyser des textiles fascinants, organise une mission à Athènes en pleine grève pour me permettre d'avoir le temps de visiter l'Acropole.

Merci à Lore Troalen, pour son soutien et son aide tout au long de cette thèse.

Ces trois années n'auraient pas été aussi heureuses et enrichissantes sans tous mes collègues et amis du LAMS. Je souhaite ainsi les remercier infiniment :

Merci à Alain et à Thiéry pour les discussions matinales autour de pâtisseries.

Merci à Laurence, Maguy, Emeline, Romain, Alexia, Quentin, Sophie et Lucile pour leur écoute, et pour tous les moments de partage le midi.

Merci à Suzie, pour avoir réglé toutes mes erreurs administratives avec une grande gentillesse.

Merci à tous les doctorants, Emmanuel, Pauline, Qiang, Côme, Floriane et Gauthier pour leur prévenance et tous les moments passés ensemble.

Merci aussi à Muriel, Yongjie, Agnès, Rémi, Marcela, Philippe Martinez, Emmanuelle, Arnaud et Frédérique pour leur bienveillance.

Merci à Caroline, Hélène, Pierre et Roger-Charles de m'avoir si bien accueillie lors de mon arrivée au LAMS.

Merci à Bérénice et Clément qui ont eu le courage de participer à l'avancée de mes recherches à distance lors du premier confinement.

Je tiens enfin à remercier grandement Lucie, Christelle, Maïwenn et Caroline, pour leur soutien, pour les fou-rires, pour les discussions profondes lors des manips et pour l'écoute souvent horrifiée de centaines de podcasts.

Pour finir, je remercie de tout mon cœur mes parents pour leur soutien indéfectible et pour m'avoir appris à être curieuse. Merci aussi à mes frères et sœurs pour leur présence et amour au quotidien, je n'aurais pas pu rêver mieux. Merci à mon grand-père, qui m'a soutenue dans mon travail depuis toujours. Merci à mes amis, à ma plus grande amie Charlotte et à Clément, qui égailent ma vie tous les jours. Je remercie aussi mon chat, Archie, pour sa présence réconfortante pendant le confinement. Je voudrais enfin dire merci à Nonna, Mounie et Patti qui sont pour toujours dans mes pensées.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	5
Table des matières	7
Liste des abréviations	11
Introduction	15
I. Etat de l'art	19
<i>I.1. La Tapisserie de Bayeux</i>	19
I.1.1. Une œuvre historique	19
I.1.2. Une œuvre mystérieuse	20
I.1.3. Une œuvre unique	21
I.1.4. Une œuvre exposée	21
I.1.5. Une œuvre textile	23
I.1.6. Une œuvre d'avenir	26
<i>I.2. La teinture</i>	26
I.2.1. Histoire de la teinture	26
I.2.2. Le mécanisme de teinture.....	27
I.2.3. Le textile : la laine.....	28
I.2.4. Les différentes classes de colorants	31
<i>I.3. Les colorants naturels de la Tapisserie de Bayeux</i>	35
I.3.1. La garance	35
I.3.2. La gaude	37
I.3.3. Le pastel des teinturiers	38
<i>I.4. Les colorants de restauration de la Tapisserie de Bayeux</i>	40
<i>I.5. Les colorants naturels utilisés jusqu'au XVIème siècle</i>	40
<i>I.6. La photo-dégradation des tentures</i>	42
I.6.1. La photo-dégradation de la laine	42
I.6.2. La photo-dégradation des colorants	42
<i>I.7. Historique des méthodes d'analyse de colorants sur textiles</i>	42
I.7.1. Les méthodes invasives	43
I.7.2. Les méthodes non invasives.....	44
<i>I.8. Références</i>	45
II. Matériels et méthodes	53
<i>II.1. Matériels</i>	53
<i>II.2. Méthodes de caractérisation et leur principe</i>	53
II.2.1. La spectroscopie d'absorbance UV-Visible	53
II.2.2. La spectroscopie de réflectance diffuse visible	54
II.2.3. Mesure de couleur, CIE L*a*b*	60
II.2.4. La chromatographie en phase liquide à haute performance.....	61
<i>II.3. Références</i>	64
III. Etude de la teinture	69
<i>III.1. Les colorants à mordant</i>	69

III.1.1.	Choix du protocole de teinture	69
III.1.2.	Étude du mordantage.....	70
III.1.3.	Étude de la liaison fibre-mordant-colorant	75
III.1.4.	Étude du protocole de teinture	81
III.1.5.	Étude de l'adsorption des colorants à mordant dans la laine.....	85
III.2.	<i>Les colorants à cuve : l'indigotine</i>	90
III.2.1.	Choix du protocole de teinture.....	90
III.2.2.	Spectres d'adsorption UV-Visible	92
III.2.3.	Méthode de quantification des colorants à cuve dans la laine	94
III.2.4.	Étude de l'adsorption des colorants à cuve dans la laine	96
III.3.	<i>Conclusion générale sur l'étude de la teinture</i>	98
III.4.	<i>Références</i>	99
IV.	Identification et quantification des colorants dans la laine par spectroscopie de réflectance diffuse	103
IV.1.	<i>Etude de la saturation du détecteur de l'imageur hyperspectrale</i>	103
IV.2.	<i>Quantification des colorants sur un fil de laine par spectroscopie de réflectance diffuse.....</i>	105
IV.2.1.	Colorants à mordants	105
IV.2.2.	Colorants à cuve : indigotine	108
IV.2.3.	Mélange de colorants	109
IV.3.	<i>Identification des anthraquinones de la garance dans la laine par imagerie hyperspectrale</i>	110
IV.3.1.	Extraction des molécules anthraquinones.....	111
IV.3.2.	Validation de la méthode par chromatographie liquide sur la <i>Rubia tinctorum</i> L.....	119
IV.4.	<i>Conclusion.....</i>	121
IV.5.	<i>Références</i>	122
V.	Suivi de la photo-dégradation des colorants dans la laine par spectroscopie de réflectance diffuse.	127
V.1.	<i>Etat de l'art des techniques d'étude de la photo-dégradation des colorants.....</i>	127
V.2.	<i>Méthodes de photo-dégradation.....</i>	127
V.3.	<i>Action de la lumière sur la laine blanche</i>	128
V.4.	<i>Mécanisme de photo-dégradation des colorants.....</i>	130
V.4.1.	Les anthraquinones.....	130
V.4.2.	Les flavonoïdes.....	131
V.4.3.	L'indigotine	132
V.4.4.	Conclusion.....	133
V.5.	<i>Facteurs influençant la photo-dégradation</i>	133
V.5.1.	La nature et le temps d'exposition lumineuse.....	134
V.5.2.	La concentration des colorants.....	134
V.5.3.	Importance de la structure chimique des colorants	136
V.6.	<i>Conclusion.....</i>	144
V.7.	<i>Références</i>	145
VI.	Etude de textiles historiques.....	149
VI.1.	<i>Les textiles Coptes.....</i>	149
VI.2.	<i>Les textiles de Doura Europos.....</i>	156

VI.3.	<i>La tenture de la Vie de saint Julien</i>	159
VI.4.	<i>Conclusion</i>	162
VI.5.	<i>Références</i>	163
VII.	Etude des couleurs de la Tapisserie de Bayeux	167
VII.1.	<i>Méthode d'analyse</i>	167
VII.2.	<i>Les colorants originels</i>	168
VII.2.1.	Identification des colorants originels du revers de l'œuvre	169
VII.2.2.	Identification des colorants originels sur le fragment retrouvé	173
VII.2.3.	Etude des nuances des couleurs originelles sur l'ensemble de l'œuvre.....	176
VII.2.4.	Etude du vieillissement des colorants originels	179
VII.3.	<i>Les colorants de restauration</i>	182
VII.3.2.	Conclusion.....	195
VII.4.	<i>Etude des éléments supplémentaires présents sur la Tapisserie de Bayeux</i>	195
VII.4.1.	Les numéros des scènes.....	195
VII.4.2.	Les lignes bleues	196
VII.4.3.	Les lignes orange.....	197
VII.5.	<i>Restitution virtuelle des couleurs originelles de la Tapisserie de Bayeux</i>	198
VII.5.1.	Méthodologie	198
VII.5.2.	Résultats	206
VII.5.3.	Conclusion.....	210
VII.6.	<i>Conclusion de chapitre</i>	210
VII.7.	<i>Références</i>	211
	Conclusion générale et perspectives	215

LISTE DES ABREVIATIONS

- DRAC : Direction Régionale des Affaires Culturelles
- MEB : Microscope Electronique à Balayage
- SIDS : Système d'Information Documentaire Spatialisé
- LC : Liquid Chromatography
- DAD : Détecteur Aliance à barettes de Diode
- ESI-MS : Electrospray ion – Mass spectroscopy
- UHPLC : Ultra-High Pressured Liquid Chromatography
- UPLC : Ultra Pressured Liquid Chromatography (waters)
- DRS : Diffuse Reflectance Spectroscopy
- BIL : Band Interleaved by Line
- CMC : Cell Membrane Complex
- UV : Ultraviolet
- FORS : Fiber Optic Reflectance Spectroscopy
- CCM : Chromatographie sur Couche Mince
- CIE : Commission Internationale de l'Eclairage
- TOF-SIMS : Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol
- DART : Direct Analysis in Real Time
- MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
- SERS : Surface-enhanced Raman spectroscopy
- DMSO : Dimethylsulfoxyde
- CCD : Charge coupled device

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La Tapisserie de Bayeux est un chef d'œuvre unique du XI^{ème} siècle inscrit au Patrimoine du Monde de l'Unesco depuis 2007. Elle relate la conquête de l'Angleterre en 1066 par Guillaume le Conquérant, Duc de Normandie, sur une toile de près de 70 m de long. Cette œuvre d'art, appelée à tort *Tapisserie*, est en fait une *broderie* de fils de laine sur toile de lin.

Le récit de la Tapisserie de Bayeux commence en 1064 lorsque le roi d'Angleterre, Edouard le Confesseur, charge son beau-frère, Harold Godwinson, de se rendre en Normandie afin de proposer à son petit cousin, Guillaume, sa succession sur le trône d'Angleterre. A la mort du roi, c'est Harold qui se fait couronner à la place du duc de Normandie. A cette nouvelle, Guillaume décide de traverser la Manche en 1066 pour reconquérir son trône. Le 14 octobre 1066, à Hastings, la bataille entre les troupes normandes et anglo-saxonnes fait rage. Harold, atteint d'une flèche à l'œil, est tué dans la bataille. La Tapisserie s'achève sur le retrait des troupes anglo-saxonnes et la victoire des normands.

En plus d'être une source historique et un témoignage exceptionnel sur le quotidien du XI^{ème} siècle, la Tapisserie de Bayeux, en tant qu'objet textile, est aussi un témoin de l'histoire Française. Elle a réussi à échapper à de nombreux incendies et aux pillages de la Révolution Française en 1792. Outil de propagande pour Napoléon, elle sera exposée en 1803 au Musée de Napoléon à Paris. Lors de la seconde guerre mondiale, les Allemands lui porteront un intérêt tout particulier en la photographiant et en l'étudiant longuement.

Sur la Tapisserie, de nombreuses reprises de consolidation, de fragments de rapiéçage et de broderies de laine sont visibles. La nature des traitements de conservation effectués n'a pourtant pas été documentée avant le XX^{ème} siècle. En effet, alors qu'elle est une œuvre extrêmement étudiée par les archéologues et les historiens de l'art, seulement une recherche portant sur l'œuvre en tant qu'objet textile est réalisée entre novembre 1982 et mars 1983. Pour cette étude, il a été possible d'analyser le revers de l'œuvre et d'effectuer des prélèvements de fils de laine teints. L'étude de l'envers a permis, entre autres, de distinguer les différentes nuances de couleurs de la broderie. Concernant les laines d'origine, dix couleurs ont été identifiées : deux nuances de rouge, deux de jaune, trois de bleu et trois de vert. Après extraction des colorants et analyses par chromatographie sur couche mince (CCM), ces teintes ont été identifiées comme provenant de quatre plantes : la garance (rouge), la gaude (jaune), le pastel (bleu) et une non identifiée produisant du marron. De plus, dix-sept couleurs vives, probablement de nature synthétique, ont été répertoriées mais non identifiées lors de cette étude.

Aujourd'hui, la Tapisserie est exposée à l'Hôtel Doyen à Bayeux. A l'horizon 2026, le musée et le mode d'exposition de la Tapisserie sera complètement transformé. Dans le but d'améliorer les conditions de sa conservation et de sa présentation au public des nouvelles recherches scientifiques sur l'œuvre sont lancées sous l'impulsion de la DRAC Normandie (Direction Régionale des Affaires Culturelles) et de la Ville de Bayeux. L'ensemble des travaux menés sur la Tapisserie sera disponible dans l'outil numérique SIDS (Système d'Information Documentaire Spatialisé), développé par l'Université de Caen Normandie et le CNRS. Ce système consiste en un panorama de la Tapisserie de Bayeux, accompagné de couches de documentations spatialisées relatives à l'étude de cette œuvre d'art. Ce lieu d'échange permettra ainsi aux restaurateurs d'appréhender plus sereinement la restauration de la Tapisserie. Quant aux chercheurs et visiteurs, ils accéderont à une nouvelle lecture et compréhension de cette œuvre singulière.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, *Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux*. Elle a pour objectif d'enrichir les connaissances scientifiques sur les couleurs de cette œuvre d'art tout en la préservant. En effet, de nos jours, aucun prélèvement ni méthode destructive ne sont envisageables pour les œuvres de grande importance. L'étude portera ainsi sur le développement d'une méthode d'analyse

de colorants non invasive. Elle devra être applicable à tout textile coloré, pour identifier et quantifier les colorants naturels et synthétiques présents et possiblement photo-dégradés. Les résultats acquis ont pour objectif d'améliorer la compréhension de la conception de l'œuvre et de sa vie au cours de ces dix derniers siècles.

Ces recherches sont présentées dans ce manuscrit organisé comme suit :

- Un premier chapitre étudie l'état de l'art de cette thèse. Il aborde, de façon détaillée, l'objet de ce travail, la Tapisserie de Bayeux. Il se concentre sur une étude bibliographique du phénomène de teinture sur la laine, des colorants naturels et synthétiques. Pour finir, il présente un historique sur les méthodes d'analyse de colorants teints sur laine.
- Un second chapitre porte sur les matériels et méthodes analytiques choisis pour l'ensemble de cette thèse.
- Un troisième chapitre se concentre sur l'étude expérimentale de la teinture sur laine pour les colorants à mordant et les colorants à cuve, grâce à la spectroscopie d'absorption UV-visible, et la spectroscopie de réflectance diffuse dans le visible.
- Un quatrième chapitre porte sur le développement et la validation d'une méthode d'identification et de quantification de colorants dans la laine par spectroscopie de réflectance diffuse.
- Un cinquième chapitre présente le suivi de la photo-dégradation (UV à 365nm et lumière visible haute intensité) de colorants et mélange de colorants naturels sur laine par spectroscopie de réflectance diffuse.
- Le sixième chapitre se concentre sur une application des méthodes développées à des échantillons historiques datant de l'antiquité (textiles de Doura Europos et textiles coptes) et à une tenture française du XVI^{ème} siècle.
- Le septième et dernier chapitre présente l'application des méthodes développées à la Tapisserie de Bayeux, grâce à une captation de l'intégralité de cette œuvre par l'imagerie hyperspectrale visible.
- Enfin une conclusion discute des résultats obtenus, du potentiel de la méthode non invasive développée pour l'analyse des fils de laine teints dans des échantillons historiques et des perspectives de cette recherche.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

I. ETAT DE L'ART

I.1. La Tapisserie de Bayeux

I.1.1. Une œuvre historique

La *Broderie de Bayeux*, objet déposé par l'État Français et conservé au Musée de Bayeux, est un chef d'œuvre unique du XI^{ème} siècle inscrit au Patrimoine du Monde de l'Unesco depuis 2007.¹ Elle est depuis longtemps appelée à tort *Tapisserie*.² Cette œuvre d'art, de 68,58m de long sur environ 50cm de large, raconte l'histoire de la conquête de l'Angleterre en 1066 par Guillaume, le duc de Normandie. Elle met en scène deux protagonistes : le Normand, Guillaume le Bâtard (que le roi d'Angleterre, Édouard le Confesseur, avait désigné comme son héritier) et l'Anglais, Harold Godwin, beau-frère d'Édouard. La Tapisserie présente en 58 scènes l'histoire de la mission de Harold en Normandie en 1064 qui consiste à prévenir Guillaume qu'Édouard l'a nommé héritier, puis la trahison de Harold qui s'empare du trône à la mort d'Édouard, et enfin la bataille de Hastings, le 14 octobre 1066, au cours de laquelle l'Anglais, atteint d'une flèche à l'œil, trouve la mort.³ La Tapisserie n'est pas seulement la narration d'une épopée militaire, elle est également une œuvre spirituelle qui évoque la punition d'un parjure.

La bande centrale narrant l'histoire est encadrée par des frises mesurant chacune environ 7 cm (Figure 1). Ces bordures présentent des animaux, réels (oiseaux, lions, chiens) ou imaginaires (griffons, centaures). On y aperçoit aussi, en bordure inférieure, la fable d'Ésope, *Le Corbeau et le Renard* (Figure 1). De même, la bordure inférieure sert à représenter les morts du champ de bataille dans les dernières scènes.



Figure 1 – Tapisserie de Bayeux, Scène 3 – Représentation de la fable *Le Corbeau et le Renard* en bordure inférieure

La Tapisserie de Bayeux est aussi un témoignage exceptionnel sur le quotidien du XI^{ème} siècle. Le commanditaire, le concepteur et les brodeurs de l'œuvre se sont efforcés de représenter ce qu'ils voyaient autour d'eux (les coiffures, les habits, les outils, les navires, la nourriture...), ce qui en fait une source historique majeure pour illustrer les coutumes du XI^{ème} siècle (Figure 2).^{4,5}



Figure 2 - Tapisserie de Bayeux, Scène 43 - Le repas

I.1.2. Une œuvre mystérieuse

Malgré les recherches historiques entreprises depuis deux siècles, la Tapisserie de Bayeux suscite de multiples interrogations. Des doutes subsistent, entre autres, sur l'identité du commanditaire de la broderie, le lieu et l'époque de sa confection.⁶ La grande majorité des spécialistes s'accorde cependant sur certains points :

- La paternité de cette broderie est généralement attribuée à un Normand, Odon de Conteville, évêque de Bayeux et demi-frère de Guillaume, qui était proche du pouvoir royal et suffisamment fortuné et influent pour initier et financer un tel projet.¹
- La Tapisserie aurait été réalisée dans le sud de l'Angleterre, du fait de ressemblances iconographiques évidentes avec des manuscrits anglo-saxons, dont l'*Old English Hexateuch*⁷ (1025-1050) effectué à l'abbaye Saint Augustin de Canterbury, où se trouvaient à cette époque des ateliers de tissage et de broderie.⁸
- La date de création de l'œuvre est généralement fixée entre 1066 et 1069, bien que la première source documentaire reconnue abordant cette œuvre date de 1476 lors de l'inventaire du trésor de la Cathédrale de Bayeux.⁹ Cette hypothèse s'appuie sur le fait que la Tapisserie est une œuvre de propagande au service de la réconciliation anglo-normande, avec notamment la représentation nuancée de Harold. En effet, au lendemain de son couronnement, après la bataille de Hastings en 1066, Guillaume a pour but de rallier les notables et de se concilier le peuple anglais. Alors qu'après 1069, du fait de rebellions de plus en plus violentes dans tout le pays, il adopte une politique de répression qui n'épargna personne.^{1,10}

Enfin, l'un des mystères les plus indéchiffrables de la Tapisserie concerne les dernières scènes (Figure 3). En effet, Baudri de Bourgueil, archevêque de Dol, décrit dans *Poème* vers l'an 1100, les tentures couvrant les murs de la chambre d'Adèle, fille de Guillaume le Conquérant.¹ Sa description rappelle très fidèlement certaines scènes de la Tapisserie de Bayeux. Or la tenture de la chambre d'Adèle se termine par la soumission des villes anglaises et le couronnement royal de Guillaume à Westminster, le 25 décembre 1066.¹¹ La fin de la Tapisserie aurait donc été perdue.



Figure 3 - Fin de la Tapisserie de Bayeux telle que conservée aujourd'hui, Scène 58 - La fuite des Anglais

I.1.3. Une œuvre unique

La Broderie de Bayeux est une œuvre unique, conservée dans sa quasi-totalité. Aucune broderie des XI^{ème} et XII^{ème} siècle n'a été conservée en Angleterre, en France et en Scandinavie. En effet, au XI^{ème} siècle, les broderies étaient transportées et exposées de châteaux en châteaux, d'églises en églises, ce qui favorisait leur dégradation.¹ Au XV^{ème} siècle, il est rapporté que la Tapisserie était exposée autour de la nef de la Cathédrale de Bayeux une semaine par an et conservée le reste du temps dans une malle en bois.⁹ C'est ainsi que pendant sept siècles, ce chef d'œuvre est resté au sein de la cathédrale de Bayeux presque anonyme.

Au cours de l'histoire, elle a réussi à échapper à de nombreux incendies et aux pillages de la Révolution Française. En effet, il est raconté que lors de la guerre de la Révolution Française en 1792, des volontaires seraient aller chercher la Tapisserie dans le but de l'utiliser comme une bâche pour conserver leurs armes et équipements. Heureusement Lambert Léonard Le Forestier, un administrateur du District de Bayeux, aurait récupéré la Tapisserie pour la conserver chez lui, tant que le danger subsistait.¹²

I.1.4. Une œuvre exposée

Ce n'est qu'au XVIII^{ème} siècle que la Tapisserie de Bayeux commença à intéresser réellement les historiens et les hommes politiques. En effet, du fait de son histoire unique, elle fut un outil de propagande pour de nombreux politiques qui prévoyaient d'envahir l'Angleterre. Elle fut utilisée ainsi par Napoléon, qui l'exposa en 1803 au Musée de Napoléon à Paris, et par les Allemands lors de la seconde guerre mondiale, qui ont l'étudiée et photographiée en 1941.^{13,14}

Grace à cet intérêt et forte d'une popularité très importante, la Tapisserie fut classée au titre des monuments historiques en 1840¹⁰ et, deux ans plus tard, elle fut exposée en permanence dans la galerie Mathilde à Bayeux sous lumière naturelle (Figure 4).¹³ Elle y restera jusqu'en 1913 et sera ensuite transportée à l'Hôtel du Doyen à Bayeux jusqu'en 1939. La lumière d'exposition est encore naturelle bien que, déjà en 1894, l'archéologue Sir John Evans avait averti les autorités françaises de l'effet désastreux que la lumière du soleil avait sur ses couleurs.¹⁵

Dans ces deux galeries, la Tapisserie était présentée en comme ci-dessous (Figure 5A-B) : la lumière naturelle venant de fenêtres (flèches bleues) n'éclairait donc pas l'ensemble de la Tapisserie. Ainsi, au

cours de ces expositions les scènes de 1 à 7, de 10 à 24 et de 30 à 36 ont reçu plus de lumière de soleil que les autres scènes. Cela explique pourquoi des dégradations hétérogènes des colorants sont visibles sur l'ensemble de la Tapisserie (Figure 6).



Figure 4 – Photographie de l'exposition de la Tapisserie de Bayeux dans la galerie Mathilde à Bayeux de 1842 à 1913.

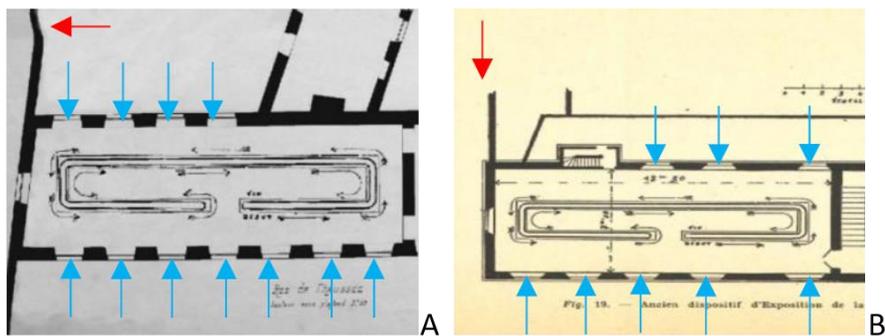


Figure 5 – Schéma de présentation de la Tapisserie de Bayeux dans la galerie Mathilde de 1842 à 1913 (A) et dans l'Hôtel Doyen de 1913 à 1948. Les flèches bleues représentent la lumière naturelle et les flèches rouge l'exposition nord.



Figure 6 – Différence de couleurs de scènes de la Tapisserie de Bayeux en fonction de leur exposition à la lumière naturelle entre 1842 et 1948. (A) Scène 16, ayant été exposée à la lumière du soleil (B) Scène 51, n'ayant pas été exposée.

En 1939, lors de la seconde guerre mondiale, la Tapisserie de Bayeux est conservée dans un abri souterrain à l'Hôtel du Doyen de Bayeux où elle reste confinée près de deux ans. Face à l'avancée des alliés et sur réquisition des autorités allemandes, elle est envoyée à Paris au Musée du Louvre pour être étudiée.^{13,14} En 1945, elle revient à Bayeux et est exposée dans la même vitrine qu'avant la guerre, à l'Hôtel du Doyen, toujours sous lumière naturelle. A partir de juin 1948, son exposition est entièrement repensée : la Tapisserie est présentée en U, le long des murs, les fenêtres sont closes et une lumière artificielle indirecte est installée, soit un ensemble de tubes fluorescents se réfléchissant sur le plafond, (Figure 7A). Depuis février 1983, elle est exposée dans la vitrine actuelle, en U, avec un éclairage sous lampe halogène puis LED contrôlé à 50 lux (Figure 7B). Des filtres UV et infrarouge sont présents sur la vitrine.



Figure 7 - Photographie de l'exposition de la Tapisserie de Bayeux dans l'Hôtel Doyen (A) de 1948 à 1983 ; (B) de 1983 à maintenant

I.1.5. Une œuvre textile

Depuis le XVIII^{ème} siècle, de nombreuses campagnes d'études ont été réalisées, comme le relevé de la Tapisserie par le dessinateur anglais Charles Stothard en 1816¹⁶, ou la couverture photographique de l'œuvre en 1872.¹⁷ Cependant, bien que l'iconographie soit extrêmement étudiée par les archéologues, les historiens de l'art et les historiens spécialistes du Moyen Âge, l'œuvre en tant qu'objet textile n'a pas été que peu documentée. La seule étude portant sur ce sujet a été réalisée de novembre 1982 à mars 1983.¹⁸

Pour cette recherche, il a été possible d'analyser le revers de l'œuvre et d'effectuer des prélèvements de fils de laine. Des analyses à l'aide d'un microscope optique ont été effectuées pour identifier la nature des textiles présents. L'examen des mordants et des poussières a été réalisé grâce au microscope électronique à balayage. Des essais mécaniques sur les fils ont été accomplis pour mesurer leur torsion. L'atmosphère emprisonnée dans la vitrine d'exposition a été analysée par chromatographie gazeuse. Les colorants et tâches grasses présentes sur la Tapisserie ont été identifiés à l'aide de la chromatographie sur couche mince.¹⁹ Grâce à cette étude, il a été possible de comprendre mieux cette œuvre et de favoriser sa conservation.

I.1.5.1. Matérialité et constat d'état

Ce chef d'œuvre est une broderie de fils de laine teints sur une fine toile de lin mesurant 68,58 m. Il est constitué de neuf panneaux, appelés lés, d'une largeur de 50 cm et de longueur inégale. La broderie comprend trois parties, la scène centrale et deux bordures. La toile brodée a été attachée à une bande en lin, datant vraisemblablement du XV^{ème} siècle, qui devait servir à l'accrochage de la broderie dans les lieux d'exposition, dont la Cathédrale de Bayeux. Les repères chiffrés de 1 à 58 permettant de délimiter les scènes de la Tapisserie, datent probablement de son exposition au Musée de Napoléon en 1803. La

toile de lin et la bande d'accrochage étaient protégées par une doublure en lin qui fut remplacée en 1724 par la doublure actuelle.²⁰

L'étude de l'envers de l'œuvre a permis de constater que l'ensemble de la Tapisserie (inscriptions latines, scènes, bordures) avait été réalisé en une seule opération et avec un dessin réalisé au préalable. En effet, les fils sautent d'un motif à l'autre. De plus, des différences de techniques sont repérées à plusieurs endroits et certaines scènes sont exécutées avec plus ou moins de maîtrise attestant de la présence probable de plusieurs artisans. Ces éléments incitent à penser que des ateliers de broderie étaient déjà développés à cette époque.

De nombreuses taches, témoignant de la saleté de la Tapisserie, ont été identifiées sur la toile de lin : taches de rouille, petites taches grises dues à des attaques de micro-organismes, taches blanches provoquées par des nettoyages ponctuels et taches grasses au centre de la broderie, causées par de la stéarine, un des composants de la cire des bougies (Figure 8). Ces taches de stéarine sont probablement à mettre en relation avec son exposition dans la nef de la cathédrale de Bayeux.^{1,21}



Figure 8 – Différentes taches de saleté visibles sur la Tapisserie de Bayeux. (A) Taches de rouille, scène 35. (B) Taches grises, scène 23. (C) Taches blanches scène 38. (D) Taches de stéarine scène 35.

1.1.5.2. Etude des restaurations

Bien que la toile de lin sur laquelle ont été brodées les scènes a été l'objet de soins constants au fil des siècles, puisque 120 reprises de consolidation et 518 fragments de rapiéçage ont été inventoriés²¹ (Figure 9), la nature des traitements de conservation effectués au cours des siècles pour la réparer après des dégradations n'a pas été documentée avant le XX^{ème} siècle. Il est connu et visible cependant qu'un important chantier de restauration a été réalisé entre 1818, date de la gravure de la Tapisserie réalisée par Stothard¹⁶, et 1872, date de la première photographie montrant son état actuel²² (Figure 10).



Figure 9 – Revers de la Tapisserie de Bayeux, Scène 1



Figure 10 – Scène 7 de la Tapisserie de Bayeux. (A) Gravure peinte par Charles Stothard en 1818¹⁶. (B) Photographie aquarellée par Dosseter en 1872²². (C) Photographie réalisée en 2017 par la Fabrique de Patrimoines

1.1.5.3. Etude des colorants

L'étude de l'envers a aussi permis de distinguer les différences nuances de couleurs de la broderie. Pour les laines d'origine, 10 couleurs différentes ont été notifiées : deux nuances de rouge, deux de jaune, trois de vert et trois de bleu. De plus, 17 couleurs très vives, qui ne s'harmonisent guère avec les couleurs d'origines et qui pour certaines ont blanchi, ont été répertoriées. Ces nuances, provenant de la même laine, appartiennent toutes à l'importante restauration effectuée au XIX^{ème} siècle, et sont probablement de nature synthétique. Elles sont très présentes au début et à la fin de la Tapisserie, ces parties étant celles qui ont le plus souffert au cours des siècles lors des opérations d'enroulement et de déroulement.

En 1982, chaque nuance a été prélevée et analysée chimiquement, grâce à une extraction en milieu alcalin pour les fils bleus ou en milieu acide pour les autres couleurs, suivie par de la chromatographie sur couche mince. Grâce à cette méthode, il a été montré que la broderie a été confectionnée grâce à majoritairement trois végétaux, la garance, la gaude et le pastel. Une teinte marron présente dans plusieurs échantillons reste cependant non identifiée. Les quatre couleurs primitives issues de ces plantes (rouge, jaune, bleu, marron) diversement mélangées conduisent ainsi à la teinture des différentes nuances observées dans la broderie.

Concernant, les colorants de restauration, seulement leur classe a pu être identifiée, selon la méthode publiée par Schweppe²³ : les teintes rouges proviennent d'un colorant basique, les teintes bleus d'un colorant acide ou d'un colorant direct, les teintes violettes d'un colorant direct et les teintes jaunes d'un colorant sur mordant.

Enfin, grâce à une analyse des fils de laine au Microscope Electronique à Balayage (MEB), l'utilisation de pierre d'alun, connue depuis l'antiquité pour son efficacité comme mordant en teinture, a été prouvée.

I.1.6. Une œuvre d'avenir

La Tapisserie de Bayeux fait l'objet d'études pour permettre le redéploiement et la rénovation du musée qui la présente en 2026. Ce projet favorise le développement de nouvelles recherches sur l'œuvre qui pourraient permettre d'améliorer les conditions de sa conservation et de sa présentation au public.

De plus, il s'accompagne d'un volet numérique, réalisé en partenariat avec l'Université de Caen Normandie et le CNRS, et concrétisé par le développement de l'outil SIDS, Système d'Information Documentaire Spatialisé.²⁴ Ce système consiste en un panorama de la Tapisserie de Bayeux, accompagné de couches de documentations spatialisées relatives à l'étude de cette œuvre d'art. En effet, les spécialistes de l'équipe IMAGE du laboratoire de recherche du GREYC et de l'ENSICAEN ont élaboré un outil capable de générer automatiquement une représentation complète de la Tapisserie à partir d'une série de clichés réalisés en 2017 par la Fabrique de patrimoines en Normandie.²⁵ Accompagné de couches d'imagerie multispectrales (lumière naturelle, infrarouge, ultraviolet) et de l'unique couverture photographique du revers de l'œuvre réalisé en 1983²⁶, ce panorama permet une visualisation fine de l'intégralité de l'œuvre. Il est ensuite possible de lier une zone d'intérêt de la Tapisserie les sources documentaires. Le SIDS est ainsi un point d'entrée vers une documentation complète relative à l'étude scientifique de la Tapisserie de Bayeux et est accessible à tous.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ma thèse *Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux*. L'objectif est d'enrichir les connaissances scientifiques sur la Tapisserie en tant qu'objet textile tout en la conservant au mieux. Pour cela, des études sur le mécanisme de la teinture, sur l'analyse non invasive des colorants naturels et synthétiques et sur leur photo-dégradation ont été menées puis appliquées à l'ensemble de la Tapisserie de Bayeux. Ces données ont ensuite été ajoutées au SIDS et permettent de fournir de nouvelles informations aux restaurateurs, pour qu'ils puissent appréhender plus sereinement sa restauration, ainsi qu'aux chercheurs et visiteurs pour permettre une meilleure compréhension de cette œuvre singulière.

I.2. La teinture

I.2.1. Histoire de la teinture

L'art de la teinture, pratiqué depuis l'antiquité²⁷, a depuis longtemps fasciné : le teinturier semble posséder l'art d'obtenir, par des procédés jugés parfois maléfiques, des résultats inaccessibles au commun des mortels. Jésus-Christ a par ailleurs eu un épisode chez un teinturier où il accomplit le miracle de donner des couleurs différentes à plusieurs draps.²⁸ La pratique artisanale est alors un secret, principalement transmis oralement, de père en fils, du patron à l'apprenti. Les recettes de teintures mises à l'écrit sont le fait d'hommes doctes, parfois étrangers au métier, où peu de détails techniques précis sont donnés.²⁹ La plus ancienne recette de teinture connue est mentionnée dans une tablette babylonienne, datant du VII^{ème} siècle avant J.C et conservée au British Museum.³⁰ Elle explique brièvement comment teindre un textile en rouge à partir de la garance : « Pour teindre de la laine en rouge. Vous peignez la laine. Vous la faites bouillir avec de l'alun. Vous ajoutez un poids égal de garance par rapport à la laine. Vous faites bouillir dans de l'eau sur un feu. »³⁰

Déjà à cette époque, une palette de couleurs, obtenues à partir de colorants naturels, avait été établie.³¹ L'analyse des textiles teints est alors essentielle pour comprendre les pratiques artisanales ancestrales.

Les premières descriptions dotées d'une précision scientifique des procédés de teinture ne seront produites qu'au XVIII^{ème} siècle, grâce à la création d'un conseil du commerce ayant pour but de contrôler la production des manufactures de teinture. En effet, les colorants coûtent cher et les fraudes,

quant à la quantité à ajouter pour produire une teinture durable, sont fréquentes.³² Dans les années 1750, sous l'impulsion de Pierre-Joseph Marcquer, les académiciens vont considérer la teinture comme une science.³³ Entre 1740 et 1780, on peut recenser la publication d'une vingtaine de mémoires liés à la teinture où les titres laissent apparaître le terme *chimique*.³³⁻³⁵ La teinture sort alors des ateliers pour s'enseigner comme de la chimie : « Pour teindre en rouge de Garance. Mettre cinq onces d'alun et une once de tartre pour chaque livre de laine filée. Rajouter un douzième d'eau dure dans le bain du bouillon. Faire bouillir la laine pendant deux bonnes heures. Pour teindre la laine, préparez un bain frais, y jeter une demi livre de la plus belle garance-grappe pour chaque livre de laine. Mêler la laine et chauffer pendant une heure, sans faire bouillir le bain. »³⁴

La découverte du premier colorant synthétique dérivé de l'aniline en 1856, suivie par celle d'autres colorants synthétisés à partir de goudron de houille dans les années suivantes, va entraîner un bouleversement considérable dans le monde de la teinture : la facilité d'utilisation, le prix souvent faible et l'accessibilité des colorants artificiels vont inciter les artisans à abandonner progressivement les techniques traditionnelles de teintures à base de colorants naturels^{36,37}, alors même que les premières teintures à base d'aniline étaient reconnues plus fugitives au lavage et très sensibles à la lumière juste après leur découverte.³⁸⁻⁴⁰

C'est pourquoi les zones restaurées datant de la fin du XIX^{ème} siècle, répondant au besoin de recréer les zones perdues de l'œuvre afin que l'objet apparaisse au spectateur comme ayant été conservé intact au fil du temps⁴¹, affichent fréquemment des couleurs différentes de celles du tissage historique d'origine en raison de leur degré plus élevé de décoloration.^{42,43}

I.2.2. Le mécanisme de teinture

La teinture est toujours associée à un solvant, le plus souvent l'eau. Ce médium permet non seulement de disperser et de dissoudre les molécules colorantes, mais aussi de gonfler la fibre textile pour faciliter leur absorption à l'intérieur de cette dernière. La vitesse à laquelle le colorant disparaît de la solution dépend de quatre procédés qui ont lieu séquentiellement^{44,45} :

- *La diffusion du colorant dans le bain vers la surface de la fibre.* Cette étape est régie par différents facteurs, comme la température du bain, la solubilité du colorant ou le pH de la solution : plus le colorant aura d'affinité avec la fibre, plus la migration sera rapide.⁴⁶
- *L'absorption du colorant par la fibre.* Les colorants entrent et sortent de la fibre, la distribution à l'équilibre est régulée par des conditions purement mécaniques, comme la taille et la forme des particules, leur vitesse, la taille des pores de la fibre.⁴⁵
- *Le transfert du colorant dans l'intérieur de la fibre.* C'est l'étape de diffusion la plus longue et elle est caractéristique de chaque textile.⁴⁷
- *La fixation du colorant dans la fibre.* Le colorant peut se fixer à la fibre grâce à différentes interactions, plus au moins fortes (Figure 11)³³ :
 - Les interactions ioniques : interaction électrostatique entre des ions de charge opposée.
 - Les liaisons hydrogènes : un atome d'hydrogène dans une molécule interagit fortement avec un atome fortement électro-négatif.
 - Les forces de Van der Waals : elles sont dues à l'interaction entre dipôles, qu'il s'agisse des dipôles permanents des molécules ou des dipôles induits par l'interaction.

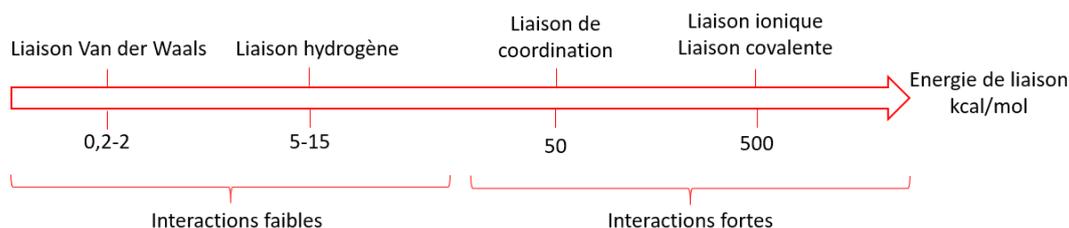


Figure 11 – Énergie de liaison des différents types d'interaction chimique

Ainsi, suivant la molécule colorante ou la fibre utilisée, les interactions et le procédé de teinture seront différents. Il est à noter qu'en teinture naturelle, les colorants ne s'accrochent correctement que sur des fibres naturelles (fibres végétales ou fibres animales).³⁴

1.2.2.1. Le rôle du mordant

Pour permettre une teinture durable, il est nécessaire que la fixation de la molécule colorante soit tenace. Certaines molécules ne peuvent pas se lier suffisamment solidement à la fibre³¹, à cause par exemple de liaisons Van der Waals trop faibles, ou alors seulement car elles ont plus d'affinité avec le solvant qu'avec la fibre.⁴⁸ Dans ce cas, des substances chimiques, appelées mordants, ayant pour fonction de créer un pont chimique entre les fibres textiles et les colorants sont ajoutées.

Le mordant peut être une grande molécule, comme les tannins (Figure 15), permettant la formation de liaisons de Van der Waals fortes avec la fibre et le colorant, ou bien un sel métallique, qui complexera la fibre et le colorant. Le mordantage s'effectue en général avant la teinture, pour préparer la fibre à fixer le colorant.

Les sels métalliques utilisés comme mordants sont dissociés en ions par le solvant : ce sont les cations qui réagissent avec les fibres et les molécules colorantes (les ligands). Si un ligand présente plusieurs sites de coordination, comme c'est souvent le cas pour les molécules colorantes, on parle alors de ligands chélatants. Les liaisons de coordination formées sont très fortes (voir Figure 11), et garantissent une teinture durable.

Suivant le sel métallique utilisé, la couleur du colorant peut être modifiée. En effet, une liaison de coordination peut changer l'énergie des orbitales frontières du ligand.⁴⁹ Un des sels métalliques les plus utilisés est l'alun $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2, 12 \text{H}_2\text{O}$. Dans l'eau des bains de teinture, il est totalement dissocié en Al^{3+} , dont la forme réelle (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) dépend de l'acidité du bain de teinture.⁵⁰ L'ion métallique Al^{3+} est très stable car il a la même configuration externe que celle du Néon ($1s^2 2s^2 2p^6$). Comme pour ce métal seulement des orbitales p sont impliquées dans les liaisons de coordination, l'énergie des orbitales frontières du colorant ne sera pas affectée par la complexation et il n'y aura pas de changement de couleur notable.

1.2.3. Le textile : la laine

La Tapisserie de Bayeux est brodée à partir de fil de laine teints. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrerons sur l'étude de la laine.

1.2.3.1. La structure biologique de la laine

La laine est une structure biologique dont l'organisation est très complexe et non homogène. D'un diamètre d'environ 20 µm, elle présente une structure concentrique composée de deux types de couches : la cuticule, à l'extérieur, et le cortex, à l'intérieur (Figure 12).⁵¹

La cuticule protège la fibre contre les agressions extérieures. Elle est divisée en deux parties principales⁵¹ :

- L'exocuticule (partie la plus externe), qui est une couche protéique constituée à 15% de cystine. Les protéines de cette couche sont très réticulées, donc peu poreuses.
- L'endocuticule (partie la plus profonde), qui est une couche protéique qui ne contient que très peu de protéines soufrées (3%). Les protéines sont de types linéaires, donc plus poreuses.

Le cortex, lui, est constitué par des fibres de kératine (riche en protéines soufrées), organisées sous forme d'hélices, qui confèrent à la laine ses propriétés mécaniques.⁵¹ Les protéines de la laine sont composées de 21 acides aminés, avec des variations dues à la race du mouton, à son régime alimentaire, au climat et à d'autres paramètres externes (Tableau 1).⁵²

Les cellules de la cuticule et du cortex sont délimitées par des membranes qui sont en connexion par le complexe cellulaire membranaire (Cell Membrane Complex ou CMC), et se retrouvent tout au long de la fibre capillaire. Le rôle du CMC est essentiel car il assure la cohésion des cuticules et du cortex⁵³. De nombreuses études ont montré que cet espace est le chemin préférentiel de pénétration et de diffusion des substances dans la laine.⁴⁴

Tableau 1 – Composition moyenne en acides aminés de la fibre de laine

Acides aminés	Formule semi-développée chimique	Pourcentage massique du résidu dans la laine ⁵⁴
Alanine	COOH-CH ₂ -NH ₂ -CH ₃	5.2
Arginine	NH ₂ -C-NH-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-NH ₂ -COOH	6.2
Acide aspartique (et asparagine)	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -COOH	5.9
Acide glutamique (et glutamine)	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	11.1
Glycine	COOH-CH ₂ -NH ₂	8.6
Cystéine (et cystine)	HS-CH ₂ -CH-NH ₂ -COOH	13.1
Histidine	C ₃ N ₂ H ₃ -CH ₂ -CH-NH ₂ -COOH	0.8
Isoleucine	COOH-CH-NH ₂ -CH-CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	3.0
Leucine	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -CH-CH ₃ -CH ₃	7.2
Lysine	NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-NH ₂ -COOH	2.7
Méthionine	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	0.5
Phénylalanine	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	2.5
Proline	COOH-C ₅ NH ₅	6.6
Serine	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -OH	10.8
Threonine	COOH-CH-NH ₂ -CH-OH-CH ₃	6.5
Tryptophane	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -C ₈ NH ₆	Non détecté
Tyrosine	COOH-CH-NH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅ -OH	3.8
Valine	COOH-CH-NH ₂ -CH-CH ₃ -CH ₃	5.7

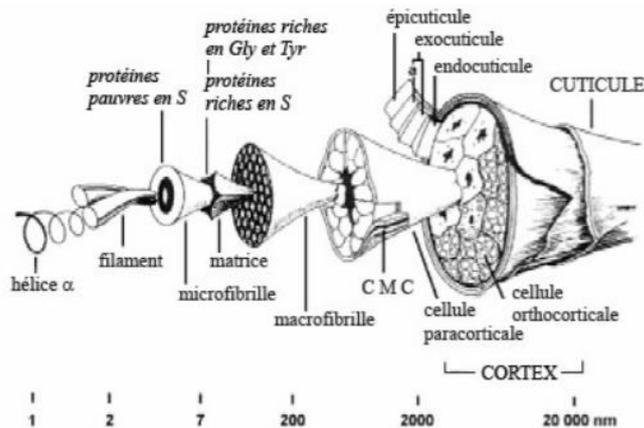


Figure 12 – Schéma de la structure fibreuse d'un fil de laine⁵⁵

1.2.3.2. La laine comme support pour la teinture

La première étape pour la teinture d'une laine est son lavage. En effet, la laine brute contient entre 30 et 70% d'impuretés comme du suint et des matières minérales.⁵⁶ Les fibres, avant la teinture, sont ensuite humidifiées pour éliminer l'air emprisonné et faciliter l'adsorption uniforme des colorants. Immersées dans l'eau, elles gonflent de 16% dans la direction radiale et de 1% longitudinalement.⁵⁷

Les molécules colorantes diffusent dans la laine à travers l'endocuticule puis par le CMC, pour ensuite atteindre le cortex où elles se fixent.⁵⁸ En effet, ces deux régions non-kératinisées permettent de conduire les molécules jusqu'au cortex grâce à des forces capillaires.⁵⁹

Le cortex est constitué de fibres de kératine, organisées sous forme d'un super enroulement de deux hélices alpha, qui ont une formule générale $H_2N-CHR-COOH$. Il y a beaucoup d'interactions potentielles dans la structure de la laine, dues à un grand nombre de groupes fonctionnels présents.

Il est visible dans le Tableau 1 que les résidus acides et basiques sont présents dans des concentrations semblables, expliquant ainsi la nature amphotère de la laine. Le point isoélectrique est à pH 5-6 (Figure 13).⁶⁰

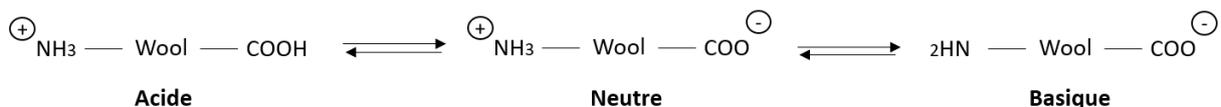


Figure 13 – Version graphique simplifiée de la laine dans différents pH

Interaction entre la laine et un mordant

Les principales molécules de la laine peuvent se lier aux ions métalliques.⁶¹ Dans le cas des kératines, les sites de fixation peuvent être :

- Les atomes d'oxygène : contenus dans les groupements carboxylates des résidus acides aspartique (pka=3,9) et glutamique (pka=4,4) ou dans les groupements amides des liaisons peptidiques et les extrémités C-terminales.
- Les atomes d'azotes : présents dans les groupements amides des liaisons peptidiques et les extrémités N-terminales ou dans les résidus histidines (pka=6,5).
- Les atomes de soufre : contenus dans les résidus cystéines non engagés dans des ponts disulfures (pka=9,2).

De plus, la mélanine et les acides gras libres peuvent également chélater des cations métalliques, au niveau des groupements carboxylates qu'ils contiennent. Enfin, l'eau, présente en abondance est certainement un ligand impliqué dans les sphères de coordination des cations métalliques.⁶¹

Les principaux paramètres régissant ces mécanismes sont la nature du cation et du contre ion, la concentration, la température et le pH. Le pH optimal pour l'absorption de l'aluminium sur la laine est 3-4.⁶² En effet, cela permet d'une part d'avoir une vitesse d'hydrolyse faible et, d'autre part, que la laine ait suffisamment de charge négative pour absorber fortement les cations. La fixation des cations métalliques tendrait à se faire au niveau des sites carboxylates (Figure 14).^{63,64}

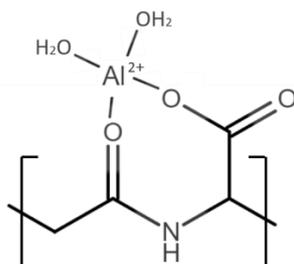


Figure 14 - Modèle de la laine avec un groupe acide aspartique à pH=4 chélaté à un cation aluminium par une fonction cétone et hydroxyle.

Cependant, comme l'aluminium a une préférence pour l'eau et les ions OH⁻ comme ligands à la place des groupes carboxylates présents dans la laine, il ne résiste pas à tous les lavages. Il est donc important de traiter la laine avec un excès d'aluminium pour garantir sa présence dans la laine pendant la teinture.⁶⁵

I.2.4. Les différentes classes de colorants

Un colorant a pour caractéristique d'absorber la lumière dans le spectre visible (400-700nm). Une telle absorption est rendue possible grâce à des groupements dits *chromophores*, constitués d'une séquence longue de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons, et *auxochromes*, permettant d'ajouter ou diminuer des électrons au chromophore.⁶⁶ En effet, la conjugaison des électrons π permet la formation des structures de résonance qui contribuent à l'abaissement de l'énergie des états excités. Cela entraîne ainsi une absorption de la lumière dans les longueurs d'onde plus élevées du spectre visible.

Un colorant, à la différence du pigment, est soluble dans le milieu qu'il colore. La laine interagit différemment selon le type de molécules colorantes. Il existe trois différentes classes de colorants.^{67,68}

1.2.4.1. Les colorants directs

Les colorants directs sont souvent des grandes molécules, comme les tannins (Figure 15), qui adhèrent physiquement à la fibre en se liant directement grâce à des liaisons Van der Waals ou par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes.

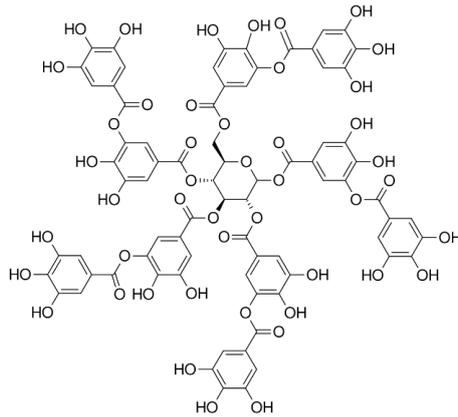


Figure 15 - Molécule d'acide tannique

Les protocoles de teinture sont donc très simples et consistent en 2 étapes : réalisation du bain de décoction puis teinture de laine (Figure 16).

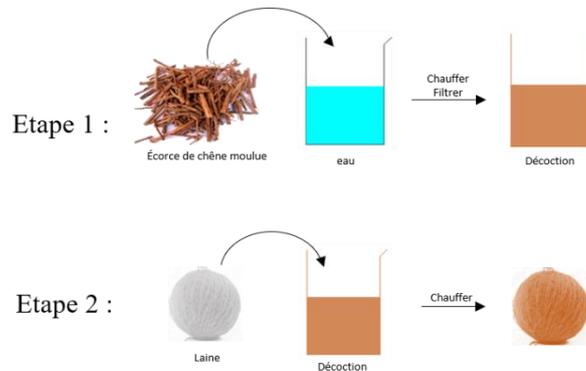


Figure 16 - Etapes du protocole de teinture pour les colorants directs

Parmi cette classe de colorants, on compte aussi les colorants synthétiques acides ou basiques. Ils comportent des fonctions acides ou basiques permettant de former des liaisons ioniques directes avec les sites cationiques ou anioniques de la laine (Figure 17).

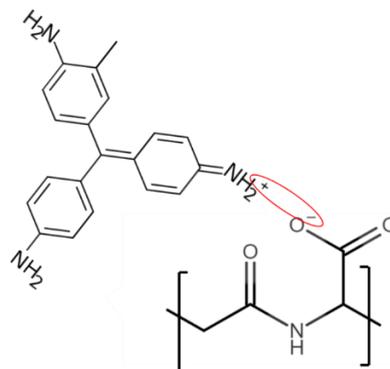


Figure 17 - Structure hypothétique d'une molécule de fuchsine (colorant basique) liée par liaison ionique à groupement carboxylate de la laine à pH=4

1.2.4.2. Les colorants à mordant

Ces molécules colorantes, en majorité jaunes ou rouges, forment des liaisons trop faibles avec la fibre pour qu'elles se fixent définitivement.³¹ En revanche, elles peuvent se combiner avec un sel métallique car leur structure présente un ou plusieurs sites de chélation. C'est le cas par exemple de l'alizarine, un colorant rouge, qui se complexe ainsi avec l'aluminium, lui-même lié à la fibre de laine lors du traitement de mordantage (Figure 18).

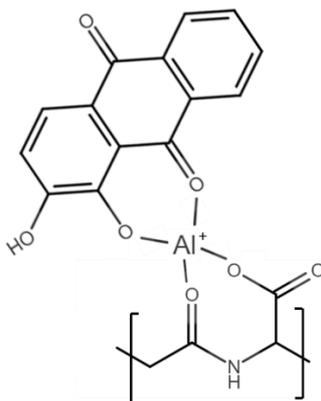


Figure 18 – Structure hypothétique d'une molécule d'alizarine chélatée avec un ion aluminium, lui-même liée à groupe d'acide aspartique à pH=4

Les protocoles de teintures consistent alors en 3 étapes : réalisation du bain de décoction, mordantage de la laine puis teinture de laine mordancée (Figure 19).

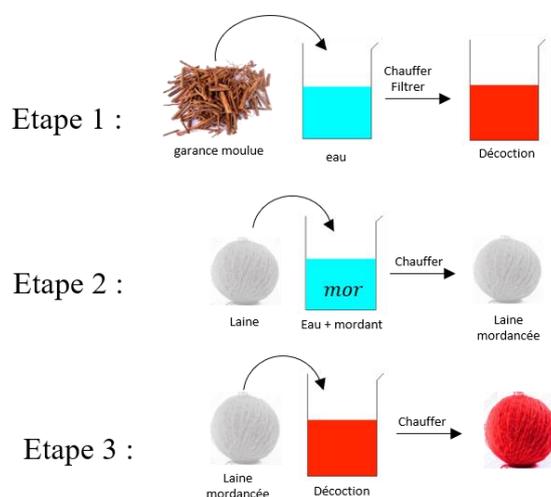


Figure 19 - Étapes du protocole de teinture pour les colorants à mordant

1.2.4.3. Les colorants à cuve

Les colorants à cuve sont des pigments insolubles dans leur état coloré, comme l'indigo ou la pourpre (dibromoindigo). Pour effectuer une teinture, il est donc nécessaire de les transformer en colorants solubles dans un premier temps. Pour cela, le pigment subit une réduction basique (voir Figure 20 transformation de l'indigo, pigment bleu, en leuco-indigo, colorant vert).

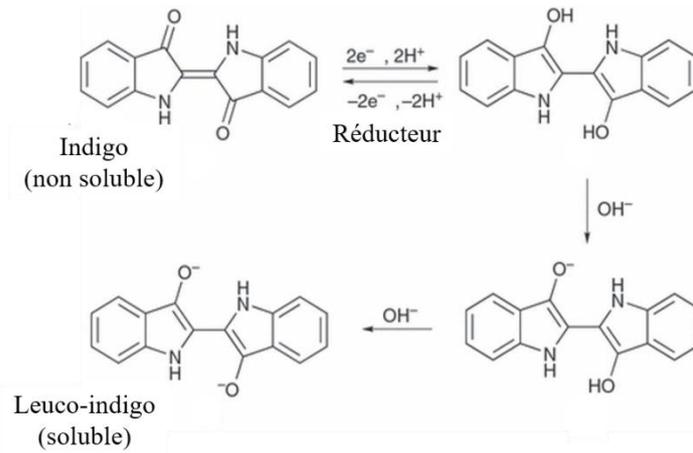


Figure 20 – Réduction basique d'un pigment (indigo) en son colorant (leuco-indigo)

Il est ainsi possible de procéder à la teinture : le colorant se fixe à la laine avec les groupements amides par des liaisons hydrogènes⁶⁹ (Figure 21). Ce dernier va, au contact de l'air, s'oxyder et se transformer de nouveau en indigo.

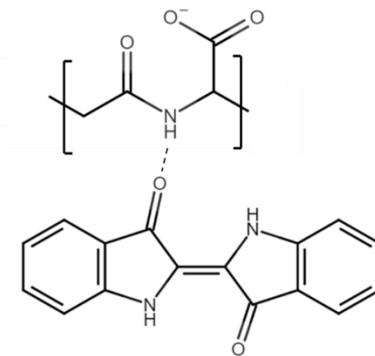


Figure 21 – Structure hypothétique d'une molécule d'indigo liée par liaison hydrogène à groupement amide de la laine (d'après Baig⁶⁹)

Le protocole de teinture pour les colorants à cuve est ainsi divisé en 3 étapes (voir Figure 22).

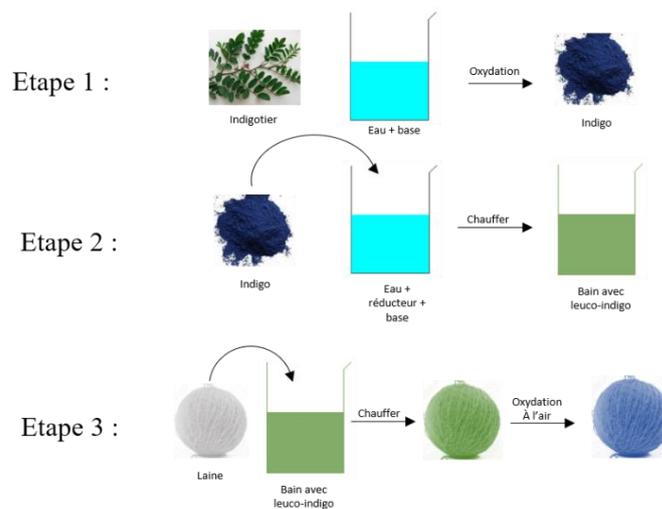


Figure 22 - Étapes du protocole de teinture pour les colorants à cuve

La première étape consiste à extraire le pigment de leur contenu biologique, contenu dans la feuille de l'indigotier pour l'indigo et la glande hypobranchiale du murex pour la poupre.⁷⁰ Pour l'indigotier, l'extraction consiste à transformer les glycosides contenus dans les feuilles (isatan A, isatan B, indican) en indigotine. Pour cela, les feuilles sont placées dans de grandes cuves avec de l'eau en milieu basique pour favoriser l'hydrolyse enzymatique des glycosides en indoxyle par la β -glucosidase, présente dans les chloroplastes des cellules des feuilles. Au contact de l'air, l'indoxyle s'oxyde ensuite en une poudre bleu non soluble : l'indigotine (voir mécanisme Figure 29).⁷¹

La deuxième étape permet grâce à une réduction basique de transformer le colorant à cuve en un colorant soluble pour procéder à la teinture.

Enfin la troisième étape est réalisée très rapidement : le maximum de teinture est atteint après 10 minutes de traitement puis la couleur diminue. En effet, des temps de teinture trop élevés entraînent une réduction excessive des molécules colorantes conduisant à la formation de produits de dégradation n'ayant pas d'affinité pour les fibres de laine.⁶⁹ Les laines teintées avec un colorant à cuve ne sont ainsi souvent pas teintées au cœur du cortex, car le temps de diffusion effectif durant la teinture est trop court.

I.3. Les colorants naturels de la Tapisserie de Bayeux

L'analyse chromatographique des fils de laines teints de la Tapisserie de Bayeux en 1982 par Bedat, Girault et Monier²¹ a permis l'identification des colorants utilisés pour la teinture :

- De l'alizarine et de la purpurine, caractéristique de la garance, ont été identifiés dans les textiles rouges ;
- De la lutéoline, caractéristique de la gaude, a été identifié dans les tissus jaunes ;
- De l'indigotine, présent dans le pastel des teinturiers, a été retrouvé dans les nuances bleus.

I.3.1. La garance

Les colorants rouges, extraits des racines de plusieurs espèces du genre *Rubia*, ont été utilisés pour teindre des textiles depuis des millénaires. L'usage de la garance a été introduit en Egypte depuis la 18^e dynastie (1550-1292 av J.C.).²⁷ Au premier siècle de notre ère, Pline l'Ancien mentionne que la plante *Rubia* « sert à teindre les laines et à corroyer les cuirs. »⁷²

I.3.1.1. Description botanique

Plus de 10 000 espèces de garance sont connues aujourd'hui.⁷³ Les espèces de garance étant les plus susceptibles d'avoir été utilisées pour réaliser les teintes de la Tapisserie de Bayeux, du fait de sa localisation géographique, sont³¹:

- La garance des teinturiers, *Rubia tinctorum* L. (Figure 23-A) : plante herbacée étant la principale source de rouges en Europe car elle cultivable dans des climats variés.
- La garance des voyageurs, *Rubia peregrina* L. (Figure 23-B) : plante trainante-rampante sauvage, présente en Europe et en Asie.

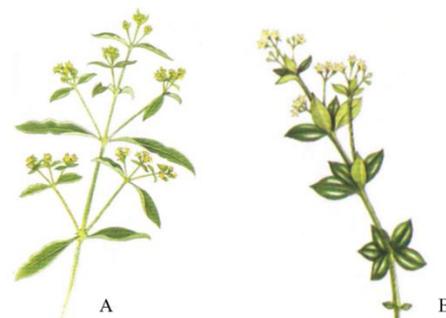
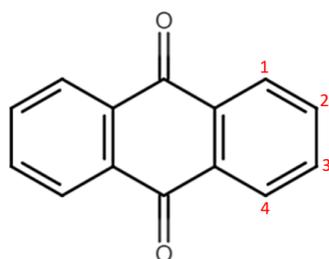


Figure 23 – Représentation des espèces de (A) *Rubia tinctorum* L. et de (B) *Rubia peregrina* L.⁷⁴

Les colorants rouges présents dans les racines ont un squelette d'anthraquinone. Ils sont présents sous la forme d'aglycones ou de leurs précurseurs glycosidiques. Lors de la voie biosynthétique, la plante produit tout d'abord des composés glycolysés (colorants jaune-orangés). Ensuite entre la 3^e et 5^e année de culture, la plante effectue une hydrolyse enzymatique de ces composés afin de produire les anthraquinones aglycones (colorants rouges).⁷⁵ Une fois moulu, la poudre de racine de garance, est mise en tonneaux et grâce à un processus de fermentation et d'hydrolyse enzymatique, les colorants aglycones se libèrent de nouveau. Lors de ce vieillissement, la poudre s'agglomère en grumeaux : d'où le nom de garance en grappe que l'on trouve déjà dans les manuscrits médiévaux.³¹

1.3.1.2. Composition chimique

Parmi les 68 composés anthraquinones détectés dans les racines de garance de plusieurs espèces, seulement quelques-uns ont été détectés dans les textiles historiques.⁷⁶ L'alizarine et la purpurine sont les principaux chromophores, avec la xanthopurpurine, la pseudopurpurine, la rubiadine, la munjistine et leur glycosides aussi présents en fonction de la plante utilisée (Figure 24).⁷⁷ Selon l'espèce, les ratios des chromophores vont varier significativement.⁷⁸ Par exemple, la *Rubia tinctorum* L. contient majoritairement de l'alizarine et de la purpurine, alors que la *Rubia peregrina* L. contient de la purpurine, de la munjistine et de la pseudopurpurine et très peu d'alizarine.



- 1,2-OH : alizarine
- 1-OH ; 2-OR : acide ruberythrique
- 1,3-OH ; 2-CH₂OH : lucidine
- 1-OH ; 2-CH₂OH ; 3-OR : lucidine
- 1,2,4-OH : purpurine
- 1,2,4-OH ; 3-COOH : pseudopurpurine
- 1-OR ; 2,4-OH ; 3-COOH : galiosine
- 1,3-OH ; 2-CH₃ : rubiadine
- 1,3-OH ; 2-COOH : munjistine
- 1,3-OH : xanthopurpurine

- R correspondant à un primverose :

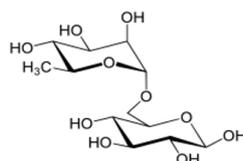


Figure 24 - Structure chimique des principaux anthraquinones présents dans la garance

La stabilité chimique des glycosides ou des aglycones varie selon leur composition chimique. En effet, la galiosine, précurseur de la pseudopurpurine est connue pour s'hydrolyser très rapidement, alors que l'acide ruberythrique (précurseur de l'alizarine) est beaucoup plus résistant.⁵⁰ Concernant les aglycones,

la pseudopurpurine et la munjistine peuvent tous les deux se décarboxyler à température élevée respectivement en purpurine et xanthopurpurine (voir Figure 25 pour la dégradation de la galiosine en purpurine).^{79,80} Cela explique pourquoi, la purpurine, pourtant peu présente dans la plante, est un des anthraquinones majoritaires dans les textiles teints.

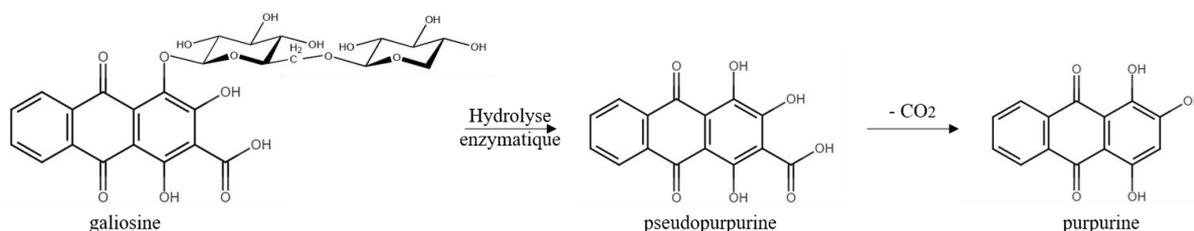


Figure 25 - Dégradation de la galiosine en purpurine

Généralement le ratio entre la quantité d'alizarine et de purpurine, mesurée sur des textiles, est utilisé comme un marqueur de la nature de la plante de garance : si le ratio est supérieur à 20% d'alizarine, la plante utilisée est dite riche en alizarine, en revanche s'il est inférieur à 20%, la plante est dite riche en purpurine.⁸¹⁻⁸³ Cependant, il est important de noter que la quantité de colorants retrouvés sur la fibre teinte ne dépend pas seulement de la nature de la plante mais aussi d'autres paramètres, comme la température du bain de décoction ou de celui de teinture. En effet, Daniels *et al.*⁸⁴, ont réussi à créer différentes couleurs avec la *Rubia tinctorum* L. en se basant sur les propriétés intrinsèques des anthraquinones qui permettent de sélectionner les différentes molécules. Par exemple, à 90°C l'activité enzymatique favorisant la transformation des glycosides en aglycones est inhibée : si les racines sont chauffées à 90°C, les glycosides seront présents en plus grande quantité dans le bain de décoction. Aussi, comme l'alizarine est moins soluble que la purpurine dans l'eau à 60°C, si la température du bain de teinture est maintenue à 60°C, l'alizarine sera plus attirée par la laine que la purpurine et se retrouvera fixée dans la fibre en plus grande quantité.

1.3.1.1. Fixation dans la laine

Pour la garance, un mordantage avec un sel métallique, généralement l'alun, est préférable.³¹ En effet, les anthraquinones ne se fixent pas de façon durable avec la laine mais sont de bons colorants à mordant car elles disposent d'un ou de plusieurs sites de chélation.

1.3.2. La gaude

La gaude, *Reseda luteola* L., était la source de jaune la plus utilisée en Europe depuis le début de Christianisme jusqu'à la découverte de l'Amérique à la fin du XV^{ème} siècle.⁸⁵ Dans la teinturerie européenne du Moyen-Âge, elle est donc très importante : elle est présente dans de nombreuses recettes et de grandes quantités de gaude ont été retrouvées sur plusieurs sites urbains en Angleterre.⁸⁶

1.3.2.1. Description botanique

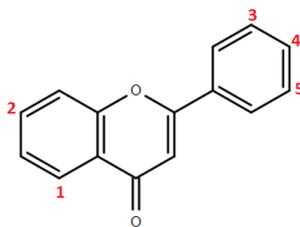
La gaude est une plante herbacée bisannuelle dont les colorants jaunes sont principalement concentrés dans les feuilles, les graines et les inflorescences (Figure 26). C'est une plante très abondante et qui a une large distribution géographique.³¹ Traditionnellement, la plante entière est utilisée, séchée puis broyée avant de procéder à la teinture.



Figure 26 - Représentation de l'espèce de *Reseda luteola* L.⁷⁴

1.3.2.2. Composition chimique

Les colorants jaunes présents dans la gaude ont une origine commune : un squelette de flavonoïdes. Les composés majoritaires sont la lutéoline et ses glycosides et, en plus faible quantité, l'apigénine et le chrysoériol, ainsi que leurs glycosides (Figure 27).³¹ Comme les colorants sont beaucoup plus présents sous la forme de primveroside, la solidité à la lumière des jaunes est plus faible que pour les autres colorants.⁸⁷



- 1,2,3,4-OH : luteoline
- 1,3,4-OH ; 2-OR : luteoline-2-glycoside
- 1,2,4-OH ; 3-OR : lutelone-3-glycoside
- 1,4-OH ; 2,3-OR : luteoline-2,3-glycoside
- 1,2,4-OH : apigénine
- 1,4-OH ; 2-OR : apigénine glycoside
- 1,2,4-OH ; 3-OCH₃ : chrysoériol
- 1,2-OH ; 4-OR ; 3-OCH₃ : chrysoériol glycoside

- R correspondant à un primverose :

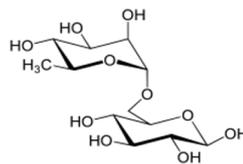


Figure 27 - Structure chimique des principaux flavonoïdes présents dans la gaude

1.3.2.3. Fixation dans la laine

Pour la gaude, un mordantage avec un sel métallique, généralement l'alun, est préférable.³¹ En effet, les flavonoïdes, comme les anthraquinones, ne se fixent pas de façon durable avec la laine.

1.3.3. Le pastel des teinturiers

L'indigotine est utilisée comme colorant depuis l'antiquité : de nombreux examens chimiques des tissus de momie d'Égypte ont montré que les motifs bleus présents sont colorés par l'indigotine.⁸⁸ Elle provient de différentes plantes comme l'*Indigofera tinctoria* (présent en Inde, Afrique, Amérique du Sud), le *Persicaria tinctoria* (présent en Chine et en Corée) ou l'*Isatis tinctoria* (présent en Europe).³¹ Dans le cas de la Tapisserie de Bayeux, la plante susceptible d'avoir été utilisée est l'*Isatis tinctoria*, couramment appelée le Pastel des teinturiers.

1.3.3.1. Description botanique

Le Pastel des teinturiers est une plante bisannuelle qui forme la première année une rosette de feuilles oblongues. La deuxième année pousse une tige robuste, qui peut atteindre 1,50m (Figure 28). Les substances qui vont donner de l'indigotine sont présentes dans les cellules des feuilles. La plante commence à fleurir au bout de 4-5 mois. Sitôt récoltée, la feuille est broyée dans des moulins pasteliers et réduite en pulpe. C'est cette préparation de guède en pâte qui l'a fait appeler couramment *Pastel* dans les Pays de Langue d'Oc.⁸⁹



Figure 28 - Représentation de l'espèce *Isatis tinctoria*⁷⁴

1.3.3.2. Composition chimique

La pastel élabore plusieurs glycosides distincts : l'isatan A, l'isatan B et l'indican, tous précurseurs de l'indigotine.⁷¹ Ces précurseurs peuvent être hydrolysés par la β -glucosidase, présente dans les chloroplastes des cellules des feuilles de pastel, selon le mécanisme ci-dessous (Figure 29).

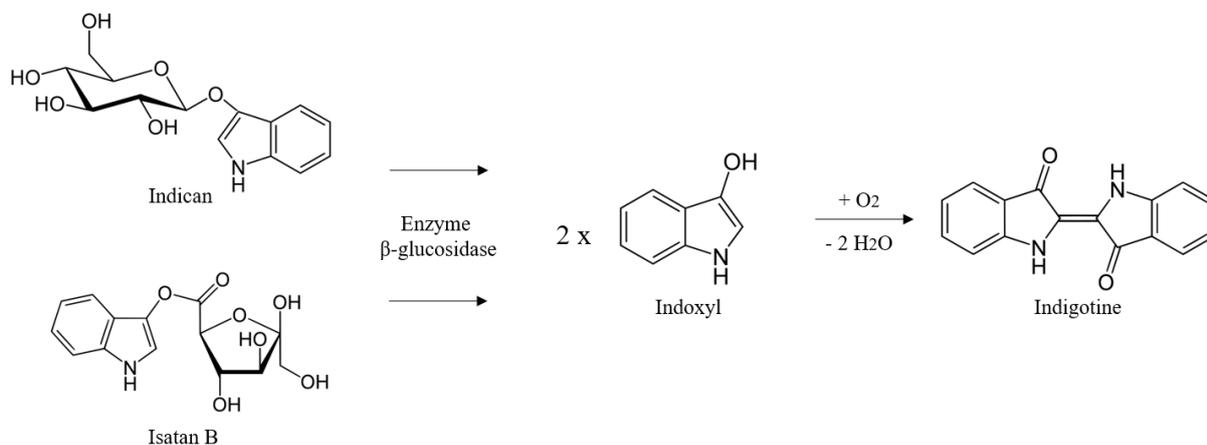


Figure 29 - Formation de l'indigotine à partir de ses précurseurs

1.3.3.3. Fixation dans la laine

L'indigotine, couramment appelé indigo, est un colorant à cuve. Pour teindre la laine, il sera donc nécessaire de réduire l'indigo, sous sa forme soluble le leuco-indigo, pour qu'il imprègne les fibres textiles.

Des nuances profondes d'indigo sont produites par de multiples immersions dans la cuve de teinture. Les molécules d'indigotine peuvent exister sous forme d'agrégats et former des dimers, grâce à des

liaisons hydrogènes intermoléculaire entre les molécules d'indigotine adjacentes.⁹⁰ Cependant, ces liaisons sont susceptibles de rompre lors d'un frottement et entraîner ainsi un transfert d'indigotine.⁹¹

I.4. Les colorants de restauration de la Tapisserie de Bayeux

En plus des colorants naturels, les conservateurs ont détecté en 1982 la présence de 17 colorants de restauration présents sur des fils de laine de propriétés identiques - et différents de ceux originaux - appartenant donc à la même campagne de restauration ayant été réalisée entre 1818 et 1872.²¹

Ces colorants peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. En effet, depuis la découverte de la mauvéine, le premier colorant à l'aniline fabriqué en 1856 par Perkin, et d'autres colorants synthétisés à partir du goudron de houille dans les années suivantes, une gamme de colorants directs peu coûteux et où la teinture est effectuée en deux étapes, est devenue disponible.⁹² Avant 1872, seulement une vingtaine de colorants synthétiques étaient développés et commercialisés⁹³⁻⁹⁵ :

- 1841 : Acide picrique (jaune)
- 1834 : Aurine (rouge)
- 1856 : Mauvéine (mauve)
- 1859 : Fuchsine (rose)
- 1860 : Bleu d'aniline (bleu)
- 1862 : Violets de paris (violet) / Vert d'aniline (vert) / Bleu nicholson (bleu) / Coralline (rouge)
- 1863 : Brun d'aniline (marron)
- 1864 : Jaune martius (jaune) / Violet rouge d'Hofman (violet)
- 1865 : Noir d'aniline (noir) / Iodine vert (vert)
- 1866 : Violet de methylaniline (violet) / Violet de benzyle (violet) / Jaune d'aniline (jaune)
- 1868 : Safranine (orange)
- 1869 : Alizarine (rouge)
- 1871 : Galleine (brun) / Fluoresceine (vert) / Bleu de diphénylamine (bleu)

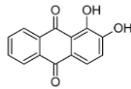
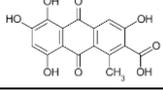
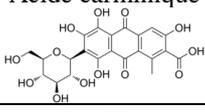
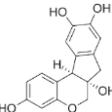
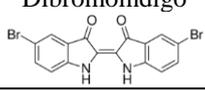
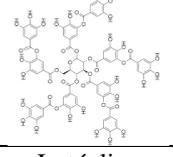
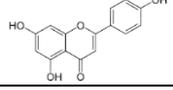
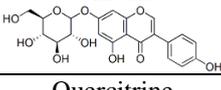
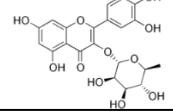
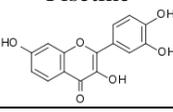
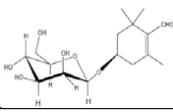
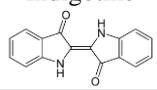
Cependant, il existe encore de grandes lacunes dans nos connaissances par rapport à l'identification et aux utilisations des premières matières colorantes synthétiques. Ils sont rarement mentionnés dans la littérature sur la conservation des textiles et très peu d'études ont identifié les molécules des premiers colorants synthétiques.⁴³

I.5. Les colorants naturels utilisés jusqu'au XVIème siècle

Dans cette thèse, nous allons analyser, en plus de la Tapisserie de Bayeux, des corpus de tissus historiques provenant du bassin méditerranéen et datant de l'antiquité (3500 av J.C. – 476) mais aussi des tapisseries européennes du XVI^{ème} siècle. Dans ces textiles, des colorants autres que la garance, la gaude ou l'indigo ont pu être utilisés.^{82,83,96} Dès les années 1240, en Italie, tous ces colorants ont été divisés en deux catégories : les grands teints et petits teints. Les grands teints, à l'inverse des petits teints, ont la particularité de rendre les couleurs résistantes à l'air, au soleil et aux lavages successifs.^{31,34}

Le Tableau 2 récapitule les principaux colorants naturels pouvant avoir été utilisés pour teindre en Europe au cours de l'histoire.^{31,34,97}

Tableau 2 – Colorants naturels principaux utilisés en Europe

Couleur	Provenance	Nom	Catégorie de colorants	Molécule majoritaire	Apparition en Europe	Teint
Rouge	Plantes	Garance	Mordant	Alizarine 	Antiquité	Grand
	Insectes	Kermès	Mordant	Acide kermésique 	Antiquité	Grand
	Insectes	Cochenille d'Arménie	Mordant	Acide carminique 	V ^{ème} siècle	Grand
	Insectes	Cochenille d'Amérique			XVI ^{ème} siècle	Grand
	Plantes	Bois du Brésil	Mordant	Braziline 	XIV ^{ème} siècle	Petit
Violet	Escargots	Pourpre	Cuve	Dibromoindigo 	Antiquité	Grand
Marron	Plantes	Ecorce de bois	Direct	Acide tannique 	Antiquité	Petit
	Plantes	Brou de noix			Antiquité	Petit
Jaune	Plantes	Gaude	Mordant	Lutéoline 	Antiquité	Grand
	Plantes	Genet des teinturiers	Mordant	Génistine 	Antiquité	Petit
	Plantes	Quercitron	Mordant	Quercitrine 	XIII ^{ème} siècle	Petit
	Plantes	Bois de fustet	Mordant	Fisétine 	Antiquité	Petit
	Plantes	Safran	Mordant	Pricrocrocine 	Antiquité	Petit
Bleu	Plantes	Indigotier	Cuve	Indigotine 	Antiquité	Grand
	Plantes	Pastel			Antiquité	Grand

I.6. La photo-dégradation des tentures

L'exposition à la lumière UV et visible est la source la plus importante de dégradation pour des textiles teints.^{43,98} Cela peut altérer chimiquement les molécules de colorants et de laine, influençant ainsi leur comportement spectral et chromatographique. Par conséquent, à des fins de restauration et de conservation, une recommandation visant à réglementer l'éclairage dans les musées est rédigée en 1930 : les rayonnements ultraviolets (UV) sont interdits et l'intensité des lampes est réduite (entre 50 et 200 lux) pour l'exposition d'œuvres d'art.⁹⁹

I.6.1. La photo-dégradation de la laine

Les irradiations de lumière UV et visible peuvent causer un jaunissement ou un blanchissement de la laine. En effet, au contact des UV, une des protéines de la laine, le tryptophane, se dégrade en une molécule colorante jaune, la kynurénine (Figure 30).¹⁰⁰ Alors qu'en lumière bleue (>400 nm), les chromophores jaunes fugaces présents dans la laine sont dégradés.^{101,102}

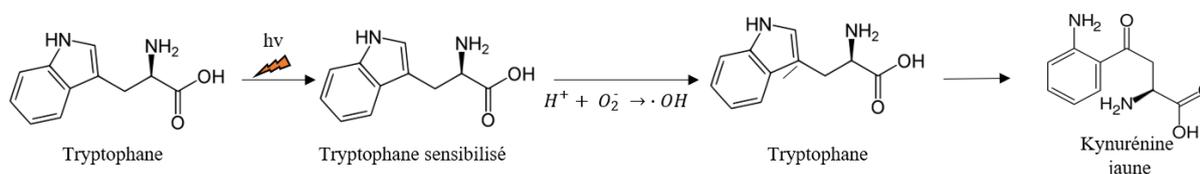


Figure 30 - Mécanisme de photo-dégradation du tryptophane en kynurénine (jaune)¹⁰⁰

I.6.2. La photo-dégradation des colorants

La décoloration à la lumière se produit pour tous types de colorants. Le colorant absorbe la lumière, ce qui excite la molécule qui devient non stable et qui peut alors se rompre par des réactions d'oxydation ou de réduction.^{98,103}

Les différences de photo-vieillessement entre les colorants sont dues à leurs propriétés physiques et chimiques :

- Propriétés chimiques : Chaque classe de colorant a un squelette caractéristique qui détermine les propriétés moyennes du colorant face à la lumière. Les substituants du squelette auront plutôt tendance à altérer ces propriétés.¹⁰⁴
 - Les anthraquinones et l'indigo résistent mieux à la lumière que les flavonoïdes.
 - Pour les anthraquinones, plus le nombre d'hydroxyles augmente, plus la résistance à l'exposition à la lumière diminue.
- Propriétés physiques : Plus le colorant est dispersé, plus il a de surface de contact avec la lumière, donc plus il se décolore rapidement.

I.7. Historique des méthodes d'analyse de colorants sur textiles

Depuis quelques années, l'identification des colorants dans les textiles archéologiques ou historiques fait l'objet d'une attention croissante dans les domaines du patrimoine culturel et des pratiques de conservation. L'analyse des colorants devient l'une des approches les plus fiables pour comprendre les développements historiques et les échanges culturels.⁷⁷ En effet, la caractérisation sans ambiguïté des colorants est importante pour les historiens, les archéologues, les restaurateurs et les conservateurs qui s'interrogent sur la provenance, l'authentification et la restauration d'une œuvre textile.

I.7.1. Les méthodes invasives

I.7.1.1. Les méthodes avec préparation d'échantillons

Les premières méthodes d'analyse de colorants sur les fibres de laine reposent toutes sur l'extraction des colorants de la fibre suivie par une caractérisation physico-chimique.¹⁰⁵

Préparation d'échantillons - Une procédure typique de préparation d'échantillon repose sur l'extraction du colorant de la fibre avec un solvant approprié, suivie de l'évaporation du solvant et de la resolubilisation du résidu séché.¹⁰⁶

La procédure de préparation d'échantillon la plus largement suggérée pour l'analyse des colorants à mordant implique l'utilisation d'un solvant H₂O/MeOH/37 % HCl (1:1:2, v/v/v), permettant de perturber le complexe colorant-mordant.¹⁰⁷ Cependant, l'extraction à base de HCl provoque parfois une hydrolyse excessive indésirable, une décarboxylation (pour la pseudopurpurine ou la munjistine par exemple) et un clivage des liaisons glycosidiques dans les chromophores, entraînant une perte d'informations précieuses pouvant être essentielles pour identifier une source spécifique à partir de laquelle le colorant a été obtenu.¹⁰⁸ Pour éviter ces limitations, plusieurs procédures d'extraction alternatives ont été développées et comparées par divers chercheurs. Ces procédures d'extractions douces permettent une meilleure récupération des composants facilement dégradables, en utilisant l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique)¹⁰⁹, le TFA (acide trifluoroacétique)¹¹⁰, l'acide formique¹¹¹, l'acide oxalique⁷⁶ ou bien le glucose¹⁰⁸.

La procédure de préparation d'échantillons pour les colorants à cuve, comme l'indigo, implique uniquement l'utilisation du solvant Diméthyl sulfoxyde (DMSO) car le colorant est lié seulement par liaison hydrogène à la laine.¹¹² Cette méthode d'extraction n'entraînera donc pas de dégradation de l'indigo présent dans le tissu teint.

Méthodes de caractérisation - Au début des années 1980, la caractérisation des extractions était effectuée par spectroscopie UV-visible, puis par chromatographie sur couche mince (CCM), pour permettre la séparation des colorants et ainsi améliorer l'identification des composés colorés.¹¹³ Mais la méthode qui a révolutionné l'analyse des colorants est la chromatographie liquide. En effet, de nos jours, la séparation par chromatographie liquide en phase inverse (LC) couplée à la détection de composants individuels soit par leur absorption moléculaire (DAD), soit par leur spectre de masse (ESI-MS), sont les techniques analytiques les plus établies pour obtenir des informations fiables sur les sources de colorants.¹⁰⁷ Le DAD est le détecteur le plus largement utilisé pour la quantification et la confirmation de l'identité des colorants organiques dans des matrices textiles complexes par appariement spectral avec des spectres de référence, tandis que la détection MS offre des solutions aux problèmes rencontrés lors de l'identification de composants de colorants inconnus, en particulier lorsque les substances de référence ne sont pas disponibles.¹⁰⁶ De plus, récemment, dans le but de réduire considérablement la quantité de matière nécessaire pour une analyse de colorant réussie, des développements utilisant la chromatographie liquide à ultra-haute performance (UHPLC) combinée à la micro-extraction ou à l'extraction à petite échelle ont été effectués.¹¹⁴⁻¹¹⁶

I.7.1.2. Les méthodes sans préparation d'échantillons

Pour éviter les limitations liées à la préparation d'échantillons, des techniques de spectrométrie de masse appliquées directement sur la fibre telles que l'analyse directe en spectrométrie de masse à temps de vol en temps réel (DART-TOF-MS)¹¹⁷, l'ionisation par désorption laser (LDI)-MS¹¹⁸, la désorption laser assistée par matrice (MALDI)¹¹⁹ ou la spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS)¹²⁰ sont utilisées comme approches alternatives dans l'analyse des colorants organiques dans les textiles.

La diffusion Raman exaltée de surface (SERS) est aussi devenue une technique puissante pour l'analyse micro-destructrice des colorants organiques historiques. Elle utilise des surfaces métalliques rugueuses à l'échelle nanométrique généralement en or ou en argent. L'excitation laser de ces nanostructures métalliques entraîne par résonance des charges de surface créant un champ lumineux hautement localisé (effet plasmonique). Lorsqu'une molécule est absorbée ou se trouve à proximité du champ amélioré de surface, une grande amplification du signal Raman peut être observée. Le signal Raman, souvent de trop faible intensité pour les échantillons à faible concentration, est ainsi analysable. Plusieurs groupes ont démontré la pertinence de l'application SERS dans l'analyse de colorants, non mélangés, présents sur des œuvres d'arts.¹²¹⁻¹²⁵

Cependant, toutes ces techniques restent invasives et nécessitent un prélèvement, aussi petit soit-il, qui reste très difficile à envisager dans le cas d'objets du patrimoine culturel de grande importance, comme la Tapisserie de Bayeux. Ainsi, au cours des dernières décennies, le développement de nouvelles techniques analytiques s'est concentré sur des approches non invasives, permettant des mesures in situ n'affectant pas l'œuvre patrimoniale.

I.7.2. Les méthodes non invasives

Parmi les méthodes non invasives, la spectroscopie de fluorescence, plus particulièrement la microspectrofluorimétrie^{126,127} et la spectroscopie de réflectance diffuse (DRS) UV-Visible¹²⁸ se sont révélées utiles pour la détection in situ des colorants dans les textiles historiques. En effet, grâce aux propriétés d'absorption des colorants, il est possible de les identifier en comparant les caractéristiques spectrales du spectre inconnu étudié avec celles des matériaux connus.¹²⁹

La DRS est déjà bien établie pour la caractérisation de peintures et de pigments¹³⁰. En effet, depuis le développement de la spectroscopie de réflectance à fibre optique (FORS), résultant de l'application de la technologie de la fibre optique à cette technique, la spectroscopie de réflectance est devenue une technique analytique de surface suffisamment puissante pour produire des spectres de réflectance pour des matériaux tels que les colorants et les pigments.¹³¹ Cependant, son application pour caractériser les colorants naturels sur les textiles reste pour l'instant limitée⁸⁵, en raison de la complexité des molécules colorantes présentes dans les extraits naturels.³¹

Pour étudier les colorants de la Tapisserie de Bayeux de manière non invasive, nous développerons un procédé d'analyse utilisant la spectroscopie de réflectance diffuse, que nous validerons grâce à une méthode établie depuis longtemps : l'extraction suivie par la chromatographie liquide.

I.8. Références

- (1) Bouet, P.; Neveux, F. *La tapisserie de Bayeux : révélations et mystères d'une broderie du Moyen Age*; Beaux livres; Ouest France, 2013.
- (2) Lester-Makin, A. *The Lost Art of the Anglo-Saxon World: The Sacred and Secular Power of Embroidery*; Oxbow Books: UK, 2019.
- (3) Bouet, P. Edward the Confessor's Succession According to the Bayeux Tapestry. *The Bayeux tapestry* **2011**, 59.
- (4) Ridel, E. *l'heritage maritime des vikings en europe de l'ouest*; Presses universitaires de Caen: Caen, 2002.
- (5) Bertrand, S. *La Tapisserie de Bayeux : et la manière de vivre au onzième siècle*; Introductions à la nuit des temps.(Zodiaque); Zodiaque. Saint-Léger-Vauban, 1966.
- (6) Bates, D.; Barral I Altet, X. *La Tapisserie de Bayeux*, Citadelles&Mazenod.; Paris, 2019.
- (7) *Old English Hexateuch*. The British Library. <https://www.bl.uk/collection-items/old-english-hexateuch> (accessed 2021-06-01).
- (8) Lewis, M. J. Identity and Status in the Bayeux Tapestry: The Iconographic and Artefactual Evidence. *Anglo-Norman Studies* **29**, 100–120.
- (9) Inventaire Du Trésor de La Cathédrale de Bayeux.
- (10) Bouet, P.; Neveux, F. *La tapisserie de Bayeux - Pierre Bouet, François Neveux*; Gallimard: Paris, 2015.
- (11) de Bourgueil, B. Poème à Adèle. In *Mémoires de la Société des Antiquaires de Normandie*; 1870; Vol. XXVIII, pp 187–224.
- (12) Pezet, R. A. L. *Bayeux à La Fin Du XVIIIème Siècle*; Mémoires de la Société d'Agriculture, Sciences, Arts et Belles-Lettres de Bayeux: Paris, 1859.
- (13) Bernard, G. Les pérégrinations de la tapisserie de Bayeux. *Annales de Normandie* **1992**, *24* (1), 535–547. <https://doi.org/10.3406/annor.1992.4111>.
- (14) Dubosq, R. *LA TAPISSERIE DE BAYEUX DITE DE LA REINE MATHILDE DIX ANS TRAGIQUES DE SA LONGUE HISTOIRE.*; Imprimerie Ozanne: Caen, 1951.
- (15) Evans, J. Mauvais état de la tapisserie de Bayeux. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* **1894**, *38* (5), 338–338. <https://doi.org/10.3406/crai.1894.70454>.
- (16) Stothard, C. *The Tapestry of Bayeux*, 1819.
- (17) Dosseter. *Couverture Photo de l'endroit de La Tapisserie de Bayeux*; Collection de la ville de Bayeux; 1872.
- (18) Sotton, M. *Travaux Réalisés Sur La Tapisserie de La Reine Mathilde*; Institut textile de France: Boulogne-Billancourt, 1983.
- (19) *Travaux Réalisés Sur La Tapisserie de La Reine Mathilde*, 1983.
- (20) Moore, N. *L'historique de Le Tenture, Dite "Tapisserie de La Reine Mathilde"*; Mediathèque de l'Architecture et du Patrimoine, 1983.
- (21) Bedat, I.; Girault, B.; Monier, V. Etude Technique de La Broderie de Bayeux. Rapport d'études Menées Du Novembre 1982 Au 31 Janvier 1983, 1983.
- (22) Dossetter, E. *Fond Tapisserie - Couverture Photo de l'endroit*; Collection de la ville de Bayeux; Société photographique royale de Londres: Bayeux, 1872.
- (23) Schweppe, H. *Practical Information for the Identification of Early Synthetic Dyes*, 1987.
- (24) *SIDS Tapisserie de Bayeux*. <https://tapisserie-bayeux.unicaen.fr/consult> (accessed 2022-06-07).
- (25) Cazin, A.; Debout, G. *Serie de Clichés de La Tapisserie de Bayeux*, 2017.
- (26) *Photographie de l'envers de La Tapisserie de Bayeux*, 1983.
- (27) Hofenk de Graaff, J.; Roelofs, W.; van Bommel, M. *The Colourful Past : Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*; Achetype Publication Ltd, 2004.
- (28) Pastoureau, M. Jésus teinturier. Histoire symbolique et sociale d'un métier réprouvé. *Médiévales* **1995**, *14* (29), 47–63.
- (29) Halleux, R. Pigments et colorants dans la Mappae Clavicula. In *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge : Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physico-chimiques*; Institut de recherche et d'histoire des textes, Centre de recherche sur les collections,

- Équipe Étude des pigments, histoire et archéologie, Eds.; Histoire; CNRS Éditions: Paris, 2016; pp 173–180.
- (30) García, M. J. M. Technology and Production of Reddish Purple Vegetable Dye in the Bronze Age and Iron Age: Written Sources and Textile Remains in the Iberian Peninsula. *SAGVNTVM Extra* **2020**, 20 (0), 47–55.
- (31) Cardon, D. *Le monde des teintures naturelles*; Belin: Paris, 2014.
- (32) Pastoureau, M. Du Bleu Au Noir: Éthiques et Pratiques de La Couleur à La Fin Du Moyen Âge. *Médiévales* **1988**, No. 14, 9–21.
- (33) Lehman, C. L'art de la teinture à l'Académie royale des sciences au XVIIIe siècle. *Methodos. Savoirs et textes* **2012**, No. 12.
- (34) Hellot, J. (1685-1766) A. du texte. *L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint, avec une instruction sur les déboüillis*; 1750.
- (35) Berthollet, C.-L. (1748-1822) A. du texte. *Éléments de l'art de la teinture, par M. Berthollet,.... Tome 1*; 1791.
- (36) Hagan, E.; Poulin, J. Statistics of the Early Synthetic Dye Industry. *Herit Sci* **2021**, 9 (1), 33. <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00493-5>.
- (37) Lalonger, L. *Passage de l'utilisation de Colorants Naturels Aux Colorants Synthétiques Pour Des Fibres Textiles En Milieu Domestique*; Mémoire; Université Laval, 1996.
- (38) Fournier, J. Chevreul et Le Retard Français Dans Le Développement Des Colorants de Synthèse. *Revue d'histoire de la pharmacie*. 2005, pp 349–370.
- (39) Lauth, C. *Rapport Sur Les Produits Chimiques et Pharmaceutiques*; Imprimerie nationale: Paris, 1881.
- (40) Cooksey, C. Quirks of Dye Nomenclature. 7. Gentian Violet and Other Violets. *Biotechnic & Histochemistry* **2017**, 92 (2), 134–140. <https://doi.org/10.1080/10520295.2017.1286038>.
- (41) Duffus, P. *Manufacture, Analysis and Conservation Strategies for Historic Tapestries*, University of Manchester, 2013.
- (42) Taburet-Delahaye, É.; Déjean, R.; Reyer, D. de; Nowik, W. La Dame à la licorne, sa conservation et l'évaluation colorimétrique du nettoyage. *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels* **2015**, No. 41, 86–93. <https://doi.org/10.4000/techne.4758>.
- (43) Barnett, J. C. Synthetic Organic Dyes, 1856–1901: An Introductory Literature Review of Their Use and Related Issues in Textile Conservation. *Studies in Conservation* **2007**, 52 (sup1), 67–77. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.67>.
- (44) Brady, P. R. Diffusion of Dyes in Natural Fibres. *Review of Progress in Coloration and Related Topics* **1992**, 22 (1), 58–78. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1992.tb00090.x>.
- (45) Turner, H. A. Theory and Practice of Dyeing. *Nature*. 160th ed. 1947, pp 698–700. <https://doi.org/10.1038/160698a0>.
- (46) Broadbent, A. D. *Basic Principles of Textile Coloration*; Society of Dyers and Colourists: Bradford, West Yorkshire, 2001.
- (47) Kongkachuichay, P.; Shitangkoon, A.; Chinwongamorn, N. Thermodynamics of Adsorption of Laccic Acid on Silk. *Dyes and Pigments* **2002**, 53 (2), 179–185. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00014-1).
- (48) Wood, J. K. *The Chemistry Of Dyeing*; Read Books Ltd, 2016.
- (49) Komaha, N.; Kabbaj, O. K.; Chraibi, M. A Density Functional Study of Alizarin Two of Its Isomers and Its Transition Metals and Rare-Earth Complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2002**, 594 (3), 135–145. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00140-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00140-9).
- (50) Sanyova, J. Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des laques de garance. **2001**.
- (51) Bradbury, J. The Morphology And Chemical Structure Of Wool. *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM* **1976**, 46, 247–253.
- (52) Hacke, M. *Investigation into the Nature and Ageing of Tapestry Materials*, 2006.
- (53) Da França, S. A.; Dario, M. F.; Esteves, V. B.; Baby, A. R.; Velasco, M. V. R. Types of Hair Dye and Their Mechanisms of Action. *Cosmetics* **2015**, 2 (2), 110–126.
- (54) Wool and Related Mammalian Fibers. In *Handbook of Fiber Chemistry*; Lewin, M., Ed.; CRC Press, 2006.

- (55) Salpin, F. *Laine et Colorants : Fixation, Quantification et Vieillessement. Etude Par Spectrométrie Raman*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2008.
- (56) Luck, W. Symposium on “Recent Advances in the Colouring of Man-Made Fibres.” *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1958**, 74 (4), 221–235.
- (57) Lewis, D. M.; Rippon, J. A. *The Coloration of Wool and Other Keratin Fibres*; John Wiley & Sons, 2013.
- (58) Gummer, C. L. Elucidating Penetration Pathways into the Hair Fiber Using Novel Microscopic Techniques. *J Cosmet Sci* **2001**, 52 (5), 265–280.
- (59) Robbins, C. R. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*; Springer New York: New York, NY, 1988.
- (60) Henderson, R. L. The Chemical Profile of Rubia Tinctorum in Wool Dyeing and a Novel Fibre Extraction Method for Compositional Analysis, University of Leeds.
- (61) Bertrand, L. *Approche Structurale et Bioinorganique de La Conservation Des Fibres Kératinisées Archéologiques*, Université Paris 6, 2002.
- (62) Edgar, J. S.; Simpson, W. S. The Absorption of Aluminum by Wool from Water/Alcohol Mixtures. *Textile Research Journal* **1975**, 45 (4), 281–284. <https://doi.org/10.1177/004051757504500401>.
- (63) Simpson, W. S.; Mason, P. C. R. Absorption of Silver Ions by Wool. *Textile Research Journal* **1969**, 39 (5), 434–441. <https://doi.org/10.1177/004051756903900505>.
- (64) Bendak, A.; Raslan, W. M.; Salama, M. Treatment of Wool with Metal Salts and Their Effects on Its Properties. *Journal of Natural Fibers* **2008**, 5 (3), 251–269.
- (65) Hartley, F. R. The Uptake of Aluminium by Wool. **1968**.
- (66) Bafana, A.; Devi, S. S.; Chakrabarti, T. Azo Dyes: Past, Present and the Future. *Environ. Rev.* **2011**, 19 (NA), 350–371.
- (67) Bechtold, T.; Mussak, R. *Handbook of Natural Colorants*; John Wiley & Sons, 2009.
- (68) Dieval, F.; Fafet, J.-F. *Colorants Pour Matériaux Textiles*; Techniques de l’ingénieur, 2021.
- (69) Baig, G. A. Studies on Dyeing Wool with Indigo. *Tekstil : časopis za tekstilnu i odjevnu tehnologiju* **2012**, 61 (1–6), 65–73.
- (70) Gratton, K. Production et échange de la pourpre au Proche-Orient aux époques grecque et romaine. *Topoi. Orient-Occident* **2007**, 8 (1), 151–172.
- (71) Oberthür, C.; Graf, H.; Hamburger, M. The Content of Indigo Precursors in Isatis Tinctoria Leaves — a Comparative Study of Selected Accessions and Post-Harvest Treatments. *Phytochemistry* **2004**, 65 (24), 3261–3268.
- (72) Littré, E. *Pline L’ancien Histoire Naturelle. Tome Second. Livre XXIV, Traitant Des Remèdes Fournis Par Les Arbres Sauvages. Traduction En Français*; Paris, 1850; Vol. XXIV.
- (73) Derksen, G. C. H.; Niederländer, H. A. G.; van Beek, T. A. Analysis of Anthraquinones in Rubia Tinctorum L. by Liquid Chromatography Coupled with Diode-Array UV and Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A* **2002**, 978 (1), 119–127.
- (74) Limited, A. *Chromolithographie après une illustration botanique de Hermann Adolph Koehler’s Plantes médicinales, sous la direction de Gustav Pabst, Koehler, Allemagne, 1887*. <https://www.alamyimages.fr/photo-image-rubia-tinctorum-garance-commun-chromolithographie-apres-une-illustration-botanique-de-hermann-adolph-koehlers-plantes-medicinales-sous-la-direction-de-gustav-pabst-koehler-allemande-1887-102723394.html> (accessed 2022-06-27).
- (75) Cuoco, G. Etude chimique et caractérisation de principes colorants historiquement employés dans l’impression des indiennes en Provence. 293.
- (76) Mouri, C.; Laursen, R. Identification of Anthraquinone Markers for Distinguishing Rubia Species in Madder-Dyed Textiles by HPLC. *Microchim Acta* **2012**, 179 (1), 105–113.
- (77) Shahid, M.; Wertz, J.; Degano, I.; Aceto, M.; Khan, M. I.; Quye, A. Analytical Methods for Determination of Anthraquinone Dyes in Historical Textiles: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2019**, 1083, 58–87. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.009>.
- (78) Blackburn, R. S. Natural Dyes in Madder (Rubia Spp.) and Their Extraction and Analysis in Historical Textiles. *Coloration Technology* **2017**, 133 (6), 449–462. <https://doi.org/10.1111/cote.12308>.
- (79) Schwappe, H. *Practical Hints on Dyeing with Natural Dyes*; Washington DC, 1986.

- (80) Hill, R.; Richter, D. 381. Anthraquinone Colouring Matters: Galiosin; Rubiadin Primveroside. *J. Chem. Soc.* **1936**, No. 0, 1714–1719. <https://doi.org/10.1039/JR9360001714>.
- (81) Orska-Gawryś, J.; Surowiec, I.; Kehl, J.; Rejniak, H.; Urbaniak-Walczak, K.; Trojanowicz, M. Identification of Natural Dyes in Archeological Coptic Textiles by Liquid Chromatography with Diode Array Detection. *Journal of Chromatography A* **2003**, 989 (2), 239–248. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00083-9).
- (82) Cardon, D.; Wouters, J.; Berghe, I. V.; Richard, G.; Breniaux, R. Aperçus Sur l’art de La Teinture En Égypte Romaine : Analyses de Colorants Des Textiles Des Praesidia Du Désert Oriental. *Antiquité Tardive* **2004**, 12, 101–111. <https://doi.org/10.1484/J.AT.2.300064>.
- (83) Wouters, J.; Berghe, I.; Richard, G.; Breniaux, R.; Cardon, D. Dye Analysis of Selected Textiles from Three Roman Sites in the Eastern Desert of Egypt: A Hypothesis on the Dyeing Technology in Roman and Coptic Egypt. *Dyes in History and Archaeology* **2008**, 21.
- (84) Daniels, V.; Devièse, T.; Hacke, M.; Higgitt, C. Technological Insights into Madder Pigment Production in Antiquity. *Technical Research Bulletin*. 2014.
- (85) Gulmini, M.; Idone, A.; Diana, E.; Gastaldi, D.; Vaudan, D.; Aceto, M. Identification of Dyestuffs in Historical Textiles: Strong and Weak Points of a Non-Invasive Approach. *Dyes and Pigments* **2013**, 98 (1), 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.010>.
- (86) Wiethold, J. La gaude. Une plante tinctoriale importante de l’époque médiévale et du début de la période moderne. *Les nouvelles de l’archéologie* **2008**, No. 114, 52–58.
- (87) Zhang, X.; Boytner, R.; Cabrera, J. L.; Laursen, R. Identification of Yellow Dye Types in Pre-Columbian Andean Textiles. *Anal. Chem.* **2007**, 79 (4), 1575–1582. <https://doi.org/10.1021/ac061618f>.
- (88) Clark, R. J. H.; Cooksey, C. J.; Daniels, M. A. M.; Withnall, R. Indigo, Woad, and Tyrian Purple: Important Vat Dyes from Antiquity to the Present. *Endeavour* **1993**, 17 (4), 191–199. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(93\)90062-8](https://doi.org/10.1016/0160-9327(93)90062-8).
- (89) Astruc, J. *Memoires pour l’histoire naturelle de la province de Languedoc, divisés en trois parties. Ornés de figures, & de cartes en taille-douce*; chez Guillaume Cavelier, rue S. Jacques, près la fontaine S. Severin, 1737.
- (90) Amat, A.; Rosi, F.; Miliari, C.; Sgamellotti, A.; Fantacci, S. Theoretical and Experimental Investigation on the Spectroscopic Properties of Indigo Dye. *Journal of Molecular Structure* **2011**, 993 (1), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.046>.
- (91) Visutthithada, R. Identification of Indigo and Its Degradation Products on a Silk Textile Fragment Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **2007**.
- (92) Colour: A Brief Historical Perspective. In *RSC Paperbacks*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2007; pp 1–11. <https://doi.org/10.1039/9781847550590-00001>.
- (93) Leprun, S. *Du Maître Teinturier Au Coloriste. Les Savoir-Faire de La Couleur*, 1990.
- (94) Wurtz, A. *Progrès de l’industrie Des Matières Colorantes Artificielles*; 1876.
- (95) Crace-Calvert, F. *Traite de La Teinture Des Tissus et de l’impression Du Calicot Comprenant Les Derniers Perfectionnements Apportés Dans La Préparation et l’emploi Des Couleurs d’aniline*; Eugène Lacroix, 1877.
- (96) Durand, M.; Guelton, M.-H.; Troalen, L.; Pearson, E.; Hulme, A. N. Les costumes des élégants d’Antinoé conservés au musée des Tissus de Lyon : approche historique, analyses techniques et analyses de colorants. *Technè. La science au service de l’histoire de l’art et de la préservation des biens culturels* **2015**, No. 41, 32–45. <https://doi.org/10.4000/techne.4303>.
- (97) Abel, A. 24 - The History of Dyes and Pigments: From Natural Dyes to High Performance Pigments. In *Colour Design (Second Edition)*; Best, J., Ed.; Woodhead Publishing Series in Textiles; Woodhead Publishing, 2012; pp 557–587. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101270-3.00024-2>.
- (98) Oakes, J. Photofading of Textile Dyes. *Review of Progress in Coloration and Related Topics* **2008**, 31 (1), 21–28. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2001.tb00134.x>.
- (99) Thomson, G. A New Look at Colour Rendering, Level of Illumination, and Protection from Ultraviolet Radiation in Museum Lighting. *Studies in Conservation* **1961**, 6 (2/3), 49–70. <https://doi.org/10.2307/1505299>.

- (100) Schäfer, K.; Goddinger, D.; Höcker, H. Photodegradation of Tryptophan in Wool. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1997**, *113* (12), 350–355. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1997.tb01862.x>.
- (101) Doherty, B.; Miliani, C.; Berghe, I. V.; Sgamellotti, A.; Brunetti, B. G. Micro-Raman Spectroscopic Study of Artificially Aged Natural and Dyed Wool. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, *39* (5), 638–645. <https://doi.org/10.1002/jrs.1899>.
- (102) Nicholls, C. H. Photodegradation and Photoyellowing of Wool. In *Developments in Polymer Photochemistry*; 1980; pp 125–144.
- (103) Giles, C. H. The Fading of Colouring Matters. *J. Appl. Chem.* **1965**, *15*, 541–550.
- (104) Crews, P. C. The Fading Rates of Some Natural Dyes. *Studies in Conservation* **1987**, *32* (2), 65–72. <https://doi.org/10.1179/sic.1987.32.2.65>.
- (105) Taylor, G. W. Detection and Identification of Dyes on Anglo-Scandinavian Textiles. *Studies in Conservation* **1983**, *28* (4), 153–160. <https://doi.org/10.1179/sic.1983.28.4.153>.
- (106) Rosenberg, E. Characterisation of Historical Organic Dyestuffs by Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. *Anal Bioanal Chem* **2008**, *391* (1), 33–57. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1977-0>.
- (107) Wouters, J. High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles. *Studies in Conservation* **1985**, *30* (3), 119–128.
- (108) Ford, L.; Henderson, R. L.; Rayner, C. M.; Blackburn, R. S. Mild Extraction Methods Using Aqueous Glucose Solution for the Analysis of Natural Dyes in Textile Artefacts Dyed with Dyer’s Madder (*Rubia Tinctorum* L.). *Journal of Chromatography A* **2017**, *1487*, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.01.053>.
- (109) Serafini, I.; Lombardi, L.; Vannutelli, G.; Montesano, C.; Sciubba, F.; Guiso, M.; Curini, R.; Bianco, A. How the Extraction Method Could Be Crucial in the Characterization of Natural Dyes from Dyed Yarns and Lake Pigments: The Case of American and Armenian Cochineal Dyes, Extracted through the New Ammonia-EDTA Method. *Microchemical Journal* **2017**, *134*, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.005>.
- (110) Karapanagiotis, I.; Mantzouris, D.; Kamaterou, P.; Lampakis, D.; Panayiotou, C. Identification of Materials in Post-Byzantine Textiles from Mount Athos. *Journal of Archaeological Science* **2011**, *38* (12), 3217–3223. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.06.022>.
- (111) Lech, K.; Jarosz, M. Novel Methodology for the Extraction and Identification of Natural Dyestuffs in Historical Textiles by HPLC–UV–Vis–ESI MS. Case Study: Chasubles from the Wawel Cathedral Collection. *Anal Bioanal Chem* **2011**, *399* (9), 3241–3251. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4591-x>.
- (112) Mantzouris, D.; Karapanagiotis, I.; Panayiotou, C. Comparison of Extraction Methods for the Analysis of Indigofera Tinctoria and Carthamus Tinctorius in Textiles by High Performance Liquid Chromatography. *Microchemical Journal* **2014**, *115*, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.02.010>.
- (113) Schwappe, H. Identification of Red Madder and Insect Dyes by Thin-Layer Chromatography. In *Historic Textile and Paper Materials II*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1989; Vol. 410, pp 188–219. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0410.ch013>.
- (114) Troalen, L. G. Historic Dye Analysis: Method Development and New Applications in Cultural Heritage. **2013**.
- (115) van der Klift, E.; Villela, A.; Derksen, G. C. H.; Lankhorst, P. P.; van Beek, T. A. Microextraction of Reseda Luteola-Dyed Wool and Qualitative Analysis of Its Flavones by UHPLC-UV, NMR and MS. *Molecules* **2021**, *26* (13), 3787. <https://doi.org/10.3390/molecules26133787>.
- (116) Sandström, E.; Wyld, H.; Mackay, C.; Troalen, L. G.; Hulme, A. N. An Optimised Small-Scale Sample Preparation Workflow for Historical Dye Analysis Using UHPLC-PDA Applied to Scottish and English Renaissance Embroidery. *Analytical Methods* **2021**, *13* (37), 4220–4227. <https://doi.org/10.1039/D1AY01151K>.
- (117) Armitage, R. A.; Day, C.; Jakes, K. A. Identification of Anthraquinone Dye Colourants in Red Fibres from an Ohio Hopewell Mound Site by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* **2015**, *1* (2), 1–10. <https://doi.org/10.1179/2054892315Y.0000000010>.

- (118) Napolitano, M. P.; Kuo, P.-C.; Johnson, J. V.; Arslanoglu, J.; Yost, R. A. Tandem Mass Spectrometry of Laser-Reduced Anthraquinones for Painted Works and Dyed Cultural Artifacts. *International Journal of Mass Spectrometry* **2017**, *421*, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.05.012>.
- (119) Kramell, A. E.; García-Altare, M.; Pötsch, M.; Kluge, R.; Rother, A.; Hause, G.; Hertweck, C.; Csuk, R. Mapping Natural Dyes in Archeological Textiles by Imaging Mass Spectrometry. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 2331. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38706-4>.
- (120) Lee, J.; Kim, M. J.; Elslande, E. van; Walter, P.; Lee, Y. Identification of Natural Dyes in Ancient Textiles by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15* (11), 8701–8705. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.11508>.
- (121) Chen, K.; Leona, M.; Vo-Dinh, T. Surface-enhanced Raman Scattering for Identification of Organic Pigments and Dyes in Works of Art and Cultural Heritage Material. *Sensor Review* **2007**, *27* (2), 109–120. <https://doi.org/10.1108/02602280710731678>.
- (122) Casadio, F.; Leona, M.; Lombardi, J. R.; Van Duyne, R. Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints, and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (6), 782–791. <https://doi.org/10.1021/ar100019q>.
- (123) Jurasekova, Z.; del Puerto, E.; Bruno, G.; García-Ramos, J. V.; Sanchez-Cortes, S.; Domingo, C. Extractionless Non-Hydrolysis Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Detection of Historical Mordant Dyes on Textile Fibers. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41* (11), 1455–1461. <https://doi.org/10.1002/jrs.2651>.
- (124) Bruni, S.; Guglielmi, V.; Pozzi, F. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) on Silver Colloids for the Identification of Ancient Textile Dyes: Tyrian Purple and Madder. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41* (2), 175–180. <https://doi.org/10.1002/jrs.2456>.
- (125) Castro, R.; Pozzi, F.; Leona, M.; Melo, M. J. Combining SERS and Microspectrofluorimetry with Historically Accurate Reconstructions for the Characterization of Lac Dye Paints in Medieval Manuscript Illuminations. *Journal of Raman Spectroscopy* **2014**, *45* (11–12), 1172–1179. <https://doi.org/10.1002/jrs.4608>.
- (126) Claro, A.; Melo, M. J.; Seixas de Melo, J. S.; van den Berg, K. J.; Burnstock, A.; Montague, M.; Newman, R. Identification of Red Colorants in van Gogh Paintings and Ancient Andean Textiles by Microspectrofluorimetry. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, *11* (1), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2009.03.006>.
- (127) Melo, M. J.; Nabais, P.; Guimaraes, M.; Araújo, R.; Castro, R.; Oliveira, M. C.; Whitworth, I. Organic Dyes in Illuminated Manuscripts: A Unique Cultural and Historic Record. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2016**, *374* (2082), 20160050. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0050>.
- (128) Fonseca, B.; Schmidt Patterson, C.; Ganio, M.; MacLennan, D.; Trentelman, K. Seeing Red: Towards an Improved Protocol for the Identification of Madder- and Cochineal-Based Pigments by Fiber Optics Reflectance Spectroscopy (FORS). *Heritage Science* **2019**, *7* (1), 92. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>.
- (129) Maynez-Rojas, M. A.; Casanova-González, E.; Ruvalcaba-Sil, J. L. Identification of Natural Red and Purple Dyes on Textiles by Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2017**, *178*, 239–250. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.02.019>.
- (130) Walter, P.; de Viguierie, L. Materials Science Challenges in Paintings. *Nat. Mater.* **2018**, *17* (2), 106–109. <https://doi.org/10.1038/nmat5070>.
- (131) Smith, M.; Thompson, K.; Lennard, F. A Literature Review of Analytical Techniques for Materials Characterisation of Painted Textiles—Part 2: Spectroscopic and Chromatographic Analytical Instrumentation. *Journal of the Institute of Conservation* **2017**, *40* (3), 252–266. <https://doi.org/10.1080/19455224.2017.1365739>.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II. MATERIELS ET METHODES

II.1. Matériels

De la laine pure non blanchie (0,3g/m, 4 brins) a été achetée chez Alysse Créations (France). Avant utilisation, le tissu a été lavé dans une solution contenant 5g/L de savon, rincé puis séché à température ambiante.

La garance (*Rubia tinctorum* L.) sous forme de poudre, la gaude broyée (*Reseda luteola* L.) et l'Alun (sulfate de potassium d'aluminium) ont été achetés chez OKHRA (France). La garance sauvage fraîche (*Rubia peregrina* L.) a été obtenue auprès de Susan Dye (Hitchin, Hertfordshire, Royaume-Uni), une teinturière expérimentée.

La xanthopurpurine (1,3-dihydroxyanthraquinone) provient de la collection de substances naturelles et synthétiques du Musée National d'Ecosse. Sa pureté a été vérifiée par chromatographie liquide. L'alizarine (1,2-dihydroxyanthraquinone), la purpurine (1,2,3-trihydroxyanthraquinone), la rubiadine (1,3-dihydroxy-2-méthylanthraquinone-9,10-dione), la lutéoline (5,7-dihydroxy-2-(3,4-dihydroxyphényl)-chromèn-4-one), l'indigotine (2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one), l'hydroxyde de sodium et le dithionite de sodium ont été achetés chez Sigma-Aldrich. De l'eau ultrapure et dématérialisée a été obtenue à partir d'un système Millipore DirectQ.

II.2. Méthodes de caractérisation et leur principe

Dans cette thèse, nous utiliserons plusieurs techniques, invasives et non invasives pour identifier et caractériser les colorants étudiés.

II.2.1. La spectroscopie d'absorbance UV-Visible

II.2.1.1. Principe

Le principe de la spectrométrie d'absorption UV-Visible repose sur l'absorption du rayonnement ultraviolet (190-400 nm) et visible (400-800 nm) par les molécules. Ces rayons correspondent aux énergies de transition électronique des molécules : à température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état électronique et leur état de vibration fondamental. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-Visible et changer leurs états énergétiques.

Le spectrophotomètre mesure ainsi l'absorbance A d'une solution à une longueur d'onde λ en faisant le rapport logarithmique de l'intensité de la lumière monochromatique émise I_0 sur l'intensité de la lumière transmise I (Équation 1 et Figure 31).

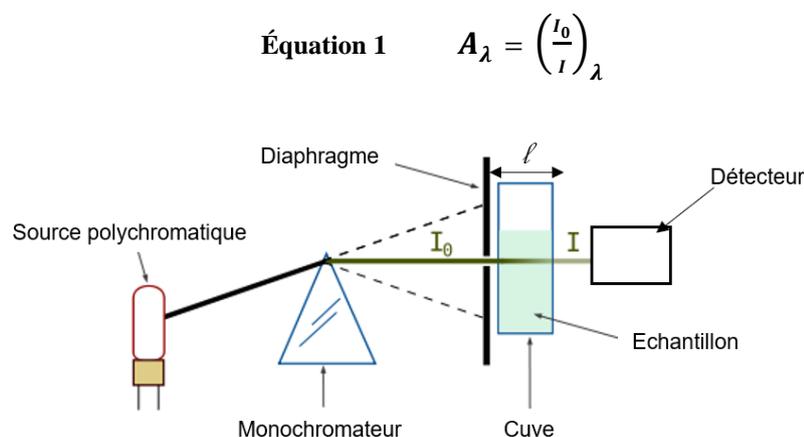


Figure 31 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

De plus, l'absorbance A de molécules, à une longueur d'onde λ , permet, grâce à la loi de Beer-Lambert, de mesurer la concentration c de ces molécules présentes dans le trajet l du rayonnement tel que :

$$\text{Équation 2} \quad A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l c$$

Avec ε_{λ} , coefficient d'absorption molaire à une longueur d'onde λ , propre à l'entité chimique. Aussi, si plusieurs espèces absorbent à la même longueur d'onde, l'absorption sera additive.

II.2.1.2. Utilisation dans l'analyse de colorants

La spectrométrie d'absorption UV-Visible est idéale pour étudier les molécules colorantes en solution. Il est ainsi possible de caractériser le colorant^{1,2} mais aussi d'observer son comportement suivant le solvant utilisé, le pH et en présence d'additifs.³ C'est de cette façon que Sanyova⁴ a pu constater la formation de complexes d'anthraquinones et d'aluminium, après ajout d'alun dans une solution d'anthraquinones.

De même, cette technique a aussi été utilisée pour étudier la cinétique et le taux d'épuisement des bains de teinture.⁵

II.2.1.3. Méthode

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Ocean Optics Flame (FLMS00699) (Wavelength range : 200nm-850nm/ Optical resolution : 1,34nm FWHM / Integration time : 3,8ms – 10s). La source lumineuse est une lampe Deuterium-Tungsten Halogène (300-850 nm), équipée de fibres optiques de 400 μm de diamètre, couplée à un porte-cuve de 1 cm. Les spectres ont été acquis par le logiciel Ocean View.

II.2.2. La spectroscopie de réflectance diffuse visible

II.2.2.1. Principe

La spectroscopie de réflectance diffuse permet de mesurer la variation du facteur de réflectance R d'un matériau en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement incident, et par conséquent d'obtenir des informations sur l'absorption optique du matériau sondé.^{6,7} Pour ce faire, une source envoie de la lumière monochromatique allant du visible (ou de l'ultraviolet) au proche infra-rouge sur un échantillon et la quantité de lumière réfléchie est mesurée pour chaque longueur d'onde. La lumière réfléchie par une surface est souvent considérée comme résultant de la combinaison de deux contributions interdépendantes, la réflexion spéculaire, survenant sur une surface plane et correspondant à une réflexion homogène de la lumière, et la réflexion diffuse, relative à la lumière renvoyée dans de multiples directions. On appelle réflexion diffuse l'ensemble du rayonnement diffusé, soit directement par la surface soit après de multiples réflexions à l'intérieur du matériau, le rayonnement issu de la surface étant moins porteur d'informations que celui qui pénètre et ressort de l'échantillon (Figure 32).

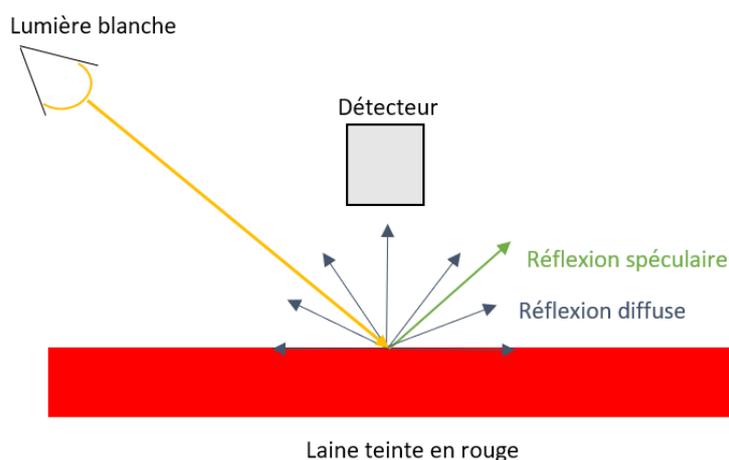


Figure 32 – Schéma de la réflexion de la lumière par un matériau coloré

II.2.2.2. Utilisation dans l'analyse de colorants

La spectroscopie de réflectance dans le visible est une technique bien établie dans la caractérisation de colorants dans les œuvres d'arts (peinture, manuscrits et textiles teints).⁸⁻¹¹ Dans l'ensemble des publications mettant en œuvre cette technique, une base de donnée de spectres de réflectance de colorants sur le support analysé est créée. L'identification des colorants est établie en fonction du maximum de la bande d'absorption de chaque spectre.¹²⁻¹⁵ Le Tableau 3 est un récapitulatif, effectué par Aceto *et al.*¹⁰, du maximum de la bande d'absorbance pour les principaux colorants naturels utilisés en teinture (ici appliqués comme peinture).

Tableau 3 – Maximum de la bande d'absorption pour les principaux colorants naturels utilisés en teinture (ici appliqués comme peinture)¹⁰

Couleurs	Colorants	Maximum de la bande d'absorption
Rouge	Garance	510 / 540 nm
	Bois du Brésil	560 nm
	Cochenille	520 / 555 nm
	Kermès	520 / 555 nm
Jaune	Gaude	410 nm
	Safran	435 nm
Bleu	Indigo	660 nm
Violet	Pourpre	630 nm

Cependant, son application reste pour l'instant limitée en raison de la complexité des mélanges de molécules colorantes présentes dans les extraits naturels pouvant modifier la bande d'absorption.¹³

II.2.2.3. Méthodes d'analyse

Nous avons utilisé la spectroscopie de réflectance dans le visible pour effectuer les mesures de réflectance sur les pigments en poudre. Les mesures ont été réalisées en triplicat, pour calculer l'erreur de l'instrument.

Pour l'analyse des pigments laqués par spectroscopie de réflectance diffuse, ces derniers sont dilués dans du blanc de titane (1/1, m/m) et pastillées à l'aide d'une presse.

La source lumineuse est une lampe Halogène (350-900 nm), équipée de fibres optiques de 400 µm de diamètre. Pour l'analyse des pigments, une sphère d'intégration ISP-50-8-R, permettant de mesurer la réflectance totale intégrée des surfaces placées contre le port d'échantillon de la sphère, est ajoutée.

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Ocean Optics Flame (FLMS00699) (Wavelength range : 200nm-850nm/ Optical resolution : 1,34nm FWHM / Integration time : 3,8ms – 10s). Les spectres de réflectance R ont été acquis par le logiciel Ocean View et normalisés à l'aide d'un blanc (le Spectralon) et d'un noir tel que :

$$\text{Équation 3} \quad R = \frac{\text{Signal brut} - \text{Noir}}{\text{Blanc} - \text{Noir}}$$

II.2.2.4. Traitement des spectres de réflectance : la théorie de Kubelka et Munk

Deux théories permettent de relier l'intensité de la lumière diffusée et l'absorption optique : la loi de Beer-Lambert et la théorie de Kubelka et Munk.

La loi de Beer Lambert permet de relier le coefficient d'absorption A au facteur de réflexion R, tel que :

$$\text{Équation 4} \quad A = -\log R$$

La relation de Kubelka et Munk^{16,17} décrit l'absorption et la diffusion de la lumière dans les milieux homogènes. Un revêtement d'une épaisseur X, sur une surface infinie afin de négliger l'influence des bords, est considéré. Soient $i(x)$ le flux lumineux descendant et $j(x)$ le flux lumineux ascendant à l'altitude x . K est noté la fraction du flux lumineux absorbé et S la fraction du flux lumineux diffusé. Ses coefficients ne varient pas dans la couche dx étudiée (voir Figure 33).

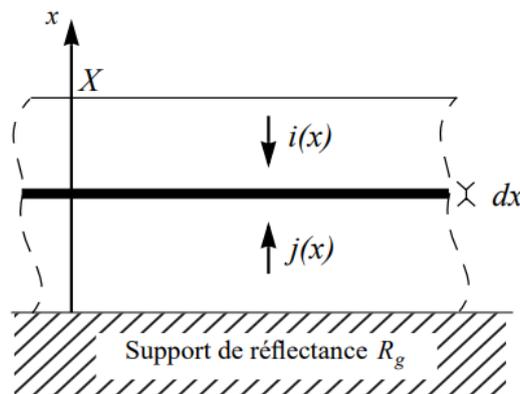


Figure 33 – Schéma d'un milieu diffusant d'épaisseur X repose sur un support de réflectance R_g . Deux flux, l'un descendant, noté i , et l'autre ascendant, noté j , sont visibles. ¹⁶

En faisant le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dx , on obtient un système d'équations différentielles linéaires. La traversée d'une couche dx s'accompagne pour le flux ascendant d'une diminution de $Kj(x)$ par absorption et $Sj(x)$ par diffusion, mais également à une augmentation de $Si(x)$, la fraction du flux $i(x)$ diffusée lors du passage de la couche d'épaisseur dx . Le même raisonnement est appliqué pour le flux descendant pour obtenir Équation 5. ^{16,17}

$$\text{Équation 5} \quad \begin{cases} \frac{di(x)}{dx} = Ki(x) + Si(x) - Sj(x) \\ \frac{dj(x)}{dx} = -(Ki(x) + Si(x)) + Sj(x) \end{cases}$$

Si on note R_∞ la réflectance limite lorsque l'épaisseur du revêtement tend vers l'infini, on aboutit à l'Équation 6. Ce modèle n'est valable donc que dans le cas de matériaux épais et opaques (transmission nulle) et faiblement absorbants, comme les pigments ou les textiles.¹⁸

$$\text{Équation 6} \quad \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

De plus, comme Ducan l'a démontré dans *The Color of Pigment Mixtures*¹⁹, cette formule peut être additive dans un mélange de pigments (Équation 7).

$$\text{Équation 7} \quad \left(\frac{K}{S}\right)_{mix} = \frac{\sum_i c_i K_i}{\sum_i c_i S_i}$$

avec c_i , la proportion du composé i dans le mélange

Dans notre cas, c'est la théorie de Kubelka Munk et l'approximation des pigments qui sera utilisée. En effet, le coefficient de diffusion S de la laine n'est pas indépendant de la longueur d'onde et doit donc être pris en compte dans les calculs.²⁰

Comme pour ce travail l'objet d'étude sera la laine, un matériau très diffusant, nous pouvons faire l'hypothèse que le caractère diffusant du colorant est négligeable par rapport à celui de la laine. Cela signifie que dans le dénominateur de l'Équation 7, le terme diffusant qui devrait être la somme des $c_i S_i$ peut être approximé par $c_s S_s$ (textile) et on obtient ainsi l'Équation 8 :

$$\text{Équation 8} \quad \left(\frac{K}{S}\right)_{mix, textile} = \frac{c_1}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{1, colorant} + \frac{c_2}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{2, colorant} + \dots + \left(\frac{k}{S_s}\right)_{S, textile}$$

$$\text{avec : } \left(\frac{k}{S_s}\right)_{1, colorant} = \left(\frac{K}{S}\right)_{1, textile} - \left(\frac{k}{S_s}\right)_{S, textile}$$

Ainsi, pour toutes les analyses de colorants teints sur des fils de laine par spectroscopie de réflectance diffuse, il sera possible de simplement soustraire le spectre K/S de la laine pour déterminer la contribution du colorant. Nous verrons que cette approximation rend beaucoup plus simple le traitement des données.

II.2.2.5. Principe de l'imagerie hyperspectrale

Une image dite hyperspectrale est une image contenant en chacun de ses pixels une information sur le spectre de réflectance de la scène observée. Par analogie avec une image standard, une image hyperspectrale est souvent représentée sous la forme d'un cube de données, qui permet de regrouper les dimensions spatiales et spectrales. Ainsi, à chaque bande spectrale correspond à une image monochrome. Au terme d'une acquisition d'image hyperspectrale, un cube hyperspectral, comme illustré par la Figure 34, est obtenu. Pour construire un hypercube, le procédé utilisé par l'instrument du LAMS est appelé *pushbroom* : cette méthode consiste à acquérir le spectre de chaque pixel sur une ligne de l'échantillon, puis à bouger le détecteur de façon à visualiser tout l'échantillon. Les hypercubes sont alors stockés sous la forme de BIL (Band Interleaved by Line).

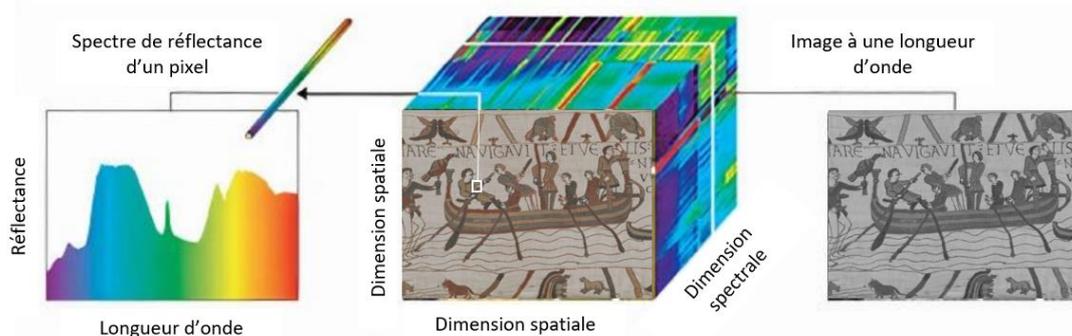


Figure 34 – Structure d’une image hyperspectrale de la Tapisserie de Bayeux

Cette technique a été originellement développée pour la télédétection aérienne²¹ avant de trouver des applications pratiques dans de nombreux domaines, comme l’astronomie, l’agriculture ou encore la médecine. Dans les années 1990, le potentiel de cette technique non-invasive a été prouvé pour l’étude d’objets d’arts.²²⁻²⁴ Dans le cadre de cette thèse, cet instrument nous permettra de mesurer la réponse spectrale de l’intégralité de la Tapisserie de Bayeux. Les colorants utilisés pourront ainsi être analysés et cartographiés sur l’ensemble de l’œuvre. Ces données seront ensuite ajoutées comme couches supplémentaires au SIDS, ce qui garantira l’accessibilité des données brutes et des données traitées à l’ensemble des chercheurs travaillant sur la Tapisserie.

Néanmoins, l’inconvénient majeur de cette méthode est que la combinaison des dimensions spatiales et spectrales rend les images excessivement riches en informations et donc lourdes à manipuler informatiquement, nécessitant un espace de stockage conséquent. Les données issues de la mesure de l’intégralité de la surface de la Tapisserie de Bayeux, représentant environ 1,5 téraoctet, sont stockées par l’Université de Caen et seront proposées en accès libre pour tout chercheur.

II.2.2.6. Méthodes d’analyse

Nous avons utilisé l’imageur hyperspectral VNIR sCMOS-50-V10E (Specim, Oulu, Finlande) pour effectuer les mesures de réflectance sur les fils de laine teints.

La caméra est placée à 120 cm de l’échantillon (résolution spectrale : 2,9 nm - résolution spatiale : 150 μm), couplée à un détecteur CCD (Charge coupled device) et placée sur une translation motorisée a été utilisée. Des spots collimatés (2 fois trois spots halogènes 20W + deux spots LED LS-mini 20d 7500K - Aputure, Shenzhen, Chine) ont été utilisés et placés de part et d’autre de la caméra (Figure 35).

Le logiciel ENVI (Harris Corporation, Melbourne, Floride, USA) a été utilisé pour extraire les spectres des hypercubes et pour les normaliser à l’aide des mesures sur un échantillon blanc (le spectralon) et du signal de la caméra sans lumière (noir). Les spectres de réflectance, calculés selon l’Équation 3, ont été moyennés sur des parties homogènes de l’image pour augmenter la qualité statistique des données. Sur les spectres de réflectance, le domaine de longueur d’onde est aussi limité à 420-800 nm car le rapport signal/bruit est trop faible à des longueurs d’onde plus petites (voir étude de la saturation du signal Chapitre IV) et aucune absorption n’est observée après 800 nm sur les colorants étudiés ici.²⁵

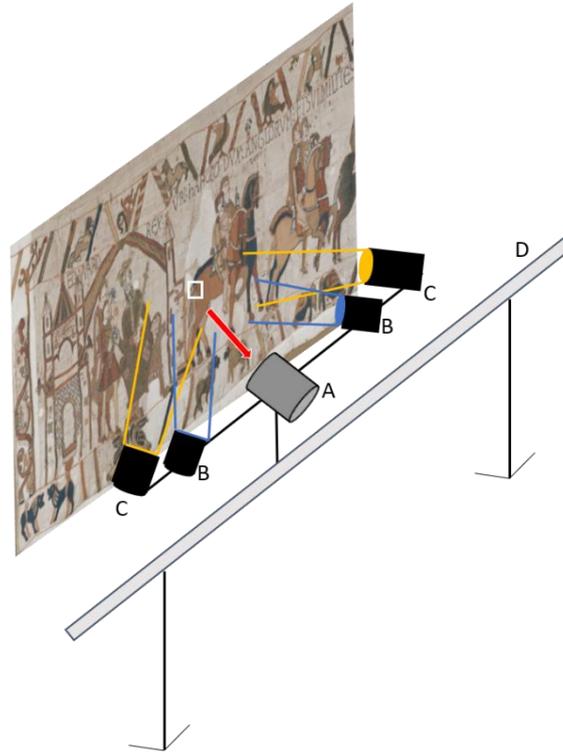


Figure 35 – Schéma du dispositif de l'imager hyperspectral du laboratoire LAMS.
(A) Caméra VNIR couplée à un détecteur CCD. (B) Lampes LED LS-mini 20d 75000K. (C) Lampes halogènes. (D) Translation motorisée.

II.2.2.7. Méthode de cartographie

Il existe plusieurs méthodes d'apprentissage supervisées pour caractériser la variabilité spectrale d'une image et ainsi cartographier les colorants à partir d'une base d'hypothèses définies préalablement. L'algorithme appelé *Spectral Angle Mapper* (SAM) est basé sur le calcul des similarités spectrales entre un spectre mesuré et tous ceux de la base de référence en calculant l'angle entre ces spectres, les traitant ainsi comme des vecteurs dans un espace à dimensionnel égal aux nombres de bandes (Figure 36).²⁶ Plus l'angle est petit, plus la ressemblance entre les spectres est grande. De plus, comme l'angle entre deux vecteurs est invariant quelle que soit la longueur des vecteurs, des spectres avec des illuminations différentes ou des concentration légèrement différentes qui ne conduisent pas à des modification de l'empreinte spectrale, peuvent être directement comparés.²⁷

Pour la cartographie, la méthode SAM se base sur l'hypothèse idéale qu'un pixel représente un type de colorant unique et donc un groupe de classification.²⁸ Il est donc important que la résolution spatiale des mesures soit suffisamment fine pour que les cas d'interférences entre les couleurs de 2 fils contigus ne soient pas trop nombreux.

L'angle spectral permet aussi de calculer la différence entre deux spectres (expérimental et théorique). Deux spectres sont considérés identiques si l'angle spectral est inférieur à 0,1 rad.²⁹

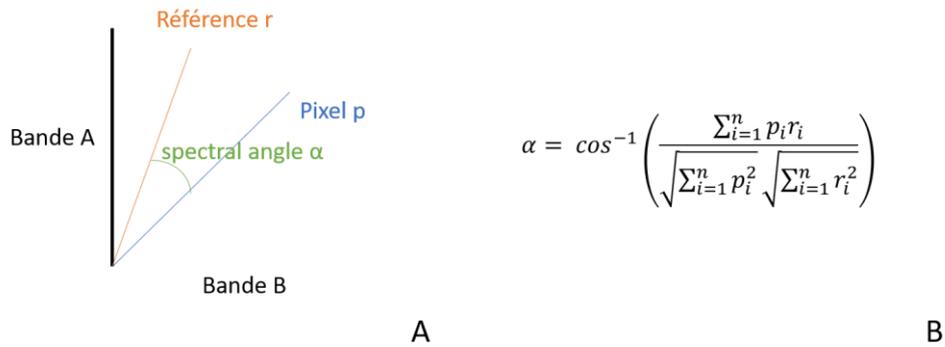


Figure 36 – Spectral Angle Mapper (A) Représentation de l’angle de référence. (B) Équation pour calculer l’angle spectral ; avec n le nombre de bandes dans l’image.²⁸

II.2.3. Mesure de couleur, CIE L*a*b*

II.2.3.1. Principe

La couleur est perçue par la lumière que l’œil humain perçoit et elle est interprétée par le cerveau. Différentes méthodes ont été proposées pour associer aux caractéristiques créées par le cerveau une quantité physique mesurable. Ainsi, pour classifier la couleur, la méthode la plus répandue de nos jours est la Color mixing system. Ce procédé s’intéresse à la façon dont les couleurs sont mélangées pour obtenir une teinte. La couleur C est alors définie par :

$$\text{Équation 9} \quad C = rR + vV + bB$$

Où R , V et B sont les trois couleurs primaires (le rouge, le vert et le bleu respectivement) avec des quantités r , v et b , que l’on a mélangé pour obtenir C .

La Commission Internationale de l’Eclairage (CIE) définit en 1931, les trois couleurs de bases : rouge à 700 nm, vert à 546,1 nm et bleu à 435,8 nm, permettant de représenter la couleur dans un espace 3D.

En 1976, pour représenter l’écart de couleurs perçu par la vision humaine, la CIE crée l’espace CIE L*a*b*. Ce système est une conversion des mêmes informations que le modèle RVB en une composante de luminosité L^* et deux composantes de couleur a^* (axe vert → rouge) et b^* (bleu → jaune). La luminosité est maintenue séparée des couleurs, il est possible de régler une composante sans perturber l’autre (Figure 37).

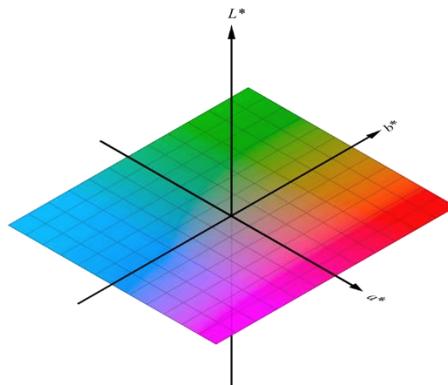


Figure 37 - Représentation de l’espace L*a*b*

Il est ainsi possible de calculer la distance ΔE^* entre deux points de l'espace $L^*a^*b^*$, tel que l'Équation 10.³⁰ Il est considéré que l'œil humain moyen perçoit une différence de couleur si la valeur ΔE^* est supérieure à 4,9.³¹

$$\text{Équation 10} \quad \Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

II.2.3.2. Utilisation dans l'analyse de colorants

La mesure de ΔE^* nous permet de quantifier le changement de couleur. Il est utilisé particulièrement pour mesurer la dégradation de colorants sur des textiles teints.³¹⁻³⁴

Nous convertissons les spectres de réflectance en coordonnées de chromaticité CIE $L^*a^*b^*$ à partir d'une routine écrite en langage Python.

II.2.4. La chromatographie en phase liquide à haute performance

II.2.4.1. Principe

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC pour high performance liquid chromatography en anglais) est une technique de séparation analytique de molécules constituant un mélange de composés en fonction de leurs affinités pour la phase stationnaire et la phase mobile.

L'appareillage se compose des systèmes suivants (Figure 38)³⁵:

- La pompe : sert à stocker la phase mobile et l'injecter dans la colonne.
- L'injecteur : permet d'injecter le mélange à analyser dans le circuit de la chromatographie. Le mélange est alors entraîné par la phase mobile (ici un mélange d'eau et de méthanol).
- La colonne : contient la phase stationnaire, permettant de séparer les molécules en fonction de leur affinité avec cette dernière. Dans notre cas, une phase apolaire C18 sera utilisée. Chaque composé possède un temps de rétention spécifique, défini par le temps mis par ce composé pour traverser la colonne.
- Un détecteur : choisi en fonction des propriétés des molécules d'analyse. Dans notre cas, un détecteur UV à barrette d'iode (DAD) sera utilisé.

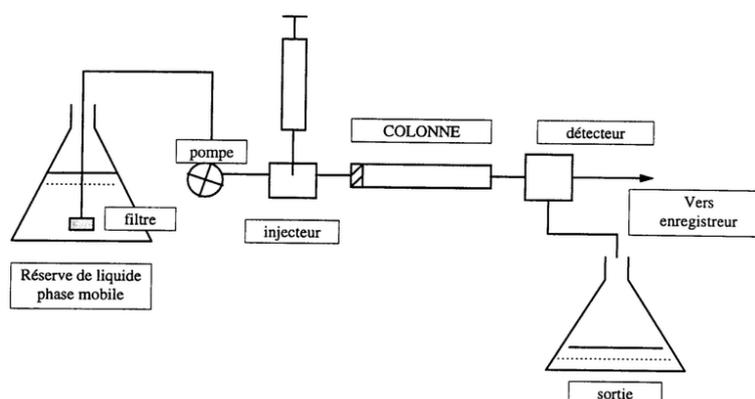


Figure 38 – Principe de fonctionnement de l'HPLC³⁵

La principale limitation de l'HPLC est sa faible efficacité, due aux faibles coefficients de diffusion des analytes dans la phase liquide par rapport au coefficient de diffusion plus élevé observé en phase gazeuse pour la chromatographie gazeuse (GC).³⁶

Ces dernières années, les techniques HPLC ont été améliorées par le développement de matériaux de garnissage plus petits (2 µm au lieu de 5 µm pour l'HPLC traditionnelle) pour la phase stationnaire.³⁷ L'utilisation d'une taille de particules plus petite améliore les coefficients de diffusion en raccourcissant le chemin de diffusion des analytes. Cela est expliqué par l'équation simplifiée de van Deemter (Équation 11). Elle décrit la relation entre l'efficacité (exprimée par la hauteur équivalente d'un plateau théorique H), la vitesse linéaire (u) et la taille des particules (d_p) et où λ est la forme des particules, D_m le coefficient de diffusion de la phase mobile, et γ une constante. Cette équation indique que plus la taille des particules est petite, plus la hauteur d'un plateau théorique diminue et ainsi plus l'efficacité augmente.

$$\text{Équation 11} \quad H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_m}{u} + f(k) \frac{d_p^2}{D_m} u$$

Cependant, l'effet négatif d'une diminution de la taille des particules est une augmentation de la contre-pression de la phase mobile d'environ neuf fois. Les instruments HPLC conventionnels ne fournissent que des pressions maximales de 40MPa et sont incapables de faire face à une telle contre-pression. Les instruments UHPLC (Ultra High Performance Liquid Chromatography) sont donc développés pour avoir une pression maximale plus élevée (supérieure à 100 MPa).³⁸

II.2.4.2. Utilisation dans l'analyse de textile teints

L'analyse par HPLC-DAD est utilisée depuis les années 1980 pour la caractérisation de colorants naturels dans les textiles historiques.^{39,40} Elle permet la quantification relative des molécules colorantes présentes dans l'extraction acide des tissus teints, grâce à leur spectre UV-Visible.⁴¹

Dans le cas des textiles teints avec de la garance, la majorité des publications utilisent une phase stationnaire apolaire (C18) accompagnée d'un solvant polaire (eau/méthanol)⁴¹⁻⁴⁵ pour séparer les anthraquinones présentes dans un extrait de garance. La détection par DAD est effectuée grâce à l'ordre d'élution et au spectre caractéristique de chaque anthraquinone (Tableau 4).^{4,45}

Tableau 4 – Ordre d'élution et maximum de la bande d'absorption à pH 3 des anthraquinones majoritaires après analyse HPLC d'extraction de garance^{4,45}

Anthraquinones	Ordre d'élution	Maximum de la bande d'absorption (pH 3)
Acide ruberythrique	1	259, 334, 414
Primveroside de lucidine	2	264, 406
Alizarine	3	248, 430
Munjistine	4	247, 289, 420
Xanthopurpurine	5	247, 288, 418
Pseudopurpurine	6	258, 492
Purpurine	7	256, 294, 480
Rubiadine	8	245, 278, 412

II.2.4.3. Méthode

Les analyses UHPLC ont été effectuées par Lore Troalen, Scientifique analytique au département des services des collections du Musée National d'Ecosse (Royaume-Uni). L'interprétation et l'analyse des données ont été réalisées conjointement.

Pour extraire les colorants d'anthraquinone du fil de laine, une extraction douce, à l'aide d'acide oxalique, a été choisie. Cette méthode a été sélectionnée en raison de son rendement élevé par rapport aux autres solvants d'extraction doux^{46,47} et de la préservation des glycosides des espèces de garance.⁴¹

Toutes les analyses ont été effectuées sur un système Waters Acquity UPLC™ - Classe I comprenant un manager de gradient binaire Waters, un chauffe colonne Waters et un détecteur Waters PDA (210-800 nm). Les données ont été collectées à 254 nm par le logiciel Waters Empower 3 et traitées avec Origin 6.0 (OriginLab, Northampton, MA, USA).

La méthode UHPLC a utilisé une colonne en phase inverse PST BEH C18, granulométrie de 1,7 µm, 150 × 2,1 mm (longueur × diamètre intérieur), configurée avec un filtre en ligne. Le temps d'exécution total était de 37,33 min à un débit de 250 µL min⁻¹ et la colonne était maintenue à 55 ± 1 °C.

Un système de solvant binaire a été utilisé ; A = acide formique (FA) aqueux à 0,02 % (pH 3), B = MeOH. Le programme d'élution est isocratique pendant 3,33 min (77A : 23B) puis un gradient linéaire de 3,33 min à 29,33 min (10A : 90B) avant retour aux conditions initiales en 1 min et équilibrage en 7 min a été programmé.⁴⁵

Toutes les mesures sont réalisées en triplicat.

II.3. Références

- (1) Fischer, Ch. H.; Rabe, J. G.; Bischof, M. Identification of Natural and Early Synthetic Textile Dyes with HPLC and UV/Vis-Spectroscopy by Diode Array Detection. *Journal of Liquid Chromatography* **1990**, *13* (2), 319–331. <https://doi.org/10.1080/01483919008049546>.
- (2) Machatová, Z.; Barbieriková, Z.; Poliak, P.; Jančovičová, V.; Lukeš, V.; Brezová, V. Study of Natural Anthraquinone Colorants by EPR and UV/Vis Spectroscopy. *Dyes and Pigments* **2016**, *132*, 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.046>.
- (3) Susana Díaz, M.; Liliana Freile, M.; Isela Gutiérrez, M. Solvent Effect on the UV/Vis Absorption and Fluorescence Spectroscopic Properties of Berberine. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009**, *8* (7), 970–974. <https://doi.org/10.1039/B822363G>.
- (4) Sanyova, J. Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des laques de garance. **2001**.
- (5) Sadeghi-Kiakhani, M. Eco-Friendly Dyeing of Wool and Nylon Using Madder as a Natural Dye: Kinetic and Adsorption Isotherm Studies. *International Journal of environmental science and technologie* **2015**, *12* (7), 2363–2370.
- (6) Nassau, K. *Color for Science, Art and Technology*; Elsevier, 1998.
- (7) Torrent, J.; Barron, V. Diffuse Reflectance Spectroscopy. In *Methods of Soil Analysis: Mineralogical methods. Part 5*; Soil Science of America, 2008.
- (8) Bisulca, C.; Picollo, M.; Bacci, M.; Kunzelman, D. UV-Vis-NIR Reflectance Spectroscopy of Red Lakes in Paintings. 8.
- (9) Walter, P.; de Viguerie, L. Materials Science Challenges in Paintings. *Nat. Mater.* **2018**, *17* (2), 106–109. <https://doi.org/10.1038/nmat5070>.
- (10) Aceto, M.; Agostino, A.; Fenoglio, G.; Idone, A.; Gulmini, M.; Picollo, M.; Ricciardi, P.; Delaney, J. K. Characterisation of Colourants on Illuminated Manuscripts by Portable Fibre Optic UV-Visible-NIR Reflectance Spectrophotometry. *Anal. Methods* **2014**, *6* (5), 1488–1500. <https://doi.org/10.1039/C3AY41904E>.
- (11) Fonseca, B.; Schmidt Patterson, C.; Ganio, M.; MacLennan, D.; Trentelman, K. Seeing Red: Towards an Improved Protocol for the Identification of Madder- and Cochineal-Based Pigments by Fiber Optics Reflectance Spectroscopy (FORS). *Heritage Science* **2019**, *7* (1), 92. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>.
- (12) Tamburini, D.; Dyer, J. Fibre Optic Reflectance Spectroscopy and Multispectral Imaging for the Non-Invasive Investigation of Asian Colourants in Chinese Textiles from Dunhuang (7th-10th Century AD). *Dyes and Pigments* **2019**, *162*, 494–511. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.054>.
- (13) Gulmini, M.; Idone, A.; Diana, E.; Gastaldi, D.; Vaudan, D.; Aceto, M. Identification of Dyestuffs in Historical Textiles: Strong and Weak Points of a Non-Invasive Approach. *Dyes and Pigments* **2013**, *98* (1), 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.010>.
- (14) Ding, L.; Gong, T.; Wang, B.; Yang, Q.; Liu, W.; Pemo, R.; Metok, T. Non-Invasive Study of Natural Dyes in Textiles of the Qing Dynasty Using Fiber Optic Reflectance Spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage* **2021**, *47*, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.10.013>.
- (15) de La Codre, H.; Marembert, C.; Claisse, P.; Daniel, F.; Chapoulie, R.; Servant, L.; Mounier, A. Non-Invasive Characterization of Yellow Dyes in Tapestries of the 18th Century: Influence of Composition on Degradation. *Color Research & Application* **2021**, *46* (3), 613–622. <https://doi.org/10.1002/col.22646>.
- (16) Emmel, P. Nouvelle Formulation Du Modèle de Kubelka et Munk Avec Application Aux Encres Fluorescentes. *Actes de l'Ecole de Printemps 2000* **2000**, 87–96.
- (17) Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. In *Zeitschrift für technische physik*; 1931; Vol. 12, pp 593–601.
- (18) Berns, R.; Mohammadi, M. Single-constant Simplification of Kubelka-Munk Turbid-media Theory for Paint Systems—A Review. *Colors Research & Application* **2007**, *32* (3), 201–207. <https://doi.org/10.1002/col.20309>.
- (19) Duncan, DR. The Color of Pigment Mixtures. *Journal of Oil & Colour Chemists' Association* *32*, 296–321.
- (20) Kortüm, G. *Reflectance Spectroscopy : Principles, Methods, Applications*; Springer: New York, 1969.

- (21) Goetz, A. F.; Vane, G.; Solomon, J. E.; Rock, B. N. Imaging Spectrometry for Earth Remote Sensing. *Science* **1985**, 228 (4704), 1147–1153.
- (22) Liang, H. Advances in Multispectral and Hyperspectral Imaging for Archaeology and Art Conservation. *Appl. Phys. A* **2012**, 106 (2), 309–323.
- (23) de Viguerie, L.; Pladevall, N. O.; Lotz, H.; Freni, V.; Fauquet, N.; Mestre, M.; Walter, P.; Verdaguier, M. Mapping Pigments and Binders in 15th Century Gothic Works of Art Using a Combination of Visible and near Infrared Hyperspectral Imaging. *Microchemical Journal* **2020**, 155, 104674. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104674>.
- (24) Alfeld, M.; de Viguerie, L. Recent Developments in Spectroscopic Imaging Techniques for Historical Paintings - A Review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2017**, 136, 81–105. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.08.003>.
- (25) Fonseca, B.; Schmidt Patterson, C.; Ganio, M.; MacLennan, D.; Trentelman, K. Seeing Red: Towards an Improved Protocol for the Identification of Madder- and Cochineal-Based Pigments by Fiber Optics Reflectance Spectroscopy (FORS). *Heritage Science* **2019**, 7 (1), 92. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>.
- (26) Shafri, H.; Suhaili, A.; Mansor, S. The Performance of Maximum Likelihood, Spectral Angle Mapper, Neural Network and Decision Tree Classifiers in Hyperspectral Image Analysis. *Journal of Computer Science* 3 (6), 419–423.
- (27) Kruse, F. A.; Lefkoff, A. B.; Boardman, J. W.; Heidebrecht, K. B.; Shapiro, A. T.; Barloon, P. J.; Goetz, A. F. H. The Spectral Image Processing System (SIPS)—Interactive Visualization and Analysis of Imaging Spectrometer Data. *Remote Sensing of Environment* **1993**, 44 (2), 145–163. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(93\)90013-N](https://doi.org/10.1016/0034-4257(93)90013-N).
- (28) Rashmi, S.; Swapna, A.; Venkat, S.; Ravikiran, S. Spectral Angle Mapper Algorithm for Remote Sensing Image Classification. *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology* **2014**, 1 (4), 201–205.
- (29) Weyermann, J.; Schläpfer, D.; Hueni, A.; Kneubuehler, M.; Schaepman, M. *Spectral Angle Mapper (SAM) for Anisotropy Class Indexing in Imaging Spectrometry Data*; 2009; Vol. 7457, p 12. <https://doi.org/10.1117/12.825991>.
- (30) Robertson, A. R. The CIE 1976 Color-Difference Formulae. *Color Research & Application* **1977**, 2 (1), 7–11. <https://doi.org/10.1002/j.1520-6378.1977.tb00104.x>.
- (31) Pottier, F. Etude Des Matières Picturales Du Codex Borbonicus – Apport Des Spectroscopies Non-Invasives à La Codicologie. thesis, Cergy-Pontoise, 2017.
- (32) Manhita, A.; Ferreira, V.; Vargas, H.; Ribeiro, I.; Candeias, A.; Teixeira, D.; Ferreira, T.; Dias, C. B. Enlightening the Influence of Mordant, Dyeing Technique and Photodegradation on the Colour Hue of Textiles Dyed with Madder – A Chromatographic and Spectrometric Approach. *Microchemical Journal* **2011**, 98 (1), 82–90.
- (33) Oakes, J. Photofading of Textile Dyes. *Review of Progress in Coloration and Related Topics* **2008**, 31 (1), 21–28. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2001.tb00134.x>.
- (34) Colombini, M. P.; Andreotti, A.; Baraldi, C.; Degano, I.; Łucejko, J. J. Colour Fading in Textiles: A Model Study on the Decomposition of Natural Dyes. *Microchemical Journal* **2007**, 85 (1), 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.04.002>.
- (35) Boudehenn, J.; Gambier, F. Influence Des Finitions Poudre Sur l’impact Environnemental Du MDF. *Sciences de l’ingénieur* **2011**.
- (36) Welsch, T.; Michalke, D. (Micellar) Electrokinetic Chromatography: An Interesting Solution for the Liquid Phase Separation Dilemma. *Journal of Chromatography A* **2003**, 1000 (1), 935–951. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00503-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00503-X).
- (37) Cabooter, D.; Desmet, G. Chapter 1. General Overview of Fast and High-Resolution Approaches in Liquid Chromatography; 2012; pp 1–28. <https://doi.org/10.1039/9781849735490-00001>.
- (38) Pieters, S.; Dejaegher, B.; Vander Heyden, Y. Emerging Analytical Separation Techniques with High Throughput Potential for Pharmaceutical Analysis, Part I: Stationary Phase and Instrumental Developments in LC. *Comb Chem High Throughput Screen* **2010**, 13 (6), 510–529. <https://doi.org/10.2174/138620710791515897>.
- (39) Nowik, W. Application de la chromatographie en phase liquide a l’identification des colorants naturels des textiles anciens. *Analisis* **1996**, 7 (24), M37–M40.

- (40) Wouters, J. High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles. *Studies in Conservation* **1985**, 30 (3), 119–128.
- (41) Mouri, C.; Laursen, R. Identification of Anthraquinone Markers for Distinguishing Rubia Species in Madder-Dyed Textiles by HPLC. *Microchim Acta* **2012**, 179 (1), 105–113.
- (42) Koren, Z. C. HPLC Analysis of the Natural Scale Insect, Madder and Indigoid Dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1994**, 110 (8), 273–277.
- (43) Derksen, G. C. H.; Niederländer, H. A. G.; van Beek, T. A. Analysis of Anthraquinones in Rubia Tinctorum L. by Liquid Chromatography Coupled with Diode-Array UV and Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A* **2002**, 978 (1), 119–127.
- (44) Wouters, J.; Verhecken, A. The Coccid Insect Dyes: HPLC and Computerized Diode-Array Analysis of Dyed Yarns. *Studies in Conservation* **1989**, 34 (4), 189–200.
- (45) Troalen, L. G. Historic Dye Analysis: Method Development and New Applications in Cultural Heritage. **2013**.
- (46) Claro, A.; Melo, M. J.; Seixas de Melo, J. S.; van den Berg, K. J.; Burnstock, A.; Montague, M.; Newman, R. Identification of Red Colorants in van Gogh Paintings and Ancient Andean Textiles by Microspectrofluorimetry. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, 11 (1), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2009.03.006>.
- (47) Valianou, L.; Karapanagiotis, I.; Chryssoulakis, Y. Comparison of Extraction Methods for the Analysis of Natural Dyes in Historical Textiles by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal Bioanal Chem* **2009**, 395 (7), 2175–2189. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3137-6>.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA TEINTURE

III. ETUDE DE LA TEINTURE

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le phénomène de la teinture et de mieux décrire en terme chimique les recettes historiques. Pour cela, nous utiliserons la spectroscopie d'absorption UV-Visible, la spectroscopie de réflectance diffuse et, dans certains cas, la chromatographie liquide (Voir Chapitre II-Matériels et méthodes).

III.1. Les colorants à mordant

Nous allons tout d'abord étudier le mécanisme de teinture des colorants à mordant : les anthraquinones et les flavonoïdes.

III.1.1. Choix du protocole de teinture

Pour se rapprocher au maximum de la recette ayant pu être utilisée pour réaliser les teintures de la Tapisserie de Bayeux, nous avons décidé de suivre le protocole d'un des premiers mémoires sur la teinture publié en 1750 : *L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint* de Jean Hellot.¹ Dans ce livre, pour les colorants à mordant, un mordantage à l'alun et à la crème de tartre est utilisé (Figure 39 pour la recette de teinture à base de garance).

<p>Pour teindre en rouge de Garence, le bouillon est, à peu près, le même que pour le Kermés; on le fait toujours avec l'alun & le tartre. Les Teinturiers ne font pas extrêmement d'accord sur les proportions; pour moi, je pense que la meilleure, est de mettre cinq onces d'alun & une once de tartre rouge pour chaque livre de laine filée; je mets aussi environ un douzième d'eau sûre dans le bain du bouillon, & j'y fais bouillir la laine pendant deux bonnes heures. Si c'est de la laine filée, je la laisse bien humectée de la dissolution de ces sels pendant</p>	<p>sept ou huit jours; & si c'est du drap, je l'achève le quatrième jour. Pour teindre cette laine, je prépare un bain frais, & lorsque l'eau est chaude à pouvoir y souffrir encore la main, j'y jette une demie livre de la plus belle Garence-grappe pour chaque livre de laine, & j'ai soin de la faire bien pallier & mêler dans la Chaudière avant que d'y mettre la laine, que j'y tiens pendant une heure sans faire bouillir le bain, parceque la couleur seroit terne. Mais pour mieux assurer la teinture, on peut le faire bouillir sur la fin de l'opération seulement, pendant quatre ou cinq minutes. (*)</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Figure 39 - Recette de teinture à base de garance, tirée du livre *L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint* de Jean Hellot en 1750 (p377).

Dans le but de limiter les paramètres, nous décidons de nous concentrer au début de cette étude sur une méthode à un mordant : l'alun. Le protocole choisi pour reproduire la teinture au laboratoire est le suivant :

1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40 mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé pendant 2 heures à 90°C. Des anthraquinones, des flavonoïdes (1 à 40 mg) ou de la poudre de garance ou de gaude (10 à 400 mg) ont été dissouts dans 40 mL d'eau déminéralisée, chauffées pendant 2 heures à 90°C puis filtrées pour former le bain de teinture dans lequel la laine mordancée est ajoutée puis chauffée à 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante.

III.1.2. Étude du mordantage

III.1.2.1. Vérification de l'utilité du mordantage

Pour vérifier l'utilité du mordantage, une laine non mordancée et une mordancée ont été teintées dans un bain de décoction de garance (*Rubia tinctorum* L.). La laine teinte a été ensuite soumise à un test de débouilli, c'est-à-dire qu'elle est mise à chauffer dans de l'eau jusqu'à ébullition, selon un protocole qui était employé pour contrôler les manufactures de teinture au XVIII^{ème} siècle. Les résultats de ce test sont visibles ci-dessous, Tableau 5.

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillé. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- 2 bains de teintures identiques ont été préparés : 0.5g de garance moulue a été dissoute dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffée pendant 2 heures à 90°C puis filtrée pour former le bain de teinture
- La teinture de 1g de laine mordancée et 1g de laine non traitée a ensuite été effectuée : chaque laine a été ajoutée dans un bain de teinture et chauffée à 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante
- Test de débouilli : 1g de laine teinte mise dans 20 ml d'eau et chauffée jusqu'à ébullition.
- Mesures de réflectance (FORS) des laines teintées avant et après débouilli.

Tableau 5 – Comparaison du débouilli de laines teintées avec de la garance (*Rubia tinctorum* L.) ayant subi ou non un pré-mordantage à l'alun

Analyses	Laine mordancée à l'alun	
	Non	Oui
Spectre K/S de la laine teinte avec de la garance		
Avant débouilli	$L^*a^*b^* = [41.4, 31.7, 16.5]$	$L^*a^*b^* = [39.8, 39.6, 18.4]$
Après débouilli	$L^*a^*b^* = [58.3, 28.9, 18.9]$	$L^*a^*b^* = [39.9, 39.2, 18.9]$
ΔE^* (CIE 1976)	17.3	0.6

Il est visible que le mordant permet d'obtenir une teinture résistante au débouilli : la couleur issue de la teinture ne varie pas à l'œil ($\Delta E^* < 4.9$, seuil de détection d'une différence de couleur visible pour l'œil humain), contrairement à une laine teinte sans mordant ($\Delta E^* = 17,3$). De plus, il est possible de constater que le spectre K/S de la laine teinte avec la garance est modifié par le traitement d'alun. La laine teintée non mordancée, présente un maximum vers 500nm, alors que celle mordancée à l'alun présente deux maxima à 510 et 540 nm : les anthraquinones présentes dans la garance forment donc des liaisons différentes (liaison de coordination) en présence d'aluminium. L'explication de ces différences spectrales sera effectuée en III.1.3.2.

III.1.2.2. Compréhension du protocole de mordantage

25% d'alun par rapport au poids du tissu est utilisé pour mordancer la fibre de laine. Il a été prouvé (voir Chapitre I.2.3.2 - La laine comme support pour la teinture) que les groupes carboxylates de la laine,

contenus dans l'acide aspartique et glutamique, sont considérés comme les sites de fixation de l'ion aluminium.² Il a été estimé que la quantité de COOH dans la laine est de 421.7 mg/100 g de laine³, ce qui équivaut à 0.0094 mol de COOH/100 g de laine. 25% d'alun ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2, 12 \text{H}_2\text{O}$) pour 100 g de laine, correspond à une quantité de 0.05 mol d'ion aluminium/100g de laine. Ainsi, il y a un peu plus de 5 fois plus d'ions aluminium que de groupes carboxylates dans la laine. Il est, en effet, important de traiter la laine avec un excès d'aluminium pour garantir sa présence dans la laine pendant la teinture, car l'aluminium a une préférence pour l'eau et les ions OH^- comme ligands à la place des groupes carboxylates.⁴

III.1.2.3. Étude du relargage du mordant dans les bains de teinture

Une solution d'alun ne présente pas de bande d'absorption dans le domaine UV-Vis et n'est donc pas analysable en absorption UV-Vis, ainsi nous allons étudier le relargage du mordant dans les bains de teinture. En effet, si des ions aluminium se libèrent de la laine mordancée, ils réagiront aussi avec le colorant présent dans le bain, ce qui modifiera l'absorption du bain de décoction. La Figure 40 montre l'absorption d'un bain de décoction de purpurine avant et après l'incorporation de la laine mordancée.

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bain de teinture : 15mg de purpurine ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- La teinture : 1g de laine mordancée a été ajouté dans le bain de teinture et chauffée à 90°C pendant 1h. La laine est retirée du bain.
- Mesure de l'absorbance UV-Vis : Bain de teinture avant l'ajout de la laine mordancée et bain de teinture à la fin de la teinture

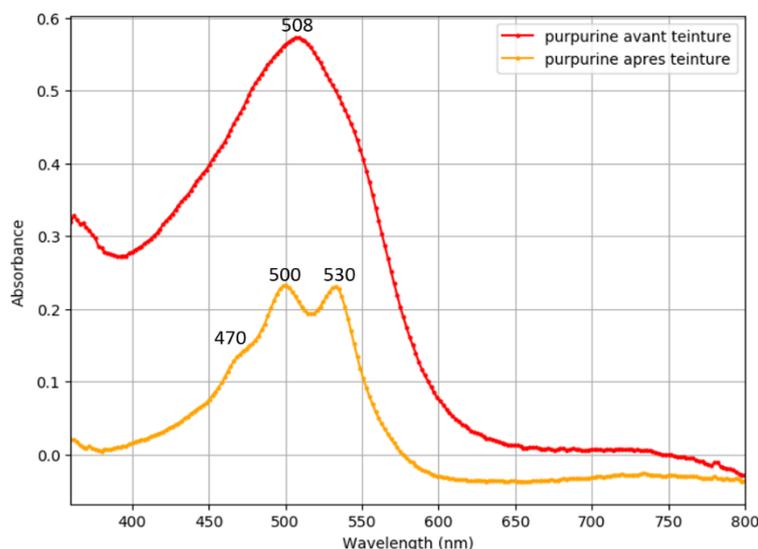


Figure 40 - Spectre d'absorbance UV-visible d'un bain de décoction de purpurine, avant et après l'incorporation de la laine mordancée

Après teinture et immersion de la laine mordancée dans le bain de décoction de purpurine, une nouvelle forme de purpurine apparaît dans les spectres. En solution aqueuse (pH=6), la purpurine présente un groupe de 3 bandes d'absorption avec un maximum vers 508 nm, après teinture, deux maxima à 500 et 530 nm et un épaulement à 470 nm apparaissent et sont caractéristiques de la complexation aluminium-purpurine.⁵ De l'aluminium est bien libéré de la fibre mordancée et réagit avec la purpurine en solution.

III.1.2.4. Méthode de quantification du colorant à mordant dans la laine

La mesure des molécules tinctoriales fixées dans la laine n'est pas immédiate car toutes les molécules utilisées dans le bain de teinture ne sont pas complètement solubles et leur concentration initiale est difficile à déterminer. De plus, comme nous l'avons démontré précédemment, lors de la teinture, des sels d'aluminium du mordant sont libérés et modifient les spectres d'absorption. Par conséquent, il n'est pas possible de quantifier les colorants à mordant considérant leur absorbance ou en faisant de la chromatographie liquide directement sur le bain de teinture.

Ainsi, nous avons développé une méthode permettant de les quantifier dans la laine. Tout d'abord, afin de n'avoir qu'une seule forme chimique des colorants, les colorants présents dans les bains de teinture ont totalement précipités sous la forme de pigments laqués, par ajout d'un sel d'aluminium. Les pigments laqués sont des pigments organiques composés d'un substrat inorganique (ici des sels d'aluminium) et d'un colorant organique. Des complexes colorant-aluminium se forment et précipitent à pH 7, lorsque la forme du complexe est neutre (voir Figure 41, la structure chimique d'une laque d'alizarine $[Al^{3+}(Haliz^-)(OH^-)]$, prouvée par Sanyova⁵ à l'aide du TOF-SIMS).

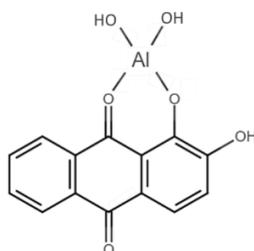


Figure 41 – Structure chimique d'une laque d'alizarine $[Al^{3+}(Haliz^-)(OH^-)]$ ⁵

Afin d'éviter les variations de la quantité d'aluminium liées au relargage du mordantage, qui pourraient induire un effet hyperchrome sur l'absorbance du complexe, l'aluminium est ajouté en excès. En effet, plus le rapport molaire $Al^{3+}/$ colorant est grand, plus l'intensité de l'absorbance est élevée (voir Figure 42 pour la purpurine).⁵

Protocole :

- Bain de teinture : 10mg de purpurine ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- 5 solutions d'alun ont été préparées : 0.5 / 1.3 / 2.8 / 5.5 / 28 mg d'alun ont été dissous dans 1mL d'eau distillée
- 0.5mL de chacune de ces solutions d'alun sont ajoutés à 3mL du bain de teinture de purpurine (ratio molaire Al/purpurine = 0.2 / 0.5 / 1 / 2 / 10)
- Mesure de l'absorbance UV-Vis de chacune de ces solutions et du bain de teinture de purpurine.

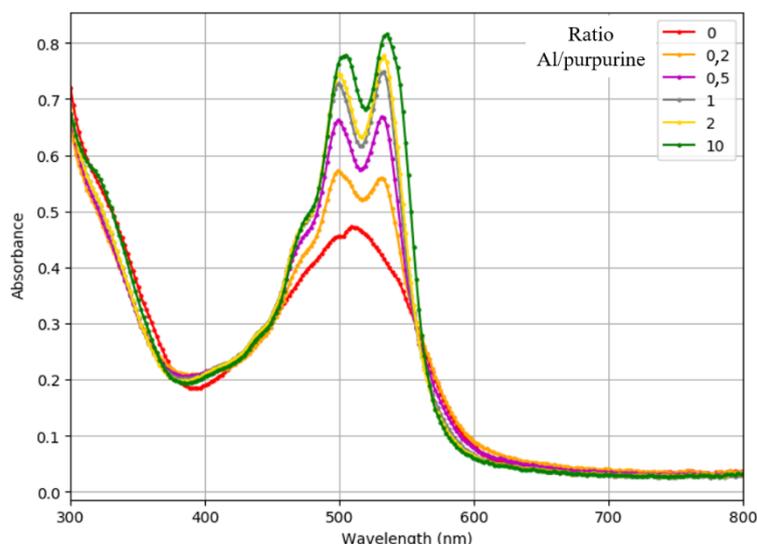


Figure 42 – Spectres UV-vis d’absorbance de la purpurine (0.25 mg/mL) dans l’eau en présence d’alun ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$) en concentration croissante à pH=3

La différence d'intensité des spectres de réflectance des pigments laqués des bains de coloration avant et après teinture permettra de calculer directement la quantité de molécules fixées dans la laine. Cette méthode a été réalisée seulement sur les anthraquinones alizarine et purpurine, car ce sont les seuls colorants disponibles en quantité suffisante pour effectuer cette quantification.

Tout d’abord, les droites de calibration des pigments laqués, alizarine et purpurine, en fonction de leur concentration en solution, ont été réalisées (Figure 43A-D). En augmentant la quantité de colorant dans le pigment laqué formé par précipitation, l'intensité maximale des spectres de réflectance transformés selon l'approximation de Kubelka-Munk, augmente linéairement : de très bonnes courbes d'étalonnage sont obtenues ($R^2 > 0,99$). L’erreur sur la mesure provient de l’incertitude sur la mesure de masse lors des préparations $\Delta m = 0,01 \text{ mg}$.

Protocole pigments laqués :

- 0,7 à $7 \pm 0,01 \text{ mg}$ de molécules colorantes à mordant ont été mis en suspension à température ambiante dans 40 mL d'eau déminéralisée, soniqués pendant 10 min et mélangés avec un agitateur magnétique pendant 10 autres minutes.
- 5 mL de solution chaude d'alun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 157 g.L⁻¹, pH 2,9, environ 90 °C) ont été ajoutés à cette suspension (rapport molaire colorant/aluminium = 0 à 0,17).
- Après 10 min sous agitation à température ambiante, la suspension a été neutralisée à pH 7 par addition de K_2CO_3 0,1M. La laque est ensuite filtrée, lavée à l'eau déminéralisée, séchée et broyée en poudre. La solution filtrée est incolore : tous les colorants ont été complexés avec l'aluminium.
- La laque est ensuite diluée dans du blanc de titane (1/1, m/m) et pastillée à l'aide d'une presse.
- Mesure de réflectance visible (FORS) de chaque pastille.

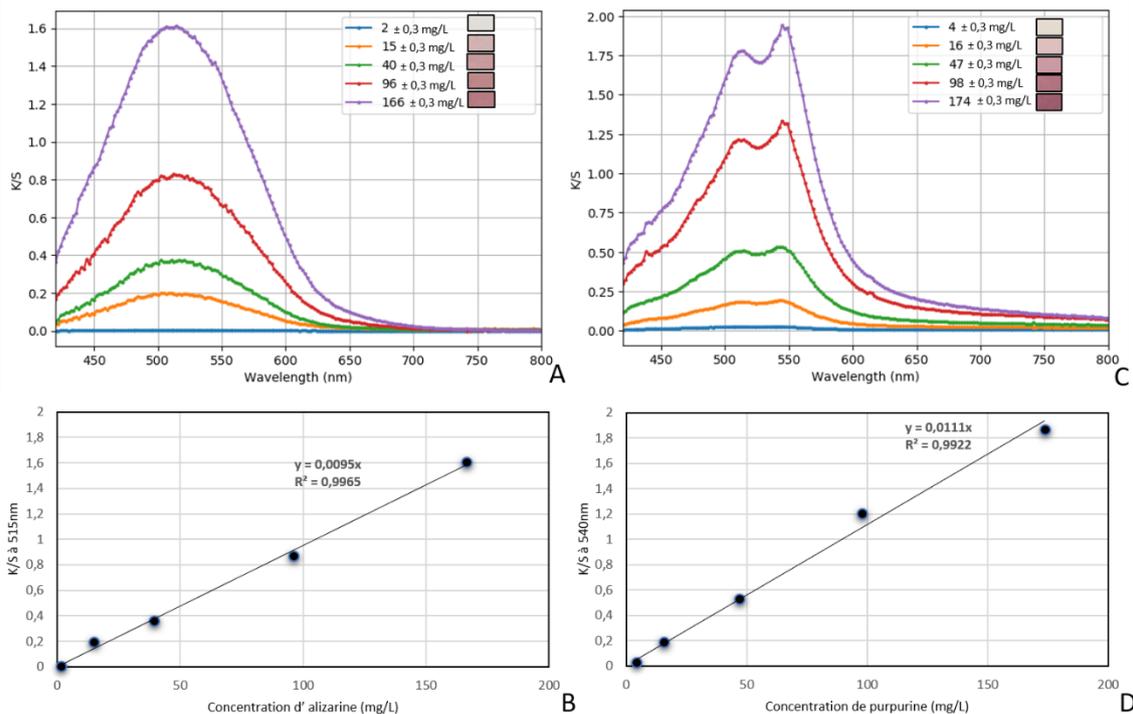


Figure 43 - Corrélation linéaire entre la quantité d'anthraquinone dans un pigment laqué et son intensité maximale K/S. Spectre K/S de laques d'alizarine (A) ou de purpurine (C) à différentes concentrations. Intensité des spectres K/S d'une laque d'alizarine à 515 nm (B) ou d'une laque de purpurine à 540 nm (D) en fonction de leurs concentrations respectives.

Ensuite, la quantification des colorants à mordant dans la laine a été réalisée selon le protocole schématisé Figure 44 et écrit ci-dessous.

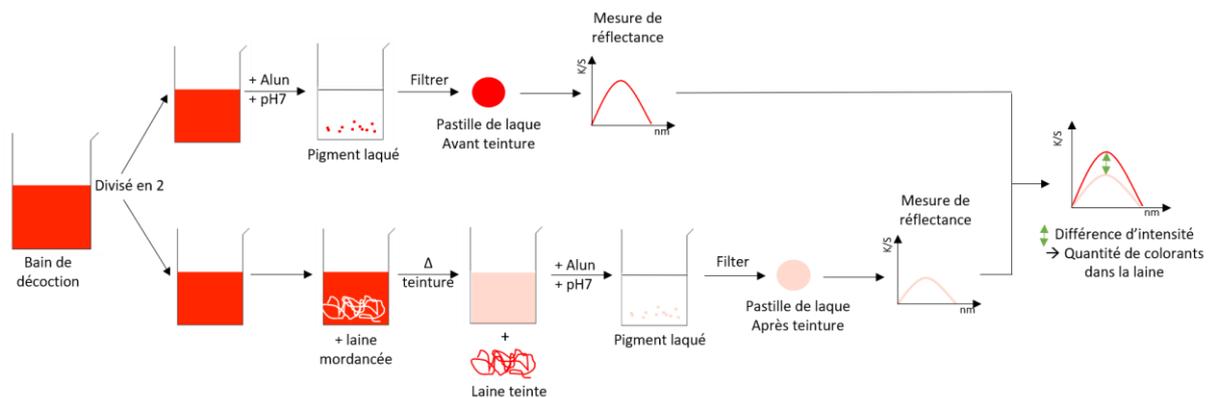


Figure 44 – Schéma de la méthode pour quantifier les colorants à mordant dans la laine

Protocole de quantification des colorants à mordant dans la laine :

- Bain de teinture : 0,2 à 14 mg de purpurine ou d'alizarine ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture.
- Le bain de teinture est divisé en deux
 - 1 part est transformée directement en pigment laqué (voir protocole pigments laqués p72)
 - 1 part sert à effectuer une teinture avec 1g de laine mordancée à l'alun (25% par rapport au poids de laine), 1 heure à 90°C – La laine est retiré du bain, puis le bain restant est transformé en pigment laqué.
- Les laques sont ensuite diluées dans du blanc de titane (1/1, m/m) et pastillées à l'aide d'une presse.
- Mesure de réflectance visible (FORS) de chaque pastille, comparaison des intensités et quantification grâce aux droites de calibration.

III.1.3. Étude de la liaison fibre-mordant-colorant

Une étude approfondie de la liaison fibre-mordant-colorant est réalisée sur l'alizarine et la purpurine, deux anthraquinones, car ce sont les seuls colorants disponibles en quantité suffisante pour ces expériences. Les conclusions seront ensuite extrapolées aux autres anthraquinones et flavonoïdes disponibles (la rubiadine, la xanthopurpurine, le primveroside de lucidine et la lutéoline).

III.1.3.1. Spectres d'absorption UV-Visible des colorants en solution à différents pH

L'alizarine - Sa déprotonation provoque un effet bathochrome (déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde) et hyperchrome (augmentation de l'intensité d'absorption) : un changement de couleur et d'intensité est visible selon le pH (Figure 45 et Figure 46). L'alizarine passe du jaune, au rouge puis au violet. Il est à noter que la solution violette perd rapidement de son intensité, car les anthraquinones résistent mal aux conditions basiques.

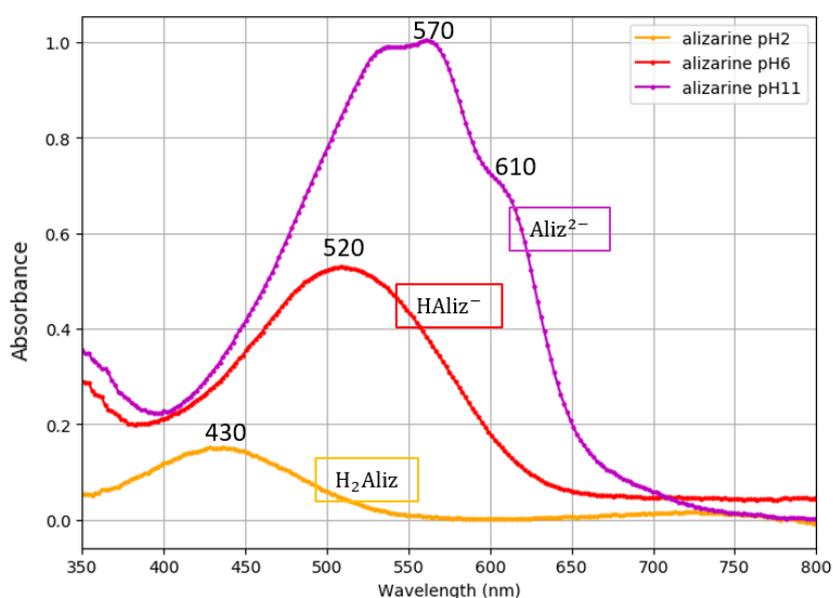


Figure 45 – Spectres d'absorption UV-Visible de l'alizarine dans l'eau distillée à différents pH

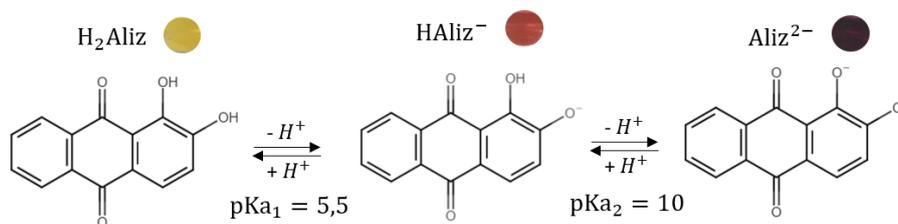


Figure 46 – Effet du pH sur la molécule d'alizarine⁶

La purpurine – Sa déprotonation provoque aussi un effet bathochrome et hyperchrome : un changement de couleur et d'intensité est visible, selon le pH (Figure 47 et Figure 48). La purpurine passe du jaune au rouge puis au violet. Il est à noter ici aussi que la purpurine résiste mal aux conditions basiques et à pH=12, la solution devient incolore très rapidement. La mesure d'absorbance doit être effectuée immédiatement.

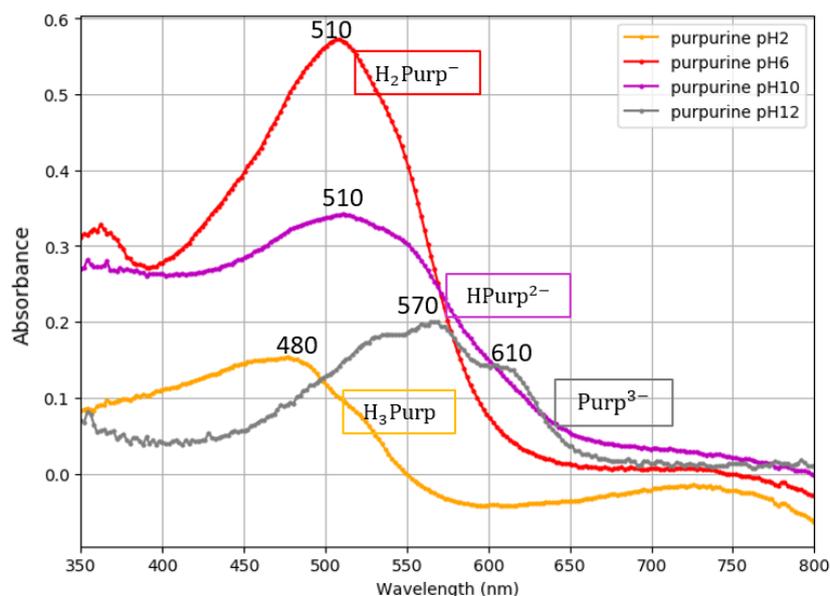


Figure 47 - Spectres d'absorbance UV-Visible de la purpurine à différents pH

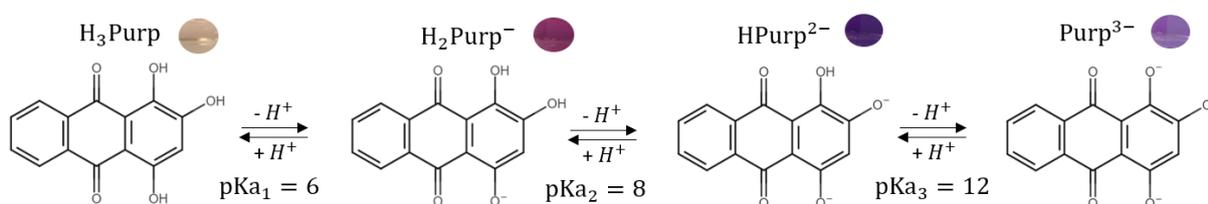


Figure 48 - Effet du pH sur la molécule de purpurine⁶

Remarque : On observe toujours dans les spectres d'absorbance des anthraquinones deux sous-bandes d'absorption (plus ou moins proches) entre 450 et 600 nm, caractéristiques de la combinaison d'orbitales p non liées des oxygènes carbonyle avec des fonctions d'ondes σ délocalisées, donnant deux transitions $n \rightarrow \pi^*$.⁷ Comme le mécanisme d'absorption dans les anthraquinones est lié aux transitions électroniques entre les orbitales moléculaires délocalisées, la présence de substituants sur les cycles aromatiques crée des effets électroniques qui affectent la position des bandes d'absorption dans les spectres résultants⁸ : ces transitions sont décalées vers des longueurs d'ondes plus grandes lorsque les auxochromes sont donneurs, comme les hydroxyles attachés aux cycles aromatiques de l'anthraquinone. C'est pourquoi la purpurine protonée, qui a un hydroxyle en plus de l'alizarine, va absorber dans des longueurs d'ondes supérieures.

III.1.3.2. Étude des spectres d'absorption UV-Vis des complexes colorant-aluminium

Une solution d'alun a été ajoutée aux solutions d'alizarine (Figure 49A) et de purpurine (Figure 49B) dans leur forme protonnée (pH=4). Un changement de couleur est observé : les solutions passent du jaune au rouge alors que le pH est diminué à 3,5.

Protocole solution Al-Colorant :

- Bain de teinture : 10mg d'alizarine ou de purpurine ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- Une solution d'alun : 2.8 mg d'alun ont été dissous dans 1mL d'eau distillée
- 0.5mL de la solution d'alun est ajouté à 3mL du bain de teinture de purpurine ou d'alizarine à pH=4 (ratio molaire Al/colorants= 1)
- Mesure de l'absorbance UV-Vis des solutions

Pour l'alizarine, la bande d'absorption passe de 430 nm à 490 nm. Cette longueur d'onde est plus basse de 20 nm de celle du monoanion HAliz^- qui ne devrait apparaître qu'à un pH plus élevé. La bande à 490 nm est donc bien due à un complexe. Pour la purpurine, un même changement est observé, la bande d'absorption passe de 480 nm avec deux épaulements à 450 et 520 nm, à deux maxima à 500 et 530 nm et un épaulement à 470 nm.

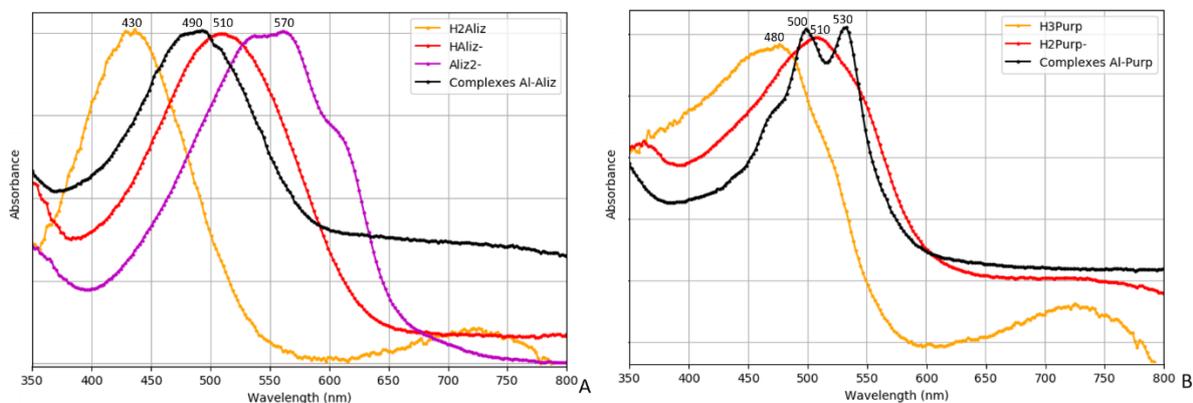
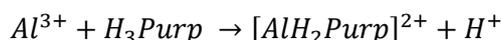
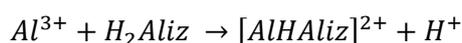


Figure 49 – Spectres d’absorbance normalisés dans le visible de (A) l’alizarine à différents pH et de son complexe avec l’aluminium, et de (B) la purpurine à différents pH et de son complexe avec l’aluminium.

Selon Sanyova⁵, la réaction ayant lieu pour l'alizarine ou la purpurine est la suivante :



En effet, l'aluminium Al^{3+} ne peut pas se complexer à un phénol protoné (OH), car il a plus d'affinité pour les molécules d'eau H_2O présentes en grand nombre. Cependant, la liaison entre l'ion Al^{3+} et le groupement phénolate est suffisamment forte pour que le complexe $[\text{AlHAliz}]^{2+}$ ou $[\text{AlH}_2\text{Purp}]^{2+}$ soit majoritaire, si le pH est suffisamment fort pour éviter une compétition trop importante avec les ions H^+ ($\text{pH} > 1.3$ pour la purpurine)⁵. Les différences spectrales entre les complexes et leur monoanion peuvent s'expliquer par le fait que l'aluminium, groupement attracteur, modifie la densité électronique du colorant (déplacement hypsochrome).

Dans le cas des anthraquinones étudiés, une liaison secondaire peut se former avec le carbonyle. Les carbonyles isolés ne sont pas de meilleurs complexant que l'eau ou les alcools mais la formation d'un chélate, au centre de la molécule, augmente considérablement la stabilité du complexe. Ainsi, il est probable que l'aluminium prenne la place du proton de la fonction phénol, puis soit stabilisé par une liaison secondaire avec le carbonyle (site cétophénolate) (Figure 50).

La stœchiométrie du complexe en solution peut-être selon Grazia *et al.*⁹, mononucléaire (Figure 50A) ou binucléaire (Figure 50B), selon le ratio Al^{3+} /colorant en solution.

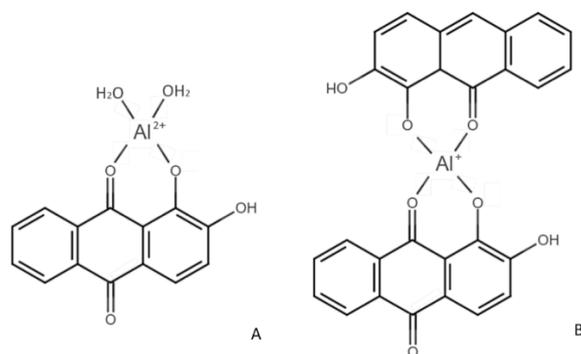


Figure 50 - Structure chimique d'un complexe Al^{3+} - Alizarine (site cétophénolate) à pH=4 dans une forme mononucléaire (A) ou binucléaire (B)

III.1.3.3. Étude des spectres de réflectance des pigments laqués et des laines teintées

Les complexes d'aluminium en solution, en pigment laqué ou sur la laine ont ensuite été comparés par leur spectre d'absorbance (Figure 51).

Protocoles:

- Pour la solution : voir Protocole solution Al-Colorant p76
- Pour le pigment laqué : voir Protocole pigments laqués p72
- Pour la laine teinte : voir Protocole teinture p69
- Mesure de l'absorbance UV-Vis de la solution et mesures de réflectance (FORS) du pigment laqué et de la laine teinte (modification du spectre de réflectance en absorbance).

Les spectres de pigments laqués ou de laine teintées, pour l'alizarine et la purpurine, montrent des bandes d'absorption similaires à ceux des complexes en solution mais sont fortement élargies. Cela signifie que la nature chimique des complexes métalliques est identique (complexe Al-monoanion anthraquinones), que ce soit en solution, en pigment laqué ou dans la laine.

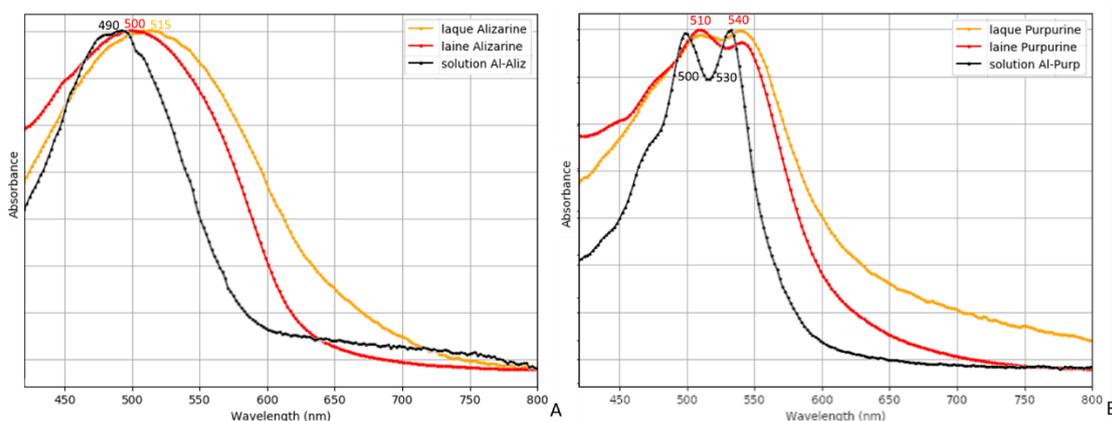


Figure 51 - Spectres d'absorbance normalisés dans le visible de complexes d'aluminium en solution, en laque ou sur de la laine pour (A) l'alizarine et (B) la purpurine.

De légères différences spectrales (déplacement bathochrome de quelques nm) sont néanmoins visibles. Comme il a déjà été prouvé, grâce à des analyses TOF-SIMS de laques d'alizarine⁵, que le site de complexation de l'alizarine avec l'aluminium est identique à celui en solution (site cétophénolate), ces différences spectrales ne peuvent seulement s'expliquer que par l'environnement chimique des molécules colorantes. En effet, l'aluminium, en plus d'être lié au colorant, est lié avec des ions OH^- pour les laques ou avec des protéines pour les laines teintées (Figure 52). Cela entraîne donc une modification de la densité électronique du colorant, et ainsi de son absorption.

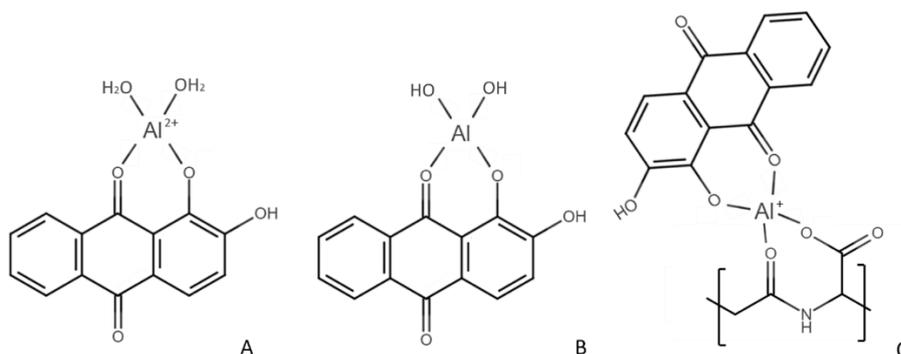


Figure 52 - Structure d'une molécule d'alizarine chélatée avec un ion aluminium, (A) dans une solution à pH=4, (B) dans un pigment laqué pH=7, (C) dans une laine teintée (en solution à pH=4)

III.1.3.4. Application aux autres colorants à mordant

Les autres anthraquinones

Les mêmes résultats, visibles Figure 53, ont pu être obtenus pour d'autres anthraquinones, tels que la rubiadine, la xanthopurpurine et même pour le primveroside de lucidine (glycoside). Ainsi, dans la teinture des colorants à mordant, l'aluminium se complexe, comme dans la laque et en solution, avec le groupement cétophénolate des anthraquinones monoanionés.

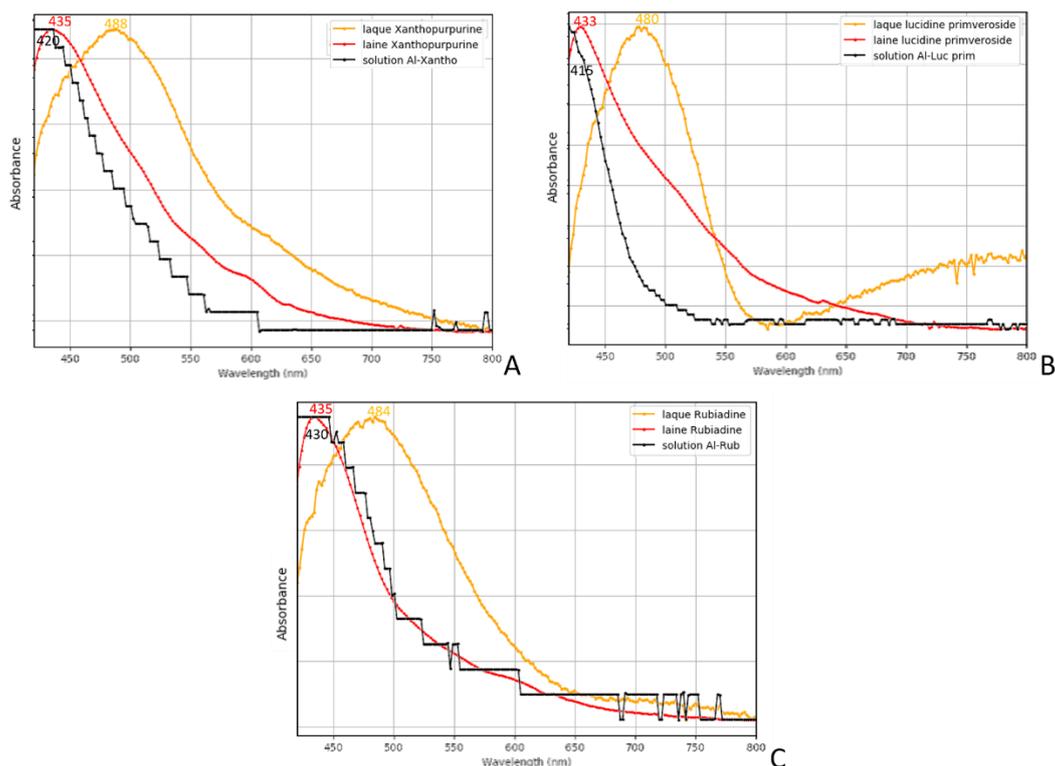


Figure 53 - Spectres d'absorbance dans le visible de complexes d'aluminium en solution, en laque ou sur de la laine pour (A) la xanthopurpurine, (B) le primveroside de lucidine et (C) la rubiadine.

Les flavonoïdes

La lutéoline, composé majoritaire de la gaude, est l'unique flavonoïde dont nous disposons. A haute concentration d'aluminium, elle peut former en solution un complexe sur le site cétophénolate (Figure 54A).^{10,11}

Les spectres de pigments laqués ou de laine teintes montrent, ici aussi, des bandes d'absorption similaires à celles des complexes en solution (Figure 54B). Cela signifie que la nature chimique des complexes métalliques est aussi identique, que ce soit en solution, en laque ou dans la laine pour les flavonoïdes.

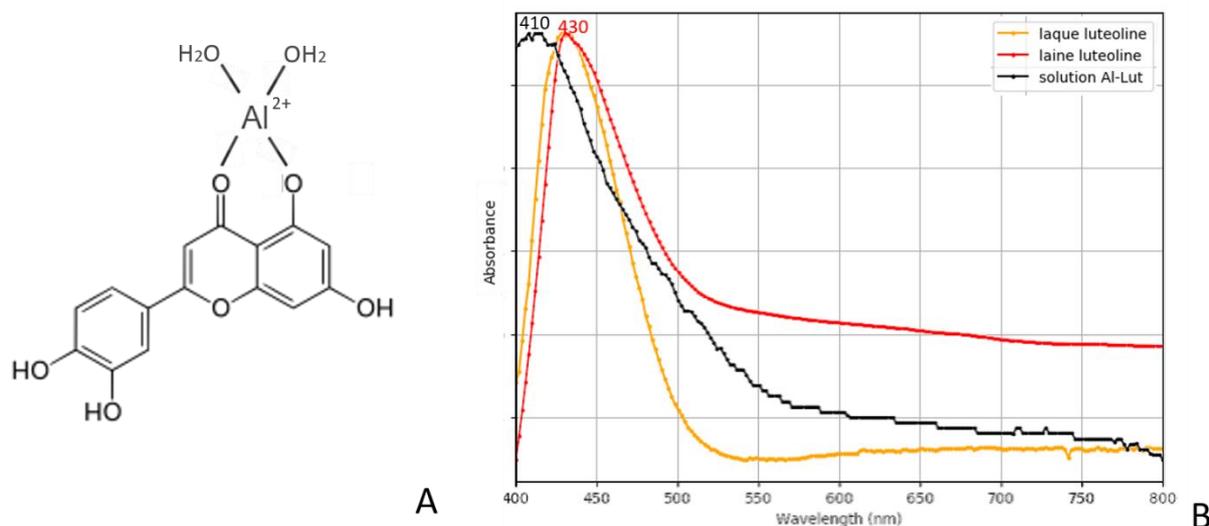


Figure 54 – (A) Structure d'une molécule de lutéoline chélatée avec un ion aluminium dans une solution à pH=4. (B) Spectres d'absorbance dans le visible de complexes d'aluminium en solution, en laque ou sur de la laine pour la lutéoline

III.1.3.5. Étude de la différence spectrale entre une laine mordancée et non mordancée teinte

Muni de ces observations, nous allons pouvoir comparer la bande d'absorption d'une laine mordancée à l'alun (préparée avec 25% molaire de sel d'aluminium par rapport au poids de laine) et d'une laine non mordancée, teinte avec de la purpurine et identifier l'origine des différences spectrales (Figure 55). La purpurine de la laine non mordancée a le même spectre d'absorption que la purpurine en solution à pH=6 (un maximum à 510 nm et deux épaulements à 480 et 550nm), avec un décalage de 10nm : elle n'est donc pas liée par des liaisons fortes à la laine qui modifierait son spectre d'absorption.

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillé. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- 2 bains de teintures identiques ont été préparés : 10mg de purpurine ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- La teinture de 1g de laine mordancée et 1g de laine non traitée a ensuite été effectuée : chaque laine a été ajoutée dans un bain de teinture et chauffée à 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante
- Mesures de réflectance (FORS) des laines teintes avant et après débouilli.

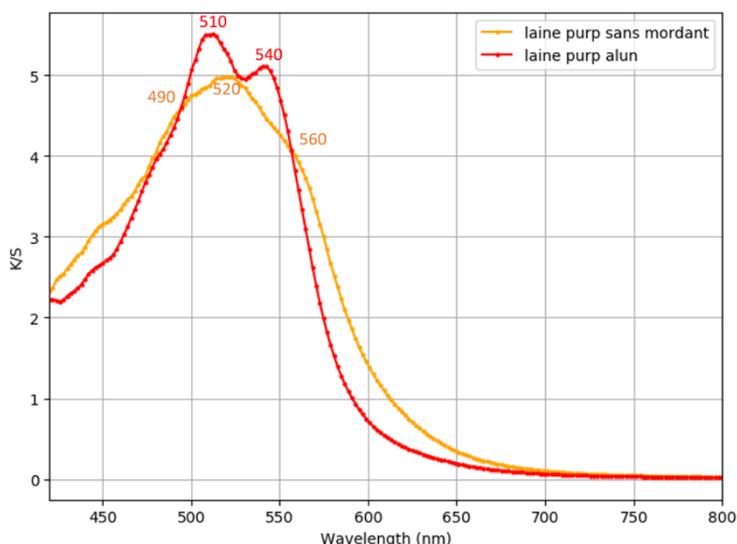


Figure 55 - Spectres K/S d'une laine non mordancée et une mordancée avec de l'alun (25%/poids de laine) teintées avec le même bain de purpurine

III.1.4. Étude du protocole de teinture

III.1.4.1. Ajout de la crème de tartre comme mordant

Dans le cas de plusieurs mordançages décrits dans les recettes anciennes (III.1.1 - Choix du protocole de teinture), de l'alun (rapport massique de 25% par rapport à la laine) et de la crème de tartre (rapport massique de 6% par rapport à la laine) sont utilisés. La crème de tartre, de formule développée $\text{COOH-CHOH-CHOH-COOK}$ est un biomordant, comme le tanin par exemple.¹² Il se lie avec la laine, grâce des liaisons hydrogènes, puis se lie avec l'aluminium.¹³ Ainsi, le nombre de sites d'aluminium est augmenté et donc la quantité de colorants absorbés sur la laine, pour un même bain, augmente (voir Figure 56A-B pour la purpurine).

Protocole :

- Laine mordancée de deux façons :
 - Avec l'alun : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
 - Avec l'alun et la crème de tartre : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun et de crème de tartre, composée de 0.25g d'alun, 0.06g de crème de tartre et de 40mL d'eau distillé. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- 2 bains de teintures identiques ont été préparés : 10mg de purpurine ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- La teinture de 1g de laine mordancée à l'alun et celle mordancée à l'alun et la crème de tartre ont été effectuée : chaque laine a été ajoutée dans un bain de teinture et chauffée à 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante
- Mesures de réflectance (FORS) des laines teintées.

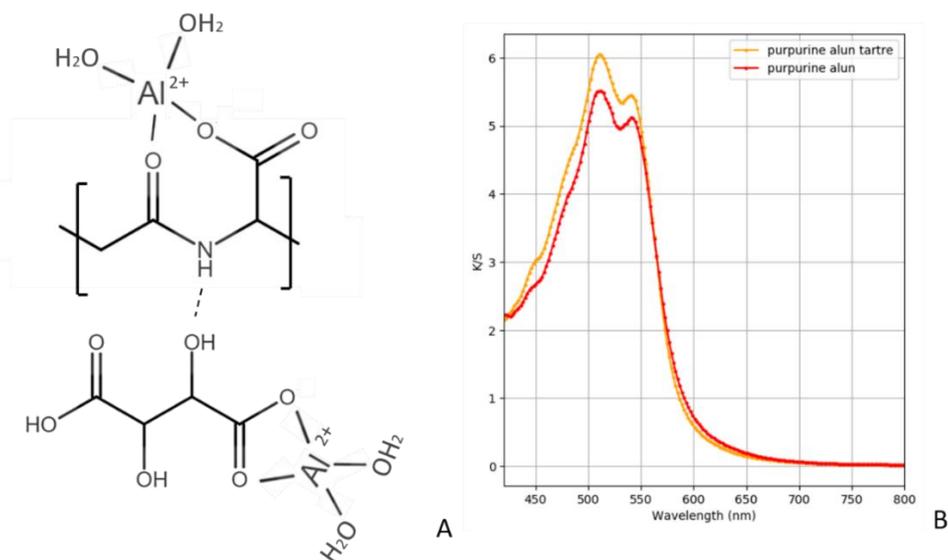


Figure 56 - (A) Modèle de la laine avec un groupe acide aspartique à pH=4 chélaté à un cation aluminium et lié par liaison hydrogène à de la crème de tartre, lui-même chélaté à un cation aluminium (B) Comparaison de deux spectres K/S de deux laines mordancées avec de l'alun et de la crème de tartre ou seulement de l'alun, teintées avec le même bain de purpurine.

III.1.4.2. Étude du rôle du pH

Comme la nature chimique des complexes métalliques est identique (complexe Al-monoanion anthraquinone), que ce soit en solution, en pigment laqué ou dans la laine, la modification du pH durant la teinture (pH entre 2 et 10), ne modifiera pas la bande d'absorption de la laine teintée dans un bain de teinture contenant une seule anthraquinone (Figure 57A pour la purpurine). On constate qu'elle pourra néanmoins induire une variation de son intensité : en effet, à pH=3 ou pH=6, la purpurine est plus soluble dans l'eau qu'à pH=10, ce qui entraîne une teinture plus importe.

En revanche, pour les mélanges de colorants, comme le pH peut faire varier leur solubilité, il se peut que le ratio des colorants fixés sur la laine se modifie et induise une différence spectrale qui pourra être observée. En effet, on constate pour la garance qu'une modification du pH entraîne une modification des bandes d'absorptions à pH 10 (Figure 57B).

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillé. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bains de teinture : 30mg de purpurine ou 1.5g de garance moulue ont été dissous dans 120 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- Chaque bain de teinture est divisé en 3 et le pH est ajusté à 3,6 et 10.
- De la laine mordancée est ajoutée dans chaque bain de teinture et chauffée à 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante
- Mesures de réflectance (FORS) des laines teintées.

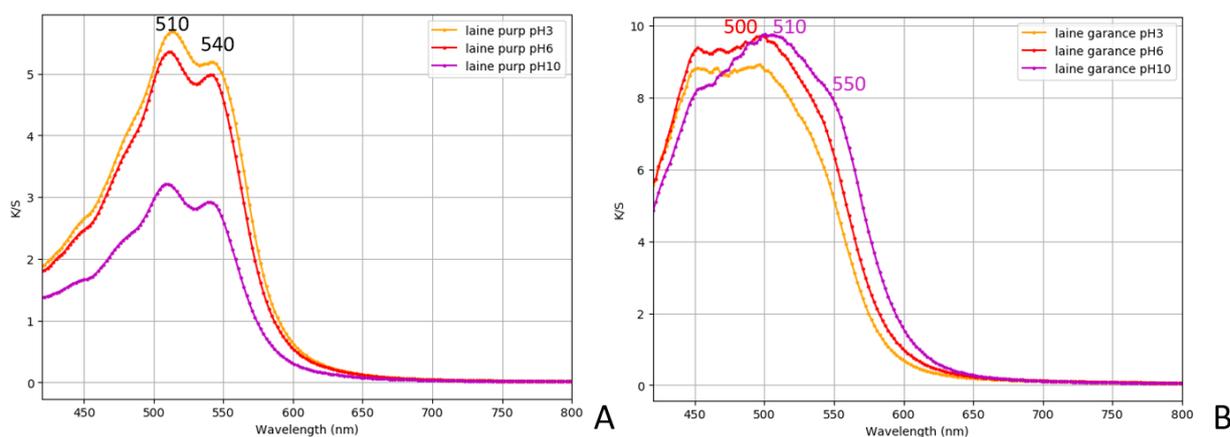


Figure 57 – Spectres K/S de laines mordancées avec de l'alun (25%/poids de laine) teintes à différents pH avec (A) le même bain de purpurine, (B) le même bain de garance

III.1.4.3. Étude du rôle de la température

La température d'extraction des molécules colorantes à partir des racines

Pour extraire le colorant de la plante, la température du bain de décoction est importante. En effet, des couleurs différentes peuvent être obtenues en changeant seulement les conditions d'extraction : suivant la température, la solubilité varie d'un composé à un autre. Par exemple, il a été noté que pour la *Rubia tinctorum* L., la laine sera plus concentrée en l'alizarine si la température du bain est maintenue basse ou en glycosides si les racines sont chauffées à 90°C (inhibition de l'activité enzymatique, qui favorise la transformation des glycosides en aglycones).¹⁴

La température du bain de teinture

Dans les recueils de teinture, la température de teinture est, lorsqu'elle est mentionnée, toujours indiquée aux alentours de 90°C. Cela peut s'expliquer par le fait que la température du bain permet d'augmenter la vitesse d'adsorption du colorant dans la laine,¹⁵ mais aussi, qu'elle conduit à une solubilisation plus importante des molécules colorantes présentes dans le bain de décoction. Ainsi, une teinture effectuée à 40°C sera moins intense qu'une autre réalisée à 90°C.

Il est important de souligner que la laine ne doit pas subir de changements trop brutaux de température, car elle pourrait alors feutrer. En effet, les écailles des fibres de laine ont la propriété de pouvoir s'accrocher les unes aux autres à l'échelle microscopique. Ce phénomène donne l'impression que le tissu se rétracte et devient compact. Quand la température augmente de façon trop soudaine, les fibres s'entremêlent d'un coup et se collent les unes aux autres de façon irréversible.¹⁶

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillé. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bains de teinture : 1g de garance moulue ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- Chaque bain de teinture est divisé en deux. De la laine mordancée est ajoutée dans chaque bain de teinture et chauffée à 40°C ou 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante
- Mesures de réflectance (FORS) des laines teintes.

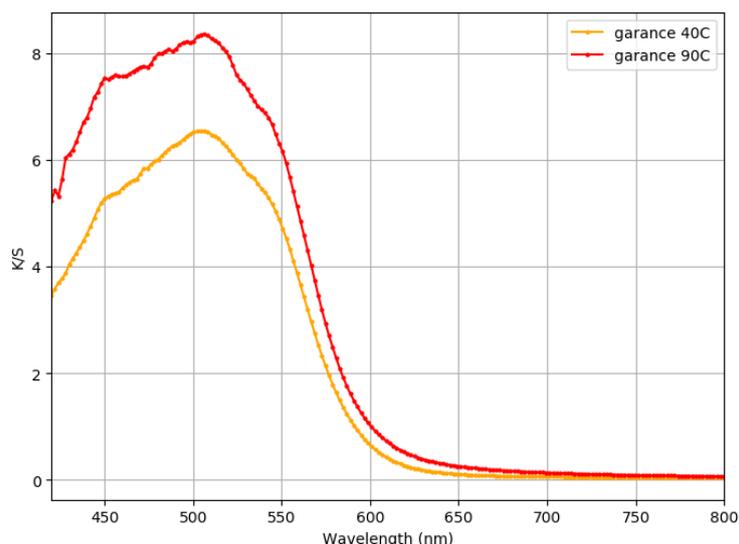


Figure 58 - Spectres K/S de laines mordancées avec de l'alun (25%/poids de laine) teintées avec de la garance à 40°C et 90°C

III.1.4.4. Étude du rôle de la durée de teinture

Dans les recueils de teinture, la teinture est effectuée à 90°C pendant 1 heure. Pour comprendre cette durée, la cinétique du bain de teinture de la garance, avec de la laine mordancée à l'alun, a été étudiée à 90°C. Pour cela, l'absorbance du bain de teinture est mesurée toutes les 5 minutes pour évaluer la quantité de molécules colorantes qui se sont fixées dans la laine (Figure 59A).

Le taux d'extraction E de la teinture est ensuite calculé en fonction de A_0 l'absorbance du bain de teinture à 410 nm (maximum d'absorption) au temps t_0 et A au temps t , tel que :

$$\text{Équation 12} \quad E_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0}$$

On remarque qu'après une première phase d'absorption quasi-linéaire, un équilibre est obtenu au bout de 45 minutes (Figure 59B). Le même résultat a été observé par Sadeghi-Kiakhani¹⁷. Cela confirme l'importance de la durée de séjour de la laine dans le bain proposée dans les recettes historiques.

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bain de teinture : 1g de garance moulue ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- 1g de laine mordancée est ajoutée dans chaque bain de teinture et chauffée jusqu'à 90°C pendant 1h.
- Un prélèvement 0.1mL, reconditionné dans 2mL d'eau distillée est effectué toutes les 5 minutes et analysé par absorbance UV-visible.

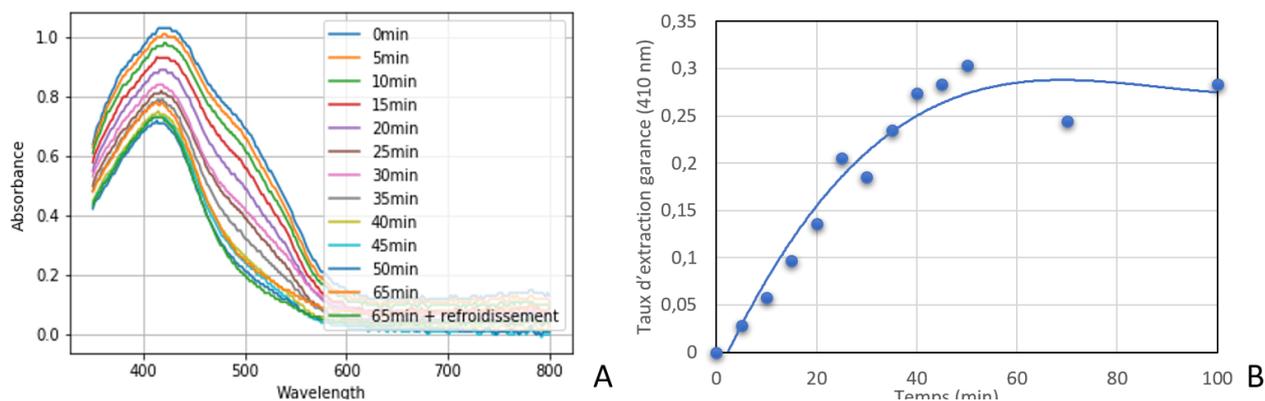


Figure 59 – Suivi cinétique de la teinture de la garance sur une laine mordancée (25% par rapport au poids de laine) par mesure de l’absorbance visible du bain de teinture. (A) Cinétique de l’absorbance du bain de teinture (B) Cinétique du taux d’extraction de garance à 410nm.

III.1.5. Étude de l’adsorption des colorants à mordant dans la laine

Cette dernière partie sur l’étude de la teinture des anthraquinones se concentre sur leur adsorption dans la fibre de laine. Nous étudierons tout d’abord, si un effet de saturation existe puis l’adsorption sélective des différentes molécules grâce à la chromatographie liquide.

III.1.5.1. Étude de la saturation des colorants à mordant dans la laine

Nous utiliserons l’alizarine pour réaliser cette étude. Pour étudier la saturation d’un colorant anthraquinone dans la laine, un fil de laine mordancée (25% alun / au poids de laine) est teint à 3 reprises dans 3 bains d’alizarine identique. L’alizarine est quantifiée dans la laine après chaque teinture (Tableau 6), selon la méthode décrite en III.1.2.4. L’erreur sur la mesure provient de l’incertitude de la balance $\Delta m = 0,02$ mg (deux pesées).

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bains de teinture : 50mg d'alizarine ont été dissous dans 160 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture. La solution est ensuite divisée en 4 bains de teinture identiques.
- La laine mordancée dans un des bains de teinture et chauffée jusqu'à 90°C pendant 1h, rincée, séchée et prise en photographie, puis l'opération est répétée dans 2 autres bains.
- Tous les bains de teintures sont ensuite transformés en pigments et le Protocole de quantification des colorants à mordant dans la laine p72 est appliqué.

Tableau 6 – Étude de la saturation de l'alizarine dans la laine mordancée à l'alun

Alizarine	Laques (Diluées avec blanc de titane 1 :1)	Laines	Concentration dans la laine (mg/g de laine)
Avant teinture			Si toute l'alizarine du bain était absorbée par la laine : $11,25 \pm 0,02$ mg/g de laine
1 ^{ère} teinture			$3,67 \pm 0,02$
2 ^{ème} teinture			$2,07 \pm 0,02$
3 ^{ème} teinture			$1,54 \pm 0,02$
Total			$7,28 \pm 0,06$

On remarque que la laine n'absorbe pas toutes les molécules colorantes présentes dans la solution durant la teinture. En effet, au bout du séjour dans le premier bain, elle absorbe seulement 3.7 mg d'alizarine alors que 11.2 mg étaient présents initialement dans la solution. Cependant, ce phénomène ne peut pas s'expliquer par une saturation de la laine, puisque l'adsorption continue au cours de la 2^{ème} et 3^{ème} teinture. Ainsi, la seule explication provient de la formation d'une pression osmotique entre la solution et la cuticule de la laine, quand leur concentration en colorant est égale.¹⁸ Le colorant ne peut alors plus s'absorber dans le cortex de la fibre.

On remarque ensuite que l'adsorption d'alizarine dans la laine décroît à chaque nouvelle teinture. La fixation des colorants serait ainsi limitée par les sites d'aluminium présents dans la laine. L'alizarine suivrait donc un isotherme de Langmuir : une fois que la molécule occupe le site, il devient saturé et plus aucune interaction ne peut exister à cette position. Cette hypothèse a aussi été validée par Robert Hendersen en 2013.¹⁹

III.1.5.2. Comparaison des sites de fixation entre les anthraquinones et les flavonoïdes

Comme nous ne disposons pas de flavonoïdes seuls en quantité suffisante au laboratoire, nous utiliserons de la gaude séchée et broyée pour comparer les nombres de sites de fixation entre les anthraquinones et les flavonoïdes.

Nous comparerons la quantité d'alizarine absorbée dans la laine mordancée, selon la méthode décrite en III.1.2.4., sur une laine naturelle ou teinte avec un peu de gaude ou bien teinte avec beaucoup de gaude (Tableau 7).

Protocole :

- Laine mordancée : 3 x 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bains de teinture :
 - 50mg d'alizarine ont été dissous dans 160 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés. La solution est ensuite divisée en 4 bains de teinture identiques.
 - 0.5 g de gaude (**Bain gaude 1**) et 1 g de gaude (**Bain gaude 2**) ont chacun été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former les deux bains de teinture
- Deux laines mordancées sont teintées avec les deux bains de gaude - 90°C pendant 1h, rincées et séchées
- Les trois laines sont ensuite teintées dans les bains de teinture identiques d'alizarine, rincées et séchées
- Tous les bains de teintures sont ensuite transformés en pigments et le Protocole de quantification des colorants à mordant dans la laine p36 est appliqué

Tableau 7 – Comparaison des sites de fixation entre les anthraquinones et les flavonoïdes sur une laine mordancée

Alizarine	Laines avant teinture à l'alizarine	Laques (Diluées avec blanc de titane 1 :1)	Laines	Concentration dans la laine (mg/g de laine)
Bain alizarine avant teinture				Si toute l'alizarine du bain était absorbée par la laine : 11,25 ± 0,02 mg/g de laine
Laine mordancée				3,67 ± 0,02
Laine mordancée teinte avec Bain Gaude 1				3,24 ± 0,02
Laine mordancée teinte avec Bain Gaude 2				2,50 ± 0,02

On peut remarquer que plus la laine est concentrée en flavonoïdes constituant la gaude, plus la quantité d'alizarine absorbée sur la laine diminue. Ainsi, l'alizarine se fixe sur les mêmes sites que les flavonoïdes, soit les mêmes aluminiums fixés sur les groupements carboxylate de la laine.

III.1.5.3. Étude de l'adsorption sélective des colorants à mordants

La garance

En effectuant la cinétique de teinture de la *Rubia tinctorum* L., nous observons qu'au cours de la teinture, le bain de décoction de garance passait du rouge au jaune (Figure 60). Or, la variation du pH au cours de la teinture n'est que de 0,5 (passage de pH=4 à pH=3,5), ce qui n'explique pas un changement de couleur. Il semble que les espèces rouges s'absorbent sélectivement sur les sites de fixation aluminium présents sur laine, de ce qui conduit à laisser les autres molécules dans le bain de teinture.

La même hypothèse est retenue en transformant le bain de teinture de la garance avant et après la teinture en pigments laqués (Figure 61). Avant la teinture, la garance a deux maximums à 510 et 540 nm, caractéristique de la purpurine. Après la teinture, le maximum est à 490 nm, ce qui ne correspond ni à l'alizarine ni à la purpurine : d'autres anthraquinones ont complexé avec l'aluminium.

Protocole :

- Même protocole que pour l'étude du temps de teinture p84
- Pour les pigments laqués avant et après teinture : voir Protocole pigments laqués p72

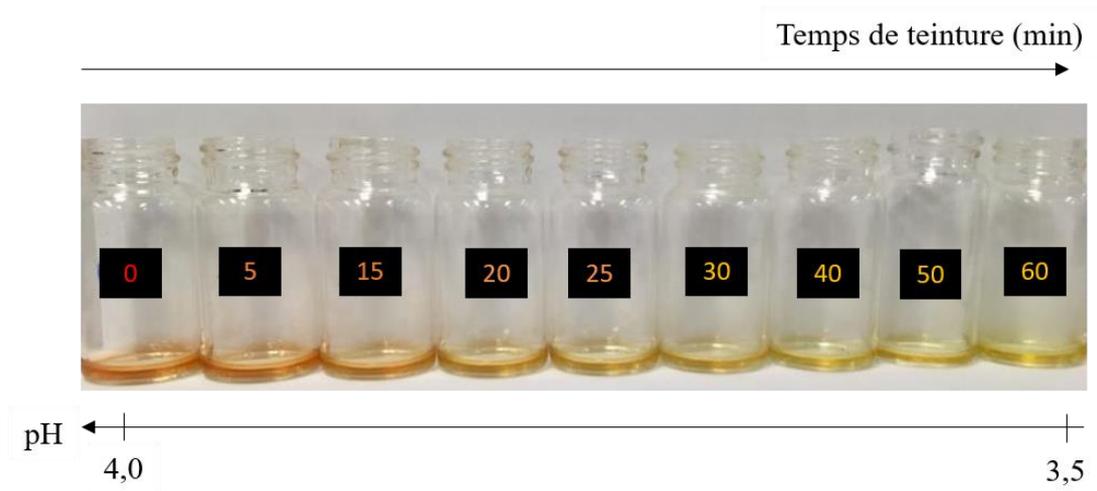


Figure 60 – Suivi cinétique de la couleur du bain de décoction de garance au cours de la teinture

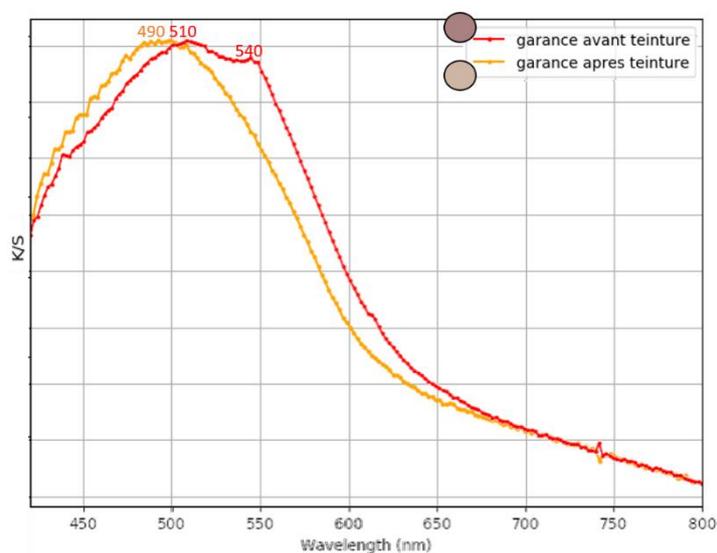


Figure 61 – Spectres K/S d'un bain de garance, transformé en pigment laqué, avant et après teinture

Pour comprendre plus en détails le changement de composition du bain de décoction avant et après teinture, nous allons l'analyser par chromatographie liquide (UHPLC) couplé à un détecteur DAD (Figure 62).

Protocole analyse du bain de teinture :

- 200 μ L de chaque solution de bain de teinture ont été filtrés à l'aide d'un filtre seringue PTFE Phenomenex (0,45 μ m, 4 mm), placés dans un dessiccateur sur du P2O5, séchés complètement puis reconstitués avec le solvant H2O : MeOH + 0,05 % formic acid (1:1 v / v ; 200 μ L)
- Les solutions ont ensuite été filtrées à l'aide d'un filtre seringue PTFE Phenomenex (0,2 μ m, 4 mm) avant d'être analysées par UHPLC-DAD (2,5 μ L).

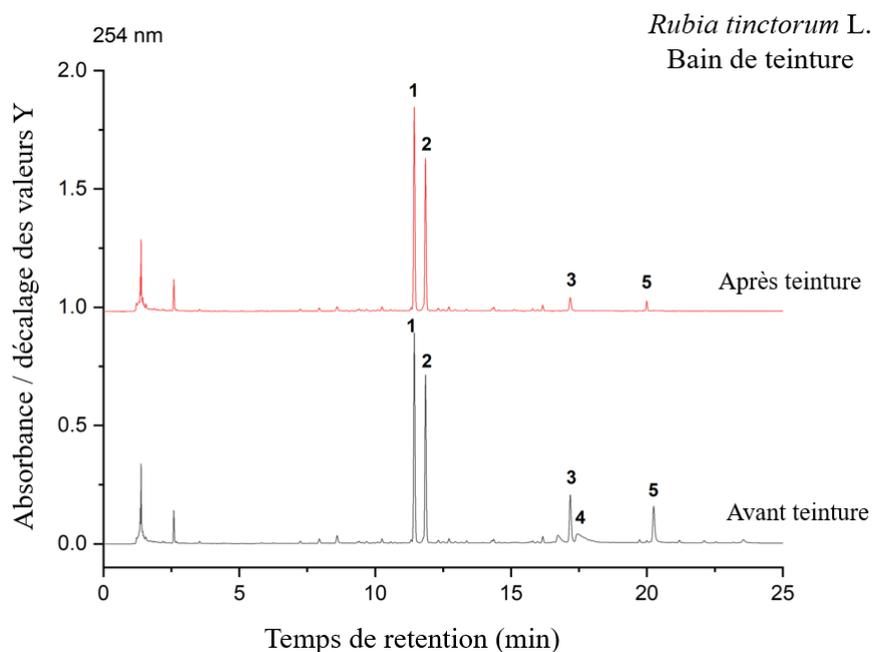


Figure 62 – HPLC-DAD chromatogrammes d’un bain de décoction de garance avant et après avoir subi une teinture avec une laine mordancée à l’alun, monitorés à 254nm – Identification des pics basés sur leur spectre UV-Vis et leur temps de rétention (1) acide ruberythrique (2) primveroside de lucidine (3) alizarine (4) munjistine (5) purpurine

En comparant les chromatogrammes du bain de décoction de garance avant et après avoir subi une teinture avec une laine mordancée à l’alun, nous remarquons qu’après teinture, l’intensité d’absorbance des anthraquinones alizarine (3), munjistine (4), et purpurine (5) a fortement diminuée, alors celles de l’acide ruberythrique (1) et le primveroside de lucidine (2) sont toujours aussi fortes. Il est intéressant de remarquer que ces deux groupes de composés appartiennent à deux catégories d’anthraquinones : les aglycones (alizarine, purpurine et munjisine) et les glycosides (acide ruberythrique et primveroside de lucidine).

Ce phénomène peut être dû au fait que les glycosides sont plus solubles dans l’eau que les aglycones ou qu’ils ont moins d’affinité pour la fibre de laine car la présence d’un sucre entraîne plus d’encombrement stérique sur les sites d’aluminium que pour les aglycones, ce qui contraint leur fixation.

La gaude

Les composés majoritaires sont la lutéoline et ses glycosides et, en plus faible quantité, l’apigénine et le chrysoériol ainsi que leurs glycosides.²⁰ Si on compare le spectre d’adsorption d’un bain de teinture de gaude avec celui de lutéoline (Figure 63A), on constate qu’ils ne sont pas similaires et que la gaude contient plus de composés que la lutéoline. Cependant, le spectre de réflectance de la laque de gaude et de la lutéoline (Figure 63B) et ceux des laines teintées (Figure 63C), obtenus à partir des mêmes bains de teinture sont presque identiques. Ainsi pour les flavonoïdes également, l’absence de sucre facilite leur fixation sur les sites mordancés.

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bains de teinture : 5mg de lutéoline ou 1g de gaude séchée ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- Chaque bain de teinture est divisé en 2 et analysé en absorbance UV-Visible
 - Un bain de teinture est transformé en pigment laqué selon le protocole pigments laqués p72.

- De la laine mordancée est ajoutée dans chaque bain de teinture et chauffée à 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante
- Mesures de réflectance (FORS) des pigments laqués et des laines teintées.

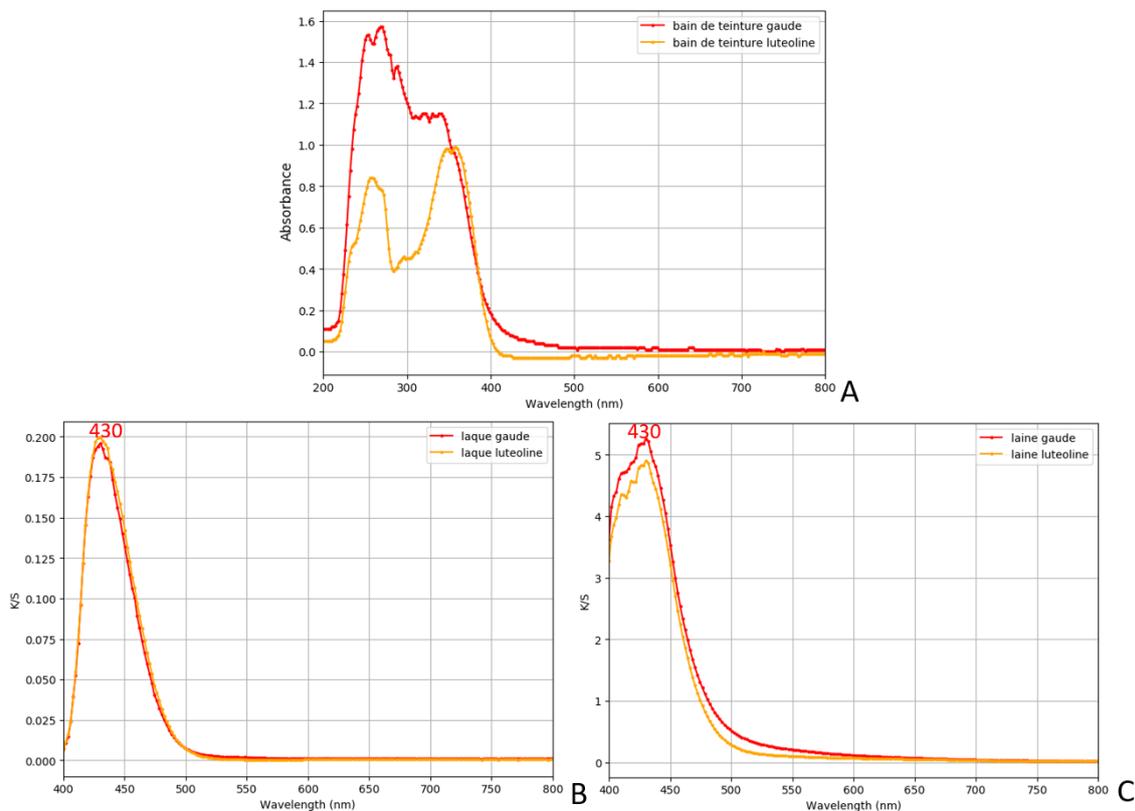


Figure 63 – Comparaison de la gaude et de la lutéoline, dans un bain de teinture, dans une laque et dans une laine mordancée à l'alun. (A) Spectres d'absorption UV-Visible des bains de teinture de gaude et de lutéoline (pH=6). (B) Spectres K/S des bains de teinture de gaude et de lutéoline, transformés en pigments laqués. (C) Spectres K/S des laines, mordancées à l'alun et teintées avec les bains de teinture de gaude et de lutéoline.

III.2. Les colorants à cuve : l'indigotine

Nous nous intéressons ici au mécanisme de teinture des colorants à cuve, dans notre cas l'indigotine.

III.2.1. Choix du protocole de teinture

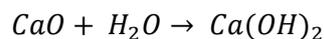
Pour la teinture au pastel, nous avons choisi d'analyser de nouveau un protocole provenant du mémoire sur la teinture publié par Jean Hellot en 1750 (Figure 64).¹

ON fait une Cuve d'Indigo avec l'urine qui vient en couleur à froid, & sur laquelle on travaille aussi à froid. On prend pour cet effet quatre livres d'Indigo en poudre, qu'on fait digérer sur les cendres chaudes pendant vingt-quatre heures dans quatre pintes de vinaigre. Au bout de ce temps, si tout ne paroît pas encore bien dissout, on le broye de nouveau dans un mortier avec la liqueur, & on y ajoute peu à peu de l'urine. On brasse & on pallie bien le tout ensemble; ce qu'on continue soir & matin pendant huit jours, ou jusqu'à ce que la Cuve paroisse verdir à la superficie, lorsqu'on la pallie, & qu'elle fasse de la fleurée comme la Cuve ordinaire. On travaille alors dessus sans y faire autre chose que de la pallier deux ou trois heures auparavant. Cette forte Cuve étant rassise, vous y mettez un échantillon que vous ne leverez qu'au bout d'une heure, pour voir l'effet du Pastel; & si l'échantillon est d'un beau verd, & qu'il prenne un bleu foncé à l'air.

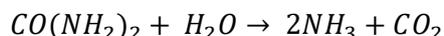
Figure 64 - Recette de teinture pour l'indigo, tirée du livre *L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint* de Jean Hellot (1750) (p147).

Dans cet extrait, de l'urine et des cendres chaudes (le plus souvent riches en potasse et en chaux) sont utilisées pour effectuer la réduction basique transformant l'indigotine, en leuco-indigo, colorant soluble dans l'eau permettant la teinture.

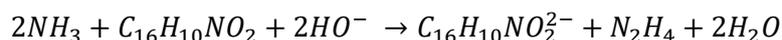
La chaux vive (CaO) se transforme dans l'eau en chaux éteinte Ca(OH)_2 , qui est source d'ions OH^- tel que :



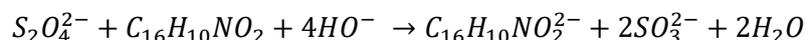
L'urée, $\text{CO(NH}_2)_2$, contenue dans l'urine se transforme dans l'eau en ammoniacque NH_3 :



L'ammonique, en solution basique, réduit enfin l'indigo en leuco-indigo soluble dans l'eau, tel que :



Pour reproduire la teinture de l'indigo au laboratoire, nous utiliserons de la soude NaOH, pour rendre basique la solution et du dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ pour réduire l'indigo en leuco-indigo, comme cela est effectué dans plusieurs publications contemporaines sur la teinture à l'indigo^{21,22}.



Le protocole choisi pour reproduire la teinture au laboratoire est le suivant :

La teinture est réalisée dans un bêcher contenant 2 à 200 mg d'indigo, 0,1 à 0,6 g de dithionite de sodium et 100 mL d'eau déminéralisée. La solution est fixée à un pH de 7 avec l'ajout d'hydroxyde de sodium et maintenue à 50°C pendant 30 min, jusqu'à ce que la solution soit verte. 1 g de laine est ensuite placé dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante.

III.2.1.1. Explication du protocole de teinture du laboratoire

La durée de teinture : dans la recette historique, la durée de teinture en présence de leuco-indigo est fixée à 1 heure.¹ Des études cinétiques sur la teinture ont été effectuées en 2012 par Baig²¹ attestant que la teinture à cuve s'effectue en fait très rapidement. Le maximum d'absorption est atteint dès 10 minutes

puis à partir de 60 minutes, la couleur diminue car on observe une réduction trop importante des molécules colorantes.

Le pH : Le pH optimum est vers 7.²¹ En effet, à un pH trop faible (pH<6), le leuco-indigo précipitera, et à un pH supérieur à 8, la fibre de la laine sera trop déprotonée pour pouvoir fixer le colorant anionique.

III.2.2. Spectres d'adsorption UV-Visible

III.2.2.1. Indigotine en solution

L'indigotine, couramment appelé indigo, est soluble dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). Son spectre d'absorbance n'est visible que pour sa forme protonée car son pKa est trop élevé pour être effectué au laboratoire (Figure 65 et Figure 66). La bande d'absorption à 620 nm correspond à des transitions électroniques $\pi-\pi^*$, entre le plus haut état HOMO au plus bas LUMO.²³

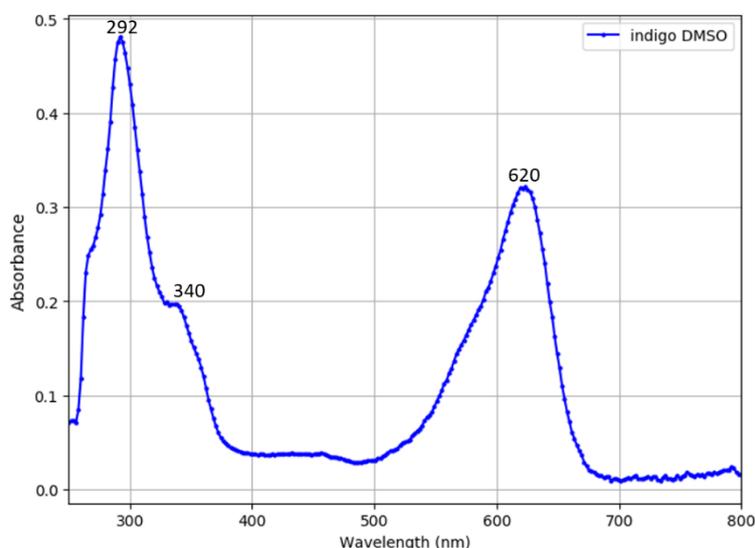


Figure 65 – Spectre d'absorbance UV-Vis de la molécule d'indigotine dans de DMSO

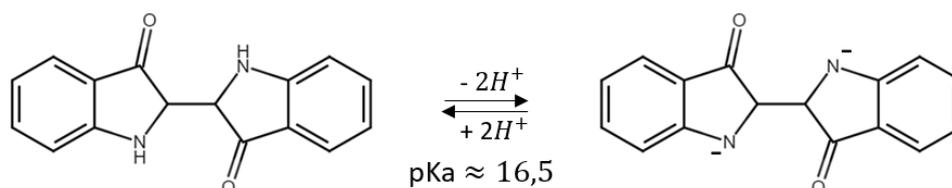


Figure 66 – Effet du pH sur la molécule d'indigotine

III.2.2.2. Comparaison des spectres d'absorption visible de l'indigotine en solution, pur ou sur la laine

Les spectres d'absorption visible de l'indigotine en solution dans du DMSO, pure ou dans une laine teinte ont été comparés (Figure 67).

Protocole :

- Pour la solution : 1mg d'indigo dissous dans 15mL de DMSO – Mesure absorbance UV-Visible
- Pour la molécule pure : 1 mg d'indigo dissous dans 19mg de TiO₂ et pastillée à l'aide d'une presse - Mesure de réflectance visible (FORS)
- Pour la laine teinte : 20 mg d'indigo ajouté dans un bain contenant 0,15 g de dithionite de sodium et 100mL d'eau déminéralisée à pH7. Quand la solution est verte 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante – Mesure de réflectance visible (FORS)

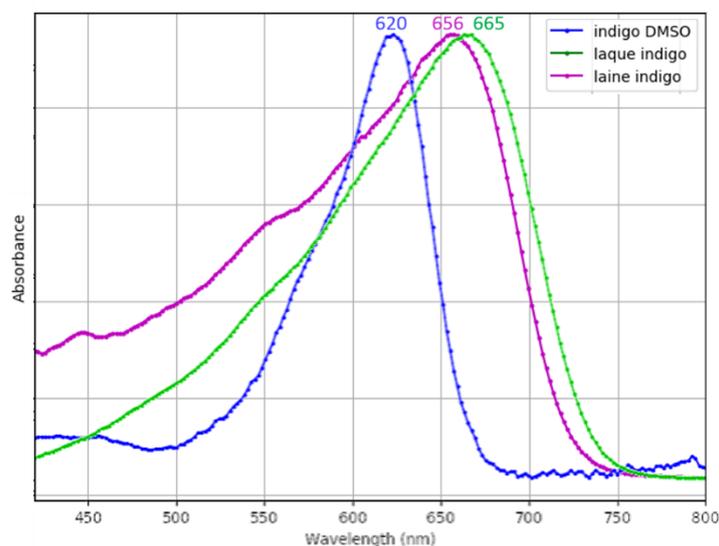


Figure 67 - Spectres d'absorbance dans le visible de l'indigotine en solution DMSO, pur ou sur de la laine.

Les spectres d'absorption visible de l'indigo dans différents états montrent une bande d'absorption similaire mais avec un déplacement bathochrome et un élargissement pour la molécule pure et sur la laine par rapport à l'indigotine en solution. Comme la bande d'absorption est similaire, nous pouvons faire l'hypothèse que la nature chimique des liaisons est identique que ce soit en solution, pur ou dans la laine.

Les différences proviennent d'un environnement chimique différent pour les molécules d'indigo. La transition électronique $\pi-\pi^*$ est très influencée par l'état d'agrégation, la solvataion et le pH. En effet, dans l'indigotine pure, des liaisons hydrogènes intermoléculaires se forment, entraînant l'apparition d'agrégats²⁴ (Figure 68), alors que, dans des solvants polaires comme le DMSO, il existe des liaisons hydrogènes avec le solvant, ce qui entraîne une diminution de la force de la liaison N-H de l'indigo, et donc un déplacement hypsochrome (déplacement vers les plus faible longueur d'onde).²³ L'absorption visible de la laine teinte à l'indigo, montre ainsi un maximum à une longueur d'onde comprise entre celle de la forme pure et celle dans un solvant polaire, car des liaisons hydrogènes existent entre l'indigo et la laine, mais aussi entre les molécules d'indigo elles-mêmes.

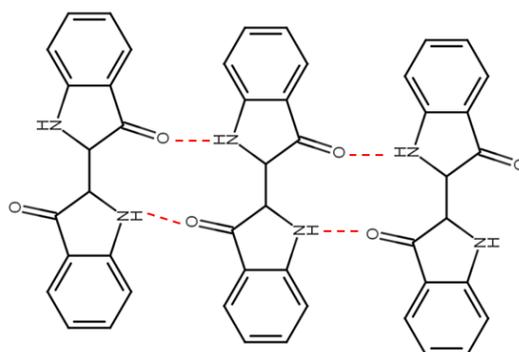


Figure 68 – Agrégats de trois molécules d’indigotine, par liaisons hydrogènes intermoléculaires

De plus, l’élargissement des pics, constaté pour l’indigo pur et la laine teintée, est aussi une caractéristique de la présence d’agrégats d’indigo : plus la concentration en indigo est intense, plus l’indigo absorbe dans le bleu et le vert (450-550 nm) (Figure 69).²¹

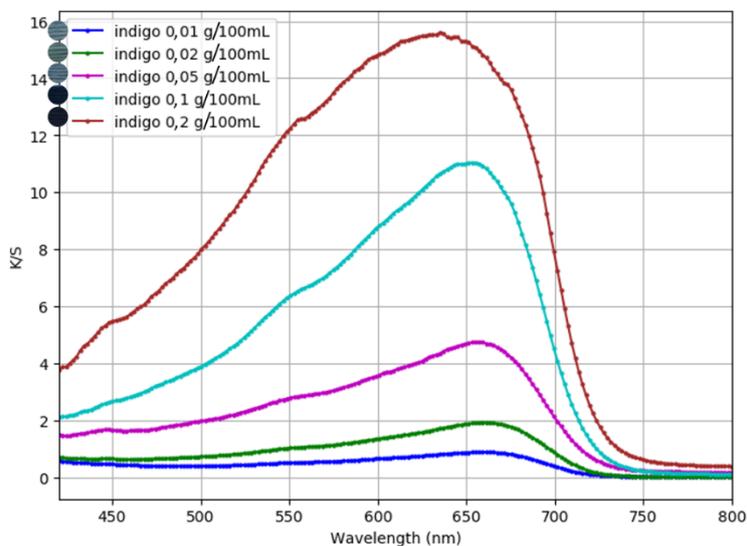


Figure 69 - Spectres K/S dans le visible d'une laine teinte avec de l'indigotine à concentrations croissantes

III.2.3. Méthode de quantification des colorants à cuve dans la laine

Pour quantifier les colorants à cuve fixés dans la laine, la mesure de la différence d’absorbance UV-Visible avant et après la teinture pourrait être, comme pour les colorants rouges, une bonne mesure. L’indigo – bleu - est sous sa forme leuco-indigo – vert - dans le bain de teinture, mais au contact de l’air il s’oxyde très rapidement en indigo, molécule insoluble dans l’eau. Une partie des molécules n’est alors plus mesuré avec cette méthode d’analyse, ce qui rend la quantification impossible (Figure 70).

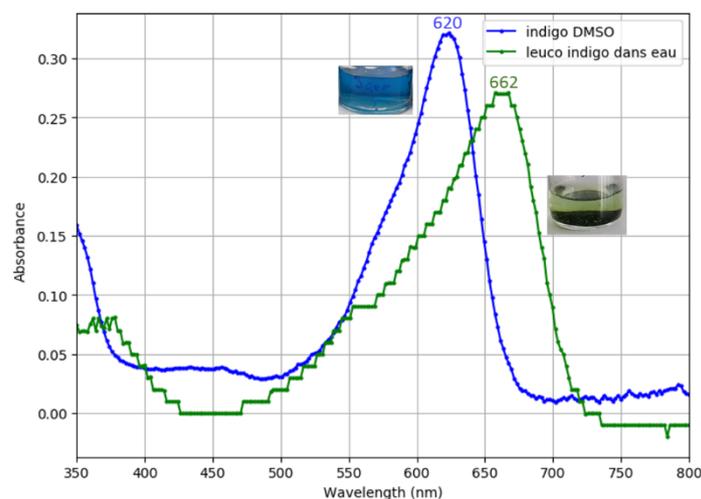


Figure 70 – Spectres d’absorption UV-Visible de l’indigo dissous dans le DMSO et du leuco-indigo dissous dans l’eau

Une autre solution possible serait de prélever quelques mL du bain avant et après teinture, de faire évaporer le solvant tout en permettant l’oxydation complète du leuco-indigo en indigo, de resolubiliser l’indigo dans le DMSO, puis de comparer les mesures d’absorbances obtenues (Figure 71).

Protocole :

- Préparation de la cuve d’indigo : 20 mg d’indigo ajouté dans un bain contenant 0,15 g de dithionite de sodium et 100mL d’eau déminéralisée à pH7.
- Quand la solution est verte :
 - Prélèvement de 1 mL – évaporation solvant sous hotte – re-solubilisation dans 10 mL de DMSO – Mesure d’absorbance UV-Visible
 - 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante – Mesure de réflectance visible (FORS)
 - Prélèvement de 1 mL – évaporation solvant sous hotte – re-solubilisation dans 10 mL de DMSO – Mesure d’absorbance UV-Visible

Le problème rencontré est que la teinture de 1g de laine ne modifie pas fortement la concentration en indigo dans la cuve. En effet, elle reste beaucoup plus importante que ce qui se fixe sur la laine. Ainsi, la quantification dans la laine n’a pas été possible de cette façon.

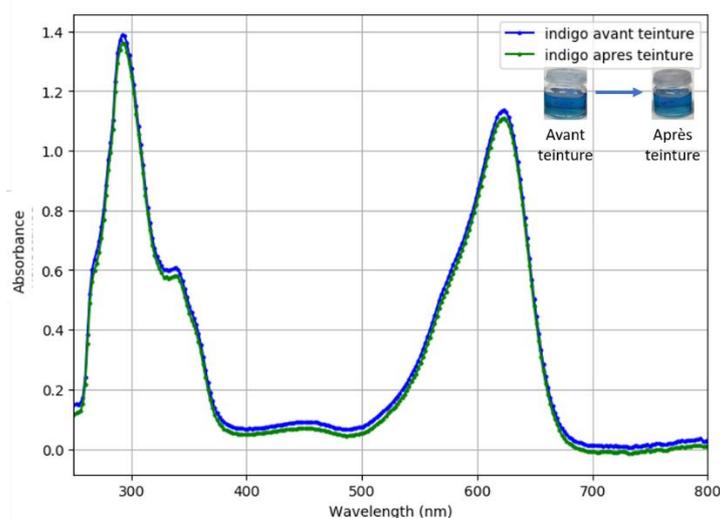


Figure 71 - Spectres d'absorption UV-Visible de l'indigo présents dans les cuves d'indigo avant et après teinture

Cependant, nous avons remarqué qu'à 550nm, le K/S de la laine teinte augmente linéairement avec la concentration de la cuve en indigo, du fait de l'élargissement des bandes entre 400 et 600 nm lié à la présence d'agrégats d'indigo (Figure 72). Nous décidons ainsi, non pas de quantifier la quantité d'indigo dans la laine, mais de relier le K/S de laine à la concentration de la cuve d'indigo utilisée pour teindre la laine.

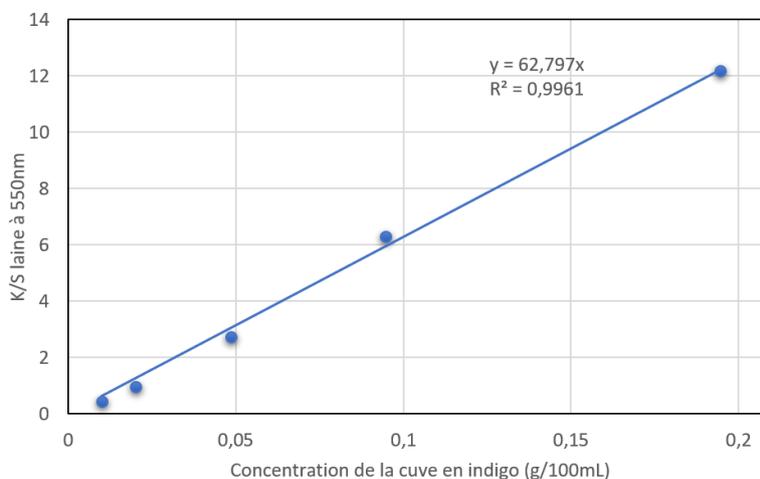


Figure 72 – K/S de la laine teinte à 550nm en fonction de la concentration de la cuve en indigo

III.2.4. Étude de l'adsorption des colorants à cuve dans la laine

Cette dernière partie sur l'étude de la teinture des colorants à cuve sur la laine se concentre sur leur adsorption dans la fibre. Nous étudierons tout d'abord leur saturation dans la laine et enfin nous comparerons les sites de fixations sur la laine à ceux des colorants à mordant.

III.2.4.1. Étude de la saturation des colorants à cuve dans la laine

Pour étudier leur saturation dans la laine, un fil de laine est teint à deux reprises dans une cuve d'indigo à deux concentrations différentes. La concentration de la cuve d'indigo par rapport à la teinte de la laine est calculée après chaque teinture (Tableau 8), selon la méthode décrite en III.2.3.

Protocole :

- Préparation des cuves d'indigo : 20 mg / 70 mg d'indigo ajoutés dans un bain contenant 0,15g / 0,25g de dithionite de sodium et 100mL d'eau déminéralisée à pH7.
- 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante.
 - Mesure de réflectance visible (FORS) de la laine teinte
- L'opération est répétée une seconde fois avec la même laine teinte

Tableau 8 – Étude de la saturation de l'indigo dans la laine

	Concentration de la cuve du bain de teinture (mg/100mL)			
	20,10 ± 0,01		74,21 ± 0,01	
	1 ^{er} bain	2 ^{ème} bain	1 ^{er} bain	2 ^{ème} bain
Laine				
K/S à 550 nm	1,25	2,64	4,67	10,1
Concentration de la cuve du bain calculée (g/100mL)	19,90 ± 0,01	42,04 ± 0,01	74,37 ± 0,01	160,08 ± 0,01

Tout d'abord, on peut remarquer que la laine n'absorbe pas tous les colorants possibles pendant la teinture. En effet, l'adsorption continue au cours de la 2^{ème} teinture. Ainsi, comme pour les colorants à mordant, la seule explication provient de la formation d'une pression osmotique entre la solution et la cuticule de la laine, quand leur concentration en colorant est égale.¹⁸ Le colorant ne peut alors plus s'adsorber dans le cortex.

On remarque ensuite que deux bains de teintures équivalent à une teinture dans une cuve deux fois plus concentrée. La sorption ne semble donc pas être limitée par les sites (groupement amide) présents dans la laine. En effet, comme discuté auparavant, des liaisons hydrogènes intermoléculaires se forment, entraînant l'apparition d'agrégats d'indigo²⁴ (Figure 68). La fixation de l'indigo sur la laine, comme prouvé par Komboonchoo *et al.*²⁵, correspond ainsi à un isotherme d'adsorption de Freundlich (adsorption en multicouches illimitée).

Ces résultats sont aussi en accord avec les recettes historiques, qui évoquent toujours le fait d'enchaîner les teintures d'indigo pour intensifier la couleur bleu, jusqu'à la rendre noire.¹

III.2.4.2. Comparaison des sites de fixation avec les colorants à mordant

Pour étudier les sites de fixation, nous comparerons la quantité d'alizarine absorbée dans la laine mordancée, selon la méthode décrite en III.1.2.4., sur une laine non teinte, teinte avec un peu d'indigo et teinte avec beaucoup d'indigo (Tableau 9).

Protocole :

- Teinture à l'indigo :
 - Préparation des cuves d'indigo : 20 mg / 200 mg d'indigo ajoutés dans un bain contenant 0,15g / 0,6g de dithionite de sodium et 100mL d'eau déminéralisée à pH7.
 - 1g de laine est inséré dans chaque solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante.
- Laine mordancée : les laines teintées avec l'indigo et 1 g de laine non traitée sont ajoutées dans une solution d'alun, composée de 0.75g d'alun et de 120mL d'eau distillé. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bains de teinture alizarine : 50mg d'alizarine ont été dissous dans 160 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés. La solution est ensuite divisée en 4 bains de teinture identiques.
- Les trois laines sont ensuite teintées dans les bains de teinture identiques d'alizarine, rincées et séchées
- Tous les bains de teinture d'alizarine sont ensuite transformés en pigments et le Protocole de quantification des colorants à mordant dans la laine p72 est appliqué.

Tableau 9 – Comparaison des sites de fixation entre les colorants à cuve et les colorants à mordant

Traitements avant teinture avec l'alizarine		Laine avant teinture	Laine après teinture	Concentration dans la laine (mg/g de laine)
Laine mordancée à l'alun				3,67 ± 0,02
Teinture de la laine avec de l'indigo	Concentration de la cuve : 0,02 g/100mL			3,56 ± 0,02
	Concentration de la cuve : 0,19 g/100mL			3,52 ± 0,02

On peut remarquer que quelle que soit la concentration de la laine en indigo, la concentration d'alizarine dans la laine reste à peu près identique. Ainsi, les colorants à cuve se fixent sur la laine sur des sites différents de ceux des colorants à mordant (groupements amide au lieu des groupements carboxylate).

III.3. Conclusion générale sur l'étude de la teinture

L'objectif de ce chapitre était d'étudier le phénomène de teinture des colorants à mordant et des colorants à cuve, grâce à des techniques spectroscopiques et chromatographiques. Cela nous a permis d'expliquer les protocoles décrits dans des recettes historiques de teinture.

Pour les colorants à mordant, un mordant, couramment l'alun, est nécessaire pour obtenir une teinture durable résistant au débouilli. L'alun, dissous en Al^{3+} dans l'eau, induit la formation de complexes entre les ions à base d'aluminium et les groupements carboxylate de la laine à un pH optimum de 4, puis avec le site cétophénolate des molécules colorantes. La modification du pH (entre 2 et 10) dans un bain de teinture ne contenant qu'un seul composé ne modifie donc pas la bande d'absorption de la laine teinte. Cependant, son intensité, elle, dépend du temps, de la température, du pH, et de la concentration du bain de teinture. Pour finir, la sorption des colorants à mordant sur la laine mordancée est limitée par les sites d'aluminium présents dans la laine et est favorisée pour les molécules aglycones.

Pour les colorants à cuve, une réduction basique transformant les pigments en colorant dans l'eau est nécessaire pour teindre la laine. Ces colorants se fixent ensuite, grâce à des liaisons hydrogènes, sur les groupements amide de la laine, puis s'agrègent entre eux, à l'aide de liaisons hydrogènes intermoléculaires. La sorption des colorants à cuve sur la laine est ainsi illimitée. L'intensité de la bande d'absorption de la laine teinte dépend, elle aussi, du temps, du pH, de la température, de la concentration de la cuve de teinture mais aussi surtout du nombre d'immersions de la laine dans la cuve.

Maintenant que nous avons compris chimiquement les recettes de teintures historiques, l'objectif prochain est de développer une méthode non invasive pour l'identification et la quantification des colorants sur des tapisseries historiques.

III.4. Références

- (1) Hellot, J. (1685-1766) A. du texte. *L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint, avec une instruction sur les déboiillis*; 1750.
- (2) Simpson, W. S.; Mason, P. C. R. Absorption of Silver Ions by Wool. *Textile Research Journal* **1969**, 39 (5), 434–441. <https://doi.org/10.1177/004051756903900505>.
- (3) Bendak, A.; Raslan, W. M.; Salama, M. Treatment of Wool with Metal Salts and Their Effects on Its Properties. *Journal of Natural Fibers* **2008**, 5 (3), 251–269.
- (4) Hartley, F. R. The Uptake of Aluminium by Wool. **1968**.
- (5) Sanyova, J. Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des laques de garance. **2001**.
- (6) Bechtold, T.; Mussak, R. *Handbook of Natural Colorants*; John Wiley & Sons, 2009.
- (7) Fabian, J.; Hartmann, H. *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules*; Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1980. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-67587-4>.
- (8) Reta, M. R.; Cartana, R.; Anunziata, J. D.; Silber, J. J. Solvatochromism of Anthraquinone and Symmetrical Dihydroxy Derivatives. Local Interactions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1993**, 49 (7), 903–912. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(93\)80209-S](https://doi.org/10.1016/0584-8539(93)80209-S).
- (9) Grazia, C.; Clementi, C.; Miliani, C.; Romani, A. Photophysical Properties of Alizarin and Purpurin Al(III) Complexes in Solution and in Solid State. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10 (7), 1249–1254. <https://doi.org/10.1039/C1PP05039G>.
- (10) Amat, A.; Clementi, C.; Miliani, C.; Romani, A.; Sgamellotti, A.; Fantacci, S. Complexation of Apigenin and Luteolin in Weld Lake: A DFT/TDDFT Investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12 (25), 6672–6684. <https://doi.org/10.1039/B925700D>.
- (11) Favaro, G.; Clementi, C.; Romani, A.; Vickackaite, V. Acidochromism and Ionochromism of Luteolin and Apigenin, the Main Components of the Naturally Occurring Yellow Weld: A Spectrophotometric and Fluorimetric Study. *J Fluoresc* **2007**, 17 (6), 707–714. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0222-0>.
- (12) İsmal, O. E.; Yildirim, L. Metal Mordants and Biomordants. *The Textiles Institutes Book Series. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. 2019, pp 57–82.
- (13) Purwar, R. Antimicrobial Textiles. *The Textiles Institutes Book Series. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. 2019, pp 281–306.
- (14) Daniels, V.; Devièse, T.; Hacke, M.; Higgitt, C. Technological Insights into Madder Pigment Production in Antiquity. *Technical Research Bulletin*. 2014.
- (15) Brady, P. R. Diffusion of Dyes in Natural Fibres. *Review of Progress in Coloration and Related Topics* **1992**, 22 (1), 58–78. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1992.tb00090.x>.
- (16) Van der Vegt, A. K. A Study on the Mechanism of Wool Felting. **1955**.
- (17) Sadeghi-Kiakhani, M. Eco-Friendly Dyeing of Wool and Nylon Using Madder as a Natural Dye: Kinetic and Adsorption Isotherm Studies. *International Journal of environmental science and technologie* **2015**, 12 (7), 2363–2370.
- (18) Duclaux, J.; Cohn, C. Pression osmotique. Influence d'une surpression extérieure. *J. Chim. Phys.* **1965**, 62, 751–753. <https://doi.org/10.1051/jcp/1965620751>.
- (19) Lee Hendersen, R. The Chemical Profile of Rubia Tinctorum in Wool Dyeing and a Novel Fibre Extraction Method for Compositional Analysis, The Université of Leeds, 2013.
- (20) Cardon, D. *Le monde des teintures naturelles*; Belin: Paris, 2014.
- (21) Baig, G. A. Studies on Dyeing Wool with Indigo. *Tekstil : časopis za tekstilnu i odjevnu tehnologiju* **2012**, 61 (1–6), 65–73.
- (22) Kongkachuichay, P.; Shitangkoon, A.; Hirunkitmonkon, S. Thermodynamics Study of Natural Indigo Adsorption on Silk Yarn, 2010.
- (23) Leona, M.; Casadio, F.; Bacci, M.; Picollo, M. Identification of the Pre-Columbian Maya Blue on Works of Art by Noninvasive UV-VIs and Raman Spectroscopic Techniques. *Journal of the American Institute for Conservation* **2004**, 43 (1).
- (24) Amat, A.; Rosi, F.; Miliani, C.; Sgamellotti, A.; Fantacci, S. Theoretical and Experimental Investigation on the Spectroscopic Properties of Indigo Dye. *Journal of Molecular Structure* **2011**, 993 (1), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.046>.
- (25) Komboonchoo, S.; Bechtold, T. Sorption Characteristics of Indigo Carmine as a Blue Colorant for Use in One-Bath Natural Dyeing. *Textile Research Journal* **2010**, 80 (8), 734–743. <https://doi.org/10.1177/0040517509342319>.

CHAPITRE IV

IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES COLORANTS DANS LA LAINE PAR SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE

IV. IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES COLORANTS DANS LA LAINE PAR SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE

L'objectif de ce chapitre est de développer et valider une méthode permettant l'identification et la quantification des colorants dans la laine, grâce à une technique non invasive : la spectroscopie de réflectance diffuse, et plus particulièrement l'imagerie hyperspectrale (voir Chapitre II – Matériels et Méthodes). Nous étudierons uniquement la garance et l'indigo dans cette partie, car les caractéristiques de notre spectrophotomètre ne nous permettent pas une identification précise des jaunes.

IV.1. Étude de la saturation du détecteur de l'imageur hyperspectrale

Pour quantifier un colorant ou un mélange de colorant sur la laine, il faut tout d'abord prendre en compte la saturation du détecteur du spectrophotomètre pour établir les limites de détection et de quantification. Nous utilisons un imageur hyperspectral, couplé à un détecteur CCD (Charge coupled device).

Le signal de réflectance R est calculé tel que :

$$\text{Équation 13} \quad R = \frac{\text{Signal-Noir}}{\text{Blanc-Noir}}$$

Pour obtenir un résultat de réflectance correct, il est important que le signal ait une intensité nettement plus importante que la mesure en l'absence de lumière, soit un signal 2,3 fois supérieur au Noir.¹ L'intensité du noir mesurée dans des conditions normales (elle peut augmenter lorsque la température de la salle de travail augmente) correspond environ à 35 coups (Figure 73) : il faut donc que le signal soit toujours supérieur à 80 coups.

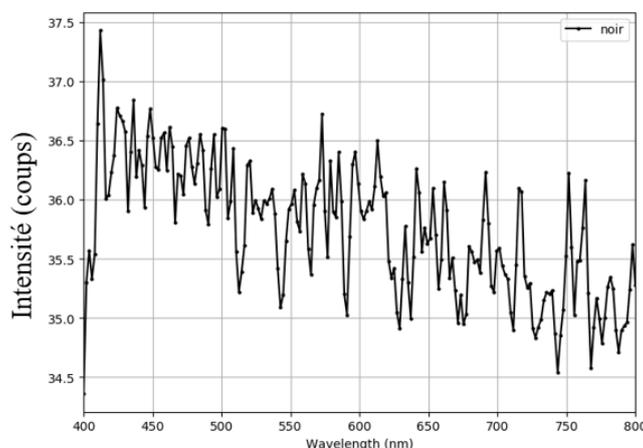


Figure 73 – Signal du noir entre 400 et 800nm par imagerie hyperspectrale

Dans le cas d'une laine teinte avec de la garance, selon le protocole ci-dessous, si l'éclairage de l'échantillon n'est effectué qu'avec des spots collimatés d'halogènes (trois spots halogènes 20W de part et d'autre de la caméra), ce n'est qu'à partir de 520nm que le signal atteint les 80 coups (Figure 74B). Nous avons ainsi décidé d'ajouter des lampes LED LS-mini 20d 7500K, dans le but d'augmenter l'intensité du signal entre 400 et 600 nm (Figure 74A). De cette manière, il est possible d'atteindre les 80 coups à partir de 420 nm (Figure 74B). C'est pourquoi l'analyse des spectres de réflectance sera ainsi limité entre 420 et 800 nm.

Comme les colorants jaunes - provenant de plantes - absorbent entre 410 et 450nm², la limitation de l'analyse des spectres entre 420 et 800nm rend leur identification difficile. C'est pour cela que nous nous concentrerons dans ce chapitre sur l'analyse de la garance et de l'indigo.

Protocole :

- Laine mordancée : 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bain de teinture : 0.5g de garance moulue ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- Teinture : laine mordancée ajoutée dans un bain de teinture et chauffée à 90°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été rincés et séchés à température ambiante
- Mesures de réflectance (Imagerie hyperspectrale) des laines teintées.

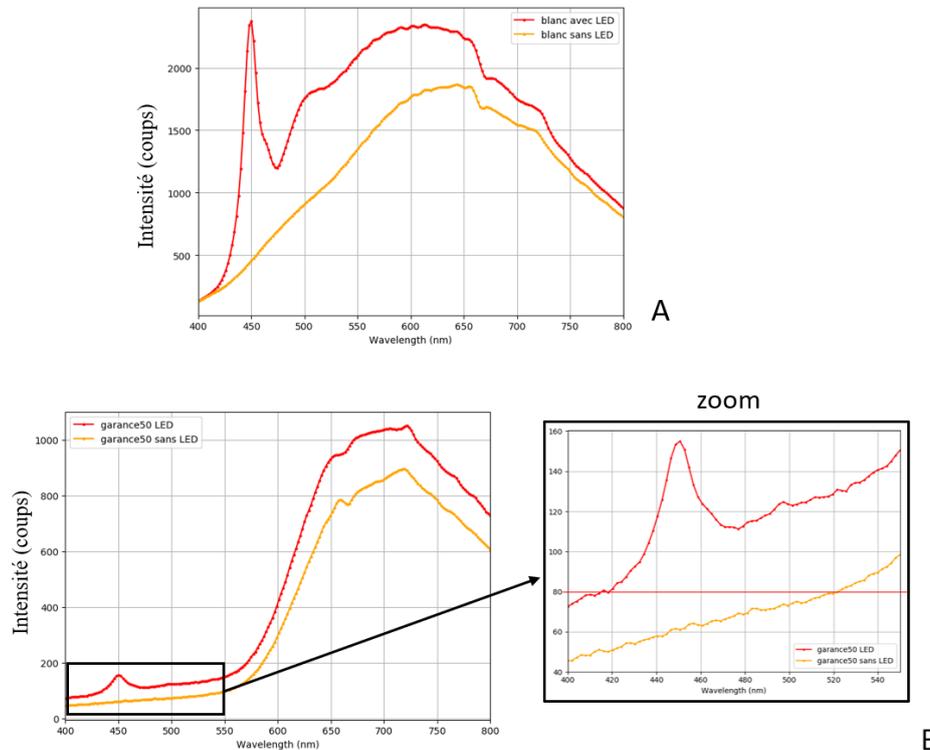


Figure 74 – Etude de l’intensité du signal recueilli selon l’éclairage choisi (halogènes seuls ou avec LED) par imagerie hyperspectrale. (A) Comparaison du signal de l’éclairage choisi sur un blanc (spectralon). (B) Comparaison du signal de l’éclairage choisi sur une laine teintée avec 50% de poudre de racine de garance (/ au poids de laine).

Comme dans ce chapitre nous allons développer une méthode de quantification, il est aussi nécessaire d’évaluer la saturation de l’imageur hyperspectral pour définir les bornes possibles de quantification. La saturation d’un spectrophotomètre est visible quand le signal en K/S se distord.

Sur une laine teintée avec des concentrations croissantes d’indigo (voir protocole ci-dessous) des distorsions du signal en K/S, caractéristiques du manque de sensibilité du spectrophotomètre, sont évidentes pour l’indigo le plus concentré (indigo 6) (Figure 75). En effet, bien qu’il soit connu que l’augmentation de la concentration en indigo sur la laine favorise la présence d’agrégats et l’élargissement des bandes (voir Chapitre III), cela n’induit normalement pas une modification du maximum d’absorption. Nous décidons ainsi d’ajuster la limite de quantification à un maximum de K/S de 12, soit le plus grand K/S d’une laine teintée avec de l’indigo avant de subir une distorsion.

Protocole :

- Pour la laine teintée : 20 à 200 mg d’indigo ajoutés dans un bain contenant 0,15 à 0,6 g de dithionite de sodium et 100mL d’eau déminéralisée à pH7. Quand la solution est verte 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante
- Mesure par imagerie hyperspectrale

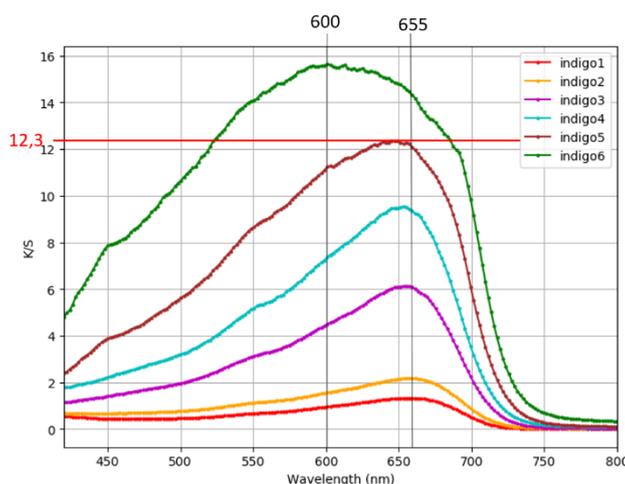


Figure 75 – Spectres en K/S d'une laine teinte avec de l'indigotine à concentrations croissantes

IV.2. Quantification des colorants sur un fil de laine par spectroscopie de réflectance diffuse

IV.2.1. Colorants à mordants

Pour les colorants à mordant, la méthode de quantification a été développée sur des fils de laine teints avec de l'alizarine et de la purpurine. Ces deux anthraquinones ont été sélectionnés car en plus d'être les colorants majoritaires de la garance *Rubia tinctorum* L., nous en disposons au laboratoire en quantité suffisante pour réussir cette expérience.

IV.2.1.1. Méthode

Pour quantifier les colorants à mordant sur un fil de laine par spectroscopie de réflectance diffuse, nous avons lié la quantité d'anthraquinones fixée dans la laine (obtenue selon la méthode reposant sur la comparaison de l'intensité K/S maximale des pigments laqués des bains de décoction avant et après teinture, mise au point au Chapitre III p72) avec l'intensité K/S maximale des laines teintes.

Comme discuté dans le Chapitre II – Matériels et Méthodes p56, nous faisons l'hypothèse que le caractère diffusant du colorant est négligeable par rapport à celui de la laine. Ainsi, il est important de soustraire le spectre K/S de la laine naturelle pour toutes les analyses de colorants teints sur des fils de laine par spectroscopie de réflectance diffuse.

Protocole quantification des colorants à mordants sur laine :

- Bain de teinture : 0,2 à 14 mg de purpurine ou d'alizarine ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- Le bain de teinture est divisé en deux
 - 1 est transformé directement en pigment laqué (voir protocole pigment laqué p36)
 - 1 effectue une teinture avec 1g de laine mordancée à l'alun (25% par rapport au poids de laine), 1 heure à 90°C – La laine est retirée du bain, puis le bain restant est transformé en pigment laqué.
 - Mesure de la laine teinte par imagerie hyperspectrale, selon le protocole ci-dessous
- Les laques sont ensuite diluées dans du blanc de titane (1/1, m/m) et pastillées à l'aide d'une presse.
- Mesure de réflectance visible (FORS) de chaque pastille, comparaison des intensités et quantification grâce aux droites de calibration.

Protocole pour la mesure de la laine teinte par imagerie hyperspectrale :

Pour acquérir les mesures hyperspectrales des fils de laine, des plaques de contraste ont été utilisées. Les fils de laine ont été aplatis pour limiter le phénomène d'inter-réflexion, et enroulés sur deux épaisseurs de laine pour que le support n'apparaisse pas dans les mesures de réflectance (Figure 76). De plus, le spectre de réflectance de la laine teinte est moyenné sur la totalité de la région d'intérêt (rectangle jaune) pour éviter des erreurs de mesures dues aux effets d'ombre des fils de laine.

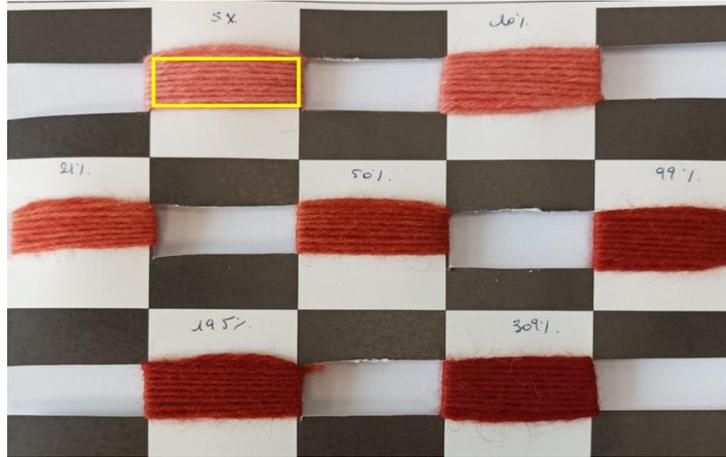


Figure 76 – Procédé de mesure de la laine teinte par imagerie hyperspectrale : enroulage double d’un fil de laine sur une plaque de contraste et mesure du spectre de réflectance moyenné sur la totalité de la région d’intérêt (rectangle jaune).

La Figure 77A-D montre que la concentration d'antraquinones (alizarine et purpurine) dans la laine est linéairement corrélée au maximum des spectres K/S du fil de laine teint (500 nm pour l’alizarine et 540 nm pour la purpurine), moins celui de la laine blanche naturelle ($R^2 > 0,99$). Ainsi, il est possible de déterminer la concentration de ces anthraquinones dans la laine en mesurant uniquement le spectre de réflectance de la laine teinte. L’erreur sur la mesure provient de l’incertitude sur la mesure de masse lors des préparations $\Delta m=0,01$ mg, liée à la droite de calibration des laques utilisées deux fois dans le calcul, d’où une erreur de 0,02mg.

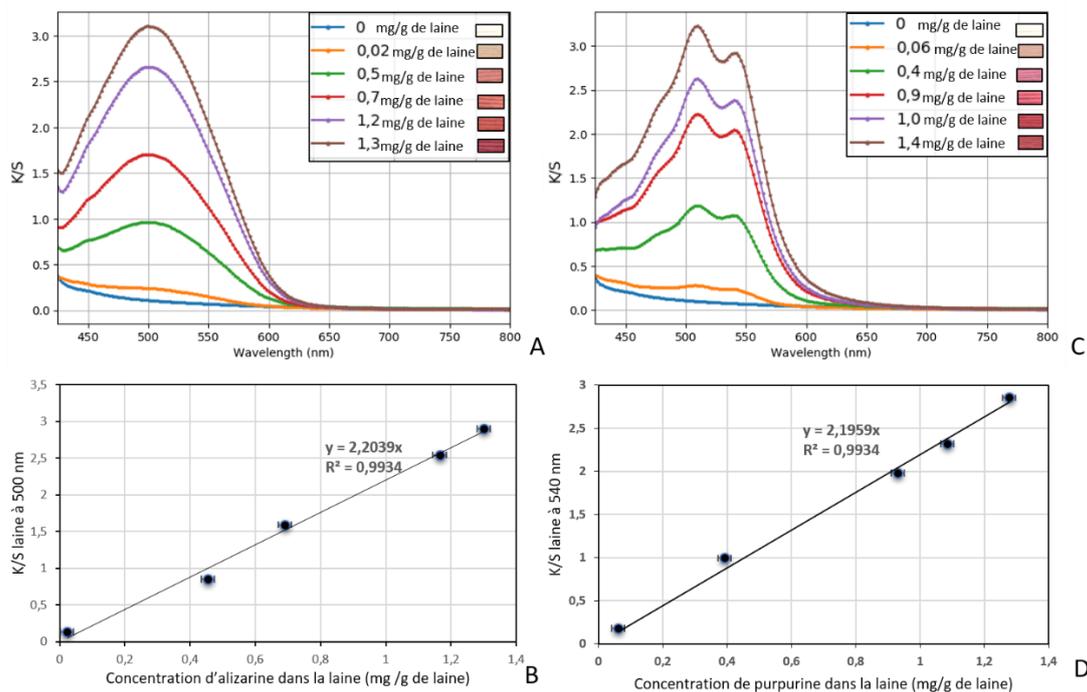


Figure 77 - Corrélation linéaire entre la concentration d'antraquinone dans la laine et son maximum (laine teinte K/S – laine naturelle K/S). Spectres K/S de fils de laine teints avec de l'alizarine (A) et de la purpurine (C) à différentes concentrations. Intensité des spectres K/S du fil de laine teint à l'alizarine, moins K/S de la laine naturelle, à 500 nm en fonction de la concentration en alizarine (B) et à 540 nm en fonction de la concentration en purpurine (D).

IV.2.1.2. Quantification sur un mélange de colorants à mordant

La quantification des anthraquinones a ensuite été testée sur un mélange d'alizarine et de purpurine. La moitié d'un bain d'alizarine et la moitié d'un bain de purpurine, préalablement quantifiés, ont été mélangés, puis une laque et une teinture ont été effectués.

Protocole :

- Bain de teinture : 1,5 mg de purpurine ou d'alizarine ont été dissous dans 120 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- Le bain de teinture, de l'alizarine et de la purpurine est divisé en trois
 - 1 est transformé directement en pigment laqué (voir protocole pigment laqué p36)
 - 1 effectue une teinture avec 1g de laine mordancée à l'alun (25% par rapport au poids de laine), 1 heure à 90°C – La laine est retirée du bain - Mesure de la laine teinte par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105.
- Les troisièmes bains de 40 ±2 mL de l'alizarine et de la purpurine sont mélangés ensemble puis divisés en deux bains :
 - 1 est transformé directement en pigment laqué (voir protocole pigment laqué p36)
 - 1 effectue une teinture avec 1g de laine mordancée à l'alun (25% par rapport au poids de laine), 1 heure à 90°C – La laine est retirée du bain - Mesure de la laine teinte par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105.

Selon l'additivité des valeurs en K/S, l'ensemble du spectre en K/S d'un mélange de colorants résulte de la combinaison linéaire des spectres K/S des molécules colorantes pures composant le mélange et du spectre du textile (voir Chapitre II – p57 et Équation 14).

$$\text{Équation 14} \quad \left(\frac{K}{S}\right)_{mix, textile} = \frac{c_1}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{1, colorant} + \frac{c_2}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{2, colorant} + \dots + \left(\frac{k}{S_s}\right)_{S, textile}$$

Pour trouver les coefficients des molécules pures permettant d'obtenir le spectre théorique le plus proche du spectre expérimental, nous utilisons la méthode des moindres carrés, avec comme unique critère de simulation l'obligation d'obtenir des coefficients positifs. Pour mesurer la qualité de la simulation, un calcul d'angle spectrale entre ces deux spectres est effectué (voir Chapitre II p 57). Dans cette thèse, deux spectres ayant un angle spectral inférieur à 0,1 sont considérés identiques.

Ainsi, en combinant des spectres K/S d'alizarine et de purpurine pure, grâce à la méthode des moindres carrés, il est possible de calculer la proportion d'alizarine et de purpurine compris dans une laque (Équation 15) et dans une laine (Équation 16) :

$$\text{Équation 15} \quad \left(\frac{k}{S}\right)_{mix} = c_1 \left(\frac{k}{S}\right)_{1, alizarine} + c_2 \left(\frac{k}{S}\right)_{2, purpurine}$$

$$\text{Équation 16} \quad \left(\frac{K}{S}\right)_{mix, laine} = \frac{c_1}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{1, alizarine} + \frac{c_2}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{2, purpurine} + \left(\frac{k}{S_s}\right)_{S, laine}$$

De cette méthode, 47 ± 1 % alizarine / 54 ± 1 % purpurine sont retrouvés dans le pigment laqué et 45 ± 1 % alizarine / 53 ± 1 % purpurine dans les fils de laine (Figure 78). L'erreur sur la mesure est liée aux résultats de la méthode des moindres carrés. Les résultats sont en accord avec les valeurs théoriques utilisées pour notre synthèse (50 ± 5% chacun).

Ainsi, identifier et quantifier un mélange d'anthraquinones dans les pigments laqués et dans la laine est possible à partir d'une combinaison linéaire de leurs spectres de réflectance.

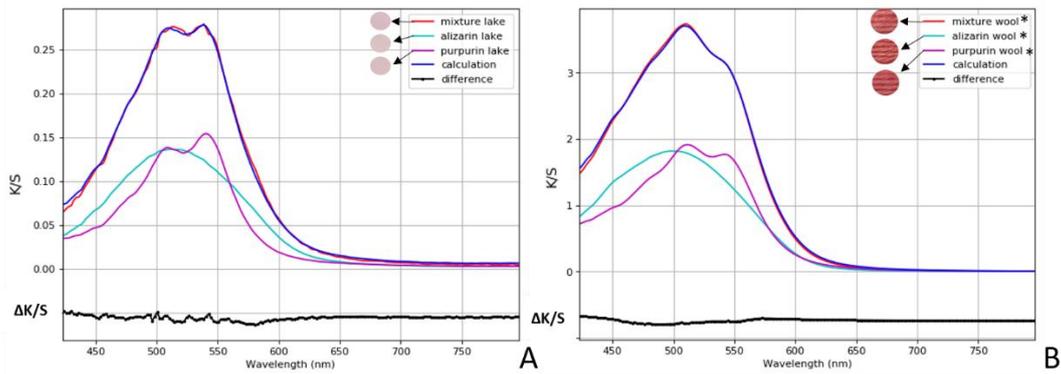


Figure 78 - Laque (A) et laine teinte (B) fabriquées à partir d'un bain de teinture composé d'un mélange d'alizarine et de purpurine (50/50 ± 2, v/v). $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le mélange laque et laine (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue). * se réfère au K/S de la laine teinte – le K/S de la laine naturelle du laboratoire.

IV.2.2. Colorants à cuve : indigotine

Dans le Chapitre III, nous avons déjà réussi à relier le K/S mesuré à 550 nm de la laine teinte avec l'indigo à la concentration de la cuve d'indigo utilisée pour teindre la laine (Figure 72).

Nous avons choisi un maximum à 550 nm, du fait de l'élargissement des bandes entre 400 et 600 nm lié à la présence d'agrégats d'indigo mais aussi dans le but d'éviter la saturation de l'imageur hyperspectral, rapidement notable à son maximum de 655 nm.

Dans le cas d'une laine teinte uniquement avec de l'indigo, cette méthode peut être applicable, cependant, dans le cas de mélange avec d'autres colorants, cela ne fonctionnera pas. En effet, du fait de l'élargissement des pics à une concentration trop importante d'indigo, l'allure des spectres K/S des laines teintées se modifie, à partir d'une concentration de la cuve d'indigo supérieure à 0,1g/100mL (Figure 79A). Or, pour identifier les colorants dans un mélange, nous effectuons une combinaison linéaire des laines contenant les molécules colorantes pures entre 420 et 800 nm, selon l'additivité de la formule de Kubelka Munk. La quantification de l'indigo dans un mélange ne peut s'effectuer que lorsque l'allure du spectre K/S de l'indigo est similaire, c'est-à-dire dans la gamme de linéarité où le maximum est fixé à 655nm, soit jusqu'à une cuve de 0,1g d'indigo /100 mL (Figure 79B-C).

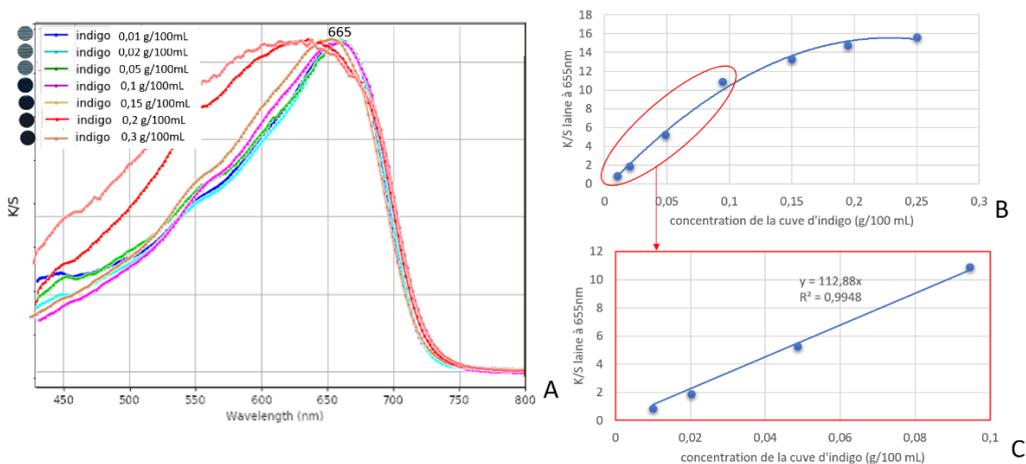


Figure 79 – Quantification de l'indigo sur une fibre de laine. (A) Superposition des spectres K/S dans le visible d'une laine teinte avec de l'indigotine à concentrations croissantes, moins le K/S d'une laine blanche. (B) K/S de la laine teinte, moins le K/S d'une laine blanche, à 665 nm en fonction de la concentration de la cuve en indigo. (C) Domaine de linéarité du K/S de la laine teinte, moins le K/S d'une laine blanche, à 665 nm en fonction de la concentration de la cuve en indigo.

IV.2.3. Mélange de colorants

Nous allons maintenant vérifier si la quantification de l'indigo et des anthraquinones dans un mélange est possible par imagerie hyperspectrale. Pour cela, nous comparons la quantité de colorants fixés dans la laine, obtenus soit grâce à la méthode de quantification des colorants à mordant et à cuve décrite au Chapitre III p72 et p94 respectivement, soit grâce au spectre en K/S de la laine teinte.

En combinant des spectres K/S de colorants purs, appartenant à une base de données, il est possible d'obtenir la proportion de ces colorants dans un mélange grâce à la méthode des moindres carrés, avec une erreur d'angle spectrale inférieure à 0,03 (Figure 80A-C).

Protocole :

- Teinture à l'indigo :
 - Préparation des cuves d'indigo : $14,60 \pm 0,01$ mg / 93, $30 \pm 0,01$ mg d'indigo ajouté dans un bain contenant 0,15g / 0,5g de dithionite de sodium et 100mL d'eau déminéralisée à pH7.
 - 2g de laine sont insérés dans chaque solution pendant 10 min, puis rincés et séchés à température ambiante.
- Laine mordancée : les laines teintées avec l'indigo sont ajoutées dans une solution d'alun, composée de 1g d'alun et de 120mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
- Bains de teinture :
 - Alizarine : 50mg d'alizarine ont été dissous dans 120 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C. La solution est ensuite divisée en 3 bains de teinture identiques.
 - 1g de laine teinte avec la cuve d'indigo de $14,60 \pm 0,01$ mg/100mL est ajouté dans 1 bain, 1h à 90°C, puis rincé et séché – Mesure hyperspectrale
 - 1g de laine teinte avec la cuve d'indigo de $93,30 \pm 0,01$ mg/100mL est ajouté dans 1 bain 1h à 90°C, puis rincé et séché – Mesure hyperspectrale
 - Gaude : 1g de gaude ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffée pendant 2 heures à 90°C.
 - 1g de laine teinte avec la cuve d'indigo de $14,60 \pm 0,01$ mg/100mL est ajouté dans 1 bain 1h à 90°C, puis rincé et séché – Mesure hyperspectrale
- Tous les bains de teintures d'alizarine sont ensuite transformés en pigments et le Protocole de quantification des colorants à mordant dans la laine p36 est appliqué.

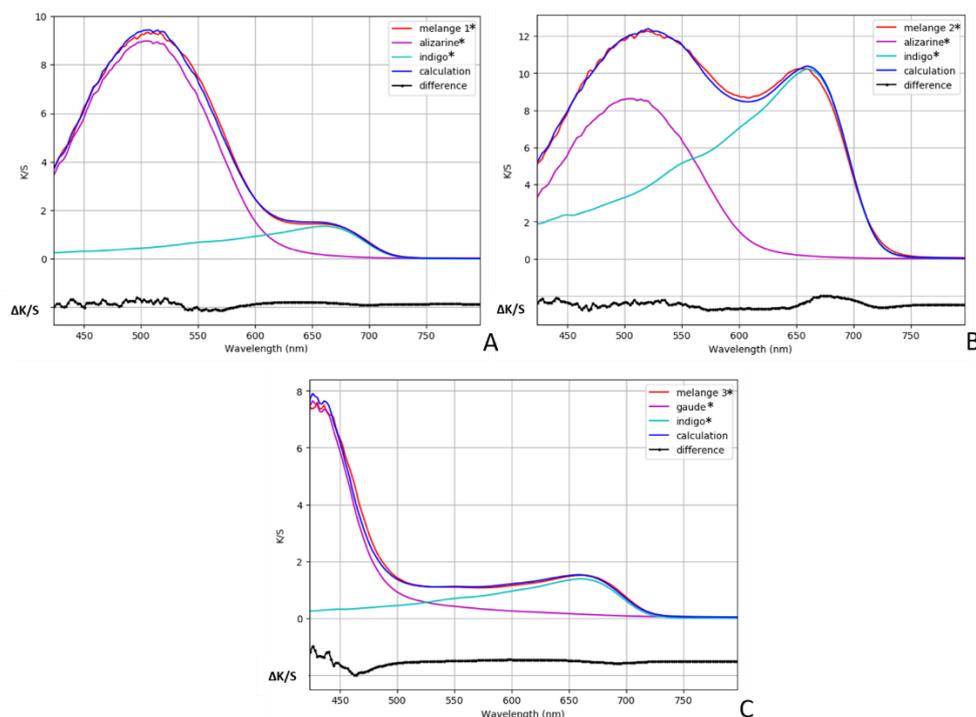


Figure 80 – Meilleur ajustement de la proportion de colorants purs dans un fil de laine teint avec un mélange de colorants. (A) Meilleur ajustement obtenu pour le mélange 1 (erreur : 0,02). (B) Meilleur ajustement obtenu pour le mélange 2 (erreur : 0,02). (C) Meilleur ajustement obtenu pour le mélange 3 (erreur : 0,02). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire.

Leur concentration est ensuite calculée grâce à leur droite de calibration effectuée auparavant. Les résultats obtenus (Tableau 10), grâce aux spectre K/S de la laine teinte avec un mélange de colorants sont très proches des quantifications calculées. Pour les anthraquinones, les données expérimentales et calculées sont quasi identiques, cependant, pour l'indigo une petite erreur (< 20%) est notable mais reste acceptable. L'indigo peut donc être quantifié en présence d'anthraquinones ou de flavonoïdes, directement par une mesure de réflectance.

Cette expérience prouve qu'il est ainsi possible d'identifier et de quantifier un mélange de colorants dans une laine teinte par imagerie hyperspectrale, quel que soit leur classe de colorant.

Tableau 10 – Comparaison des méthodes de quantification de colorants sur une laine teinte avec un mélange de molécules colorantes

Mélange	Laines teintées	Colorants du mélange	Quantification calculée (Chapitre III)	Quantification expérimentale (Mesures hyperspectrales)	Erreur
Mélange 1		Indigo	14,60 ± 0,01 mg/100mL	12,0 ± 0,1 mg/100mL	17%
		Alizarine	3,67 ± 0,02 mg/g de laine	3,99 ± 0,03 mg/g de laine	7%
Mélange 2		Indigo	93,31 ± 0,01 mg/100mL	91,0 ± 0,3 mg/100mL	2%
		Alizarine	3,67 ± 0,02 mg/g de laine	3,86 ± 0,03 mg/g de laine	4%
Mélange 3		Indigo	14,60 ± 0,01 mg/100mL	12,3 ± 0,2 mg/100mL	14%
		Gaude	/	/	/

IV.3. Identification des anthraquinones de la garance dans la laine par imagerie hyperspectrale

Pour pouvoir quantifier l'alizarine et la purpurine sur une laine teinte avec de la garance, il est nécessaire d'identifier par imagerie hyperspectrale toutes les autres anthraquinones présentes. En effet, si la contribution des autres anthraquinones n'est pas prise en compte, la quantification de l'alizarine et de la purpurine sera erronée.

Alors qu'un certain nombre d'études s'est concentrée sur le développement du FORS pour l'identification de la garance, quelle que soit l'espèce³⁻⁵, ou en ne considérant que l'alizarine et la purpurine^{6,7}, très peu d'attention a été consacrée à l'analyse des autres anthraquinones présentes dans les produits naturels. Cela est dû au fait que ces composés ne sont pas faciles à acquérir, car certains sont instables, non produits commercialement ou trop coûteux à synthétiser.

L'objectif de cette partie est d'obtenir les spectres de réflectance des principaux anthraquinones présentes dans la garance, soit la munjitisine, la pseudopurpurine, la xanthopurpurine, la rubiadine, le primveroside de lucidine et l'acide ruberythrique, en plus de l'alizarine et de la purpurine⁸. Dans cette étude, certaines molécules de référence ont été achetées (xanthopurpurine et rubiadine) tandis que les autres ont été extraites de racines de garance et caractérisées grâce aux données combinées de la chromatographie liquide à ultra haute pression (UHPLC) et des mesures d'absorbance UV-Vis. Des références de fils de laine teints avec ces différents dérivés d'anthraquinone ont été préparées pour créer une base de données de spectres de réflectance puis combinées pour interpréter les spectres de réflectance expérimentaux.

IV.3.1. Extraction des molécules anthraquinones

IV.3.1.1. Primveroside de lucidine

Le but de cette préparation est d'extraire le primveroside de lucidine, l'un des principaux glycosides de l'espèce *Rubia*, selon la méthode développée par Henderson *et al.*⁹ Son extraction à partir de *Rubia tinctorum* L. a été vérifiée après extraction acide douce du fil de laine teint, pour préserver le glycoside¹⁰, puis analysée par UHPLC (Figure 81).

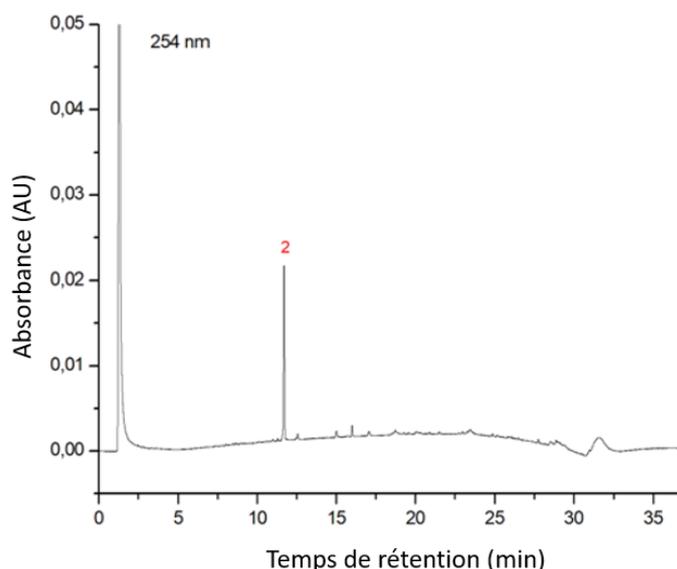


Figure 81 - Chromatogramme UHPLC-DAD de l'extrait d'acide oxalique d'un fil de laine teint avec du primvéroside de lucidine contrôlé à 254 nm. Identification du pic : (2)Primvéroside de lucidine

Protocole d'extraction du primveroside de lucidine, selon Henderson *et al.*⁹:

- Étape 1 : Extraction à l'éthanol. La poudre de racine de garance (10 g) a été dispersée dans 300 ml d'éthanol et chauffée au reflux sous agitation constante pendant 3 heures. La solution a ensuite été filtrée et le liquide réduit en un solide orange.
- Étape 2 : Recristallisation de l'extrait éthanolique. L'extrait de racine de garance a été partiellement dissous dans 150 ml de méthanol. La solution a ensuite été soniquée jusqu'à ce que tout l'extrait soit dissous, puis a été laissée pendant 5 jours à l'air ambiant après qu'un solide amorphe ait été observé au fond du ballon. Le solide jaune a ensuite été recueilli par filtration sous vide avant d'être solubilisé dans l'eau. Un morceau de laine mordancée à 25%/ au poids de laine a été teint avec cette solution, selon le protocole du chapitre III p69. Le fil de laine teint a été analysé par UHPLC et par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105.

Protocole d'analyse du fil de laine teint par UHPLC :

Les fils teints ont été extraits à l'aide d'une extraction douce avec de l'acide oxalique (OA) pour préserver les glycosides de l'espèce de garance et éviter une éventuelle décarboxylation de plusieurs colorants anthraquinoniques (pseudopurpurine et munijistine).¹⁰

- Les échantillons de laine pesés (typiquement $1,0 \pm 0,01$ mg) ont été immergés dans un solvant de 400 μ L (MeOH : CH₃COCH₃ : H₂O : OA (1 M aq) (30 : 30 : 40 : 1 v/v/v/v))^{11,12} et chauffés sur un bloc chauffant à 60°C pendant 30min.
- Après refroidissement à température ambiante, les extraits ont été filtrés à l'aide d'un filtre seringue PTFE Phenomenex (0,2 μ m, 4 mm), placés dans un dessiccateur sur P₂O₅ et séchés complètement (environ 2-3 h).
- Les extraits séchés ont ensuite été reconstitués avec H₂O : MeOH + 0,05 % d'acide formique (1:1 v/v ; 50 μ L) et analysés par UHPLC-DAD (2,5 μ L).
- Toutes les mesures sont réalisées en triplicat et permettent le calcul d'erreur.

IV.3.1.2. Acide rubérythrique

L'acide rubérythrique ou primvéroside d'alizarine est l'un des principaux glycosides de l'espèce *Rubia*.¹⁰ Nous avons tout d'abord essayé d'extraire ce composé à partir de la *Rubia tinctorum* L., selon la méthode développée par Ford *et al.*¹³

Protocole d'extraction de l'acide rubérythrique, selon Ford *et al.*¹³:

- Étape 1 : Extraction à l'éthanol. La poudre de racine de garance (10 g) a été dispersée dans 300 ml d'éthanol et chauffée au reflux sous agitation constante pendant 3 heures. La solution a ensuite été filtrée et le liquide réduit en un solide orange. Le solide orange a ensuite été solubilisé dans l'eau et analysé par UHPLC. Un morceau de laine mordancée a été teint et analysé par FORS.
- Étape 2 : Recristallisation de l'extrait éthanolique. L'extrait de racine de garance a été partiellement dissous dans 150 ml de méthanol. La solution ensuite été soniquée jusqu'à ce que tout l'extrait soit dissous, puis a été laissée pendant 5 jours à l'air ambiant après qu'un solide amorphe ait été observé au fond du ballon. Le solide jaune a été recueilli par filtration sous vide, puis solubilisé dans du DMSO et laissé à l'air libre 4 jours. Le solide jaune recueilli est solubilisé dans l'eau. Un morceau de laine mordancée a été teint avec cette solution. Le fil de laine teint a été analysé par UHPLC et imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105.

Cependant, après vérification par extraction acide douce du fil de laine teint puis analyse UHPLC, c'est de nouveau du primvéroside de lucidine qui a été détecté (Figure 81). En effet, la méthode d'extraction de l'acide rubérythrique diffère de celle du primvéroside de lucidine uniquement sur la dernière étape : la résolubilisation du solide obtenu dans du DMSO. Dans la publication de Ford *et al.*¹³ des aiguilles cristallines jaunes doivent se former, ce qui n'est pas le cas dans notre expérience : cette partie n'a pas fonctionné au laboratoire.

Lors de l'étape 1 (extraction à l'éthanol), le solide orange obtenu a été solubilisé dans l'eau puis analysé par UHPLC (voir protocole ci-dessous). Le chromatogramme obtenu a montré la présence majeure d'alizarine, de purpurine, de primvéroside de lucidine et d'acide rubérythrique (Figure 82). Ainsi, les spectres K/S d'une laine teinte avec le solide orange obtenu après cette extraction doivent présenter les mêmes composés.

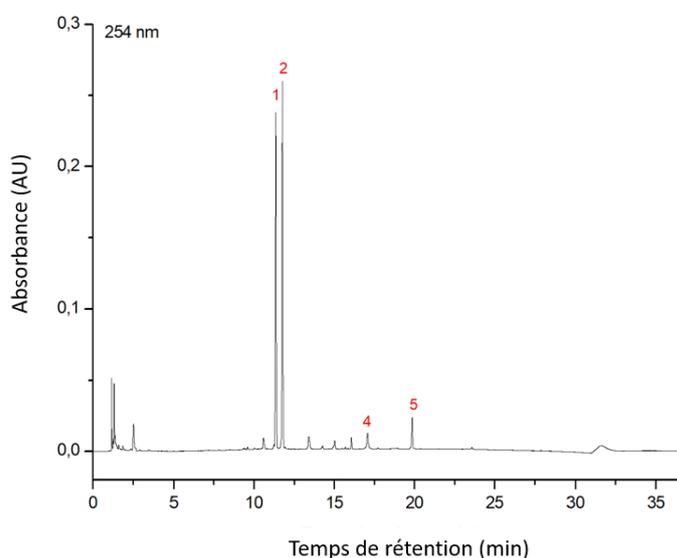


Figure 82 - Chromatogramme UHPLC-DAD de la solution de colorant suite à l'extraction de l'étape 1 de la lucidine primvéroside de *Rubia tinctorum* L. contrôlée à 254 nm. Identification du pic : (1) acide rubérythrique (2) primvéroside de lucidine (4) alizarine (5) purpurine.

Protocole analyse solide orange par UHPLC :

- 10 mg du solide orange ont été solubilisés dans 1 mL d'eau distillée.
- 200 μ L de la solution ont été filtrés à l'aide d'un filtre seringue PTFE Phenomenex (0,45 μ m, 4 mm), placés dans un dessiccateur sur du P2O5, séchés complètement puis reconstitués avec le solvant H2O : MeOH + 0,05 % d'acide formique (1:1 v/v ; 200 μ L)
- Les solutions ont ensuite été filtrées à l'aide d'un filtre seringue PTFE Phenomenex (0,2 μ m, 4 mm) avant d'être analysées par UHPLC-DAD (2,5 μ L).

Comme nous avons mesuré les spectres des laines teintes avec le primvéroside de lucidine, de l'alizarine et de la purpurine, il est possible d'estimer celui de l'acide rubérythrique en soustrayant à cette mesure la contribution des autres colorants (en K/S). Cependant, une bonne combinaison est obtenue avec les 3 composés connus (Figure 83). En effet, le pigment laqué du primvéroside de lucidine a un maximum à 480 nm et dans la littérature on observe que le pigment laqué de l'acide rubérythrique présente un maximum à 482 nm.¹⁴ Ainsi, l'acide rubérythrique a un spectre similaire à celui de la lucidine primvéroside lorsqu'il est lié à l'aluminium et donc n'a pas besoin d'être ajouté comme spectre de réflectance de référence. Il ne sera pas possible de distinguer ces deux composés par leurs spectres.

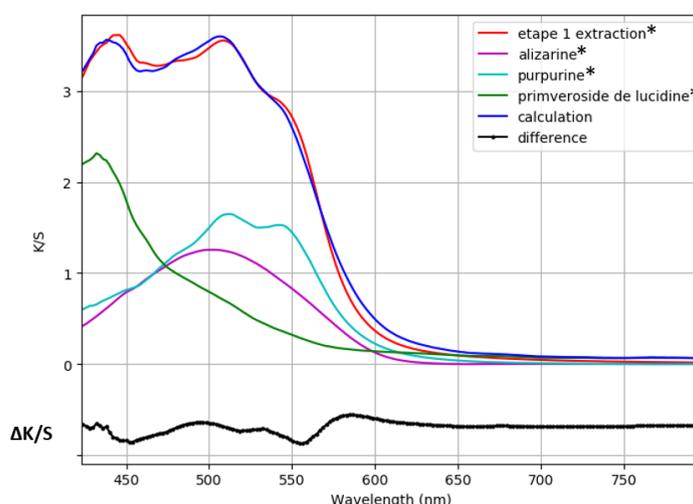


Figure 83 - Meilleur ajustement de la proportion d'anthraquinones principales pour un fil de laine teint avec la solution de l'étape 1 d'extraction de l'acide rubérythrique de la *Rubia tinctorum* L. par imagerie hyperspectrale (erreur : 0,04). * se réfère au K/S de la laine teinte – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. Δ K/S fait référence à la différence entre *Rubia tinctorum* L. (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

IV.3.1.3. Munjistine et pseudopurpurine

Deux autres anthraquinones sont absentes de nos références : la pseudopurpurine et la munjistine. Ces deux composés sont introuvables dans le commerce car ils sont très instables et délicats à synthétiser.¹⁴ Ils peuvent tous deux être facilement décarboxylés, lors du processus de teinture ou d'extraction pour l'analyse du colorant, respectivement en purpurine¹⁴ et en xanthopurpurine.¹⁵

Nous avons tout d'abord essayé de les synthétiser ou de les extraire de la garance, mais cela n'a pas fonctionné.

- *Essai de la synthèse de la pseudopurpurine – En collaboration avec le Dr John Plater, Professeur de l'Université d'Aberdeen, en Ecosse*

Nous avons suivi le protocole trouvé dans la publication de Hill *et al.*¹⁶ (Figure 84). Cependant, le spectre d'absorbance du composé obtenu à la fin de cette synthèse est identique à celui de la purpurine, soit ayant un maximum à 480nm, alors que le spectre d'absorbance de la pseudopurpurine, est connu dans

la littérature¹⁴ pour absorber à un maximum de 490 nm à pH 2. L'oxydation n'a donc probablement pas fonctionné.

Protocole de Hill *et al.*¹⁶:

- 10mL de paraformaldehyde sont ajoutés dans une solution contenant 2,5g de purpurine et 100mL d'acide sulfurique concentré, et laissé à température ambiante à 20°C
- Le mélange est ajouté dans de l'eau. Le précipité, une poudre marron, est filtré et lavé.
- La poudre est traitée avec du nitrite de sodium dans de l'acide sulfurique concentré et laissé à température ambiante pour 48h.
- Le mélange est ensuite ajouté dans de l'eau. Le précipité est filtré et lavé

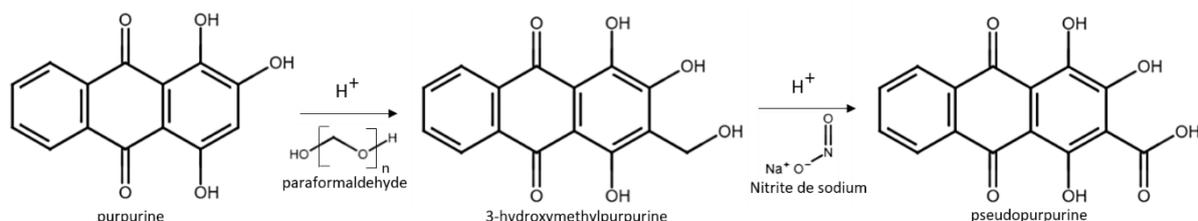


Figure 84 - Synthèse de la pseudopurpurine, selon la méthode publiée en 1939 par Hill et Richter¹⁶

- *Essai de l'extraction de la pseudopurpurine de la plante Rubia tinctorum L.*

Nous avons essayé d'extraire la pseudopurpurine à partir de la plante *Rubia tinctorum L.*, grâce aux propriétés de solubilité des anthraquinones.¹⁷ En effet, les glycosides sont plus solubles dans l'eau que les aglycones et l'étape 1 du protocole permet d'obtenir un solide comprenant en majorité des aglycones. Ensuite, comme la pseudopurpurine est très soluble dans des solutions d'alun, comparée à l'alizarine, la solution finale devrait contenir une grande majorité de pseudopurpurine.

Malheureusement, après analyse UHPLC de la solution finale, la pseudopurpurine ne fut pas identifiée dans la solution (Figure 85).

Protocole d'extraction de la pseudopurpurine à partir de la *Rubia tinctorum L.*:

- Etape 1 : 2,5g de *Rubia tinctorum L.* sont mis dans un peu d'eau distillée pendant 1 semaine. La mixture est filtrée et la poudre est séchée.
- Etape 2 : La poudre est ajoutée dans 150 mL d'une solution à 5% d'alun, et laissée 1 semaine. La solution est filtrée et le liquide rose est conservé.

Protocole analyse solution par UHPLC :

- 200 µL de la solution ont été filtrés à l'aide d'un filtre seringue PTFE Phenomenex (0,45 µm, 4 mm), placés dans un dessiccateur sur du P2O₅, séchés complètement puis reconstitués avec le solvant H₂O : MeOH + 0,05 % d'acide formique (1:1 v/v ; 200 µL)
- Les solutions ont ensuite été filtrées à l'aide d'un filtre seringue PTFE Phenomenex (0,2 µm, 4 mm) avant d'être analysées par UHPLC-DAD (2,5 µL).

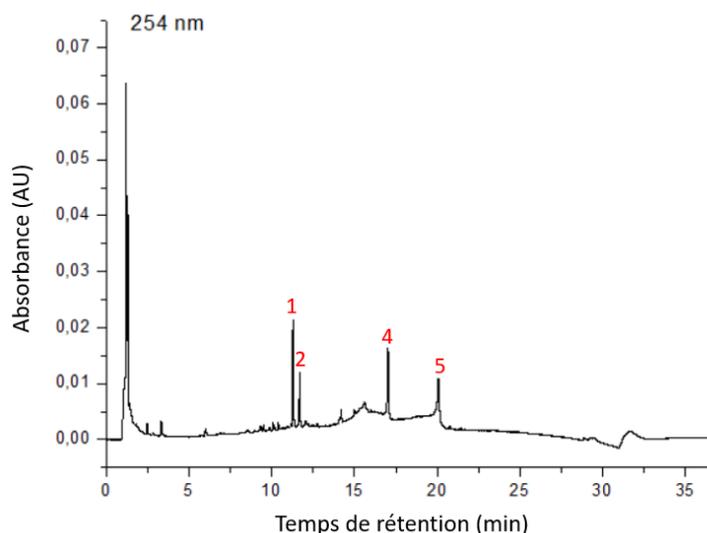


Figure 85 - Chromatogramme UHPLC-DAD de la solution de colorant suite à l'essai d'extraction de la pseudopurpurine à partir de la *Rubia tinctorum* L. contrôlé à 254 nm. Identification des pics : (1) acide rubérythrique (2) primvéroside de lucidine (4) alizarine (5) purpurine.

Comme ces techniques d'extraction et de synthèse n'ont pas fonctionné, nous avons décidé de nous intéresser à la garance sauvage *Rubia peregrina* L. En effet, cette espèce de garance est connue pour contenir une grande quantité de munjistine, de pseudopurpurine et de rubiadine¹⁰, et nous permettrait ainsi d'obtenir ces références par déduction.

Etant donné que Schweppe¹⁸ a suggéré que la pseudopurpurine peut facilement être décarboxylée en purpurine lors du séchage des racines, nous avons utilisé de la *Rubia peregrina* L. fraîche pour teindre un morceau de laine mordancée à l'alun. Cette dernière a été analysée par extraction acide douce/UHPLC et imagerie hyperspectrale.

Dans l'objectif de déduire le spectre de réflectance des anthraquinones manquantes à partir du spectre de la *Rubia peregrina* L., l'alizarine et la purpurine ont également été quantifiées par UHPLC selon le protocole ci-dessous. Les droites de calibrations et les LOD/LOQ sont visibles Figure 86.

Protocole de teinture :

- Bain de décoction : 1g de racines de *Rubia peregrina* L. fraîches ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffées pendant 2 heures à 90°C puis filtré pour former le bain de teinture
- La laine, mordancée à l'alun, a été teinte avec cette solution, selon le protocole du chapitre III p69.
- Mesure de la laine teinte par UHPLC et par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105.

Protocole UHPLC :

- Protocole d'analyse du fil de laine teint par UHPLC p112.
- Calibration d'alizarine et de purpurine : Les standards d'alizarine et de purpurine ont été dissous dans la solution méthanol:eau (1:1, v/v) à différentes concentrations (de 0,5 à 20ppm). Pour l'analyse UHPLC, 2,5µL ont été injectés.
- La limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) ont été calculées comme 3SDa/b et 10SDa/b respectivement, où SDA est l'écart type de l'ordonnée à l'origine et b est la pente des équations de régression.

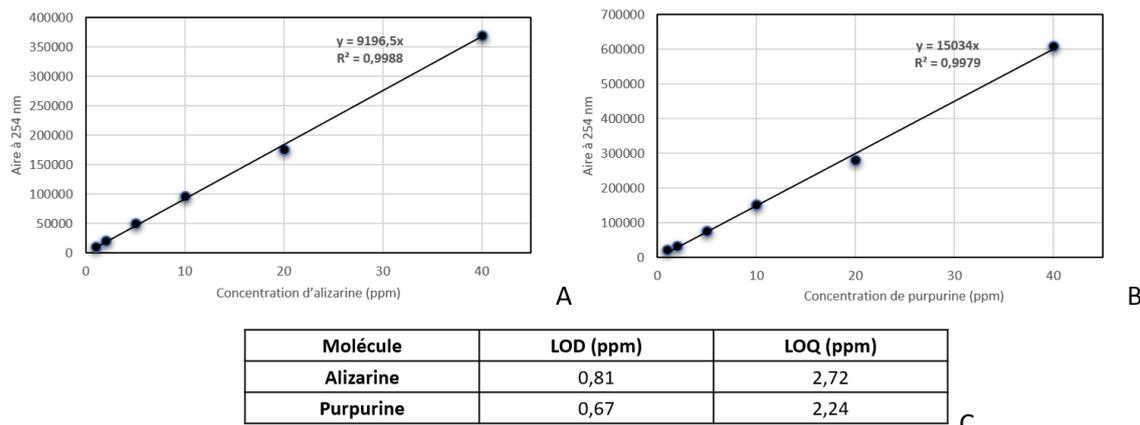


Figure 86 – Corrélation linéaire entre la quantité d’alizarine (A) ou la quantité de purpurine (B) dans une solvant MeOH:H2O, 1:1 v/v 0.05% FA avec l’air de leur pic à 254 nm (UHPLC-DAD). Calcul du LOD et LOQ de l’alizarine et de la purpurine (C).

Le chromatogramme UHPLC montre la présence majeure de munjistine, d’alizarine, de purpurine et de rubiadine (Figure 87). De plus, le chromatogramme présente une composante non identifiée à 8 min correspondant à un glycoside, plus polaire, du fait de son temps de rétention court. Les précurseurs d’anthraquinones sont toujours de couleur jaune¹⁴ et ne jouent pas un rôle majeur dans le spectre de réflectance visible. Ainsi, ce composé ne sera pas pris en compte dans notre mesure. Enfin, on observe l’absence de pseudopurpurine dans le chromatogramme, bien que la littérature le mentionne comme un ingrédient important dans *Rubia peregrina* L.¹⁰ Cela pourrait s’expliquer par le fait que la pseudopurpurine peut être décarboxylée en purpurine lors de l’extraction à l’acide oxalique, ou lors de la teinture de la laine.¹⁴ L’alizarine et la purpurine ont également été quantifiées par UHPLC, et sont présentes à respectivement $0,035 \pm 0,02$ et $0,42 \pm 0,03$ mg/g de laine.

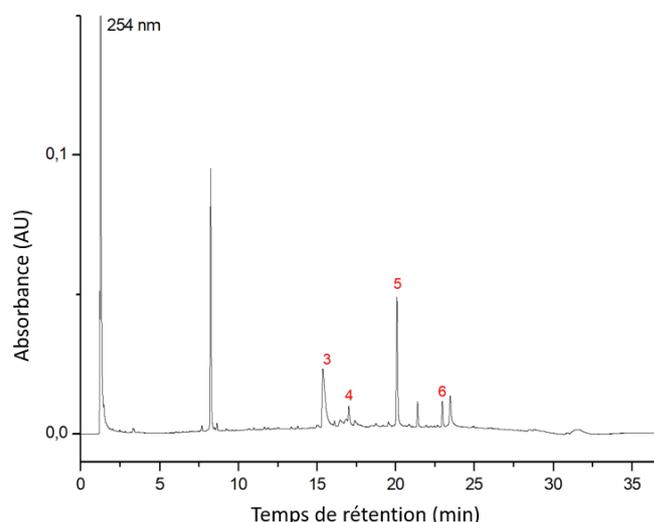


Figure 87 - Chromatogramme UHPLC-DAD de l’extrait acide oxalique d’un fil de laine teinté avec de la *Rubia peregrina* L. contrôlé à 254 nm - Identification des pics : (3) munjistine (4) alizarine (5) purpurine (6) rubiadine.

En réalisant une combinaison linéaire des spectres de réflectance de fils de laine teints avec des anthraquinones référencées vues au chromatogramme UHPLC : l’alizarine, la purpurine et la rubiadine ; et la quantification de l’alizarine et de la purpurine, il est possible d’extraire un spectre correspondant principalement à la munjistine (Figure 88A-C).

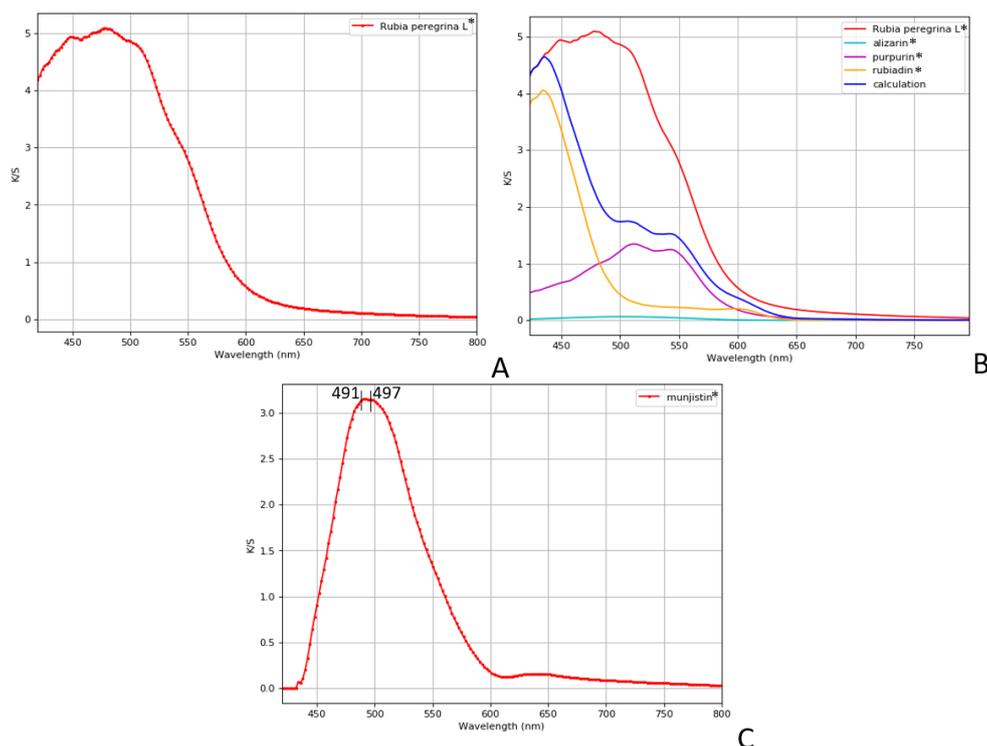


Figure 88 - (A) Spectres K/S d'un fil de laine teint avec la *Rubia peregrina* L. (B) Calcul des principales anthraquinones trouvées dans *Rubia peregrina* L. par UHPLC : alizarine, purpurine et rubiadine. (C) Spectres K/S des anthraquinones manquantes pour permettre un bon ajustement, correspondant principalement à la munjistine. * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire.

On observe, dans ce spectre K/S calculé, des maxima à 491 et 497 nm (Figure 88C). Ces caractéristiques d'absorption sont attribuées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$.¹⁹ Elles sont visibles sous la forme de deux sous-bandes d'absorption en raison de la combinaison d'orbitales p non liées des oxygènes carbonyle avec des fonctions d'ondes σ délocalisées.¹⁹ Parce que le mécanisme d'absorption dans les anthraquinones est lié aux transitions électroniques entre les orbitales moléculaires délocalisées, la présence de substituants sur les cycles aromatiques crée des effets électroniques qui affectent la position des bandes d'absorption dans les spectres résultants.¹⁹ Ces transitions sont décalées vers des longueurs d'ondes plus importantes lorsque les auxochromes, tels que les hydroxyles ou les carbonyles sont attachés aux cycles aromatiques anthraquinoniques.

La munjistine a un groupe carbonyle de plus que la xanthopurpurine (maximum de 432 et 438 nm dans la laine teintée), et devrait alors avoir un maximum décalé vers une longueur d'onde plus longue. Le même phénomène apparaît également pour la pseudopurpurine par rapport à la purpurine (maximum de 503 et 550 nm dans la laine teintée). Comme on observe sur le spectre calculé deux maxima à 491 et 497 nm, l'anthraquinone présente est à priori majoritairement de la munjistine.

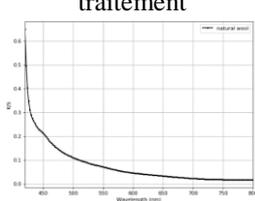
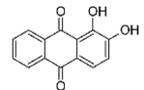
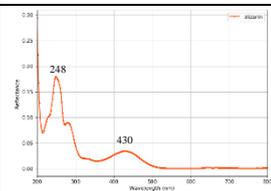
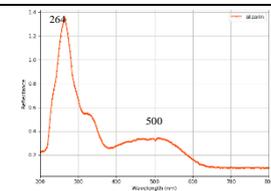
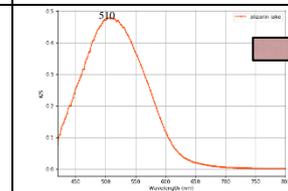
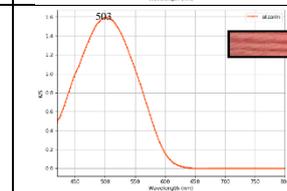
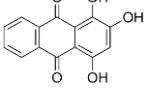
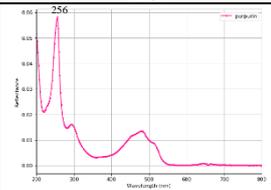
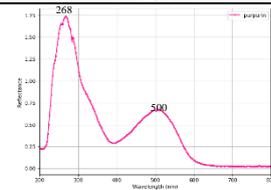
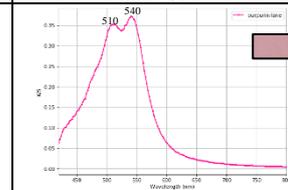
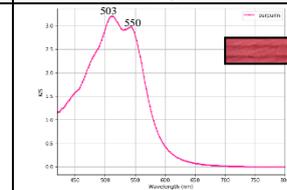
Pour vérifier cette hypothèse, un calcul de chimie théorique a été effectué par Romain Berraud-Pache, Maître de conférences au LAMS. L'objectif est de comparer les spectres de la munjistine et de la pseudopurpurine dans l'eau à pH 2 par rapport à ceux respectivement de xanthopurpurine et de purpurine. Des effets bathochromes de 16 nm pour la munjistine (λ_{\max} xanthopurpurine : 402 nm / λ_{\max} munjistine : 418 nm) et de 4nm pour la pseudopurpurine (λ_{\max} purpurine : 472 nm / λ_{\max} pseudopurpurine : 476 nm) sont bien observés.

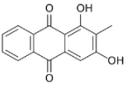
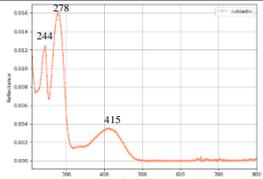
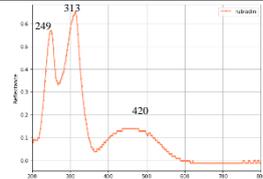
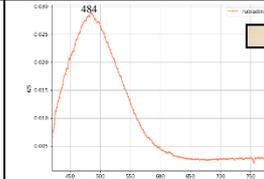
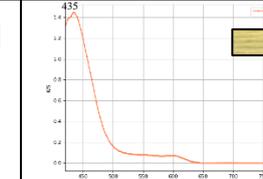
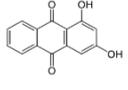
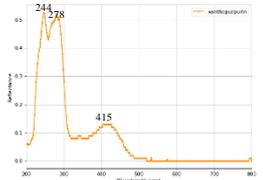
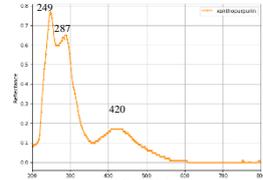
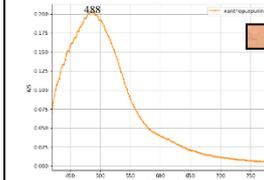
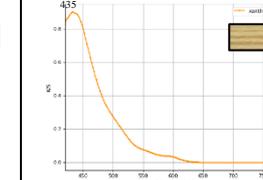
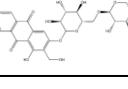
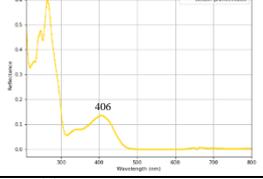
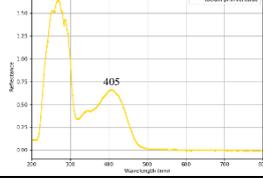
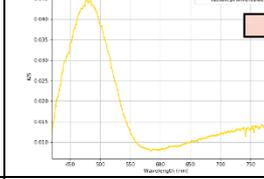
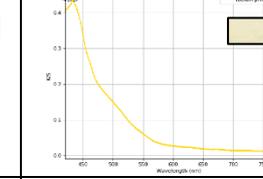
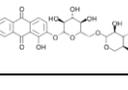
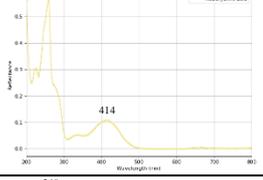
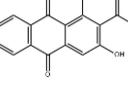
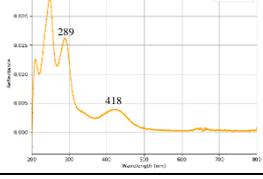
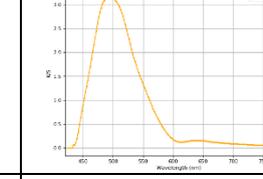
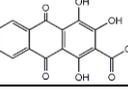
Détail des calculs effectués à l'aide du progiciel de chimie quantique ORCA 5.0.3²⁰ :

- Base de données :
 - Les géométries de l'état fondamental ont été optimisées avec les critères de convergence « tightopt » en utilisant la fonction PBE0.²¹
 - L'ensemble de base def2-TZVP²² avec les ensembles de base auxiliaires correspondants²³ et la correction de dispersion D3²⁴ a été utilisée avec l'algorithme RIJCOSX.²⁵
 - Les calculs TD-DFT ont été effectués à l'aide de la fonctionnelle PBE0 en utilisant l'ensemble de base def2-TZVP avec des ensembles de base auxiliaires correspondants²³ demandant 10 racines.
 - Le modèle de continuum polarisable de type conducteur (C-PCM)²⁶ a été utilisé pour modéliser les effets de solvant implicites, c'est-à-dire l'eau pendant les calculs DFT et ESD en utilisant le schéma de non-équilibre.
 - Pour toutes les molécules, les énergies calculées pour les transitions S0→S1 sont associées à la transition HOMO→LUMO (poids supérieur à 94%). Les spectres ont été calculés à l'aide du module ESD.
 - L'approche du gradient vertical (VG)²⁷ a été utilisée pour obtenir les géométries d'état excité et les hessiens.
- Flux de travail général :
 - Les géométries de l'état fondamental ont été optimisées dans un calcul DFT suivi d'un calcul de fréquence
 - Les 1ères géométries d'états excités ont été prédites à partir de celle optimisée GS, en effectuant une étape hessienne augmentée sur le ES PES
 - Pour VG, les fréquences GS ont été utilisées pour calculer la progression vibronique.
 - La fonctionnelle B2PLYP²⁸ a ensuite été utilisée pour calculer et corriger les énergies d'excitations verticales et les dipôles de transition sur la géométrie de l'état fondamental.²⁹ Les effets vibroniques (ou effets Herzberg-Teller, HT) ont également été inclus.
 - La taille du vecteur de déplacement est surveillée pendant le calcul et le calcul de la dynamique de l'état excité (ESD) est abandonné s'il est trop grand.

Le Tableau 11 résume les formules, les spectres d'absorbance et de réflectance des principales anthraquinones de la garance

Tableau 11 – Tableau récapitulatif des propriétés des principales anthraquinones dans la garance

Références	Spectres d'absorbance UV-Vis dans l'eau (pH=2) - liquide Détecté en UHPLC	Spectres d'absorbance UV-Vis dans l'eau (pH=6) - liquide	Laque d'aluminium Spectre K/S - pastilles	Laines teintées, mordancées à l'alun Spectre K/S – Spectre K/S laine naturelle
Laine naturelle				K/S de la laine sans traitement 
Alizarine 				
Purpurine 				

Rubiadine 				
Xanthopurpurine 				
Primverosi de de lucidine 				
Acide ruberythrique 		/	Maximum de 482 nm dans la littérature ¹⁴	/
Munjistine 		/	/	
Pseudopurpurine 	Maximum de 490 nm dans la littérature ¹⁴	/	/	

IV.3.2. Validation de la méthode par chromatographie liquide sur la *Rubia tinctorum* L.

Pour valider la méthode d'identification et de quantification d'antraquinones sur une laine teinte par imagerie hyperspectrale, nous comparons les résultats obtenus avec ceux de la chromatographie liquide, une méthode validée et souvent employée comme nous l'avons vu précédemment. Un fil de laine a été teint avec des racines de *Rubia tinctorum* L. selon la recette historique décrite au Chapitre III. Cet échantillon a ensuite été analysé par extraction douce/UHPLC et imagerie hyperspectrale.

Pour extraire les colorants du fil de laine, une extraction douce, à l'aide d'acide oxalique, a été choisie. Cette méthode a été sélectionnée en raison de son rendement élevé par rapport aux autres solvants d'extraction doux^{30,31} et de la préservation des glycosides des espèces de garance.¹⁰ Ainsi, les résultats obtenus avec l'UHPLC et l'imagerie hyperspectrale pour la quantification et l'identification des anthraquinones peuvent être comparés.

Protocole de teinture :

- Bain de décoction : 0,5g de racines de *Rubia tinctorum* L. moulues ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture
- La laine, mordancée à l'alun, a été teinte avec cette solution, selon le protocole du chapitre III p69.
- Mesure de la laine teinte par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105.
- Protocole d'analyse du fil de laine teint par UHPLC p112.

Les résultats obtenus par UHPLC et imagerie hyperspectrale sont visibles Figure 89A-B et Tableau 12. L'erreur sur la mesure UHPLC est l'écart type obtenu sur le triplicat d'injections effectuées. Celle sur la mesure d'imagerie hyperspectrale est liée à l'erreur sur les résultats de la méthode des moindres carrés.

Six anthraquinones principales ont été observées par UHPLC (Figure 89A): l'acide rubérythrique (1), le primvéroside de lucidine (2), munjistine (3), alizarine (4), purpurine (5) et rubiadine (6). Ces composés ont également été détectés par imagerie hyperspectrale (Figure 89B et Tableau 12). Cependant, pour les résultats de l'imagerie hyperspectrale, nous observons que les proportions des glycosides, de la rubiadine et de la xanthopurpurine ont des erreurs de mesure plus importantes. Cela peut s'expliquer par le fait que les spectres de la rubiadine, des glycosides et de la xanthopurpurine sont très similaires, et donc leurs contributions respectives sont difficiles à différencier dans les spectres de réflectance. Ainsi, il est possible d'identifier les principaux composés présents dans un fil de laine teint à la garance et responsables de la couleur rouge, mais avec une erreur plus importante pour les composants jaunes, présentant un maximum d'absorbance vers 435 nm.

Enfin, la quantification de l'alizarine et de la purpurine dans un mélange sur laine obtenue par UHPLC et imagerie hyperspectrale ont été comparées (Tableau 12). Des valeurs similaires sont obtenues, même en termes d'erreurs. Par conséquent, il est possible d'identifier et de quantifier un mélange d'anthraquinones dans la laine avec les spectres de réflectance.

Dans cette étude, nous démontrons donc qu'il est possible d'obtenir des résultats analytiques comparables sur des fils de laine teints avec de la garance entre l'analyse par chromatographie liquide et les mesures de réflectance.

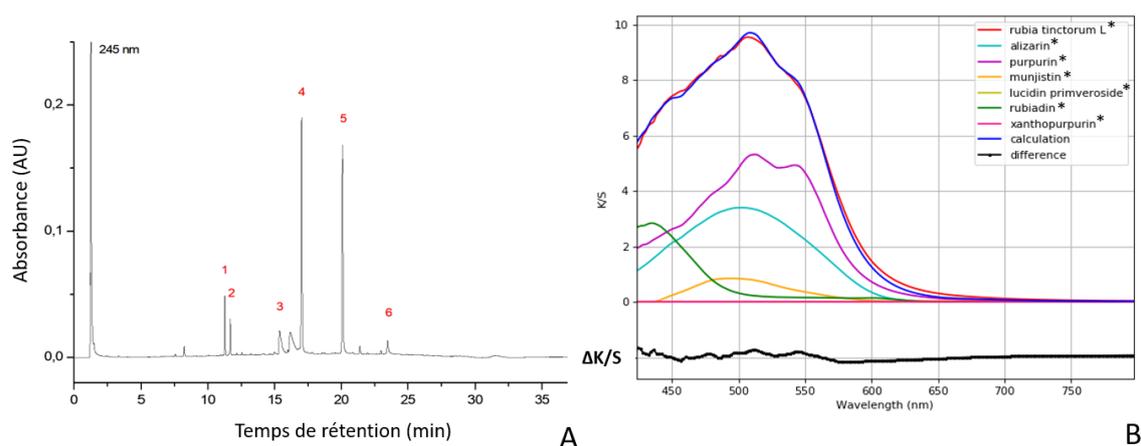


Figure 89 - Chromatogramme UHPLC-DAD de l'extrait d'acide oxalique d'un fil de laine teint avec la *Rubia tinctorum* L. suivi à 254 nm (A) et spectres K/S du fil de laine teint (B). (A) Base d'identification des pics sur les spectres UV-Vis et le temps de rétention : acide rubérythrique (1), primvéroside de lucidine (2), munjistine (3), alizarine (4), purpurine (5) et rubiadine (6). (B) Meilleur ajustement de la proportion d'anthraquinones principales pour un fil de laine teint avec la *Rubia tinctorum* L. par imagerie hyperspectrale (erreur : 0,02). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. Δ K/S fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

Tableau 12 - Identification et quantification des principales anthraquinones présentes dans un fil de laine teint avec de la *Rubia tinctorum* L. par extraction à l'acide oxalique combiné à de l'UHPLC-DAD ou par imagerie hyperspectrale.

Anthraquinones	Présence		Quantification (mg/g de laine)	
	UHPLC	Imagerie hyperspectrale (Proportion des spectres K/S des références)	UHPLC	Imagerie hyperspectrale
Alizarine	+	2,1 ± 0,3	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Purpurine	+	1,66 ± 0,09	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Primveroside de lucidine	+	0,0 ± 0,8	/	/
Rubiadine	+	2,0 ± 0,6	/	/
Xanthopurpurine	-	0,0 ± 0,9	/	/
Munjistine	+	0,3 ± 0,1	/	/

IV.4. Conclusion

Ce chapitre se concentre sur l'établissement d'une procédure de mesure rapide, non invasive et in situ basée sur des techniques spectroscopiques de réflectance visible pour la caractérisation de toute espèce de garance, combinée à d'autres colorants, dans les textiles.

A cet effet, une méthode permettant d'identifier les principales anthraquinones et de déterminer la concentration d'alizarine et de purpurine fixées sur la laine teinte à la garance, a été mise au point et validée par chromatographie liquide. Pour ce faire, une base de données de fils de laine teints avec les principaux composants de la garance et d'autres composés colorants comme l'indigo ou la gaude a été créée. Les colorants ont chacun un spectre en K/S caractéristique, qui combinés donnent un spectre unique, identifiable grâce à la méthode des moindres carrés.

Néanmoins, pour analyser les colorants de textiles historiques, il est nécessaire de prendre en compte que les colorants et la laine ont généralement subi des photo-dégradations dues à une exposition à la lumière naturelle. Ces détériorations peuvent alors induire une interprétation erronée des colorants présents à la création de l'œuvre. Ainsi, pour permettre l'analyse de textiles historiques, le prochain chapitre portera sur l'étude de la photo-dégradation des colorants sur la laine.

IV.5. Références

- (1) Taillet, R.; Villain, L.; Febvre, P. *Dictionnaire de physique*; De Boeck Supérieur, 2018.
- (2) de La Codre, H.; Marembert, C.; Claisse, P.; Daniel, F.; Chapoulie, R.; Servant, L.; Mounier, A. Non-Invasive Characterization of Yellow Dyes in Tapestries of the 18th Century: Influence of Composition on Degradation. *Color Research & Application* **2021**, *46* (3), 613–622. <https://doi.org/10.1002/col.22646>.
- (3) Angelini, L. G.; Tozzi, S.; Bracci, S.; Quercioli, F.; Radicati, B.; Picollo, M. Characterization of Traditional Dyes of the Mediterranean Area by Non-Invasive Uv-Vis-Nir Reflectance Spectroscopy. *Studies in Conservation* **2010**, *55* (sup2), 184–189. <https://doi.org/10.1179/sic.2010.55.Supplement-2.184>.
- (4) Tamburini, D.; Dyer, J. Fibre Optic Reflectance Spectroscopy and Multispectral Imaging for the Non-Invasive Investigation of Asian Colourants in Chinese Textiles from Dunhuang (7th-10th Century AD). *Dyes and Pigments* **2019**, *162*, 494–511. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.054>.
- (5) Gulmini, M.; Idone, A.; Diana, E.; Gastaldi, D.; Vaudan, D.; Aceto, M. Identification of Dyestuffs in Historical Textiles: Strong and Weak Points of a Non-Invasive Approach. *Dyes and Pigments* **2013**, *98* (1), 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.010>.
- (6) Pronti, L.; Mazzitelli, J.-B.; Bracciale, M. P.; Massini Rosati, L.; Vieillescazes, C.; Santarelli, M. L.; Felici, A. C. Multi-Technique Characterisation of Commercial Alizarin-Based Lakes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, *200*, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.04.008>.
- (7) Clementi, C.; Nowik, W.; Romani, A.; Cibin, F.; Favaro, G. A Spectrometric and Chromatographic Approach to the Study of Ageing of Madder (*Rubia Tinctorum* L.) Dyestuff on Wool. *Analytica Chimica Acta* **2007**, *596* (1), 46–54.
- (8) Cardon, D. *Le monde des teintures naturelles*; Belin: Paris, 2014.
- (9) Henderson, R. L.; Rayner, C. M.; Blackburn, R. S. Isolation and Extraction of Lucidin Primeveroside from *Rubia Tinctorum* L. and Crystal Structure Elucidation. *Phytochemistry* **2013**, *95*, 105–108. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2013.07.001>.
- (10) Mouri, C.; Laursen, R. Identification of Anthraquinone Markers for Distinguishing *Rubia* Species in Madder-Dyed Textiles by HPLC. *Microchim Acta* **2012**, *179* (1), 105–113.
- (11) Sandström, E.; Wyld, H.; Mackay, C.; Troalen, L. G.; Hulme, A. N. An Optimised Small-Scale Sample Preparation Workflow for Historical Dye Analysis Using UHPLC-PDA Applied to Scottish and English Renaissance Embroidery. *Analytical Methods* **2021**, *13* (37), 4220–4227. <https://doi.org/10.1039/D1AY01151K>.
- (12) Guinot, P. Mise En Place d'une Filière Plantes Tinctoriales En Région Nord-Pas-de-Calais : Études de Faisabilité, Université de Lille 2, 2006.
- (13) Ford, L.; Rayner, C. M.; Blackburn, R. S. Isolation and Extraction of Ruberythric Acid from *Rubia Tinctorum* L. and Crystal Structure Elucidation. *Phytochemistry* **2015**, *117*, 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2015.06.015>.
- (14) Sanyova, J. Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des laques de garance. **2001**.
- (15) Blackburn, R. S. Natural Dyes in Madder (*Rubia* Spp.) and Their Extraction and Analysis in Historical Textiles. *Coloration Technology* **2017**, *133* (6), 449–462. <https://doi.org/10.1111/cote.12308>.
- (16) Hill, R.; Richter, D. 381. Anthraquinone Colouring Matters: Galiosin; Rubiadin Primveroside. *J. Chem. Soc.* **1936**, No. 0, 1714–1719. <https://doi.org/10.1039/JR9360001714>.
- (17) Daniels, V.; Devière, T.; Hacke, M.; Higgitt, C. Technological Insights into Madder Pigment Production in Antiquity. *Technical Research Bulletin*. 2014.
- (18) Scheppe, H. *Practical Hints on Dyeing with Natural Dyes*; Washington DC, 1986.
- (19) Reta, M. R.; Cartana, R.; Anunziata, J. D.; Silber, J. J. Solvatochromism of Anthraquinone and Symmetrical Dihydroxy Derivatives. Local Interactions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1993**, *49* (7), 903–912. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(93\)80209-S](https://doi.org/10.1016/0584-8539(93)80209-S).
- (20) Neese, F. Software Update: The ORCA Program System—Version 5.0. *WIREs Computational Molecular Science* *n/a* (n/a), e1606. <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.

- (21) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- (22) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
- (23) Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057–1065. <https://doi.org/10.1039/B515623H>.
- (24) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (25) Helmich-Paris, B.; de Souza, B.; Neese, F.; Izsák, R. An Improved Chain of Spheres for Exchange Algorithm. *J. Chem. Phys.* **2021**, *155* (10), 104109. <https://doi.org/10.1063/5.0058766>.
- (26) Barone, V.; Cossi, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (11), 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>.
- (27) de Souza, B.; Neese, F.; Izsák, R. On the Theoretical Prediction of Fluorescence Rates from First Principles Using the Path Integral Approach. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148* (3), 034104. <https://doi.org/10.1063/1.5010895>.
- (28) Grimme, S. Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (3), 034108. <https://doi.org/10.1063/1.2148954>.
- (29) Berraud-Pache, R.; Neese, F.; Bistoni, G.; Izsák, R. Unveiling the Photophysical Properties of Boron-Dipyrromethene Dyes Using a New Accurate Excited State Coupled Cluster Method. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (1), 564–575. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00559>.
- (30) Claro, A.; Melo, M. J.; Seixas de Melo, J. S.; van den Berg, K. J.; Burnstock, A.; Montague, M.; Newman, R. Identification of Red Colorants in van Gogh Paintings and Ancient Andean Textiles by Microspectrofluorimetry. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, *11* (1), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2009.03.006>.
- (31) Valianou, L.; Karapanagiotis, I.; Chryssoulakis, Y. Comparison of Extraction Methods for the Analysis of Natural Dyes in Historical Textiles by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal Bioanal Chem* **2009**, *395* (7), 2175–2189. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3137-6>.

CHAPITRE V

SUIVI DE LA PHOTO-DEGRADATION DES
COLORANTS DANS LA LAINE PAR
SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE

V. SUIVI DE LA PHOTO-DEGRADATION DES COLORANTS DANS LA LAINE PAR SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE

Bien que l'analyse des colorants soit de plus en plus employée pour comprendre les techniques de teinture dans diverses périodes historiques et culturelles¹, la principale difficulté pour identifier les sources naturelles de colorants découle du fait que les chromophores se dégradent avec le temps.² En effet, en raison de plusieurs facteurs - le plus important étant la lumière visible et ultraviolette³ - une décoloration des objets est possible au cours du temps. Cela a non seulement des conséquences esthétiques et iconographiques sur l'interprétation des œuvres d'art mais aussi sur l'identification des matières. Dans ce chapitre, nous allons étudier la photo-dégradation des colorants dans la laine par spectroscopie de réflectance diffuse (Voir Chapitre II – Matériels et méthodes).

V.1. Etat de l'art des techniques d'étude de la photo-dégradation des colorants

Le photo-vieillessement peut altérer chimiquement les molécules de colorants, influençant ainsi leur comportement spectral. Par conséquent, à des fins de conservation et pour la connaissance de la technologie des artefacts artistiques, il est important d'étudier comment les propriétés physiques et la nature chimique des colorants peuvent être affectées par la lumière. La première publication employant des méthodes modernes permettant de réaliser un vieillissement accéléré (ultra-violet (UV) ou lampes visibles à haute intensité) de fibres teintées, a été réalisée par Russel et Abne en 1888 et avait pour objectif d'améliorer les conditions de conservation des œuvres d'art.² En 1930, une recommandation visant à réglementer l'éclairage dans les musées est rédigée : les rayonnements ultraviolets (UV) et infrarouges (IR) sont interdits et l'intensité des lampes doit être réduite (entre 50 et 200 lux) pour l'exposition des œuvres d'art.⁴ De nombreux scientifiques ont par la suite étudié la transformation des colorants par la lumière dans le but d'identifier les produits de dégradation, le plus souvent incolores,⁵⁻⁷ l'influence de paramètres externes (oxygène, température, humidité) ou la cinétique de dégradation des chromophores.^{8,9} Pour quantifier ces changements dans un fil de laine teint, une extraction acide combinée à une séparation par chromatographie liquide en phase inverse (LC) couplée à la détection de composants individuels est toujours utilisée.⁵⁻⁹

Dans ce chapitre, pour suivre la dégradation des colorants sur la laine, nous utiliserons la méthode permettant d'identifier et de quantifier les colorants par imagerie hyperspectrale développée au chapitre précédent (Chapitre IV).

Nous étudierons la dégradation de la laine seule, teintée avec des colorants purs ou en mélanges, au cours d'une exposition sous lumière UV à 365 nm ou sous lumière visible à haute intensité, pendant 60 à 70 jours. A l'aide de cette étude cinétique accélérant fortement les effets de vieillissement par rapport aux conditions muséales classiques, nous commenterons les propositions de limitation de lumière en musée et la photo-dégradation des molécules colorantes.

V.2. Méthodes de photo-dégradation

La photo-dégradation des laines naturelles et teintées a été accélérée avec une lumière LED visible à haute intensité (50 000 lux soit 0,05 W/cm²) pour simuler une exposition de musée de longue durée (50 lux) ou avec une source de lumière UV à 365 ± 5 nm avec une irradiance de 10,5 W/cm² à sa sortie pour simuler une longue irradiance solaire naturelle (Source LED Lightningcure LC-L1V3 de Hamamatsu Photonics). Ici, dans notre configuration expérimentale, l'exposition est de 0,1W/cm². La Figure 90 montre les spectres des deux lampes.

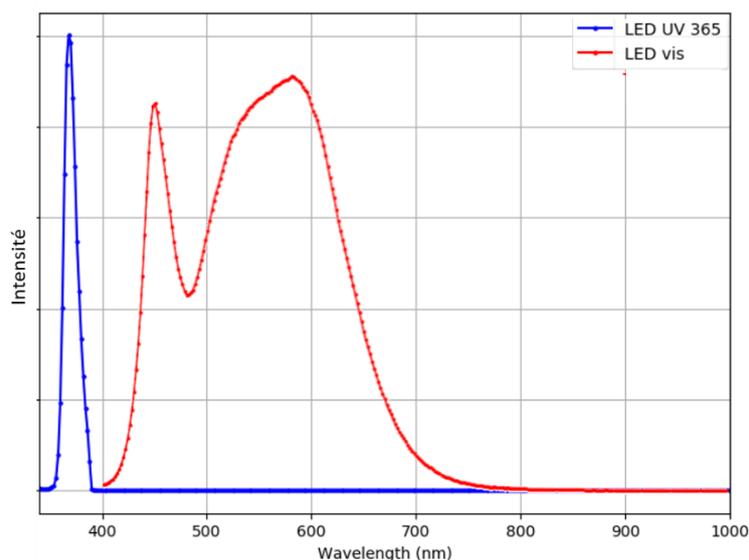


Figure 90 – Spectres des lampes LED (UV à 365 nm et dans le visible) utilisées pour effectuer la photo-dégradation de textiles.

L'échantillon est caractérisé par imagerie hyperspectrale tous les 7 à 10 jours pendant 60 à 70 jours.

Comme la photo-dégradation d'un colorant dépend généralement de l'énergie lumineuse totale reçue quelle que soit la puissance lumineuse, il est possible de comparer l'irradiation naturelle et accélérée et nous utiliserons ces données pour estimer ce qui peut se passer dans le futur pour un objet exposé dans des conditions muséales normales.¹⁰

Ainsi, 24h d'irradiation avec la source de lumière LED visible employée pour cette expérience (50 000lux) équivaut à 2400 jours d'exposition dans un musée où l'oeuvre est exposée 10h par jour à 50 lux. Ainsi, 60 jours d'éclairage correspondent approximativement à 394 années d'exposition.

De plus, le rayonnement solaire annuel moyen arrivant au niveau de la mer est d'environ 0,1 W/cm² par temps clair. Ce dernier est composé de 5% d'UV, 39% de rayonnement visible et 56% d'infrarouge. Ainsi, l'irradiance de la source de lumière UV (0,1 W/cm²) équivaut à 20 jours d'irradiance naturelle par jour d'exposition au laboratoire. 60 x 24h d'éclairage sous cette lumière UV correspondent donc approximativement à placer le tissu teint durant 3 ans d'ensoleillement par temps clair.

V.3. Action de la lumière sur la laine blanche

La Figure 91 montre l'effet de la photo-dégradation de la laine après exposition à la lumière UV (A-C) et à la lumière visible à haute intensité (C-D). En transformant les spectres K/S mesurés en coordonnées chromatiques du système CIE L*a*b*, il est possible de calculer le Δb^* entre la laine non dégradée et dégradée. La composante b^* permet d'obtenir la position de la couleur obtenue sur un axe allant du bleu au jaune. La composante a^* correspond à l'axe allant du vert au rouge. On remarque que l'évolution principale se mesure sur b^* et correspond à un jaunissement. La variation Δb^* permet de quantifier cet effet.

Sous lampe UV (Figure 91B), le jaunissement est visible après 20 jours ($\Delta b^* > 0$) et en augmentation constante, alors que sous lampe visible (Figure 91D), un blanchissement des fils s'observe ($\Delta b^* < 0$). En effet, au contact des UV, une des protéines de la laine, le tryptophane, se dégrade en une molécule colorante jaune, la kynurénine (Figure 30).¹¹ Alors qu'en lumière bleue (>400 nm), les chromophores jaunes fugaces présents initialement dans la laine sont dégradés.^{12,13}

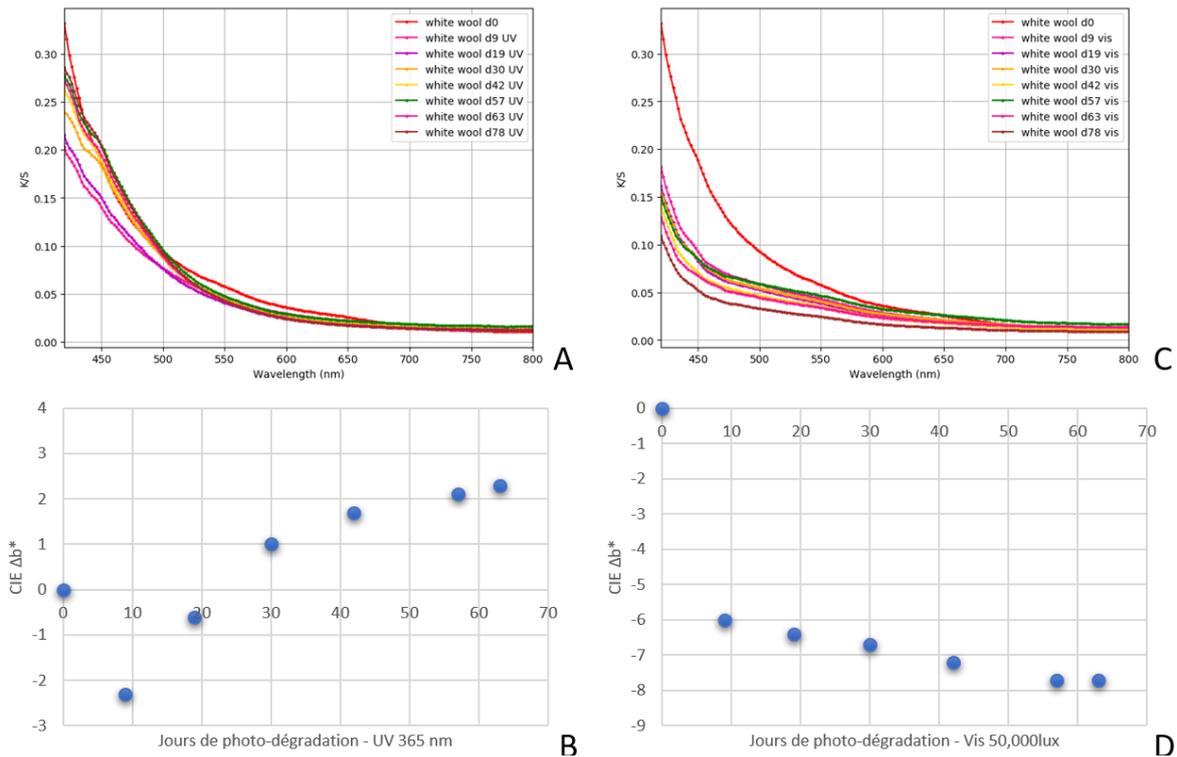


Figure 91 - Suivi cinétique par spectroscopie à réflectance diffuse de la photo-dégradation de la laine blanche naturelle après exposition à la lumière UV 365 nm (A-B) et à la lumière LED visible 50 000 lux (C-D). Suivi cinétique des spectres K/S (A-C) et suivi cinétique des CIE Δb* (B-D) pour suivre l'effet jaunissant et blanchissant de la dégradation.

Dans le Chapitre IV, nous avons développé une méthode d'identification de colorants teints sur laine grâce à la spectroscopie de réflectance diffuse et à la théorie de Kubelka et Munk. En effet, nous nous sommes basés sur le fait que le signal d'un textile était la résultante de la somme des spectres en K/S des colorants associée au spectre K/S de la laine (**Équation 17** - voir détail du calcul au Chapitre II)

$$\text{Équation 17} \quad \left(\frac{K}{S}\right)_{mix, textile} = \frac{c_1}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{1, colorant} + \frac{c_2}{c_s} \left(\frac{k}{S_s}\right)_{2, colorant} + \dots + \left(\frac{k}{S_s}\right)_{S, textile}$$

$$\text{avec : } \left(\frac{k}{S_s}\right)_{1, colorant} = \left(\frac{K}{S}\right)_{1, textile} - \left(\frac{k}{S_s}\right)_{S, textile}$$

Comme la laine subit une photo-dégradation au contact de la lumière, il est nécessaire de prendre en compte dans les calculs une laine non teintée ayant endurée les mêmes irradiations que le textile teint.

Pour la suite de ce chapitre, pour traiter les spectres de réflectance des textiles teints dégradés, nous avons décidé d'ajouter le spectre de la fibre textile non teintée vieillie comme contribution pour tenir compte de la variabilité de la dégradation de la laine en présence de colorants (**Équation 18**).¹⁴

$$\text{Équation 18} \quad \left(\frac{K}{S}\right)_{mix, textile dégradé} = c_1 \left(\frac{k}{S_s}\right)_{1, colorant} + c_2 \left(\frac{k}{S_s}\right)_{2, colorant} + \dots + c_n \left(\frac{k}{S_s}\right)_{S, textile dégradé}$$

V.4. Mécanisme de photo-dégradation des colorants

V.4.1. Les anthraquinones

Des tissus teints avec les principales anthraquinones de la garance (alizarine, purpurine, xanthopurpurine, rubiadine, lucidine primvéroside), selon le protocole ci-dessous, ont été photo-dégradés pendant 60 jours sous lampes LED UV 365 nm et visible. Les laines ont été analysées par imagerie hyperspectrale visible tous les 7 jours.

Protocole :

- Teinture :
 - Laine mordancée : 2 x 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.5g d'alun et de 80mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
 - Bain de teinture : 2 mg d'anthraquinones ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture.
 - Teinture : 2 x 1 g de laine mordancée dans le bain de teinture, chauffé 1 heure à 90°C
- Suivi de la dégradation :
 - Mesure des deux laines teintes par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105, à t0 puis tous les 7 jours pendant 60 jours, avec exposition sous lampes UV 365 nm (laine1) ou visible à 50 000lux (laine2).

Pour comprendre comment se dégradent les anthraquinones, les spectres en K/S des textiles teints après les 7 jours d'illumination UV et visible ont été analysés. Une très bonne simulation de ces spectres (erreur < 0,04) est obtenue en utilisant une combinaison de ceux de la laine blanche dégradée dans les mêmes conditions et des colorants non dégradés (Figure 93).

Comme il n'a pas été nécessaire d'utiliser un colorant supplémentaire pour obtenir une simulation des textiles teints photo-dégradés, cela signifie que ces anthraquinones se dégradent en molécules incolores.

Cette même conclusion a, par ailleurs, été obtenue lors d'une étude précédente concernant l'alizarine et mettant en œuvre la chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse.⁶ Lorsqu'elle est exposée à la lumière, l'alizarine est facilement excitée de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Cela conduit à la formation de trous (H^+) dans la BV. Ensuite, O_2^- , formé par la combinaison de O_2 et e^- , réagit avec les H^+ et se convertit en radicaux $\cdot OH$, qui ont tendance à oxyder et à décomposer l'alizarine en petites molécules incolores (Figure 92).⁶

Ce mécanisme peut donc être appliqué aux autres anthraquinones.

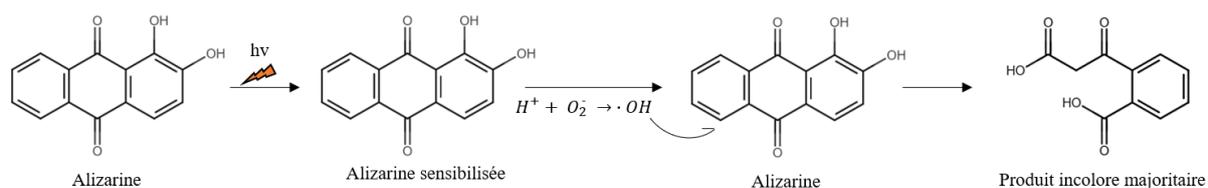


Figure 92 – Mécanisme de photo-dégradation de l'alizarine en molécules incolores⁶

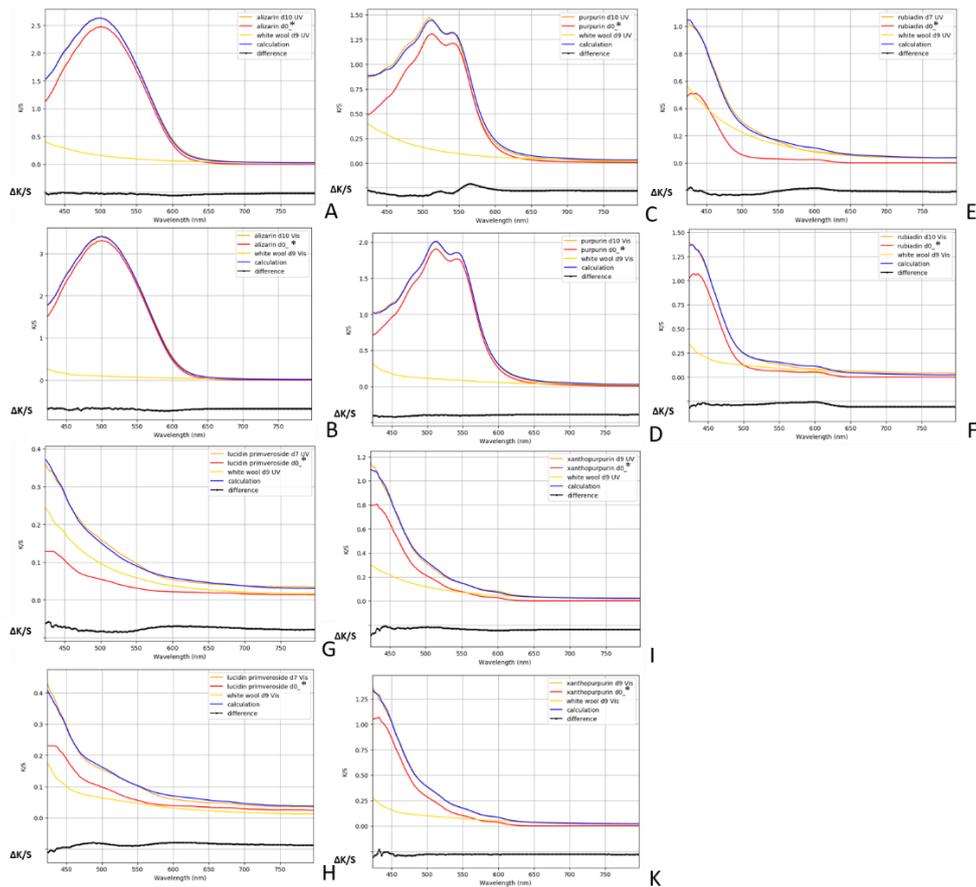


Figure 93 - Analyse des spectres K/S d'un fil de laine teint avec des anthraquinones photo-dégradé aux UV 365 nm ou à la lumière visible à 50000lux pendant 7 jours en faisant une combinaison linéaire de la laine non dégradée teinte avec l'anthraquinone avec du fil de laine naturel photo-dégradé pendant 7 jours. Résultat obtenu pour l'alizarine sous UV (erreur : 0,01) (A) ou sous lumière visible (erreur : 0,01) (B). Résultat obtenu pour la purpurine sous UV (erreur : 0,04) (C) ou sous lumière visible (erreur : 0,01) (D). Résultat obtenu pour la rubiadine sous UV (erreur : 0,04) (E) ou sous lumière visible (erreur : 0,01) (F). Résultat obtenu pour le primvéroside de lucidine sous UV (erreur : 0,04) (G) ou sous lumière visible (erreur : 0,01) (H). Résultat obtenu pour la xanthopurpurine sous UV (erreur : 0,03) (I) ou sous lumière visible (erreur : 0,01) (J). * se réfère au K/S de la laine teintée - K/S de laine naturelle non dégradée du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre l'anthraquinone dégradée (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

V.4.2. Les flavonoïdes

Pour comprendre comme se dégradent les flavonoïdes, le même procédé a été appliqué. Les spectres en K/S de tissus teints avec de la gaude, contenant majoritairement de la lutéoline¹⁵ après les 9 jours d'illumination UV et visible ont été analysés.

Protocole :

- Teinture :
 - Laine mordancée : 2 x 1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.5g d'alun et de 80mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
 - Bain de teinture : 200 g de gaude séchée ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture.
 - Teinture : 2 x 1 g de laine mordancée dans le bain de teinture, chauffé 1 heure à 90°C
- Suivi de la dégradation :
 - Mesure des deux laines teintées par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105, à t0 puis tous les 9 jours pendant 60 jours, avec exposition sous lampes UV 365 nm (laine1) ou visible à 50 000lux (laine2).

Une très bonne simulation de ces spectres (erreur < 0,02) est obtenue en utilisant de la laine blanche dégradée pendant 9 jours accompagnée de gaude non dégradé (Figure 94). Les flavonoïdes se dégradent ainsi aussi en molécules incolores.

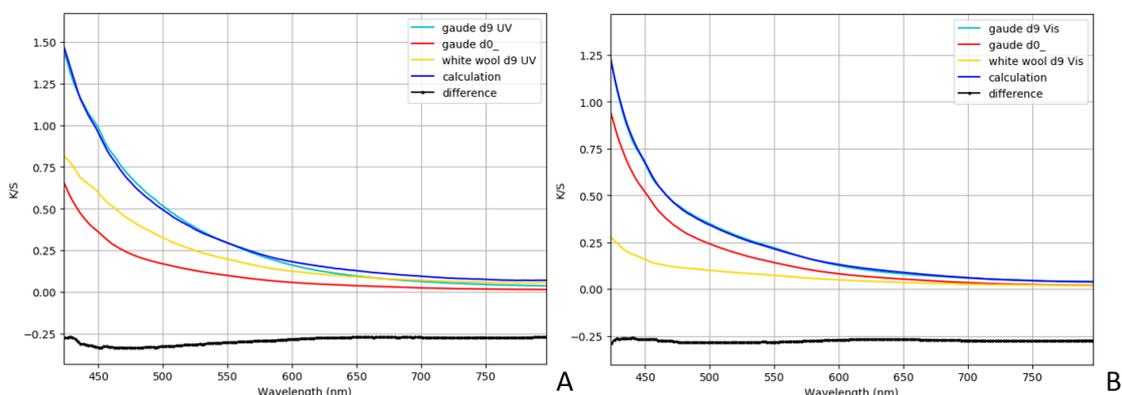


Figure 94 - Analyse des spectres K/S d'un fil de laine teinté avec de la gaude photo-dégradée aux UV 365 nm ou à la lumière visible à 50000lux pendant 9 jours en faisant une combinaison linéaire de la laine non dégradée teintée avec de la gaude avec du fil de laine naturel photo-dégradé pendant 9 jours. Résultat obtenu pour la gaude sous UV (erreur : 0,02) (A) ou sous lumière visible (erreur : 0,01) (B).

Différentes autres études ont été effectuées pour comprendre le chemin de photo-dégradation de la lutéoline : Colombini *et al.*¹⁵ ont prouvé, après analyse par chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse d'un fil de laine teint et dégradé, que l'acide hydroxybenzoïque, composé incolore, est le produit majoritaire de dégradation de la lutéoline. Effet, au contact de la lumière, la liaison C₂-C₃ s'oxyde pour former deux acides benzoïques (Figure 95).

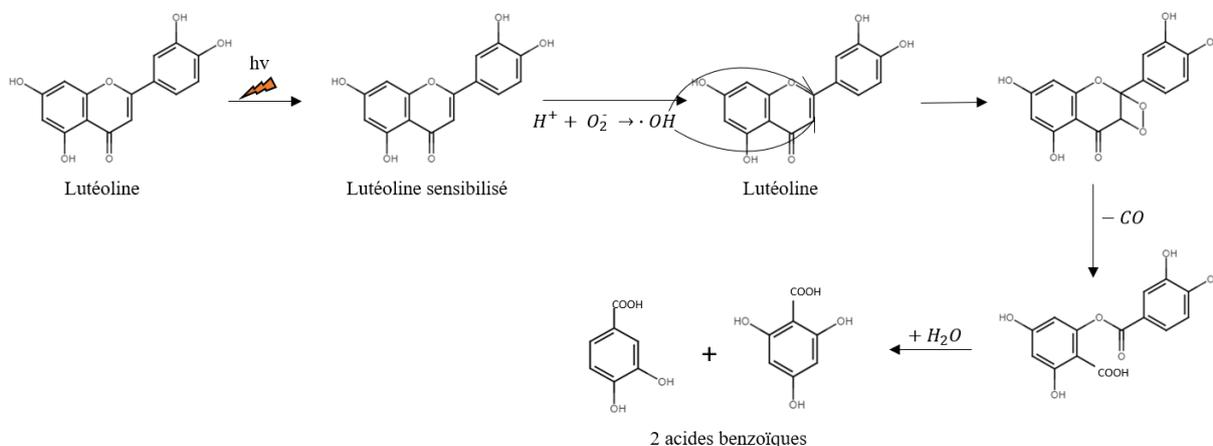


Figure 95 – Suggestion du chemin de photo-dégradation de la lutéoline en molécules incolores : oxydation par l'oxygène atmosphérique activé par la lumière.¹⁵

V.4.3. L'indigotine

Enfin, ce protocole a été appliqué à des textiles teints avec de l'indigotine.

Protocole :

- Teinture : 60 mg d'indigo ajoutés dans un bain contenant 0,3 g de dithionite de sodium et 100mL d'eau déminéralisée à pH7. Quand la solution est verte 2 x 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante
- Suivi de la dégradation : Mesure des deux laines teintes par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105, à t0 puis tous les 7 ± 3 jours pendant 60 ± 10 jours, avec exposition sous lampes UV 365 nm (laine1) ou visible à 50 000lux (laine2).

Ici aussi la simulation des spectres en K/S de laine teinte avec de l'indigo obtenue en utilisant de la laine blanche dégradée pendant 9 jours accompagnée d'indigo est bonne (erreur < 0,01) (Figure 96). L'indigo se dégrade en molécules incolores.

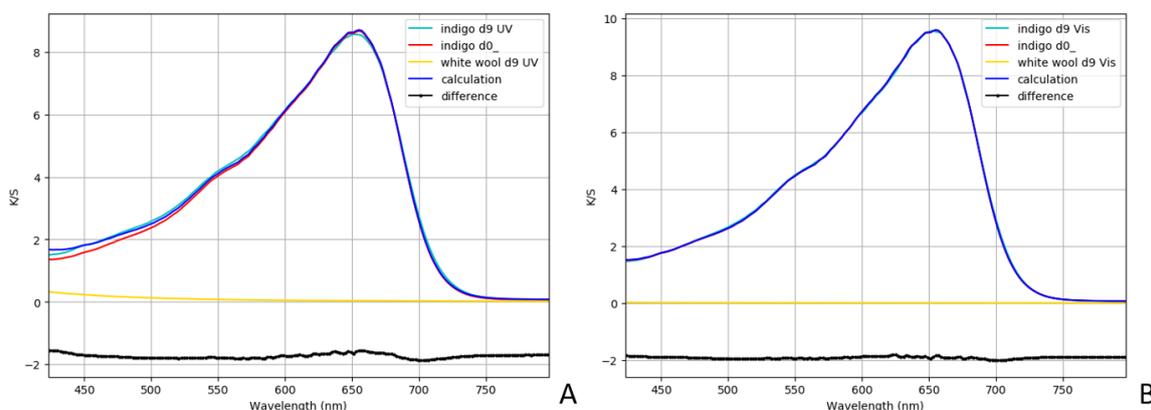


Figure 96 - Analyse des spectres K/S d'un fil de laine teinte avec de l'indigo, photo-dégradée aux UV 365 nm ou à la lumière visible à 50000lux pendant 9 jours en faisant une combinaison linéaire de la laine non dégradée teinte avec de l'indigo avec du fil de laine naturel photo-dégradé pendant 9 jours. Résultat obtenu pour l'indigo sous UV (erreur : 0,01) (A) ou sous lumière visible (erreur : 0,01) (B).

En effet, l'indigotine et le leuco-indigo, au contact de la lumière se dégradent majoritairement en isatine, un composé incolore (Figure 97).¹⁶

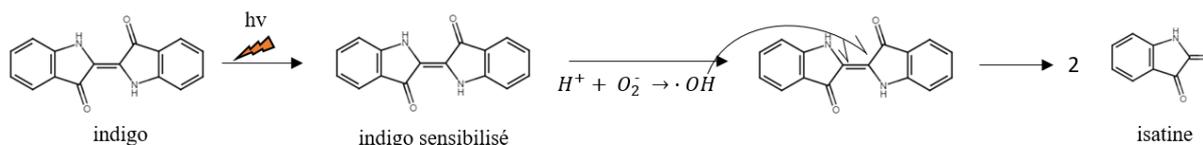


Figure 97 - Suggestion du chemin de photo-dégradation de l'indigo en molécules incolores : oxydation par l'oxygène atmosphérique activé par la lumière.¹

V.4.4. Conclusion

Cette étude a validé deux points permettant d'affirmer que la photo-dégradation d'un textile teint peut être suivie par spectroscopie de réflectance diffuse dans le visible :

- Les anthraquinones, les flavonoïdes et l'indigotine se dégradent en molécules incolores.
- Une simulation de spectres K/S de textiles photo-dégradés peut être effectuée en combinant le spectre K/S d'une laine blanche ayant subi la même photo-dégradation que le tissu analysé avec ceux des colorants présents initialement.

Grâce à cette méthode, il sera ainsi possible d'étudier des textiles historiques par spectroscopie de réflectance diffuse dans le visible.

V.5. Facteurs influençant la photo-dégradation

La résistance à la lumière de textiles colorés est grandement influencée par des facteurs intrinsèques comme la structure chimique¹⁷, ou des facteurs externes comme la nature et le temps de l'exposition lumineuse⁹, la concentration des colorants² ou l'utilisation d'un mordant.¹⁸

V.5.1. La nature et le temps d'exposition lumineuse

Pour comprendre comment l'exposition lumineuse affecte la dégradation d'un colorant nous allons comparer le suivi cinétique de la photo-dégradation d'un même textile teint avec de l'alizarine, selon le protocole p130, avec une lumière visible à 50 000 lux et une lumière UV à 365nm (Figure 98A-B). Pour quantifier l'alizarine dans le textile, nous avons utilisé la méthode développée au Chapitre IV.

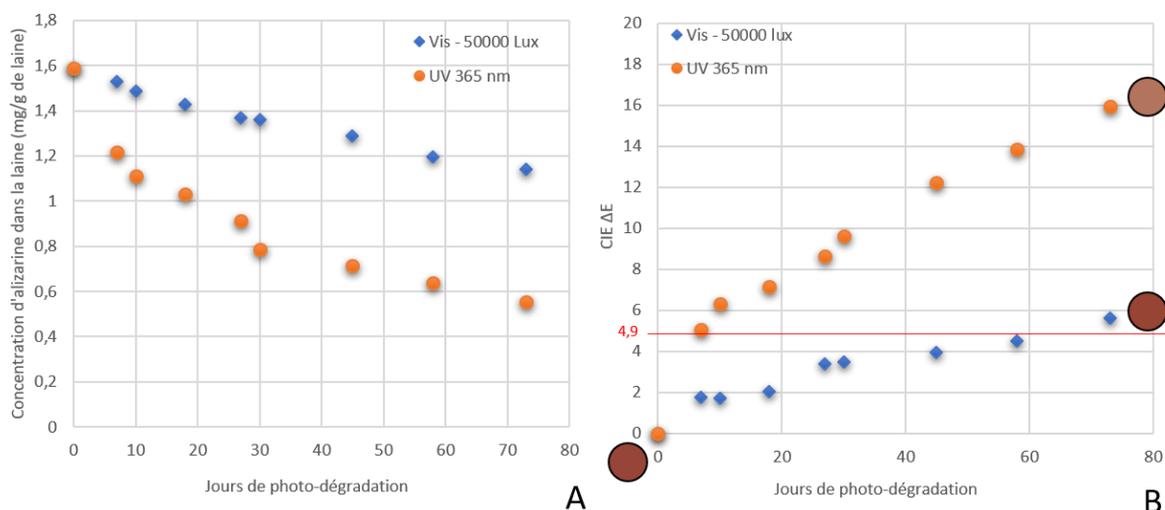


Figure 98 – Suivi cinétique de la photo-dégradation sous lampe visible à 50000 lux ou lampe UV à 365nm, d'un même textile teint avec de l'alizarine entre 0 et 72 jours d'exposition par imagerie hyperspectrale. (A) Suivi cinétique de la concentration en alizarine du tissu teint. (B) Suivi cinétique du CIE ΔE par rapport au tissu non dégradé.

Il est clairement visible qu'une exposition aux UV entraîne une photo-dégradation plus rapide que sous rayonnement lumineux visible (Figure 98A-B), comme rapporté dans plusieurs articles.^{19,20} Le changement visuel de couleur ($\Delta E > 4,9$) est perceptible après 70 jours pour une exposition à la lumière visible à 50 000lux, ce qui équivaut à 460 ans dans un musée exposant l'œuvre à 50 lux 10h par jours. Pour les UV à 365nm, le changement de couleur est perceptible seulement après 7 jours d'exposition, ce qui équivaut à 4 mois d'ensoleillement par temps clair.

En supprimant les UV de la source d'illumination pour l'exposition d'œuvres d'art, la décoloration est donc plus limitée. Cependant, comme le dit C. Giles dans son livre *The fading of colouring matters* (1965)² « il n'existe pas de seuil d'intensité lumineuse en dessous duquel la photo-dégradation ne se produit pas ».

V.5.2. La concentration des colorants

Un facteur important pour déterminer la résistance à la lumière d'un colorant est son état physique lorsqu'il est dans la fibre : plus il est finement dispersé, plus il peut s'estomper rapidement.^{2,8} En effet, sa solidité à la lumière est plus élevée quand les particules sont agglomérées, car moins de surface de colorant est exposé à l'air.

Pour tester ce phénomène expérimentalement, nous avons photo-dégradé sous lampe UV à 365nm des textiles teints avec de l'indigo, de la gaude ou de la garance, à deux concentrations différentes.

En comparant seulement le maximum du spectre K/S à différentes concentrations, il est difficile de constater si un textile teint est plus ou moins stable (Figure 99A). C'est pourquoi nous avons décidé

d'effectuer le suivi cinétique de la photo-dégradation en considérant un facteur f , tel que $f = \frac{\frac{K}{S \lambda_{max,dégradé}}}{\frac{K}{S \lambda_{max,non dégradé}}}$.

f est le rapport du spectre K/S de la laine colorée dégradée par rapport au spectre K/S de la laine colorée non dégradée à sa longueur d'onde où l'intensité est maximale λ_{max} . Comme K/S est proportionnel à la concentration en colorant dans la laine, ce facteur f , nous permettra de comparer la vitesse de dégradation entre deux concentrations de colorant (Figure 99B).

Protocole :

- Teinture :
 - Colorants à mordant :
 - Laine mordancée : 2 x1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.5g d'alun et de 80mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
 - Bain de teinture : 0,5 ou 1 g de garance ou de gaude ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture.
 - Teinture : 1g de laine mordancée dans le bain de teinture concentré (Bain 1) et 1g dans le bain de teinture moins concentré (Bain 2), chauffé 1 heure à 90°C
 - Colorant à cuve : 30 ou 60 mg d'indigo ajoutés dans un bain contenant 0,15 et 0,3g de dithionite de sodium respectivement et 100mL d'eau déminéralisée à pH7. Quand la solution est verte 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante
- Suivi de la dégradation :
 - Mesure des deux laines teintées avec les 2 concentrations par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105, à t_0 puis tous les 7 jours environ avec exposition sous lampes UV 365 nm, pour une durée totale d'exposition allant jusqu'à 70 jours,

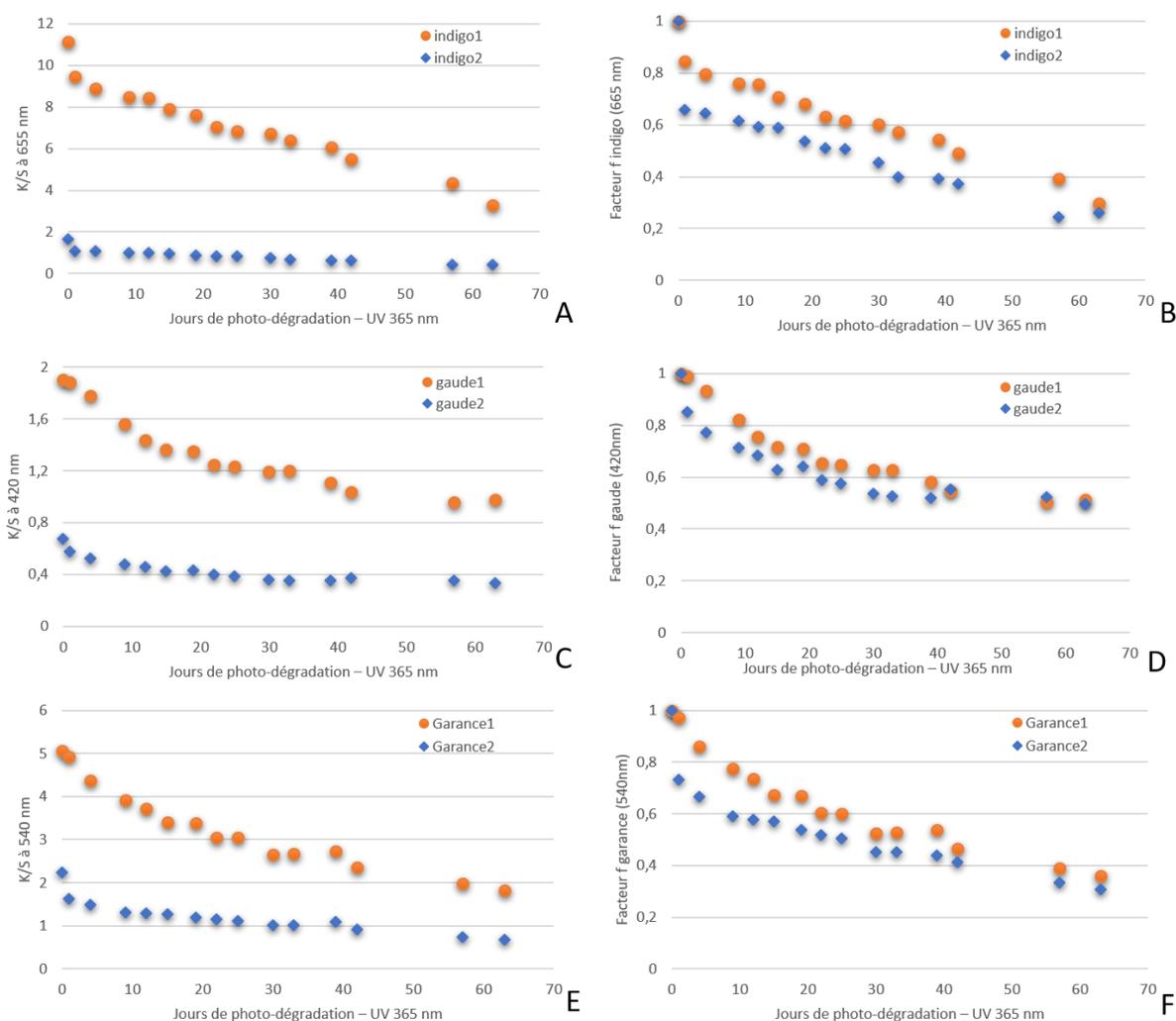


Figure 99 – Suivi cinétique de la photo-dégradation sous UV à 365 nm (de 0 à 63 jours) des colorants sur une laine teinte à différentes concentrations par imagerie hyperspectrale. (A) Suivi cinétique du K/S à 665 nm pour un textile teint avec de l'indigo. (B) Suivi cinétique du facteur f de l'indigo à K/S = 665 nm. (C) Suivi cinétique du K/S à 420 nm pour un textile teint avec de la gaude. (D) Suivi cinétique du facteur f de la gaude à K/S = 420 nm. (E) Suivi cinétique du K/S à 540 nm pour un textile teint avec de l'indigo. (F) Suivi cinétique du facteur f de la garance à K/S = 540 nm.

Pour chaque textile teint, une photo-dégradation plus rapide est observée pour les échantillons les moins concentrés. Cependant, au bout de 60 jours d'exposition, le facteur f, caractéristique de la dégradation tend à des valeurs similaires entre les textiles plus ou moins concentrés. Ainsi, un tissu moins concentré est plus rapidement sensible à la lumière qu'un textile plus concentré.

Il est aussi prouvé dans la publication de Clementi *et al.*⁸ que la présence de mordant améliore la résistance à la lumière du colorant. Cela peut s'expliquer grâce au fait que l'alun permet à une plus grande quantité de molécules colorantes de s'accumuler sur les fibres de laine, et donc d'augmenter leur concentration.

V.5.3. Importance de la structure chimique des colorants

V.5.3.1. Les anthraquinones

Egerton *et al.*¹⁷ ont examiné la solidité à la lumière des hydroxy-anthraquinones et ont conclu que la solidité diminue à mesure que le nombre de substituants augmente. L'ampleur de la diminution dépend

aussi de la position de substitution dans le noyau anthraquinone. En général, il apparaît que les colorants avec des substituants disposés symétriquement sont plus fugaces que ceux avec un système asymétrique.

Comme nous savons mesurer la concentration d'alizarine et de purpurine dans la laine (voir Chapitre IV), les cinétiques de photo-dégradation de ces deux composés, teints sur laine à une concentration de 0,7-0,8 mg/g de laine, seront comparées (Figure 100A-B).

Protocole :

- Teinture :
 - Laine mordancée : 2 x1 g de laine a été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.5g d'alun et de 80mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
 - Bain de teinture : 0,7 mg d'alizarine ou de purpurine ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture.
 - Teinture : 1g de laine mordancée dans le bain de teinture, chauffé 1 heure à 90°C
- Suivi de la dégradation :
 - Mesure des deux laines teintes par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105, à t0 puis tous les 7 ± 3 jours pendant 60 ± 10 jours, avec exposition sous lampes UV 365 nm

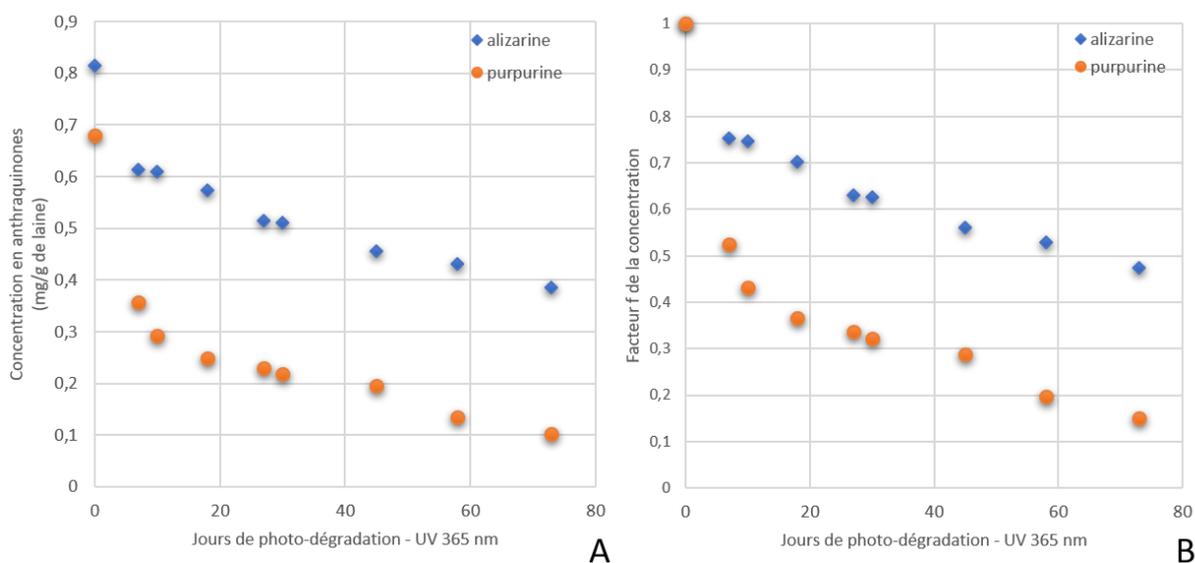


Figure 100 - Suivi cinétique de la photo-dégradation sous UV à 365 nm (de 0 à 71 jours) d'une laine teinte avec de l'alizarine et de la purpurine par imagerie hyperspectrale (A) Suivi cinétique de la concentration en alizarine et en purpurine d'un textile teint. (B) Suivi cinétique du facteur f de la concentration en alizarine et en purpurine d'un textile teint. L'erreur sur la mesure est liée aux résultats de la méthode des moindres carrés.

Il est visible sur la Figure 100 que l'alizarine se dégrade moins que la purpurine après une exposition aux UV. La purpurine possède un groupement hydroxyle supplémentaire à l'alizarine (Figure 101), et se photo-dégrade plus rapidement.

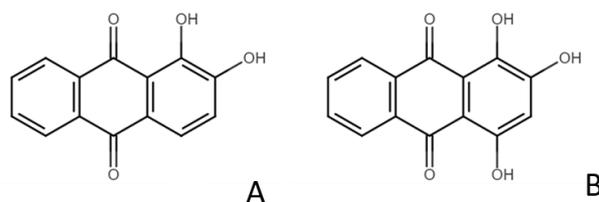


Figure 101 – Molécule d'alizarine (A) et de purpurine (B)

Ainsi, les anthraquinones n'ont pas tous la même cinétique de dégradation. Le ratio entre les concentrations d'alizarine et de purpurine permettant d'identifier l'origine de la plante peut donc être surestimé en fonction de la photo-dégradation.

Afin de se rapprocher le plus possible de la dégradation des tissus historiques, des échantillons de laine teints avec de la garance des teinturiers (*Rubia tinctorum* L.) ont subi un vieillissement accéléré. Ainsi, le taux de décoloration de toutes les anthraquinones présentes dans l'échantillon peut être comparé.

L'échantillon de laine teint avec la garance, grâce au protocole p134, a été identifié comme contenant de l'alizarine, de la purpurine, de la rubiadine et de la munjistine, en utilisant la spectroscopie de réflectance diffuse, comme cela a été démontré au Chapitre IV (Figure 102 et Tableau 13).

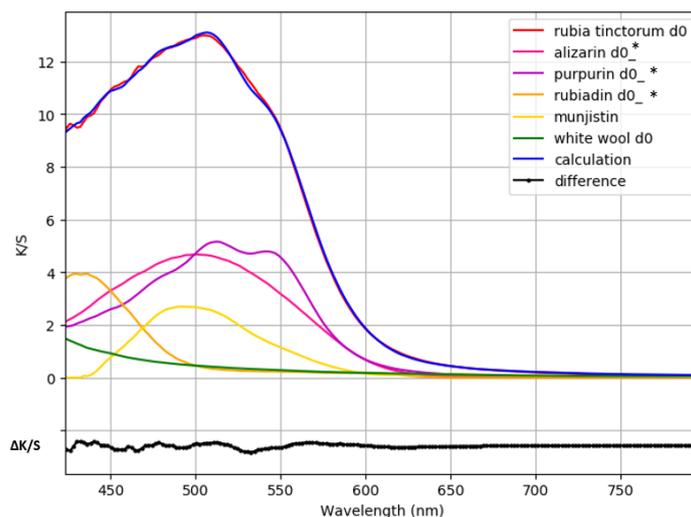


Figure 102 - Meilleur ajustement de la proportion d'anthraquinones principales pour un fil de laine teinté avec la *Rubia tinctorum* L. par imagerie hyperspectrale (erreur : 0,02). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

Tableau 13 - Identification et quantification des principales anthraquinones présentes dans un fil de laine teinté avec de la *Rubia tinctorum* L. par imagerie hyperspectrale.

Anthraquinones présentes	Proportion des spectres K/S des références	Quantification (mg/g de laine)	Ratio alizarine/purpurine
Alizarine	$1,32 \pm 0,07$	$2,6 \pm 0,1$	$54 \pm 2 \%$
Purpurine	$2,46 \pm 0,07$	$2,18 \pm 0,06$	
Rubiadine	$3,0 \pm 0,1$	/	/
Munjistine	$0,85 \pm 0,04$	/	/

En appliquant cette méthode au suivi de la photo-dégradation d'une laine teintée et en prenant en compte la laine qui elle-même se dégrade et change de couleur, il est possible de suivre l'évolution de la présence d'anthraquinones dans le fil de laine, comme cela est montré Figure 103 après 70 jours de photo-dégradation sous UV (A) ou lumière visible (B).

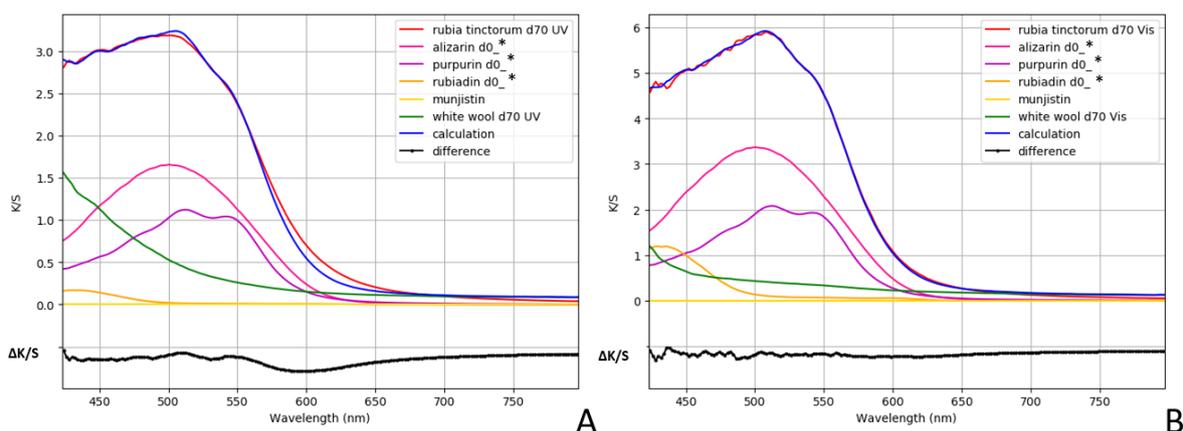


Figure 103 - Meilleur ajustement de la proportion d'antraquinones principales pour un fil de laine teint avec la *Rubia tinctorum* L. par imagerie hyperspectrale et photo-dégradé 70 jours par UV à 365nm (erreur : 0,03) (A) ou par lumière visible à 50 000lux (erreur : 0,02). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. ΔK/S fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

Les portions des spectres K/S des références ont été calculées à chaque mesure du fil de laine teint dégradé (Tableau 14).

Tableau 14 – Suivi de l'évolution de la portion des spectres K/S des références d'antraquinones composant une laine teintée avec de la *Rubia tinctorum* L., après photo-dégradation avec des UV à 365 nm ou par lumière visible à 50 000 lux.

Jours	Dégradation UV 365 nm				Dégradation Vis 50 000lux			
	Aliz.	Pur.	Rub.	Mun.	Aliz.	Pur.	Rub.	Mun.
0	1,32±0,07	2,45±0,07	2,98±0,09	0,85±0,04	1,32±0,07	2,45±0,07	2,93±0,09	0,85±0,04
9	1,19±0,04	1,20±0,04	0,98±0,05	0,14±0,02	1,33±0,05	1,86±0,05	2,01±0,06	0,36±0,03
19	1,07±0,04	1,05±0,05	0,49±0,05	0,03±0,03	1,34±0,03	1,55±0,03	1,52±0,04	0,17±0,02
30	0,82±0,04	0,85±0,04	0,20±0,07	0,00±0,03	1,31±0,03	1,37±0,03	1,29±0,03	0,09±0,02
39	0,78±0,04	0,80±0,05	0,25±0,07	0,00±0,03	1,32±0,03	1,31±0,04	1,3±0,03	0,07±0,02
57	0,64±0,06	0,73±0,06	0,18±0,09	0,00±0,03	1,14±0,03	1,04±0,03	0,96±0,03	0,00±0,02
70	0,44±0,05	0,56±0,05	0,07±0,09	0,00±0,03	1,09±0,05	1,03±0,05	0,94±0,06	0,00±0,03

Pour pouvoir comparer la photo-dégradation des références entre elles, nous avons utilisé pour chaque référence cette fois-ci, le facteur p tel que :

$$p = \frac{\text{Proportion spectre ref dégradé}}{\text{Proportion spectre de ref non dégradé}}$$

Cela permet de constater quelles molécules colorantes perdent le plus rapidement un pourcentage de sa portion initiale dans la laine teintée non dégradée (Figure 104).

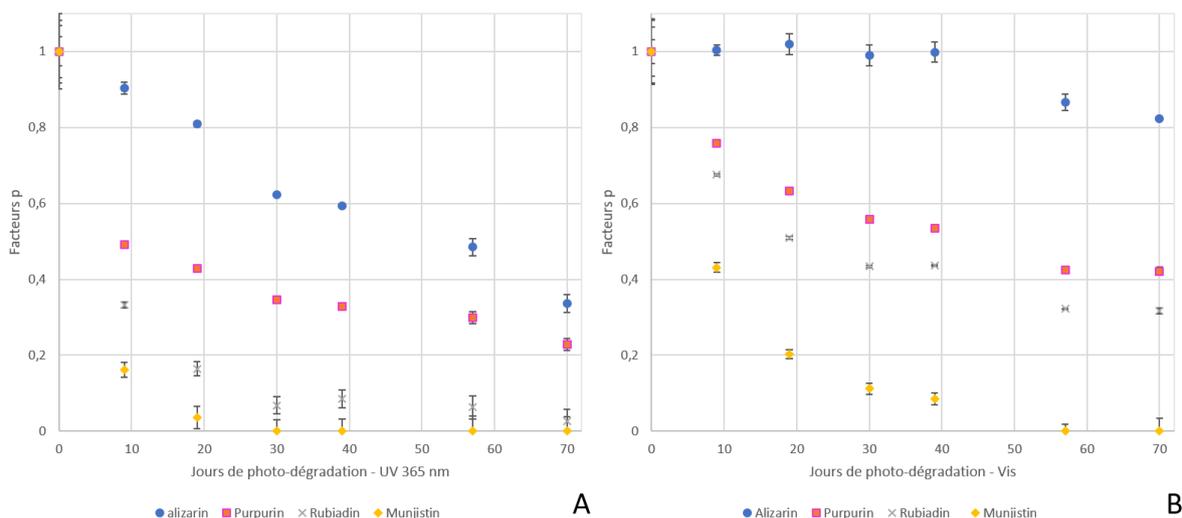


Figure 104 – Suivi cinétique de la photo-dégradation avec des UV à 365 nm (A) ou par lumière visible à 50 000 lux (B) d’anthraquinones présentes dans un fil de laine teint avec de la *Rubia tinctorum* L. par imagerie hyperspectrale.

Nous pouvons constater que, que quelle que soit l’illumination reçue (UV ou visible), l’ordre de photo-dégradation des anthraquinones les unes par rapport aux autres est identique. La munjistine se dégrade le plus rapidement, suivie par la rubiadine, la purpurine et enfin l’alizarine.

La purpurine, la rubiadine et la munjistine ont toutes trois groupes fonctionnels sur le squelette de l’anthraquinone, tandis que l’alizarine en a deux (Figure 105). Ainsi, nous sommes en accord avec Crew¹⁸ : plus les anthraquinones ont de groupes fonctionnels, moins elles sont résistantes à la lumière.

De plus, nous constatons qu’au même nombre de groupe fonctionnels, la solidité face à la lumière est différente. En effet, Giles² avait constaté que la présence de groupe attracteurs d’électrons sur le squelette d’anthraquinone diminue la solidité à la lumière des colorants.

La purpurine ne contenant que des groupes hydroxyles (effet mésomère donneur +M, c.-à-d. une délocalisation des électrons vers le squelette de la molécule), est plus solide que la rubiadine, qui contient deux groupes hydroxyles et un méthyle (effet inductif donneur +I, c.-à-d. une propagation d’une polarisation électronique vers le squelette de la molécule). L’effet inductif est plus faible que l’effet mésomère, ce qui explique la plus forte déstabilisation d’une liaison face à la lumière de la rubiadine par rapport à la purpurine. La rubiadine est plus solide que la munjistine face à la lumière. En effet, cette dernière contient un groupement carboxyle (effet mésomère attracteur -M) à la place du méthyle (+I).

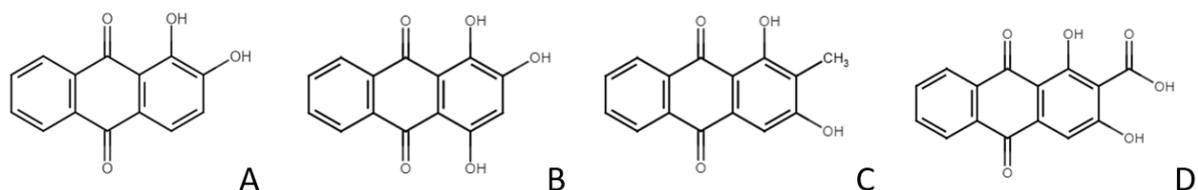


Figure 105 – Molécules d’alizarine (A), purpurine (B), rubiadine (C) et munjistine (D).

A cause de ces différences de vitesse de vieillissement parmi les anthraquinones, une modification du rapport alizarine/purpurine au cours de la photo-dégradation peut être visible (Tableau 15). Le ratio alizarine/purpurine d’un textile teint avec de la *Rubia tinctorum* L., riche en alizarine, augmente de 10% maximum en 70 jours pour les UV et la lumière visible à 50 000 lux.

Dans de nombreuses publications²¹⁻²³, les garances sont divisées en deux groupes : les espèces riches (>20%) ou pauvres (<20%) en alizarine par rapport à la purpurine. Ainsi, le changement de ratio observé ne compromettra manifestement pas l'identification du type de garance sur un tissu ancien. Cependant, il pourra être un témoin de la dégradation en comparant les faces recto et verso d'un textile historique.

Tableau 15 – Modification du ratio alizarine/purpurine sur une laine teinte avec de la *Rubia tinctorum* L. après exposition 70 jours à la lumière visible à 50 000lux ou aux UV à 365nm.

Laine teinte avec de la <i>Rubia tinctorum</i> L.		Ratio alizarine / purpurine
Non dégradée		54 ± 2 %
Dégradation après 70 jours	Visible – 50 000 Lux	65 ± 2 %
	UV – 365 nm	65 ± 4 %

Il est également important de noter qu'un changement visuel ($\Delta E > 4,9$) est perceptible, pour cette laine teinte avec de la *Rubia tinctorum* L., après 40 jours d'exposition à une lumière visible à 50 000lux, ce qui équivaut à 260 ans dans un musée, contre 5 jours pour UV, qui équivaut à 100 jours d'ensoleillement par temps clair (Figure 106). Ainsi, on peut considérer que les conditions d'éclairage du musée permettent une bonne conservation des couleurs.

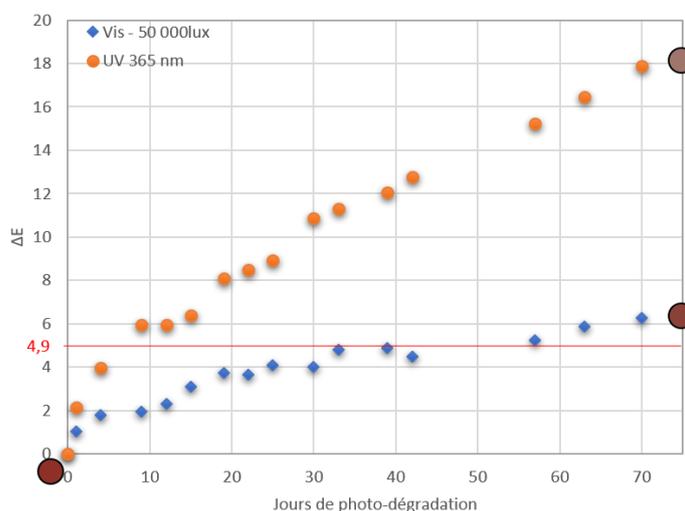


Figure 106 - Suivi du changement de couleur visuel ΔE du fil de laine teint avec de la *Rubia tinctorum* L. après avoir été photo-dégradé par UV 365nm ou lumière visible à 50 000lux pendant 70 jours – si $\Delta E > 4,9$, le changement de couleur est perceptible à l'œil humain.²⁴

V.5.3.2. Les autres classes de colorants : flavonoïdes et indigotine

La décoloration à la lumière se produit pour tous les types de colorants, cependant leur cinétique leur est propre, du fait de propriétés physiques et chimiques différentes.¹⁸ Chaque classe de colorants a un squelette caractéristique, déterminant les propriétés moyennes du colorant de la classe face à la lumière. Il est connu que les anthraquinones et l'indigo résistent relativement bien à la lumière, alors que les flavonoïdes plus sensibles.¹⁰ Comme nous ne connaissons pas la concentration de tous ces colorants dans la laine, l'étude de leur vieillissement les uns par rapport aux autres sera effectuée à partir de laines teintées avec un mélange de colorants.

Le vert est une couleur fréquemment utilisée dans les tentures, comme dans la Tapisserie de Bayeux où trois nuances de vert sont présentes. Pour teindre un fil de laine en vert, une teinture d'indigo suivie d'une teinture de gaude sont couramment utilisées.²⁵

Nous allons tout d'abord analyser la cinétique de photo-dégradation de l'indigo et de la gaude dans la laine verte teinte au laboratoire par UV à 365 ou lumière visible à haute intensité.

Protocole :

- Teintures :
 - Teinture indigo : 60 mg d'indigo ajoutés dans un bain contenant 0,3 g de dithionite de sodium et 100mL d'eau déminéralisée à pH7. Quand la solution est verte 2 x 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante
 - Puis teinture gaude :
 - Mordantage : 2x 1g de laine bleue ont été ajoutés dans une solution d'alun, composée de 0.5g d'alun et de 80mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
 - Bain de teinture : 2g de gaude ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture.
 - Teinture : 2x 1g de laine mordancée dans le bain de teinture, chauffé 1 heure à 90°C
- Suivi de la dégradation : Mesure des deux laines teintées par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105, à t0 puis tous les 7 ± 3 jours pendant 60 ± 10 jours, avec exposition sous lampes UV 365 nm ou visible à 50 000lux.

En appliquant la méthode développée au Chapitre IV au suivi de la photo-dégradation de laine teinte en verte, il est possible de suivre l'évolution de la présence de ces molécules colorantes dans le fil de laine, comme cela est montré après 70 jours de photo-dégradation sous UV ou lumière visible (Figure 107).

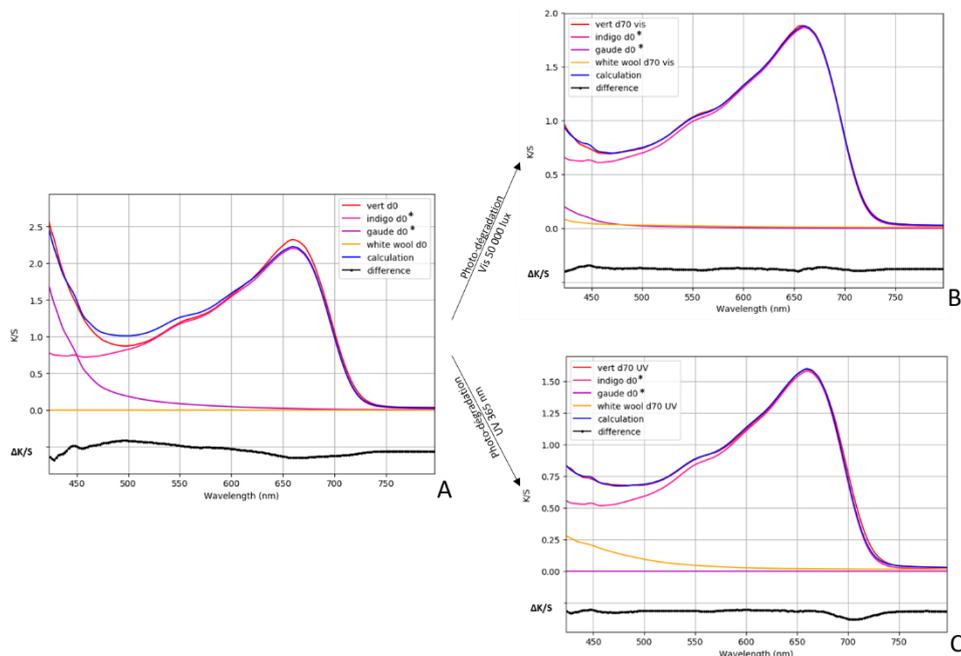


Figure 107 - Meilleur ajustement de la proportion d'indigo et de gaude pour un fil de laine teint en vert par imagerie hyperspectrale (erreur : 0,05) (A), puis photo-dégradé 70 jours par UV à 365nm (erreur : 0,02) (B) ou par lumière visible à 50 000lux (erreur : 0,01) (C). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. ΔK/S fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

Pour pouvoir comparer la photo-dégradation de la gaude et de l'indigo dans un mélange, nous avons utilisé pour chaque référence le facteur p , utilisé plus tôt dans ce chapitre (Figure 108). Les portions des spectres K/S des références ont été calculées à chaque mesure du fil de laine teint dégradé.

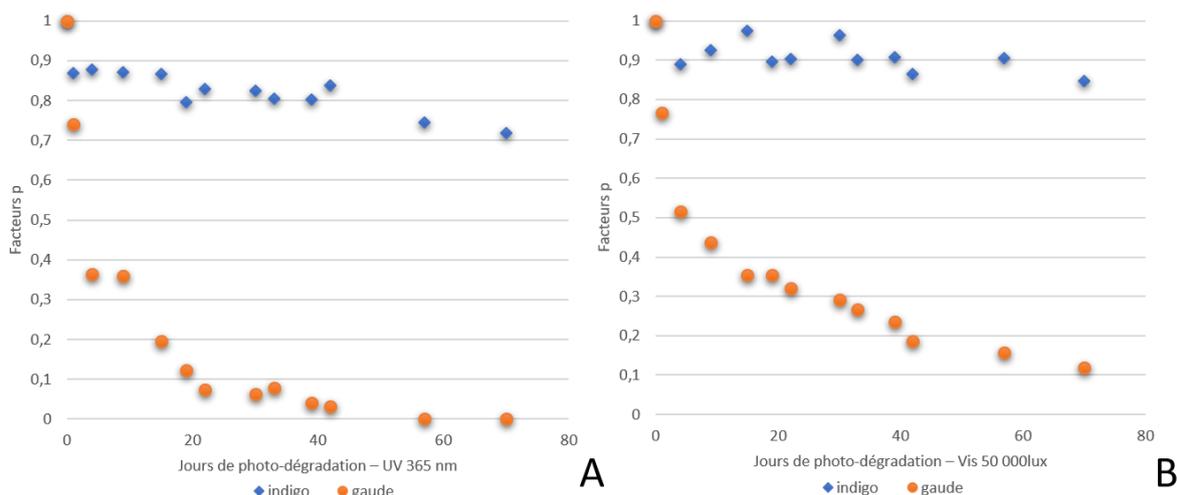


Figure 108 - Suivi cinétique de la photo-dégradation avec des UV à 365 nm (A) ou par lumière visible à 50 000 lux (B) de l'indigo et de la gaude présents dans un fil de laine teint en vert par imagerie hyperspectrale.

La gaude se photo-dégrade beaucoup plus rapidement que l'indigo au contact à la lumière visible et UV. Après 50 jours d'exposition sous UV, elle n'est plus présente dans le mélange. La laine verte va donc devenir plus bleue au fil de la dégradation. Cependant, en regardant le changement visuel de couleur ΔE (Figure 109A), on constate qu'il est identique pour nos deux conditions expérimentales de photo-dégradation.

Cela peut s'expliquer par le fait que sous UV, bien que la laine teintée avec de la gaude se dégrade plus rapidement qu'en lumière visible (Figure 108), la laine jaunit aussi, ce qui nuance le phénomène de bleuissement.

Pour quantifier ce phénomène, la composante Δb^* entre la laine teinte avant et après dégradation est calculée (Figure 109B). On remarque ainsi que la laine verte dégradée par la lumière visible à 50 000 lux a un Δb^* plus grand que celui correspondant à la laine dégradée par UV à 365nm.

Une étude des verts au recto et au verso d'un textile historique permettrait ainsi d'en apprendre plus sur le type d'illumination perçue par l'objet. Si les couleurs semblent fades par rapport au revers mais que le vert est toujours vert, alors le textile a été illuminé à la lumière du soleil (UV).

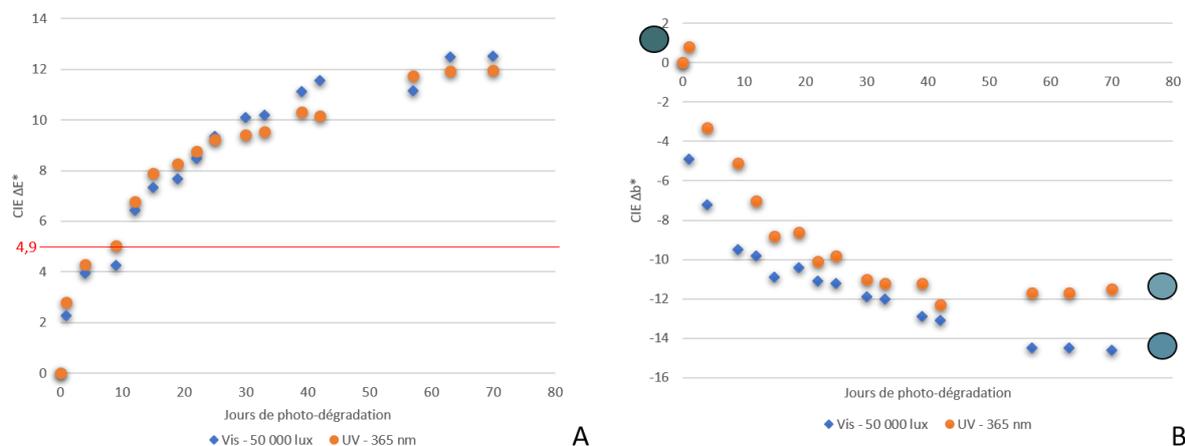


Figure 109 - Suivi cinétique des ΔE^* (A) et Δb^* (B) par spectroscopie à réflectance diffuse de la photo-dégradation de la laine verte (teinture indigo + gaude) après exposition à la lumière UV 365 nm ou à la lumière visible 50 000 lux.

V.6. Conclusion

Ce chapitre a permis tout d'abord de montrer qu'il est possible d'identifier et de quantifier des colorants sur des textiles photo-dégradés par spectroscopie de réflectance diffuse. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter à la méthode développée au Chapitre IV, une laine blanche ayant subie la même exposition lumineuse que le textile teint.

De plus, nous avons pu étudier les paramètres influençant la résistance à la lumière de textiles colorés :

- La nature et l'intensité lumineuse : l'exposition aux UV entraîne une plus grande vitesse de dégradation
- La structure chimique :
 - Les flavonoïdes se dégradent plus rapidement que les anthraquinones ou l'indigotine ;
 - Dans une même classe de colorants, comme les anthraquinones, plus le nombre de substituants augmente, ou plus les substituants sont électroattracteurs, plus leur résistance diminue.
- La concentration en colorants : plus les colorants sont dispersés dans la laine, plus la photo-dégradation est rapide

Ainsi, plusieurs paramètres peuvent témoigner d'un vieillissement entre le recto et le verso d'une œuvre d'art :

- Le jaunissement d'une laine naturelle blanche en présence d'UV
- La diminution d'intensité du spectre K/S d'une laine teintée
- L'augmentation du ratio alizarine/purpurine pour une laine teinte avec de la garance, si le tissu a été fortement exposé à la lumière
- La dégradation des verts en bleus

La comparaison des spectres en K/S du recto et du verso d'une œuvre permettrait ainsi de nous donner des informations quant à l'intensité et au type de luminosité perçue par l'œuvre d'art, et nous permettront donc d'en savoir plus sur la manière dont des textiles historiques ont pu être exposés.

L'ensemble de ces méthodes développées nous permettent d'analyser dans les prochains chapitres les couleurs de textiles historiques, puis celles utilisées pour la Tapisserie de Bayeux, de manière non invasive.

V.7. Références

- (1) Shahid, M.; Wertz, J.; Degano, I.; Aceto, M.; Khan, M. I.; Quye, A. Analytical Methods for Determination of Anthraquinone Dyes in Historical Textiles: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2019**, *1083*, 58–87. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.009>.
- (2) Giles, C. H. The Fading of Colouring Matters. *J. Appl. Chem.* **1965**, *15*, 541–550.
- (3) Barnett, J. C. Synthetic Organic Dyes, 1856–1901: An Introductory Literature Review of Their Use and Related Issues in Textile Conservation. *Studies in Conservation* **2007**, *52* (sup1), 67–77. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.67>.
- (4) Thomson, G. A New Look at Colour Rendering, Level of Illumination, and Protection from Ultraviolet Radiation in Museum Lighting. *Studies in Conservation* **1961**, *6* (2/3), 49–70. <https://doi.org/10.2307/1505299>.
- (5) Zhuang, G.; Pedetti, S.; Bourlier, Y.; Jonnard, P.; Méthivier, C.; Walter, P.; Pradier, C.-M.; Jaber, M. New Insights into the Structure and Degradation of Alizarin Lake Pigments: Input of the Surface Study Approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (23), 12370–12380. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00746>.
- (6) Jiang, H.-Y.; Hu, X.-D.; Zhu, J.-J.; Wan, J.; Yao, J.-B. Studies on the Photofading of Alizarin, the Main Component of Madder. *Dyes and Pigments* **2021**, *185*, 108940. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108940>.
- (7) Ahn, C.; Obendorf, S. K. Dyes on Archaeological Textiles: Analyzing Alizarin and Its Degradation Products. *Textile Research Journal* **2004**, *74* (11), 949–954. <https://doi.org/10.1177/004051750407401102>.
- (8) Clementi, C.; Nowik, W.; Romani, A.; Cibir, F.; Favaro, G. A Spectrometric and Chromatographic Approach to the Study of Ageing of Madder (*Rubia Tinctorum* L.) Dyestuff on Wool. *Analytica Chimica Acta* **2007**, *596* (1), 46–54.
- (9) Manhita, A.; Ferreira, V.; Vargas, H.; Ribeiro, I.; Candeias, A.; Teixeira, D.; Ferreira, T.; Dias, C. B. Enlightening the Influence of Mordant, Dyeing Technique and Photodegradation on the Colour Hue of Textiles Dyed with Madder – A Chromatographic and Spectrometric Approach. *Microchemical Journal* **2011**, *98* (1), 82–90.
- (10) Padfield, T.; Landi, S. The Light-Fastness of the Natural Dyes. *Studies in Conservation* **1966**, *11* (4), 181–196. <https://doi.org/10.2307/1505361>.
- (11) Schäfer, K.; Goddinger, D.; Höcker, H. Photodegradation of Tryptophan in Wool. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1997**, *113* (12), 350–355. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1997.tb01862.x>.
- (12) Doherty, B.; Miliiani, C.; Berghe, I. V.; Sgamellotti, A.; Brunetti, B. G. Micro-Raman Spectroscopic Study of Artificially Aged Natural and Dyed Wool. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, *39* (5), 638–645. <https://doi.org/10.1002/jrs.1899>.
- (13) Nicholls, C. H. Photodegradation and Photoyellowing of Wool. In *Developments in Polymer Photochemistry*; 1980; pp 125–144.
- (14) Degano, I.; Biesaga, M.; Colombini, M. P.; Trojanowicz, M. Historical and Archaeological Textiles: An Insight on Degradation Products of Wool and Silk Yarns. *Journal of Chromatography A* **2011**, *1218* (34), 5837–5847.
- (15) Colombini, M. P.; Andreotti, A.; Baraldi, C.; Degano, I.; Łucejko, J. J. Colour Fading in Textiles: A Model Study on the Decomposition of Natural Dyes. *Microchemical Journal* **2007**, *85* (1), 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.04.002>.
- (16) Sousa, M.; Miguel, C.; Rodrigues, I.; Parola, J. A Photochemical Study on the Blue Dye Indigo: From Solution to Ancient Andean Textiles. *Photochemical and Photobiological Sciences* **2008**, *7* (11), 1353–1359.
- (17) Egerton, G. S.; Morgan, A. G. The Photochemistry of Dyes II—Some Aspects of the Fading Process. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1970**, *86* (6), 242–249. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1970.tb02954.x>.
- (18) Crews, P. C. The Fading Rates of Some Natural Dyes. *Studies in Conservation* **1987**, *32* (2), 65–72. <https://doi.org/10.1179/sic.1987.32.2.65>.

- (19) Yoshizumi, K.; Crews, P. C. Characteristics of Fading of Wool Cloth Dyed with Selected Natural Dyestuffs on the Basis of Solar Radiant Energy. *Dyes and Pigments* **2003**, 58 (3), 197–204. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00065-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00065-2).
- (20) Druzik, J.; Eshøj, B. Museum Lighting: Its Past and Future Development. *Museum microclimates: Contributions to the conference in Copenhagen 19-23 November 2007* **2007**, 51–56.
- (21) Orska-Gawryś, J.; Surowiec, I.; Kehl, J.; Rejniak, H.; Urbaniak-Walczak, K.; Trojanowicz, M. Identification of Natural Dyes in Archeological Coptic Textiles by Liquid Chromatography with Diode Array Detection. *Journal of Chromatography A* **2003**, 989 (2), 239–248. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00083-9).
- (22) Cardon, D.; Wouters, J.; Berghe, I. V.; Richard, G.; Breniaux, R. Aperçus Sur l’art de La Teinture En Égypte Romaine : Analyses de Colorants Des Textiles Des Praesidia Du Désert Oriental. *Antiquité Tardive* **2004**, 12, 101–111. <https://doi.org/10.1484/J.AT.2.300064>.
- (23) Wouters, J.; Berghe, I.; Richard, G.; Breniaux, R.; Cardon, D. Dye Analysis of Selected Textiles from Three Roman Sites in the Eastern Desert of Egypt: A Hypothesis on the Dyeing Technology in Roman and Coptic Egypt. *Dyes in History and Archaeology* **2008**, 21.
- (24) Pottier, F. Etude Des Matières Picturales Du Codex Borbonicus – Apport Des Spectroscopies Non-Invasives à La Codicologie. thesis, Cergy-Pontoise, 2017.
- (25) Hellot, J. (1685-1766) A. du texte. *L’art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint , avec une instruction sur les déboiüllis*; 1750.

CHAPITRE VI
ETUDE DE TEXTILES
HISTORIQUES

VI. ETUDE DE TEXTILES HISTORIQUES

La méthode développée au Chapitre IV, permettant d'identifier et de quantifier les colorants présents sur des textiles a été ensuite appliquée à des échantillons historiques grâce aux résultats obtenus lors de du Chapitre V sur la photo-dégradation des laines teintes.

L'objectif de cette partie est d'identifier les colorants présents dans des objets historiques et de les comparer, si possible, aux résultats antérieurs obtenus sur ces ensembles de textiles. Des tissus colorés provenant de trois sites archéologiques et de différentes époques ont été analysés par imagerie hyperspectrale :

- Des textiles Coptes, provenant du site d'Antinoë en Egypte, datés entre le I^{er} et le XII^{ème} siècle et conservés au Musée National du Moyen-Age, thermes et hôtel de Cluny (Paris, France)
- Des textiles provenant du site de Doura Europos, Syrie, datés entre 300 av. J.C et 256 ap. J.C et conservés au Musée du Quai Branly (Paris, France)
- La tenture de la Vie de saint Julien, datée du début du XVI^{ème} siècle, provenant et conservée à la Cathédrale du Mans (France).

VI.1. Les textiles Coptes

En 1895, Emile Guimet fouille le site d'Antinoé en Egypte et découvre un très grand nombre de textiles dans des sépultures coptes.¹ La majorité des décorations sont produites en utilisant les techniques de la tapisserie : les fils de laine sont tissés sur une toile de lin. Ils datent du I^{er} au XII^{ème} siècle. Une partie de cette collection se trouve au Musée de Cluny.²

Nous avons décidé de commencer l'analyse des textiles historiques par un corpus de tissus coptes car de tels textiles ont été largement documentés par des analyses avec des techniques de séparation.³⁻⁵ Il existe ainsi une solide compréhension de la nature des colorants et des techniques de teinture utilisés en Égypte à cette période, qui permettra de valider ou non nos résultats. De plus, les textiles coptes ont été très bien conservés de la lumière car conservés dans des sépultures : peu de photo-dégradation sera visible sur les textiles teints.

Un corpus d'échantillons archéologiques contenant 33 textiles coptes a été analysé par imagerie hyperspectrale, suivant le protocole ci-dessous :

Protocole d'analyse hyperspectrale pour les textiles historiques :

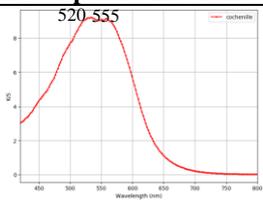
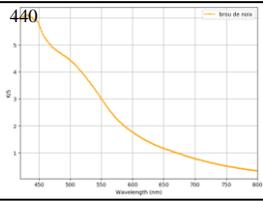
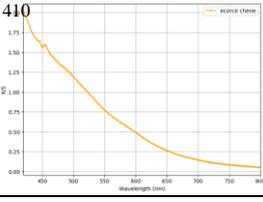
- Une caméra hyperspectrale portable (Specim IQ, Oulu, Finlande) placée à 20 cm de l'artefact avec une résolution spectrale de 2,8 nm et une résolution spatiale de 214 µm (image de 512x512 pixels) est utilisé pour faciliter les déplacements.
- Deux spots halogènes collimatés de 20W ont été placés de part et d'autre de la caméra.
- Les spectres de réflectance ont été moyennés sur 1x2 pixels pour augmenter la qualité statistique des données tout en limitant les potentielles erreurs dues aux effets d'ombre.

D'autres colorants, en plus de la garance et l'indigo, ont été identifiés dans les tissus coptes.³⁻⁵ Pour les analyser, il est nécessaire d'ajouter à la base de données, leur spectre K/S expérimental ou, si le colorant n'est pas accessible, leur maximum d'absorption trouvé dans la littérature (Tableau 16). Le protocole de teinture utilisé pour teindre ces composés est identique à celui des colorants à mordant (Chapitre III p69).

Pour créer les rouges, des insectes comme le kermès ou la cochenille d'Arménie (colorants à mordant) pouvaient être utilisés. Ces insectes, étant rares, leurs colorants étaient à l'époque très onéreux.⁶ Pour le violet, les textiles de grande importance étaient teints avec du pourpre du Murex, le colorant le plus cher de l'Antiquité.⁷ Les bruns pouvaient provenir de tannins, avec par exemple l'écorce de bois ou la brou de noix.⁷ Et enfin les jaunes sont créés à partir de flavonoïdes comme la gaude, le genêt des teinturiers ou le quercitron. Cependant, comme les flavonoïdes se photo-dégradent très rapidement⁸ et que leur

maximum se situe entre 410 et 450nm⁹, il sera difficile d'identifier leur nature avec précision sur des textiles historiques et par mesure hyperspectrale entre 420 et 800nm.

Tableau 16 – Spectres K/S des colorants supplémentaires ajoutés à la base de données

Provenance	Couleur	Laines teintes, mordancées à l'alun Spectre K/S– Spectre K/S laine naturelle
Insectes : Cochenille		 <p>Spectre K/S identique au Kermès¹⁰</p>
Pourpre	Violet	<p>Maximums à 520 et 650 nm¹⁰</p>
Brou de noix		
Ecorce de chêne (tannins)		

Les spectres obtenus présentent des maxima de réflectance différents de ceux des spectres d'anthraquinones et d'indigo et pourront ainsi être distingués. De plus, on remarque que les tannins, bien qu'arborant différents maxima, possèdent les deux une absorption jusqu'à 800nm.

Pour appliquer la méthode d'identification et de quantification développée au Chapitre IV à des textiles historiques, il est nécessaire d'ajouter le spectre K/S de la laine blanche ayant subi les mêmes dégradations que la laine teinte. Comme la laine blanche naturelle n'est visible que sur un seul de ces objets (référence Cl.13186), nous avons considéré que les laines utilisées pour créer les textiles étaient toutes similaires (Figure 110).

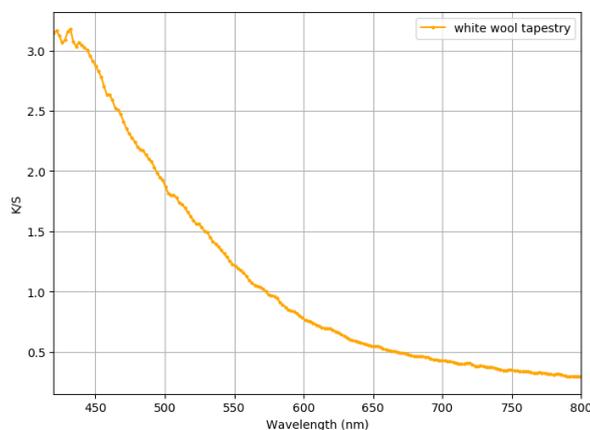
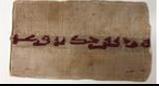


Figure 110 – Spectre K/S d'une laine blanche naturelle visible sur le tissu copte Cl.13186

Les identifications des colorants ainsi que la quantification de l'alizarine, de la purpurine et de l'indigo par imagerie hyperspectrale sur l'ensemble du corpus des tissus coptes sont regroupés dans le Tableau 17. Les spectres en K/S des couleurs des trois premiers textiles, étant représentatifs de l'ensemble des colorants retrouvés sur les textiles coptes, sont présentés Figure 111.

Tableau 17 – Identification de la nature des colorants présents dans les tissus coptes par imagerie hyperspectrale

Référence	Photos	Couleur	Garance (mg/g de laine)			Indigo (cuve mg/100mL)	Autres
			Alizarine	Purpurine	Ratio Alizarine		
Cl. 21835 VIIe s		Rouge	1,3 ± 0,3	2,1 ± 0,2	38 ± 7%	/	/
		Orange	0,8 ± 0,1	0,00 ± 0,06	100 ± 8%	/	Flavo - max 440nm
		Violet	0,0 ± 0,3	3,1 ± 0,2	0 ± 9%	53,5 ± 0,4	/
		Noir	2,0 ± 0,5	3,8 ± 0,3	34 ± 7%	83,1 ± 0,5	/
		Bleu	/	/	/	35,5 ± 0,2	/
Cl. 13186 VI-VIIe s		Bleu	/	/	/	114 ± 1	/
		Rouge	/	/	/	/	Insectes
		Orange	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	50 ± 14%	/	/
Cl. 13191 IV-Ve s		Bleu	/	/	/	106 ± 1	/
		Vert	/	/	/	53,2 ± 0,5	Flavo - max 420nm
		Rouge	0,3 ± 0,2	2,3 ± 0,1	11 ± 7%	/	/
		Orange	0,41 ± 0,04	0,17 ± 0,02	70 ± 5%	/	Flavo - max 420nm
Cl. 14345B VI-Xe s		Rouge	0,0 ± 0,8	5,5 ± 0,4	0 ± 13%	/	/
		Noir	3,1 ± 0,6	0,0 ± 0,3	100 ± 6%	Saturé	/
Cl.13170 III-IVe s		Bleu	/	/	/	97,4 ± 0,2	/
		Rouge	0,0 ± 0,3	3,8 ± 0,2	0 ± 7%	/	/
		Orange	0,9 ± 0,1	0,10 ± 0,04	90 ± 4%	/	Flavo - max 450nm
Cl.13181		Rouge	0,0 ± 0,3	3,0 ± 0,1	0 ± 9%	/	/
		Rose	0,0 ± 0,8	0,71 ± 0,04	0 ± 10%	/	/
		Vert	/	/	/	42,3 ± 0,2	Flavo - max 440nm
Cl.17595		Vert	/	/	/	32,3 ± 0,1	Flavo - max 450nm
		Rouge	0,0 ± 0,2	4,2 ± 0,2	0 ± 4%	/	/
		Noir	2,7 ± 0,1	0,00 ± 0,08	100 ± 3%	90,1 ± 0,3	/
Cl. 21594 VI – VIIe s		Bleu	/	/	/	Saturé	/
		Rouge	/	/	/	/	Insectes
Cl.14343 VIe s		Rouge	/	/	/	/	Insectes
Cl. 22456		Rouge	0,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	6 ± 6%	/	/

V-VIIe s		Bleu	/	/	/	50,9 ± 0,6	/
Cl. 21189		Rouge	/	/	/	/	Insectes
Cl. 22044 VIe s		Violet	/	/	/	/	Pourpre
		Rouge	/	/	/	/	Insectes
		Bleu	/	/	/	8,8 ± 0,1	/
		Vert	/	/	/	26,5 ± 0,2	Flavo - max 450nm
		Noir	/	/	/	75,3 ± 0,3	Insectes
Cl. 14344B VIII-IXe s		Rouge	0,48 ± 0,05	2,51 ± 0,05	16 ± 1%	/	/
		Noir	/	/	/	Saturé	/
		Brun	1,78 ± 0,07	1,18 ± 0,06	60 ± 2%	54,5 ± 0,4	/
Cl. 13172 III-IVe s		Brun	2,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1	70 ± 3%	67,1 ± 0,8	/
Cl. 22485		Noir	/	/	/	Saturé	/
		Bleu	/	/	/	44,2 ± 0,1	/
Cl. 22511 V-VIe s		Rouge	0,45 ± 0,2	0,07 ± 0,02	87 ± 5%	/	/
		Bleu	/	/	/	53,1 ± 0,1	/
		Vert	/	/	/	11,5 ± 0,1	Flavo - max 450nm
Cl. 13188 VIe s		Rouge	/	/	/	/	Insectes
		Rose	0,49 ± 0,8	0,00 ± 0,07	100 ± 1%	/	/
		Orange	0,53 ± 0,8	0,91 ± 0,02	37 ± 2%	/	/
		Bleu	/	/	/	23,9 ± 0,2	/
Cl. 12218 VI-VIIIe s		Noir	/	/	/	Saturé	/
		Vert	/	/	/	26,5 ± 0,1	Flavo - max 440nm
		Rose	0,40 ± 0,03	1,28 ± 0,03	24 ± 1%	/	/
Cl. 13178 IXe s		Bleu	/	/	/	97 ± 1	/
		Vert	/	/	/	26,5 ± 0,2	Flavo - max 440nm
		Rouge	0,6 ± 0,2	1,9 ± 0,2	24 ± 8%	/	/
		Rose	0,00 ± 0,03	0,36 ± 0,03	0 ± 8%	/	/
Cl. 17603 VIe s		Vert	/	/	/	26,5 ± 0,2	Flavo - max 450nm
		Violet	/	/	/	/	Pourpre
		Rouge	0,0 ± 0,1	4,0 ± 0,5	0 ± 2%	/	/
Cl. 22450 V-VIe s		Rouge	2,3 ± 0,1	4,0 ± 0,1	36 ± 4%	/	/
		Orange	1,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	18 ± 4%	/	Flavo - max 450nm
		Bleu	/	/	/	Saturé	/
Cl. 22449 V-VIe s		Bleu	/	/	/	97 ± 1	/
		Vert	/	/	/	26,5 ± 0,2	Flavo - max 450nm
		Rouge	1,12 ± 0,08	3,64 ± 0,05	24 ± 1%	/	/
		Orange	0,58 ± 0,09	0,18 ± 0,05	76 ± 7%	/	Flavo - max

							450nm
Cl. 21956 Xe s		Rose	$0,7 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$32 \pm 4\%$	/	/
		Bleu	/	/	/	Saturé	/
		Brun	$2,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$67 \pm 3\%$	$57,8 \pm 0,3$	/
		Rouge	$0,2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$9 \pm 1\%$	/	/
Cl. 22475 IXe s		Rouge	/	/	/	/	Insectes
		Noir	/	/	/	Saturé	/
		Vert	/	/	/	$35,4 \pm 0,2$	Flavo - max 440nm
Cl. 21836 VIII-IXe s		Bleu	/	/	/	79 ± 1	/
		Vert	/	/	/	$57,5 \pm 0,2$	Flavo - max 440nm
		Rouge	$1,3 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,1$	$15 \pm 2\%$	/	/
		Rose	$1,1 \pm 0,1$	$0,91 \pm 0,07$	$55 \pm 4\%$	/	/
		Orange	$0,5 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$36 \pm 7\%$	/	Flavo - max 440nm
Cl. 22453 III-IVe s		Violet	$1,7 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$38 \pm 2\%$	108 ± 1	/
Cl. 13185 XIII-IXe s		Rouge	$0,02 \pm 0,09$	$1,04 \pm 0,05$	$2 \pm 8\%$	/	/
Cl. 22472 VII-VIIIe s		Rouge	$0,0 \pm 0,1$	$1,40 \pm 0,08$	$0 \pm 14\%$	/	/
		Bleu	/	/	/	Saturé	/
		Vert	/	/	/	$31,5 \pm 0,1$	Flavo - max 440nm
Cl. 13169 VIe s		Violet	$0,0 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	$0 \pm 8\%$	$57,5 \pm 0,1$	/
		Rouge	$0,3 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	$7 \pm 2\%$	/	/
Cl. 22452		Rouge	$2,3 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$47 \pm 2\%$	/	/
		Bleu fonce	/	/	/	Saturé	/
		Vert	/	/	/	$10,6 \pm 0,1$	Flavo - max 420nm
Cl. 22018 XIIIe s		Bleu fonce	/	/	/	Saturé	/
		Rouge	$1,03 \pm 0,08$	$1,23 \pm 0,08$	$46 \pm 3\%$	/	/
Cl. 3164 XIe s		Rouge	$0,0 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$	$0 \pm 4\%$	/	/
		Orange	$0,6 \pm 0,1$	$1,08 \pm 0,01$	$35 \pm 4\%$	/	/
		Bleu	/	/	/	$10,6 \pm 0,1$	/
		Vert	/	/	/	$10,6 \pm 0,1$	Flavo - max 440nm
Cl. 13280 VIII-Xe s		Rouge	$0,6 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$30 \pm 5\%$	/	/

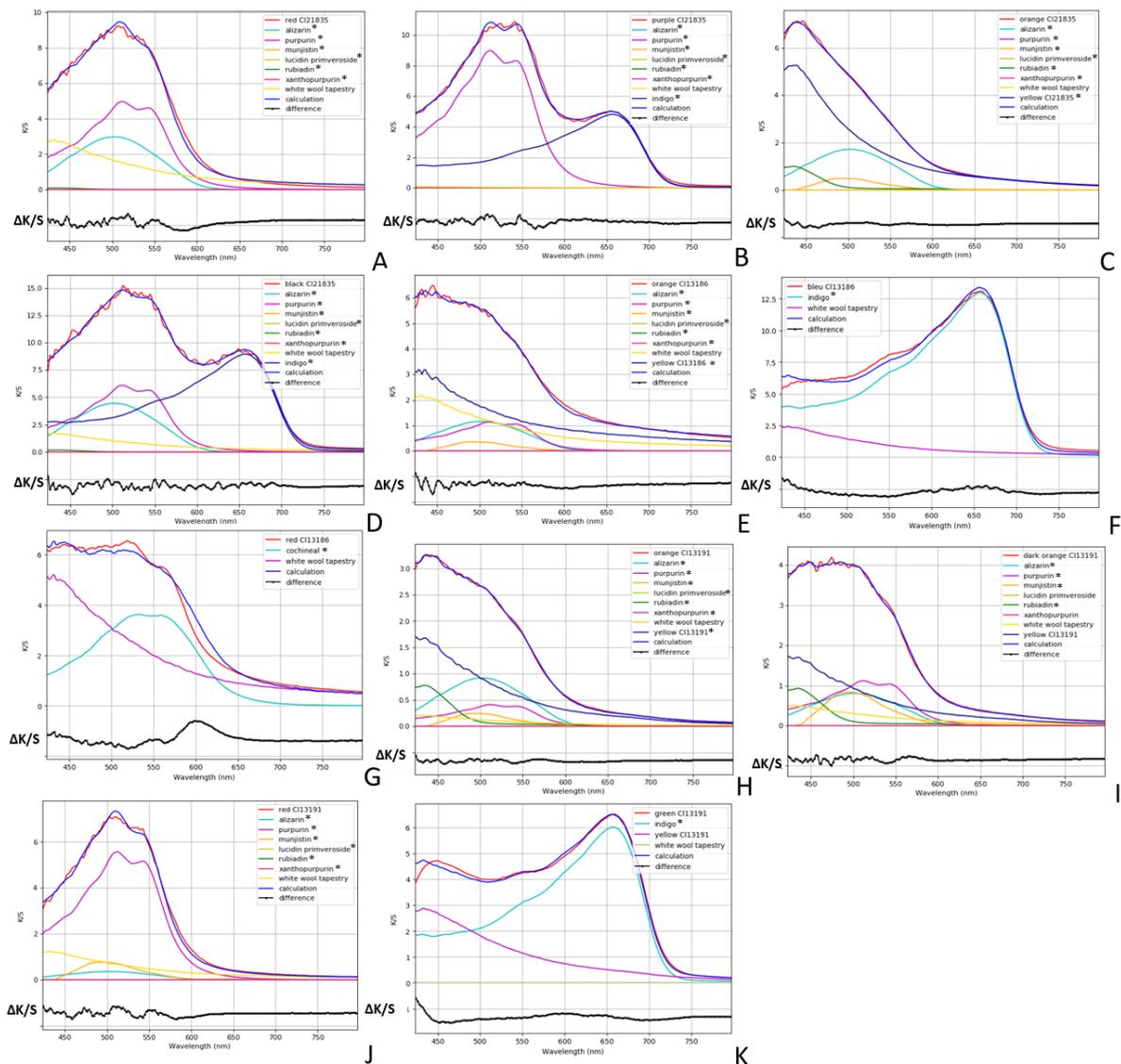


Figure 111 - Meilleur ajustement de la proportion des principaux colorants présent dans un fil de laine teint appartenant à trois textiles coptes. (A) Pour le rouge de Cl.21835 (erreur : 0,04). (B) Pour le violet de Cl.21835 (erreur : 0,03). (C) Pour l'orange de Cl.21835, avec un ajout d'un fil de laine teint en jaune trouvé sur la tapisserie (erreur : 0,02). (D) Pour le noir de Cl.21835 (erreur : 0,03). (E) Pour l'orange de Cl. 13186, avec un rajout d'un fil de laine teint en jaune trouvé sur la tapisserie (erreur : 0,03). (F) Pour le bleu de Cl. 13186 (erreur 0,02). (G) Pour le rouge de Cl.13191 (erreur : 0,05). (H) Pour l'orange de Cl. 13191, avec un rajout d'un fil de laine teint en jaune trouvé sur la tapisserie (erreur : 0,01). (G) Pour l'orange foncé de Cl. 13191, avec un rajout d'un fil de laine teint en jaune trouvé sur la tapisserie (erreur : 0,02). (H) Pour le rouge de Cl.13191 (erreur : 0,03). (I) Pour le vert de Cl. 13191, avec un rajout d'un fil de laine teint en jaune trouvé sur la tapisserie (erreur : 0,04). La laine blanche naturelle de la tapisserie Cl.13186 a été ajoutée comme contribution à l'ajustement de toutes les couleurs historiques. * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

Nous constatons tout d'abord que deux textiles du corpus contiennent du véritable pourpre et témoignent de l'importance de ces objets. Le pourpre, provenant de la glande hypobranchiale du murex, était à l'époque aussi cher que l'or.¹¹ Ces deux pièces datent du VI^{ème} siècle, ce qui est relativement tardif dans l'utilisation de ce colorant, son utilisation étant à son apogée entre le III^{ème} et V^{ème} siècle.¹² Sa présence est sans doute à mettre en relation avec le statut social élevé de l'individu inhumé avec ces tissus.

Pour créer des nuances de rouges, deux types de colorants ont aussi été utilisés : le rouge de garance et le rouge d'insectes, plus rare (5 sur les 55 rouges analysés).⁶ Nous commenterons l'analyse plus précise des fils de laine rouge, orange, rose, violet, brun et noir contenant de la garance.

En fonction de leurs nuances, nous observons que deux types distincts de colorants de garance ont été utilisés. La différence entre les deux types réside dans les proportions de deux composantes majeures des colorants de garance, à savoir l'alizarine et la purpurine. Le premier type de colorant de garance a une proportion beaucoup plus élevée d'alizarine par rapport au second type, ayant un maximum de 20% d'alizarine (en rose sur le Tableau 17). Ces deux types de colorants de garance ont aussi été retrouvés dans d'autres publications sur l'étude de textiles coptes par extraction et chromatographie liquide de fils du revers.^{3,4}

Pour les rouges, nous avons observé dans la majorité des textiles coptes analysés (14 sur 19 rouges) une forte proportion de purpurine, par rapport à l'alizarine. Ce rapport pourrait signifier l'utilisation d'une variété de garance riche en purpurine comme la *Rubia peregrina* L.¹³, mais l'absence d'alizarine n'est pas forcément est un critère d'identification de cette plante.¹⁴ En effet, une relativement faible concentration d'alizarine pourrait aussi être attribuée à une méthode de teinture. Par exemple, si la température dans le bain de décoction est maintenue basse (60°C) pendant la teinture, l'alizarine, qui est moins soluble dans l'eau que la purpurine, sera plus attirée par la laine que la purpurine, ce qui entrainera un bain de teinture résiduel enrichi en purpurine.

Il est également important de noter que dans plusieurs textiles coptes (Cl. 13181, Cl.13178, Cl.22449) la couleur rose est obtenue avec les mêmes proportions d'alizarine et purpurine que la couleur rouge, mais en plus faible concentration : des décoctions de racines d'une même variété de garance ont dû être employées. La concentration de molécules colorantes a certainement été ajustée pour obtenir les deux tonalités. Il n'en est pas de même pour les teintes orangées : une plante présentant une proportion plus élevée d'alizarine a été toujours utilisée, comme la *Rubia tinctorum* L., et un ajout d'un flavonoïde (colorant jaune) a été nécessaire pour obtenir la couleur orange finale. On remarque néanmoins que selon le textile ou la teinte, le flavonoïde ajouté n'est pas identique (maximum 420, 440 ou 450 nm). Différentes recettes de teinture jaune ont ainsi été utilisées selon les nuances voulues.

Enfin, pour réaliser les couleurs noires, brunes et violettes, une combinaison de garance et d'indigo a été utilisée, avec un type de garance différent pour chaque nuance. En effet, on remarque une proportion de purpurine plus élevée dans les teintes violettes que dans les teintes noires ou brunes. Ce phénomène a déjà été décrit par Wouters *et al.*⁴ grâce à l'analyse HPLC de fils de textiles coptes, mais cela n'est pas confirmé dans des études récentes.¹⁵ En effet, plusieurs échantillons de fibres violettes, teintées à la garance et à l'indigo, étaient riches en alizarine, selon l'analyse extraction acide/HPLC effectuée en 2019 par Karapanogiotis *et al.*¹⁵ Il pourrait être tentant d'identifier la garance enrichie en alizarine avec la *Rubia tinctorum* L. et celle enrichie en purpurine avec une autre variété par exemple la *Rubia peregrina* L., mais là encore, une autre explication pourrait découler des procédés de préparation des racines et des bains de teinture.

On peut aussi remarquer pour ces nuances que les noirs ont été effectués avec des cuves plus concentrées en indigo (environ 90 mg/100mL) que les bruns ou les violets (environ 60mg/100mL).

Ces résultats (grande majorité de textiles de couleur rouge provenant de garance par rapport à ceux provenant d'insectes, utilisation de mélange de colorants pour obtenir des violet, des noirs et des bruns) sont comparables à ceux obtenus par méthodes séparatives^{1,3,4,7,16,17} et valident une nouvelle fois la méthode in situ développée. Il est possible de quantifier dans un textile teint non seulement l'alizarine, la purpurine et l'indigo mais aussi d'identifier d'autres espèces colorantes comme la pourpre et les rouges provenant d'insectes.

De plus ces données témoignent du savoir-faire des teinturiers égyptiens : selon les nuances qu'ils voulaient créer, ils utilisaient différentes plantes et/ou recettes, et ils étaient capables de les reproduire.

Nous pouvons observer la production des mêmes types de nuances sur les textiles indépendamment de la période de production. En effet, les textiles coptes analysés dans cette étude ont été produits sur une longue période, du III^{ème} au XII^{ème} siècle. Cela signifie que les recettes de teinture étaient des connaissances transmises de génération en génération.

VI.2. Les textiles de Doura Europos

Doura-Europos est une ville, fondée en 303 av. J.C, qui a été abandonnée suite à un siège des Sassanides en 256 ap. J.C. La cité fut ensuite graduellement recouverte par le sable. En 1922, des fouilles menées par Franz Cumont ont permis de la redécouvrir et ainsi de retrouver de nombreux textiles.¹⁸ Les tissus de la période romaine étant extrêmement rares, cette découverte est d'une importance capitale. Les textiles ont joué un rôle important comme marqueur des distinctions sociales dans l'empire romain. Les Syriens sont mentionnés dans beaucoup de sources écrites comme produisant de magnifiques textiles, mais aussi des matières premières, comme les colorants.¹⁹ Une partie de cette collection se trouve au Musée du Quai Branly, et elle est étudiée par Christophe Moulherat.

Beaucoup moins d'analyses des colorants présents dans ces textiles archéologiques ont été effectués par rapport aux tissus coptes. Il est néanmoins connu, grâce au travail de Pfister et aux techniques séparatives, que les bleus provenaient de l'indigo, les verts d'un mélange d'indigo et de flavonoïdes, les rouges de la garance et les violets résultaient en grande majorité d'une combinaison de garance et d'indigo.²⁰

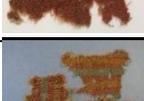
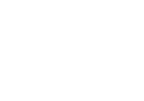
Un corpus d'échantillons archéologiques contenant 29 textiles aux fils de laine teints tissés avec des techniques de tapisserie retrouvés sur le site de Doura Europos (Syrie), conservé au Musée du quai Branly (Paris, France) a été analysé par imagerie hyperspectrale.

Pour traiter les données de réflectance de ces textiles historiques, nous avons utilisé le spectre en K/S de la laine blanche visible sur chacun des objets analysés.

Les identifications des colorants ainsi que la quantification de l'alizarine, de la purpurine et de l'indigo par imagerie hyperspectrale sur l'ensemble du corpus d'échantillons provenant du site de Doura Europos sont visibles Tableau 18. Les spectres K/S des couleurs des cinq premiers textiles, étant représentatifs de l'ensemble des colorants retrouvés sur les textiles coptes, sont présentés Figure 112.

Tableau 18 - Identification de la nature des colorants présents dans les tissus de Doura Europos par imagerie hyperspectrale

Référence	Photos	Couleur	Garance (mg/g de laine)			Indigo (cuve mg/100mL)	Autres
			Alizarine	Purpurine	Ratio Alizarine		
71.1934.72.53		Violet	0,0 ± 0,2	2,6 ± 0,1	0 ± 7%	47,1 ± 0,4	/
71.1934.72.67		Orangé	0,3 ± 0,1	0,17 ± 0,06	64 ± 14%	/	/
		Bleu	/	/	/	15,9 ± 0,3	/
71.1934.72.47		Brun	0,45 ± 0,09	0,15 ± 0,05	75 ± 9%	22,9 ± 0,2	/
71.1934.72.64 - A		Bleu	/	/	/	22,1 ± 0,2	/
		Orange	0,39 ± 0,02	0,13 ± 0,02	75 ± 3%	/	/
71.1934.72.54		Violet	/	/	/	37,0 ± 0,1	Insectes

71.1934.72.38		Brun	/	/	/	/	Tannins
71.1934.72.59		Bleu	/	/	/	46,1 ± 0,2	/
		Rouge	0,0 ± 0,3	5,2 ± 0,2	0 ± 5%	/	/
		Orange	0,0 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0 ± 5%	/	/
71.1934.72.71		Bleu	/	/	/	40,1 ± 0,2	/
		Rouge	0,0 ± 0,3	5,0 ± 0,2	0 ± 5%	/	/
		Orange	0,0 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0 ± 5%	/	/
71.1934.72.70		Violet	0,0 ± 0,1	1,55 ± 0,08	0 ± 6%	21,4 ± 0,7	/
71.1934.72.76		Brun	0,42 ± 0,07	0,62 ± 0,05	40 ± 5%	53,2 ± 0,4	/
71.1934.72.65		Rouge	0,0 ± 0,1	1,52 ± 0,09	0 ± 6%	/	/
		Brun	1,7 ± 0,1	0,00 ± 0,09	100 ± 6%	Saturé	/
71.1934.72.46		Noir	0,64 ± 0,08	0,0 ± 0,06	100 ± 10%	52,9 ± 0,4	/
71.1934.72.50		Orange	0,20 ± 0,06	0,58 ± 0,04	26 ± 6%	/	/
71.1934.72.68		Brun	/	/	/	/	Tannins
		Bleu	/	/	/	26,5 ± 0,3	/
71.1934.72.56		Violet	0,24 ± 0,09	2,39 ± 0,07	9 ± 3%	26,4 ± 0,1	/
71.2012.0.5559		Bleu	/	/	/	26,8 ± 0,2	/
71.1934.72.48		Brun	0,64 ± 0,08	0,0 ± 0,06	100 ± 10%	52,9 ± 0,4	/
71.1934.72.69		Rouge	/	/	/	/	Insectes
71.1934.72.73		Bleu	/	/	/	95,8 ± 0,2	/
71.1934.72.62		Brun	/	/	/	/	Tannins
		Rouge	0,8 ± 0,2	1,62 ± 0,09	33 ± 4%	/	/
71.1934.72.51		Rouge	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	50 ± 7%	/	/
71.1934.72.61		Rouge	0,00 ± 0,07	1,32 ± 0,05	0 ± 5%	/	/
		Vert	/	/	/	19,4 ± 0,3	/
71.1934.72.63		Orange	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	64 ± 8%	/	/
		Violet	0,7 ± 0,1	1,43 ± 0,09	33 ± 4%	45,8 ± 0,9	/
		Bleu	/	/	/	33,9 ± 0,4	/

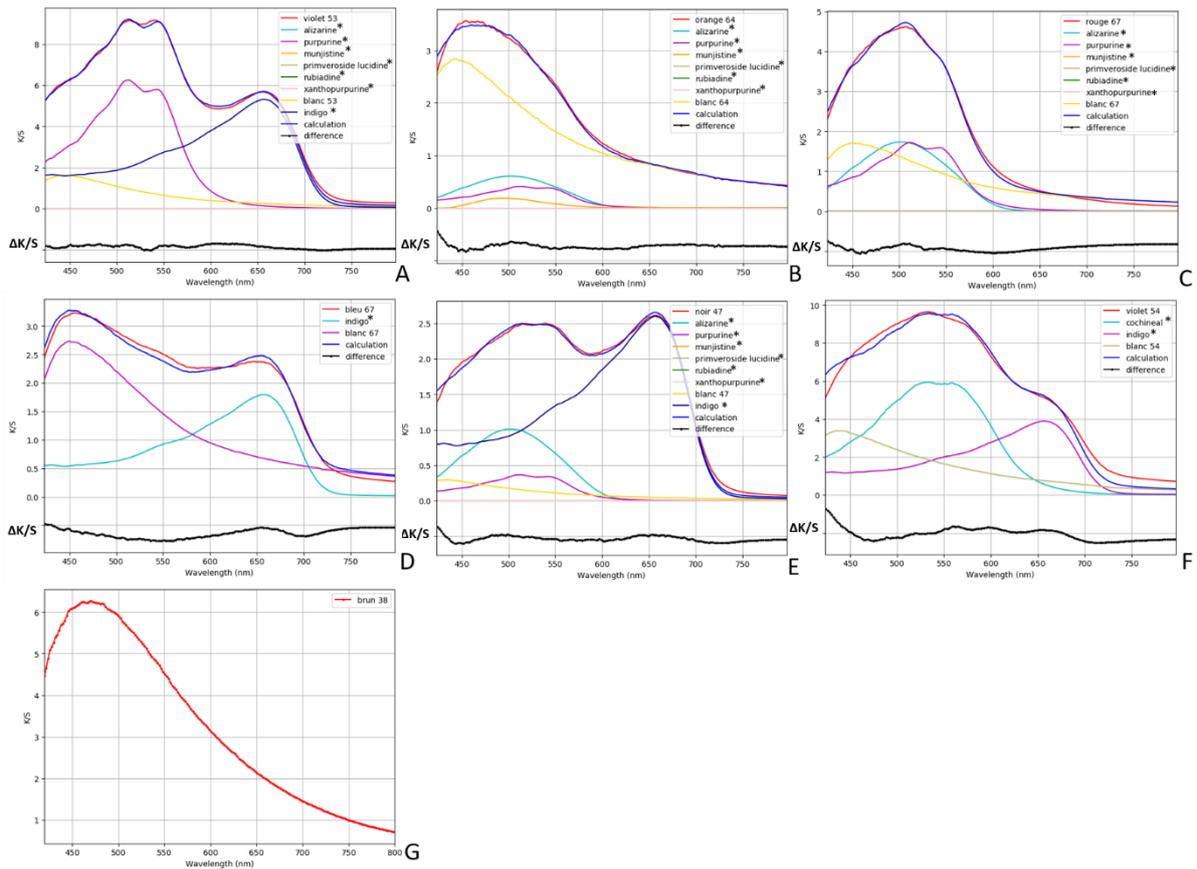


Figure 112 - Meilleur ajustement de la proportion des principaux colorants présents sur un fil de laine teint appartenant à des textiles issus du site de Doura Europos (Syrie). (A) Pour le violet de 71.1934.72.53 (erreur : 0,02). (B) Pour l'orange de 71.1934.72.64 (erreur : 0,03). (C) Pour le rouge de 71.1934.72.67 (erreur : 0,03). (D) Pour le bleu de 71.1934.72.67 (erreur : 0,04). (E) Pour le brun de 71.1934.72.47 (erreur : 0,02). (F) Pour le violet de 71.1934.72.54 (erreur : 0,06). (G) Pour le brun de 71.1934.72.38, correspondant à des tannins (maximum 470nm). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

Nous constatons tout d'abord la présence de colorants issus d'insectes dans deux textiles du corpus. Ensuite, pour les textiles colorés avec de la garance, nous observons ici aussi deux types distincts de colorants : celui avec un ratio d'alizarine supérieur à 20%, et celui contenant une grande majorité de purpurine (en rose sur le Tableau 18). Les mêmes types de garance sont utilisées pour produire les mêmes nuances que pour les tissus coptes. En effet, les oranges, les bruns et les noirs sont effectués avec une garance riche en alizarine, alors que les rouges et les violets ont une proportion plus élevée de purpurine.

Nous pouvons aussi remarquer ici qu'aucune contribution de flavonoïdes n'a dû être ajoutée pour obtenir les spectres en K/S des tissus historiques. Il est probable que les flavonoïdes se soient complètement photo-dégradés au fil du temps et ne se distinguent des fils de laine blanche ancienne.

Enfin, nous distinguons dans ces textiles la présence de tannins pour réaliser la couleur marron.

Ces textiles sont un témoin du savoir-faire des teinturiers syriens dès 200 ap. J.C. Il est aussi possible de constater que les techniques de teintures et de production de nuances semblent identiques avec les tissus coptes. Cela signifie que les recettes de teinture étaient des connaissances transmises au cours des siècles et indique un mouvement d'artisans qualifiés dans le monde.

VI.3. La tenture de la Vie de saint Julien

Le début du XVI^{ème} siècle est marqué par l'apogée d'œuvres rares et singulières : les tentures de chœur, qui ornaient les cathédrales et les prestigieux édifices religieux. Rassemblées au Château d'Angers, à l'occasion de l'exposition « Trésor de Tapisserie - Chef-d'œuvre de la Renaissance » entre le 3 décembre 2021 et le 27 mars 2022, nous avons pu en analyser quelques-unes, dont la tenture de la Vie de saint Julien du Mans (Figure 113). Cette étude est menée en collaboration avec Audrey Nassieu-Maupas (EPHE).

Cette œuvre, datée du début du XVI^{ème} siècle, est attribuée à Gauthier Campes, un peintre formé à Bruges. La tenture du Mans semble suivre le récit de la Vie de saint Julien. Né dans une noble famille romaine, Julien, nommé évêque, est envoyé prêcher l'évangile par le pape Clément. A l'approche du Mans, il fait jaillir une fontaine en enfonçant son bâton dans le sol. Dispersée à la Révolution, la tenture de fils de laine et de soie est partiellement rassemblée dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle et fait alors l'objet de restaurations.



Figure 113 - Première pièce de la tenture de la Vie de saint Julien, début XVI^e siècle, conservée à la cathédrale du Mans.

Pour traiter les données de réflectance, une laine blanche naturelle, visible sur la tenture, est utilisée dans nos calculs (Figure 114).

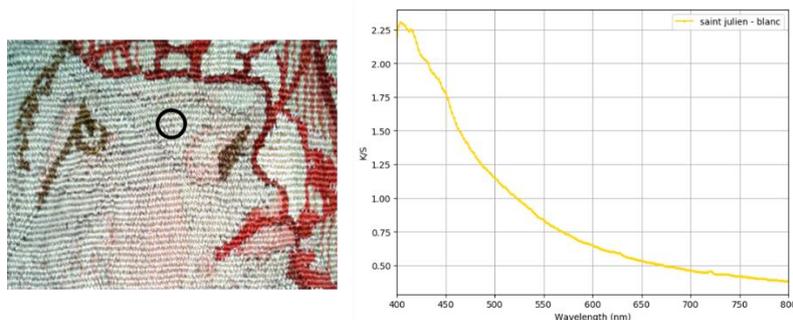


Figure 114 - Sélection du blanc sur la tenture de la Vie de saint Julien

Les identifications des colorants ainsi que la quantification de l'alizarine, de la purpurine et de l'indigo par imagerie hyperspectrale sur la tenture sont visibles Tableau 19. Les spectres K/S des neuf couleurs identifiées sont présentés Figure 115.

Tableau 19 - Identification de la nature des colorants présents dans la tenture de la Vie de Saint Julien, par imagerie hyperspectrale

Photos	Couleur	Garance (mg/g de laine)			Indigo (cuve mg/100mL)	Autres
		Alizarine	Purpurine	Ratio Alizarine		
	Rouge	0,7 ± 0,2	2,87 ± 0,01	20 ± 4%	/	/
	Rose orangé	0,37 ± 0,04	0,29 ± 0,05	56 ± 4%	/	/
	Violet	0,9 ± 0,04	5,4 ± 0,05	14 ± 6%	29 ± 1	/
	Orange	1,5 ± 0,04	1,8 ± 0,05	45 ± 5%	/	/
	Vert	/	/	/	15,8 ± 0,6	Flavo max 440nm
	Marron	/	/	/	/	Tannins
	Bleu clair	/	/	/	45,1 ± 0,3	/
	Bleu	/	/	/	Saturé	/
	Jaune	/	/	/	/	Flavo max 420 nm → gaude ?

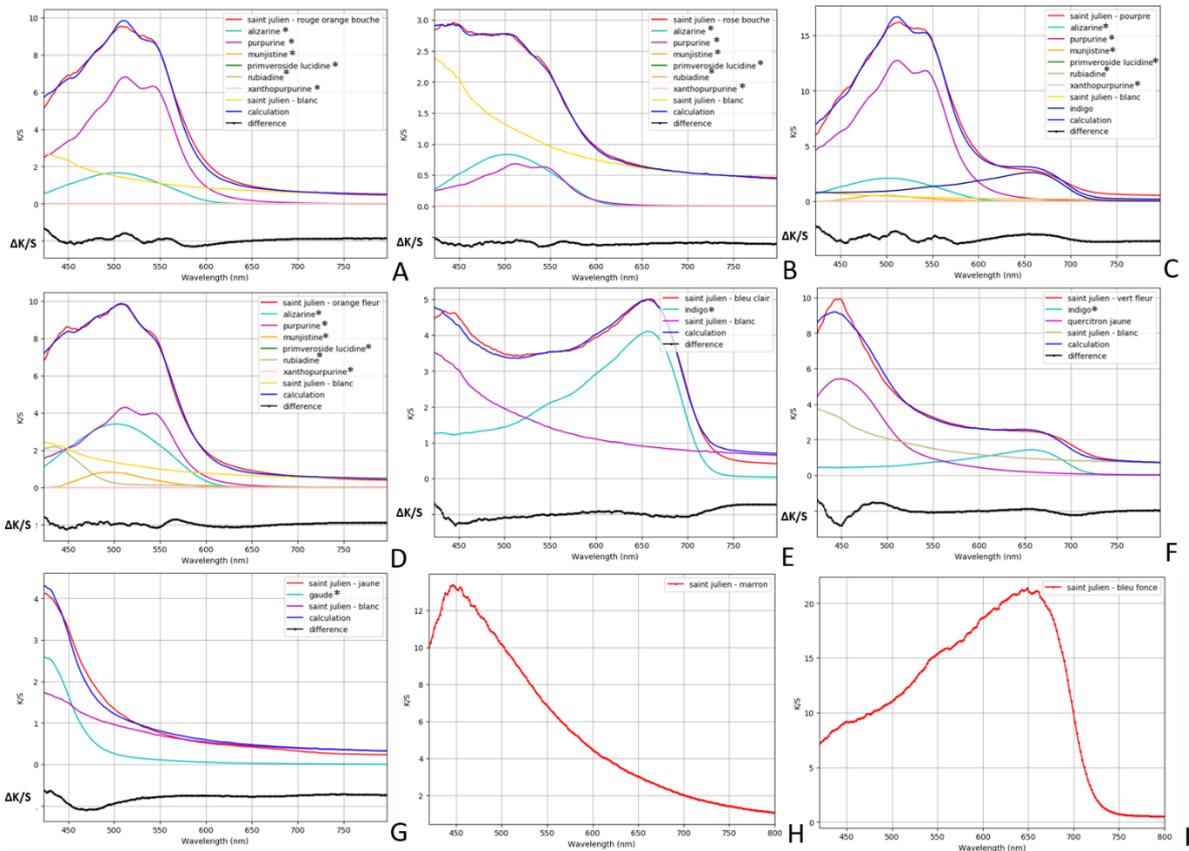


Figure 115 - Meilleur ajustement de la proportion des principaux colorants visibles sur la tenture de la Vie de Julien. (A) Pour le rouge orangé de la bouche (erreur : 0,03). (B) Pour le rose de la bouche (erreur : 0,02). (C) Pour violet (erreur : 0,03). (D) Pour l'orange présent sur la fleur (erreur : 0,02). (E) Pour le bleu clair (erreur : 0,03). (F) Pour le vert à côté de la fleur (erreur : 0,04). (G) Pour le jaune (erreur : 0,03). (H) Pour le brun de 71.1934.72.38, correspondant à des tannins (maximum 450nm). (I) Pour le bleu foncé, saturé. * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

La tenture a été réalisée majoritairement avec de la garance, en différentes nuances. Deux types distincts de teintures sont ici aussi visibles : celui avec ratio d'alizarine supérieur à 20%, et celui contenant une grande majorité de purpurine (en rose sur le Tableau 19). Les mêmes types de garance sont utilisées pour produire les mêmes nuances que pour les autres tissus historiques analysés précédemment. En effet, les nuances orangées sont effectuées avec une garance riche en alizarine, alors que pour les nuances rouges et violette, une proportion de purpurine plus élevée est présente.

Il est aussi, comme pour les textiles coptes, possible d'identifier que plusieurs jaunes ont été utilisés pour effectuer les teintures de la tenture. Le jaune seul provient probablement de la gaude (maximum à 420nm), alors que celui combiné à du bleu pour obtenir le vert a un maximum à 450nm, traduisant possiblement la présence du jaune de quercitron.

Les techniques de teintures utilisées semblent donc semblables à celles utilisées pour la conception des textiles coptes et syriens.

Cette tenture du XVI^{ème} siècle est d'une grande qualité artistique. La prouesse technique repose sur la juxtaposition des nuances et la précision des détails, mais pas sur la teinture. En effet, au XVI^{ème} siècle, les techniques de teinture et de formation de nuances, mises au point à l'Antiquité, n'ont pas évoluées. La teinture est un art transmis au fil des siècles, qui connaîtra seulement un grand bouleversement à l'arrivée des colorants synthétiques au XIX^{ème} siècle.

VI.4. Conclusion

Les méthodes développées aux Chapitres IV et V ont été appliquées à des textiles historiques de différentes époques avec succès. Des résultats similaires à ceux obtenus avec une extraction suivie d'une chromatographie liquide ont été acquis. Ces résultats attestent ainsi de la validité de ce procédé non invasif pour identifier les colorants.

L'ensemble de ces méthodes va être ensuite appliqué à la Tapisserie de Bayeux. Cette étude sera réalisée sur le recto et des prélèvements du verso de l'œuvre. Cela nous donnera des éléments de réponse sur les colorants utilisés pour créer la Tapisserie mais aussi, en comparant les couleurs de son revers et de son endroit, sur leur dégradation.

VI.5. Références

- (1) Gulmini, M.; Idone, A.; Davit, P.; Moi, M.; Carrillo, M.; Ricci, C.; Bello, F. D.; Borla, M.; Oliva, C.; Greco, C.; Aceto, M. The “Coptic” Textiles of the “Museo Egizio” in Torino (Italy): A Focus on Dyes through a Multi-Technique Approach. *Archaeol Anthropol Sci* **2017**, *9* (4), 485–497. <https://doi.org/10.1007/s12520-016-0376-2>.
- (2) Lorquin, A. Catalogue Raisonné Des Tissus Coptes Du Musée Des Thermes et de l’hotel de Cluny : Tissus de Lin et Laine, Université de Paris 4, 1991.
- (3) Cardon, D.; Wouters, J.; Berghe, I. V.; Richard, G.; Breniaux, R. Aperçus Sur l’art de La Teinture En Égypte Romaine : Analyses de Colorants Des Textiles Des Praesidia Du Désert Oriental. *Antiquité Tardive* **2004**, *12*, 101–111. <https://doi.org/10.1484/J.AT.2.300064>.
- (4) Wouters, J.; Berghe, I.; Richard, G.; Breniaux, R.; Cardon, D. Dye Analysis of Selected Textiles from Three Roman Sites in the Eastern Desert of Egypt: A Hypothesis on the Dyeing Technology in Roman and Coptic Egypt. *Dyes in History and Archaeology* **2008**, *21*.
- (5) Durand, M.; Guelton, M.-H.; Troalen, L.; Pearson, E.; Hulme, A. N. Les costumes des élégants d’Antinoé conservés au musée des Tissus de Lyon : approche historique, analyses techniques et analyses de colorants. *Technè. La science au service de l’histoire de l’art et de la préservation des biens culturels* **2015**, No. 41, 32–45. <https://doi.org/10.4000/technè.4303>.
- (6) Cardon, D. Le Mystère Résolu Du Kermès. *Archaeology and history in Lebanon* **2004**, *19*, 118–130.
- (7) Keijzer, R.; Bommel, M. R.; Keijzer, M. Coptic Textiles: Dyes, Dyeing Techniques and Dyestuff Analysis of Two Textile Fragments of the MAK Vienna; 2007; pp 214–228.
- (8) Padfield, T.; Landi, S. The Light-Fastness of the Natural Dyes. *Studies in Conservation* **1966**, *11* (4), 181–196. <https://doi.org/10.2307/1505361>.
- (9) de La Codre, H.; Marembert, C.; Claisse, P.; Daniel, F.; Chapoulie, R.; Servant, L.; Mounier, A. Non-Invasive Characterization of Yellow Dyes in Tapestries of the 18th Century: Influence of Composition on Degradation. *Color Research & Application* **2021**, *46* (3), 613–622. <https://doi.org/10.1002/col.22646>.
- (10) Aceto, M.; Agostino, A.; Fenoglio, G.; Idone, A.; Gulmini, M.; Picollo, M.; Ricciardi, P.; Delaney, J. K. Characterisation of Colourants on Illuminated Manuscripts by Portable Fibre Optic UV-Visible-NIR Reflectance Spectrophotometry. *Anal. Methods* **2014**, *6* (5), 1488–1500. <https://doi.org/10.1039/C3AY41904E>.
- (11) Gratton, K. Production et échange de la pourpre au Proche-Orient aux époques grecque et romaine. *Topoi. Orient-Occident* **2007**, *8* (1), 151–172.
- (12) Cardon, D. *Le monde des teintures naturelles*; Belin: Paris, 2014.
- (13) Mouri, C.; Laursen, R. Identification of Anthraquinone Markers for Distinguishing Rubia Species in Madder-Dyed Textiles by HPLC. *Microchim Acta* **2012**, *179* (1), 105–113.
- (14) Daniels, V.; Devière, T.; Hacke, M.; Higgitt, C. Technological Insights into Madder Pigment Production in Antiquity. *Technical Research Bulletin*. 2014.
- (15) Karapanagiotis, I.; Verhecken-Lammens, C.; Kamaterou, P. Identification of Dyes in Egyptian Textiles of the First Millennium Ad from the Collection Fill-Trevisiol. *Archaeol Anthropol Sci* **2019**, *11* (6), 2699–2710. <https://doi.org/10.1007/s12520-018-0705-8>.
- (16) Ahmed, H. E.; Tahoun, I. F.; Elkholy, I.; Shehata, A. B.; Ziddan, Y. Identification of Natural Dyes in Rare Coptic Textile Using HPLC- DAD and Mass Spectroscopy in Museum of Faculty of Arts, Alexandria University, Egypt. *Dyes and Pigments* **2017**, *145*, 486–492. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.035>.
- (17) Karapanagiotis, I.; Abdel-Kareem, O.; Kamaterou, P.; Mantzouris, D. Identification of Dyes in Coptic Textiles from the Museum of Faculty of Archaeology, Cairo University. *Heritage* **2021**, *4* (4), 3147–3156. <https://doi.org/10.3390/heritage4040176>.
- (18) Dussaud, R. Franz Cumont. — Fouilles de Doura- Europos (1922-1923) avec un appendice sur la Céramique de Doura par M. et Mme Félix Massoul (Bibliothèque archéologique et historique du Service des Antiquités, t. IX.). *Syria. Archéologie, Art et histoire* **1927**, *8* (3), 266–267.
- (19) Stauffer, A. Imports and Exports of Textiles in Roman Syria. *Topoi. Orient-Occident* **2007**, *8* (1), 357–373.
- (20) Crowfoot, G. M. EXCAVATIONS AT DURA-EUROPOS. Report IV, Part II: The Textiles. By R. Pfister and Louisa Bellinger. Yale University Press, 1945. Pp. 64. Frontispiece in Colour, 33 Plates, 4 Being in Colour. *Antiquity* **1947**, *21* (82), 109–110. <https://doi.org/10.1017/S0003598X00016537>.

CHAPITRE VII
ETUDE DES COULEURS DE LA
TAPISSERIE DE BAYEUX

VII. ETUDE DES COULEURS DE LA TAPISSERIE DE BAYEUX

Grâce aux techniques spectroscopiques non invasives mises au point lors des précédents chapitres, il est maintenant possible d'identifier et parfois de quantifier les colorants présents sur un textile historique sans aucun prélèvement. Ce chapitre se concentre sur les résultats obtenus sur les couleurs de la Tapisserie de Bayeux.

VII.1. Méthode d'analyse

En début d'année 2020, un constat d'état de la Tapisserie de Bayeux (maîtrise d'ouvrage de l'État) a été réalisé par une équipe de restauratrice, afin de mieux connaître son état de conservation. L'examen direct de l'œuvre a nécessité sa manipulation afin que l'équipe des restauratrices puisse faire ses observations sans l'interface de la vitrine. Nous en avons alors profité pour faire quelques acquisitions hyperspectrales de cette œuvre d'art grâce à la caméra VNIR hyperspectrale (Specim, Oulu, Finlande). Cependant, pour mesurer la totalité de l'œuvre, des mouvements de la Tapisserie sont nécessaires et peuvent provoquer de graves tensions sur la toile de lin.

Une mesure de la Tapisserie directement à travers sa vitrine permettrait d'éviter toute manipulation. Pour vérifier si cette technique fournirait des résultats similaires à ceux obtenus sans vitrine, nous avons mesuré directement ou à travers la vitrine une zone comparable de la Tapisserie.

Pour normaliser les effets du verre dans les spectres des colorants, le blanc a été placé derrière la vitrine. La vitrine absorbe les UV et les Infra-rouges. Ainsi, en limitant le domaine de longueur d'onde d'analyse entre 420 et 800 nm, des spectres similaires sont observés (voir Figure 116 pour le rouge).

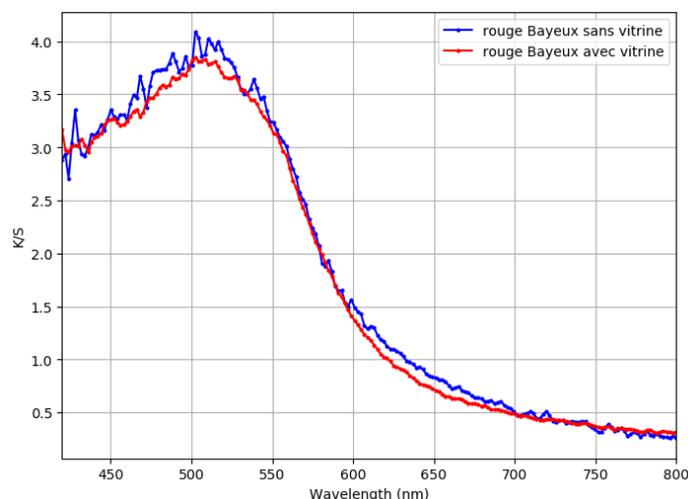


Figure 116 – Comparaison du spectre en K/S d'un rouge présent sur la Tapisserie de Bayeux acquis avec ou sans vitrine

Pour obtenir une résolution spatiale permettant d'avoir un spectre précis d'un fil de laine coloré, tout en n'effectuant que deux acquisitions pour mesurer la totalité de la hauteur de la Tapisserie (environ 50cm), l'imageur hyperspectral a été placé à 120 cm de la Tapisserie de Bayeux. Le montage employé permet d'enregistrer des spectres de réflectance avec une résolution spatiale de 188 μm (Figure 117A). Comme le diamètre d'un seul fil est d'environ 1 mm, cette résolution permet l'extraction d'un spectre de réflectance d'un fil moyenné sur 3x3 pixels. Cela augmente ainsi la qualité statistique des données tout en limitant les interférences avec les fils de laine voisins (Figure 117B-C). L'ensemble de ces données brutes a été stocké à l'Université de Caen Normandie et sera ajouté au SIDS.

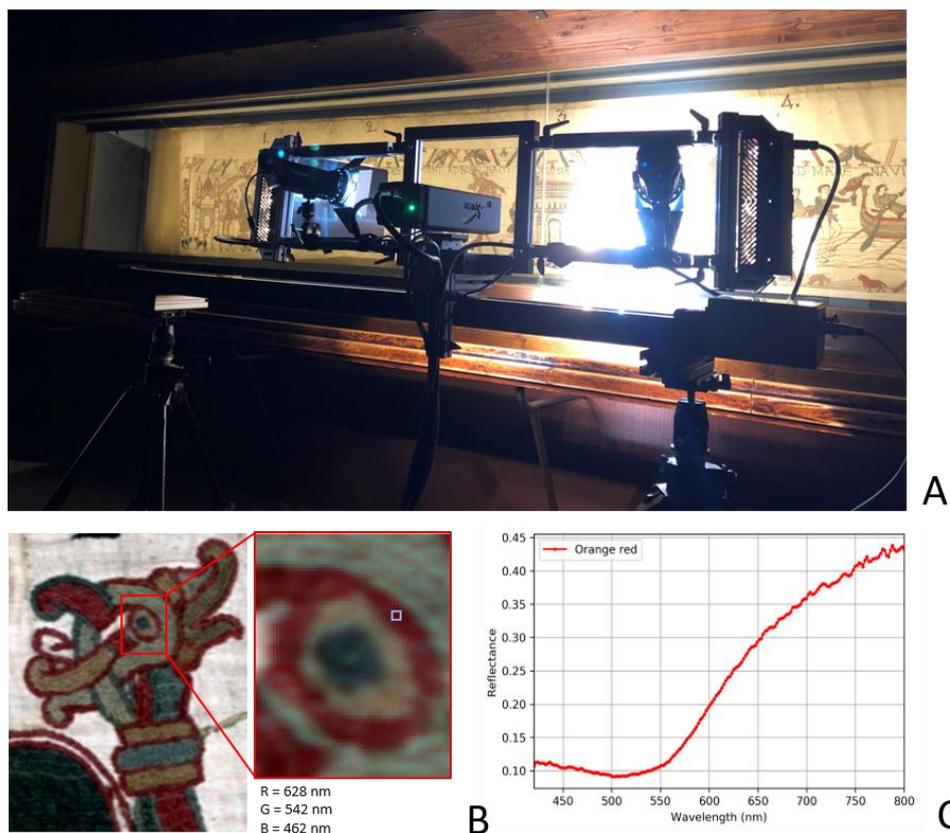


Figure 117 - Dispositif d'imagerie hyperspectrale utilisé pour acquérir des données sur la Tapisserie de Bayeux dans sa vitrine d'exposition. (A) Montage employé pour l'acquisition du début de la Tapisserie. (B) Image RVB correspondant aux données hyperspectrales ; carré rouge correspondant à la zone affichée à droite. Le carré bleu correspond à une zone de 3x3 pixels utilisée pour calculer un spectre de réflectance moyen du fil teint en rouge représenté en (C). (C) Spectre de réflectance moyen sur 3x3 pixels du fil teint en rouge illustré en (B).

VII.2. Les colorants originaux

En 1982, l'étude de l'envers de la Tapisserie de Bayeux par un groupe de restauratrices a permis de faire la liste des différentes nuances des couleurs de la broderie.¹ Pour les laines d'origine, 10 couleurs différentes ont été identifiées : deux nuances de rouge, deux de jaune, trois de vert et trois de bleu. Des analyses invasives effectuées par des méthodes séparatives en 1982 sur des prélèvements du revers ont permis d'identifier les principaux colorants présents :

- Pour obtenir du rouge, de l'alizarine et de la purpurine, composés majoritaires de la garance ont été identifiés.
- Pour le jaune, des traces de lutéoline, témoin de l'utilisation des feuilles de gaude, ont été retrouvées.
- Pour le bleu, de l'indigotine, provenant de plantes comme le pastel, a été identifié.

De plus, une teinte marron présente dans plusieurs échantillons n'a pas été identifiée : un autre principe chimique a sûrement participé à la teinture. Les quatre couleurs primitives issues de ces plantes (rouge, jaune, bleu, marron) diversement mélangées conduisent à la teinture des différentes nuances observées dans la broderie.

VII.2.1. Identification des colorants originels du revers de l'œuvre

Pour identifier les colorants de manière non invasive, sans prendre en compte les photo-dégradations ayant eu lieu sur l'endroit de la Tapisserie suite à des expositions répétées à la lumière du jour, nous analyserons en premier les fils du revers. En effet, comme le revers n'a jamais été exposé, puisque recouvert par une doublure de lin opaque depuis XVIII^{ème} siècle¹, nous faisons l'hypothèse que ces laines teintées n'ont pas été dégradées. Cependant, ce verso étant recouvert, il n'est pas accessible pour l'acquisition de données. Nous analyserons ainsi les prélèvements du revers de l'œuvre effectués en 1982. Comme toutes les nuances de la Tapisserie n'ont pas été prélevées, seulement une teinte d'une couleur sera traitée dans cette partie.

Pour l'analyse des fragments du revers, nous avons utilisé une caméra hyperspectrale portable (Specim IQ, Oulu, Finlande) placée à 20 cm du fil de laine avec une résolution spectrale de 2,8 nm et une résolution spatiale de 214 μm (image de 512x512 pixels). Deux spots halogènes collimatés de 20W ont été placés de part et d'autre de la caméra. Le traitement des données a été ensuite identique à celui expliqué lors du Chapitre II – Matériels et Méthodes.

Pour interpréter ces spectres de réflectance, nous utilisons la méthode développée au Chapitre IV, avec comme laine de référence la laine naturelle non dégradée que nous possédons au laboratoire. En effet, comme nous n'avons aucune référence de laine naturelle de la Tapisserie de Bayeux et que nous avons précédemment fait l'hypothèse que les fils de laine de l'envers n'ont jamais été directement exposés à la lumière, la laine de référence ne doit pas avoir jauni sous l'effet de la lumière.

VII.2.1.1. Le marron (jaune foncé)

Nous avons analysé en premier un fil du revers de couleur jaune foncé/marron, scène 24 (Figure 118).

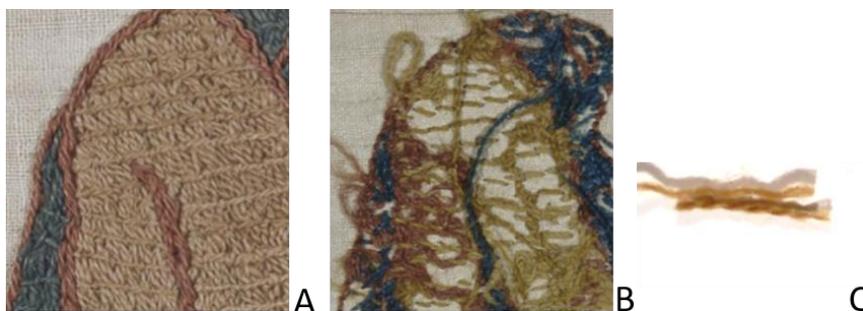


Figure 118 – Fil de laine marron analysé par imagerie hyperspectrale. Position sur le recto (A) et verso (B) de la Tapisserie de Bayeux (057/242-C). Morceau de fil prélevé. (C)

Le spectre K/S de la teinte marron (λ_{max} à 445 nm) ne correspond pas à la gaude (λ_{max} 430nm) (Figure 121). Il s'agirait alors de la teinte non identifiée lors des analyses de 1982. Ce spectre pourrait correspondre à des tannins, mais aucune de nos références, brou de noix (λ_{max} 450nm), écorce de chêne (λ_{max} 410 nm) n'a la même allure spectrale. Il serait intéressant d'accomplir une étude plus approfondie des différentes espèces de tannins pour faciliter l'identification. Néanmoins, cette référence de laine marron sera conservée pour la suite des analyses.

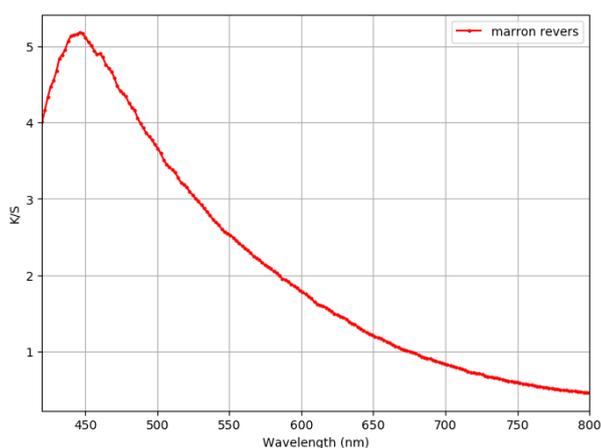


Figure 119 - Spectre en K/S du fil de laine marron prélevé au verso de la Tapisserie de Bayeux (057/242-C).

VII.2.1.2. Le jaune pâle

Un fil du revers jaune pâle est ensuite étudié, scène 38 (Figure 120).



Figure 120 - Fil de laine jaune pâle analysé par imagerie hyperspectrale. Position sur le recto (A) et verso (B) de la Tapisserie de Bayeux (082/357-F). Morceau de fil prélevé. (C)

Le spectre en K/S obtenu est visible Figure 121A. Nous pouvons remarquer que pour obtenir la meilleure optimisation de l'ajustement de ce spectre, les références de gaude et d'alizarine (contenue dans la garance) doivent être ajoutées. Le jaune utilisé est donc un mélange de gaude et de garance, d'où la teinte un peu orangée.

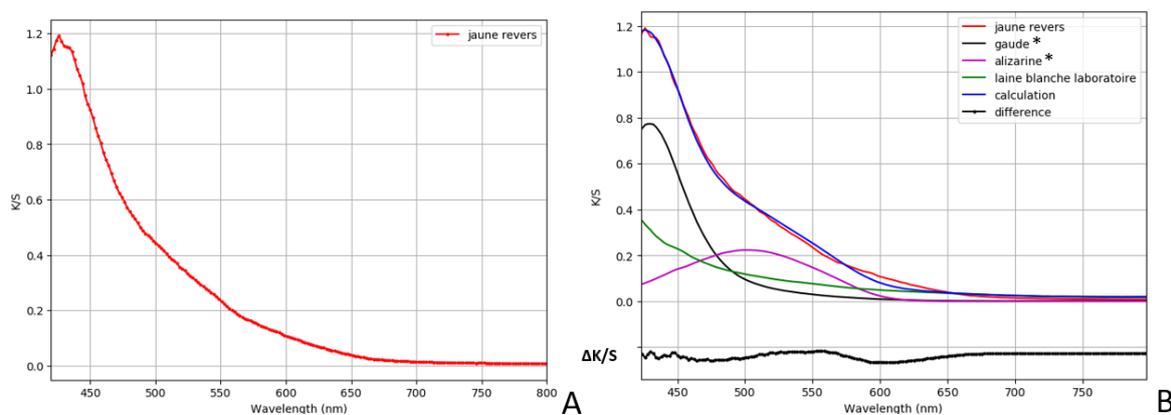


Figure 121 – Fil de laine jaune prélevé au verso de la Tapisserie. (A) Spectre en K/S. (B) Meilleur ajustement de la proportion des spectres de références (gaude et alizarine) (erreur 0,03). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. Δ K/S fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

VII.2.1.3. Le bleu

La laine bleu analysé est un bleu foncé, présent dans la scène 4 (009/035-B) (Figure 122).



Figure 122 - Fil de laine bleu foncé analysé par imagerie hyperspectrale. Position sur le recto (A) et verso (B) de la Tapisserie de Bayeux (009/035-B). Morceau de fil prélevé. (C)

Nous remarquons dans cet exemple aussi, que pour avoir le meilleur ajustement du spectre calculé par rapport au spectre bleu du revers, un mélange de colorants est nécessaire : de l'indigotine et du marron.

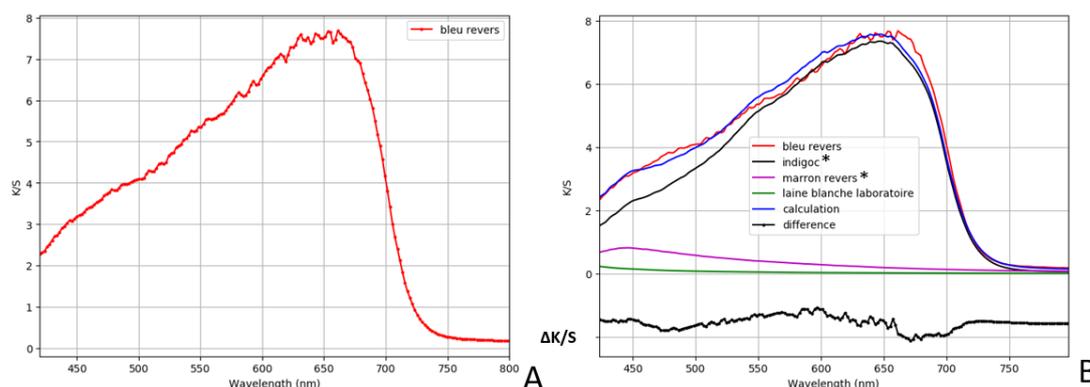


Figure 123 - Fil de laine bleu prélevé au verso de la Tapisserie. (A) Spectre en K/S. (B) Meilleur ajustement de la proportion des spectres de références (indigotine et marron) (erreur 0,04) * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

VII.2.1.4. Le vert

Le prélèvement d'un vert moyen, trouvé à la position de la Tapisserie 007/027-E, scène 3 (Figure 124)., obtient la meilleure optimisation de l'ajustement avec les spectres de référence indigotine, gaude et marron (Figure 125). Pour réaliser cette couleur trois teintures ont donc été réalisées.

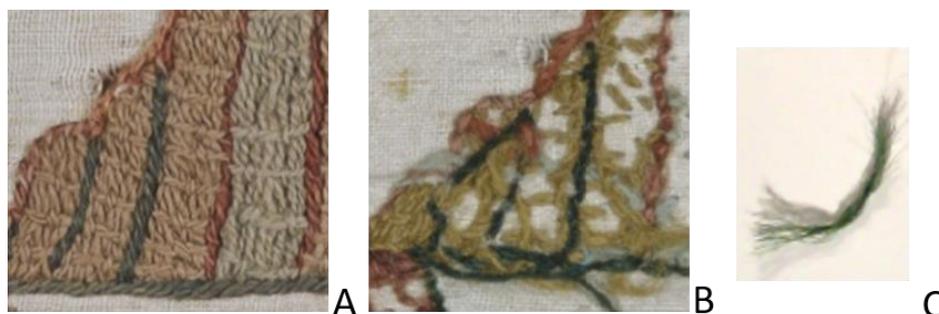


Figure 124 - Fil de laine vert moyen analysé par imagerie hyperspectrale. Position sur le recto (A) et verso (B) de la Tapisserie de Bayeux (007/027-E). Morceau de fil prélevé. (C)

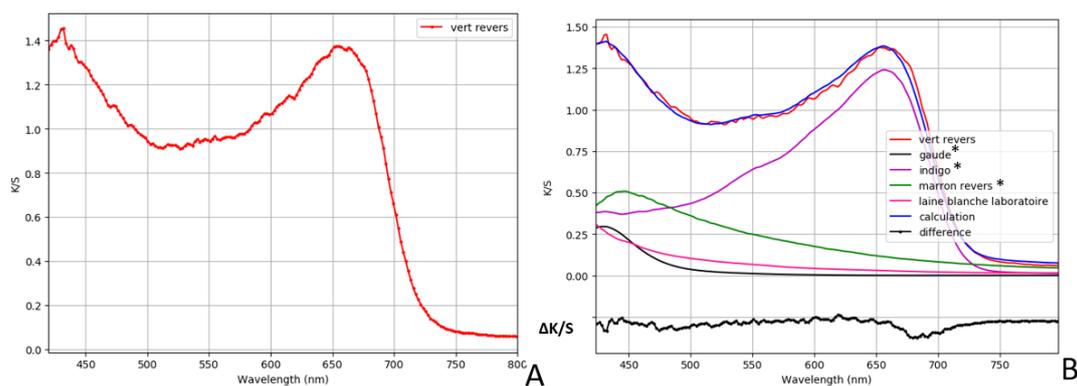


Figure 125 - Fil de laine vert prélevé au verso de la Tapisserie. (A) Spectre en K/S. (B) Meilleur ajustement de la proportion des spectres de références (indigotine, gaude et marron) (erreur 0,02) * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

VII.2.1.5. Le rouge

Pour finir, nous avons analysé un prélèvement de fil rouge appartenant à la position 006/023-C de la Tapisserie de Bayeux, scène 3 (Figure 126). Le spectre en K/S obtenu est visible Figure 127A. Nous remarquons que pour obtenir la meilleure optimisation de l'ajustement de ce spectre, les références d'alizarine et de purpurine (contenus dans la garance) ainsi que le spectre du marron doivent être ajoutées (Figure 127B).

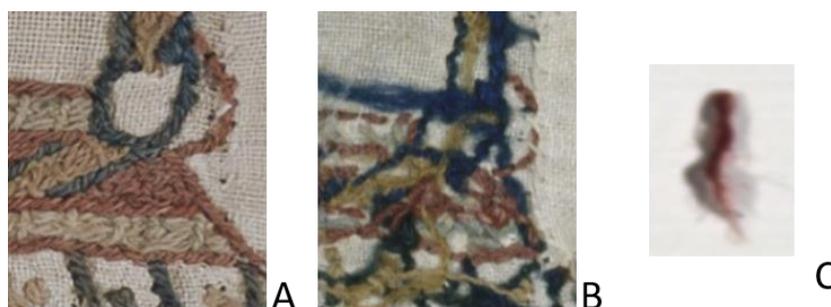


Figure 126 - Fil de laine rouge analysé par imagerie hyperspectrale. Position sur le recto (A) et verso (B) de la Tapisserie de Bayeux (006/023-C). Morceau de fil prélevé. (C)

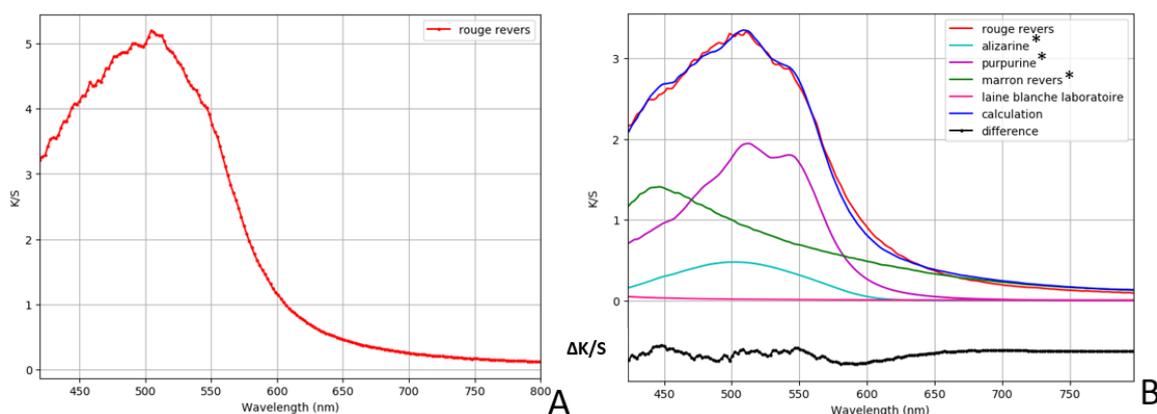


Figure 127 - Fil de laine rouge prélevé au verso de la Tapisserie. (A) Spectre en K/S. (B) Meilleur ajustement de la proportion des spectres de références (alizarine, purpurine et marron) (erreur 0,02). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le fil de laine historique teint (ligne rouge) et les spectres calculés (ligne bleue).

Ce résultat nous donne plusieurs informations :

- Le rouge ne provient pas seulement de la garance, mais d'un mélange avec du marron.
- Pour obtenir la meilleure optimisation, seules les anthraquinones alizarine et la purpurine doivent être ajoutées. L'absence des autres anthraquinones peut être due soit à une recette de teinture particulière sélectionnant la molécule colorante voulue, soit à une dégradation de toutes les autres molécules ayant eu lieu même pour les fils de laine du revers. En effet, il a été prouvé au Chapitre V, que la purpurine et l'alizarine étaient les anthraquinones les plus résistantes à la photo-dégradation.
- La présence en alizarine à 20 % par rapport à la purpurine (voir Tableau 20), démontrent l'utilisation d'une espèce riche en alizarine comme la *Rubia tinctorum* L., ou à une technique de teinture favorisant l'absorption de cette dernière.

Tableau 20 - Quantification de l'alizarine et la purpurine dans un fil de laine rouge du revers de la Tapisserie de Bayeux, prélevé en 1982

	Alizarine (mg/g de laine)	Purpurine (mg/g de laine)	Ratio Alizarine
Rouge du revers (006/023-C)	0,21 ± 0,02	0,82 ± 0,02	20 ± 2%

VII.2.1.6. Conclusion

En analysant par imagerie hyperspectrale des prélèvements du revers de la Tapisserie de Bayeux, nous avons trouvé les mêmes conclusions que les analyses invasives effectuées en 1982 : Les quatre couleurs primitives issues de ces plantes (garance pour le rouge, gaude pour le jaune, pastel pour le bleu, et l'espèce marron non identifiée) diversement mélangées conduisent à la teinture des différentes nuances observées dans la broderie.

Les mélanges de colorants pour fabriquer des nuances est courant en teinture. Notamment, le mélange de tannin (marron) et de garance a été observé lors de l'analyse d'autres textiles historiques datant de la même époque que la Tapisserie de Bayeux, comme ceux des textiles chinois du Dunhung² ou des textiles coptes³. L'usage de tannins peut, en plus d'assombrir les teintes, jouer un rôle de mordant organique qui, associé à l'aluminium, augmentera la quantité de colorants fixés dans la laine.⁴

Enfin, nous avons aussi identifié qu'une garance riche en alizarine (20% par rapport à la purpurine) ou une technique de teinture favorisant l'absorption de ce colorant a été utilisée pour réaliser les nuances rouges.

VII.2.2. Identification des colorants originels sur le fragment retrouvé

VII.2.2.1. Histoire du fragment

Le dessinateur anglais, Charles Stothard, qui a réalisé le dessin de la Tapisserie de Bayeux en 1818, est entré en possession de façon indéterminée (vol ou don) d'un fragment de la bordure supérieure de la scène 56 (Figure 128D). Ce fragment a été restitué en 1872 à Bayeux par le musée de Kensington (Royaume-Uni).

A l'époque du retrait du fragment, la Tapisserie n'avait pas encore bénéficié de l'importante restauration du XIX^{ème} siècle, et en 1872, lorsque le fragment a été restitué à Bayeux, son emplacement d'origine avait déjà fait l'objet d'une restauration à l'identique, réalisé probablement grâce au dessin de Charles Stothard (Figure 128).

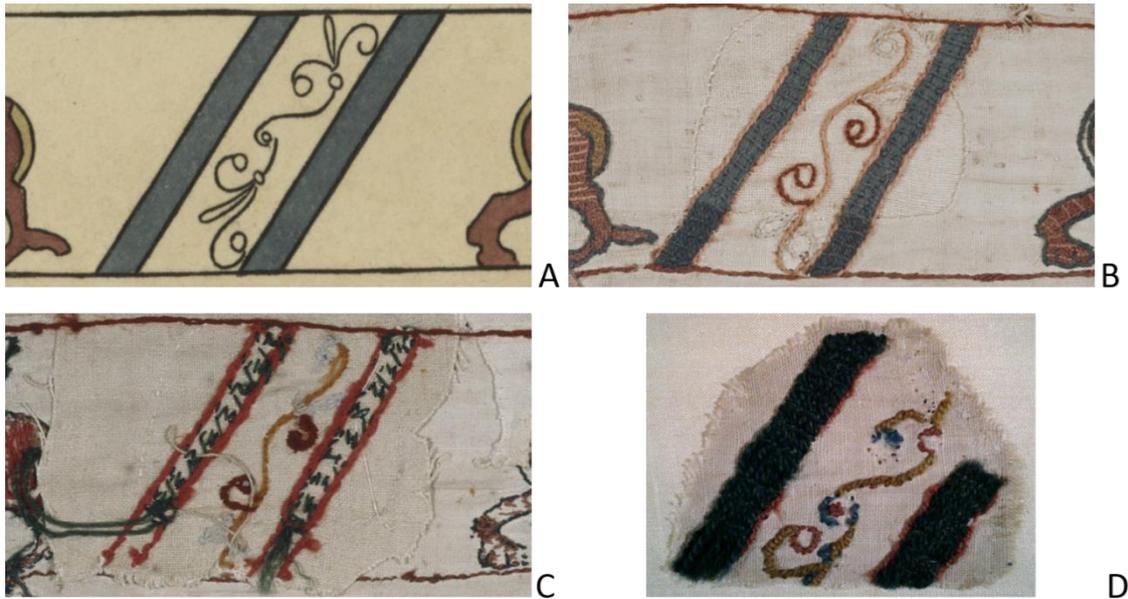


Figure 128 – Fragment de la bordure supérieure de la scène 56 de la Tapisserie de Bayeux. (A) Dessin de Charles Stothard (1818).⁵ (B) Photographie réalisée en 2017 par la Fabrique de Patrimoines. (C) Photographie du revers de la Tapisserie réalisée en 1982. (D) Photographie du fragment retrouvé.

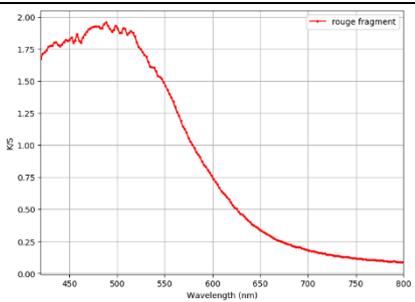
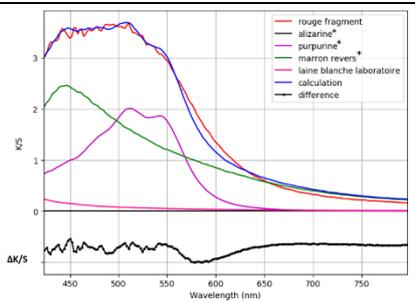
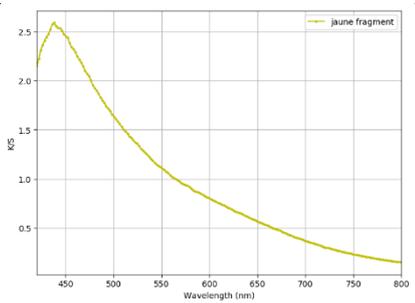
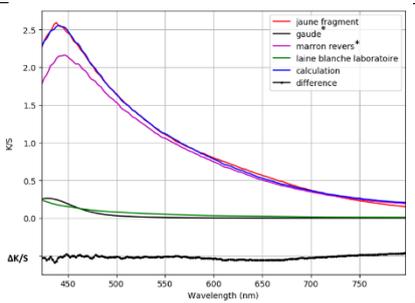
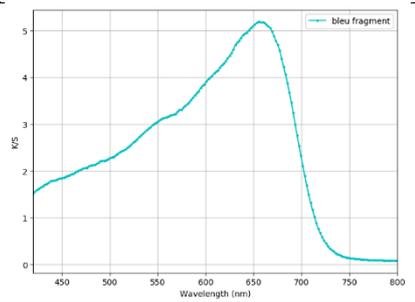
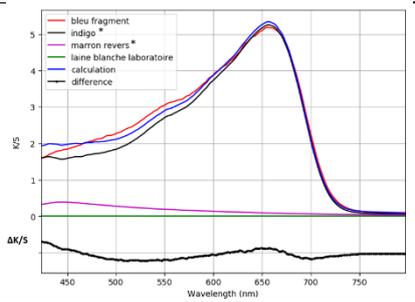
VII.2.2.2. Analyses spectroscopiques des couleurs du fragment retrouvé

Dans le but de vérifier l'authentification de ce fragment et s'assurer qu'il provient véritablement de la Tapisserie de Bayeux, les spectres de réflectance des fils de laines teints du fragment seront comparés aux références primitives (garance, gaude, indigotine et marron) de la Tapisserie.

Ce fragment n'a pas été fortement exposé à la lumière du jour, à l'inverse de la Tapisserie de Bayeux qui fut présentée sous cette lumière entre 1842 et 1939 : les colorants présents sur le fragment sont donc beaucoup mieux conservés. Pour interpréter ces spectres de réflectance, nous utiliserons ici aussi comme laine de référence la laine naturelle non dégradée que nous possédons au laboratoire.

Nous constatons Tableau 21 que pour chaque couleur visible sur le fragment : le jaune, le rouge et le bleu, une bonne optimisation de l'ajustement avec les spectres de référence indigotine, gaude, garance et marron est obtenue. Cela atteste l'appartenance du fragment à la tenture, mais aussi démontre que la majorité des dégradations sur les colorants a eu lieu suite à son exposition à la lumière naturelle lors de sa présentation au public au XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} siècle.

Tableau 21 – Comparaison des spectres K/S des fils de laine teintés du fragment retrouvé et du revers de la Tapisserie de Bayeux.

Couleur fragment	Spectre K/S		Conclusion
Rouge	 <p>Graphique du spectre K/S pour le rouge fragment. L'axe des ordonnées (K/S) va de 0.00 à 2.00. L'axe des abscisses (Wavelength (nm)) va de 450 à 800. La courbe rouge fragment montre une absorption élevée (K/S > 1.5) jusqu'à environ 550 nm, puis décroît progressivement vers 0.00 à 800 nm.</p>	 <p>Graphique de comparaison des spectres K/S pour le rouge. L'axe des ordonnées (K/S) va de 0 à 3. L'axe des abscisses (Wavelength (nm)) va de 450 à 800. Les courbes incluent : rouge fragment (rouge), alizarine* (noir), purpurine* (violet), marron revers* (vert), laine blanche laboratoire (bleu), calcul (bleu clair) et difference (noir). La courbe rouge fragment est bien représentée par la somme de purpurine* et marron revers*.</p>	Rouge : purpurine + marron
Jaune	 <p>Graphique du spectre K/S pour le jaune fragment. L'axe des ordonnées (K/S) va de 0.5 à 2.5. L'axe des abscisses (Wavelength (nm)) va de 450 à 800. La courbe jaune fragment présente un pic à environ 450 nm (K/S ≈ 2.5) et décroît vers 0.5 à 800 nm.</p>	 <p>Graphique de comparaison des spectres K/S pour le jaune. L'axe des ordonnées (K/S) va de 0.0 à 2.5. L'axe des abscisses (Wavelength (nm)) va de 450 à 800. Les courbes incluent : jaune fragment (jaune), gaude (vert), marron revers* (violet), laine blanche laboratoire (bleu), calcul (bleu clair) et difference (noir). La courbe jaune fragment est bien représentée par la somme de marron revers* et gaude.</p>	Jaune : marron + gaude
Bleu	 <p>Graphique du spectre K/S pour le bleu fragment. L'axe des ordonnées (K/S) va de 0 à 5. L'axe des abscisses (Wavelength (nm)) va de 450 à 800. La courbe bleu fragment présente un pic à environ 650 nm (K/S ≈ 5) et décroît vers 0 à 800 nm.</p>	 <p>Graphique de comparaison des spectres K/S pour le bleu. L'axe des ordonnées (K/S) va de 0 à 5. L'axe des abscisses (Wavelength (nm)) va de 450 à 800. Les courbes incluent : bleu fragment (bleu), indigo* (noir), marron revers* (violet), laine blanche laboratoire (bleu), calcul (bleu clair) et difference (noir). La courbe bleu fragment est bien représentée par la somme de marron revers* et indigo*.</p>	Bleu : marron + indigotine

Nous remarquons cependant que les nuances ne sont pas identiques à celles mesurées au revers. En effet, sur le fragment le jaune n'a pas d'alizarine mais a du marron en plus de gaude et le rouge ne contient que de la purpurine et du marron, et ainsi pas d'alizarine.

Cela signifie que l'ensemble des fils de laine présents sur la Tapisserie n'a pas été teint au même moment, et de la même manière.

Si on regarde plus particulièrement les deux rouges identifiées, celui du revers provenant du début de la Tapisserie (scène 3) est riche en alizarine (20%), alors que celui du fragment, provenant de la fin de l'œuvre (scène 56), ne contient que de la purpurine (0% d'alizarine).

Cette différence peut être due à plusieurs raisons. Soit à une volonté du teinturier, qui a ainsi modifié sa recette de teinture pour obtenir des couleurs de rouge moins orangées pour la fin de l'œuvre. Soit à une différence de proportion d'antraquinones au sein même de la plante de garance. En effet, l'âge de la plante, la qualité du sol, les conditions de stockage ou sa méthode de production influencent la concentration en colorants.⁶ Par exemple, au cours de sa croissance, le rapport alizarine/purpurine se modifie au profit d'une plus grande proportion d'alizarine.⁷ Ainsi, les racines de garance cueillies plus jeunes présentent une proportion en purpurine plus importante, et vice-versa. A la fin de la Tapisserie, des plantes plus jeunes auraient ainsi pu être utilisées pour réaliser les rouges.

VII.2.3. Etude des nuances des couleurs originelles sur l'ensemble de l'œuvre

Pour étudier plus en détails les nuances des couleurs originelles tout au long de la Tapisserie et identifier si des recettes de teinture différentes ont été effectuées au fur et à mesure de la conception de l'œuvre, nous avons décidé d'analyser son endroit. Nous nous sommes concentrées sur l'analyse des rouges car ce sont les colorants qui nous donnent le plus d'informations quant aux recettes et aux plantes utilisées pour teindre.

VII.2.3.1. Choix de la laine de référence pour l'étude des couleurs du recto de la Tapisserie

Pour identifier correctement les colorants de la Tapisserie de Bayeux grâce à la spectroscopie de réflectance diffuse, il est nécessaire de prendre en compte le spectre d'une laine non colorée qui a subi les mêmes dégradations que les laines teintées : son signal de réflectance contribue au signal total, notamment parce que les laines anciennes ont jauni.

Sur la Tapisserie de Bayeux, aucune laine originelle de couleur naturelle n'est observable. Ainsi, pour obtenir cette donnée, nous avons développé une méthode fondée sur la mesure de dix fils de couleur bleu pâle tout au long de la Tapisserie. Le signal de l'indigo est très différent de celui de la laine jaunie : son maximum d'intensité à une longueur d'onde de 655 nm est caractéristique. Il est ainsi possible de soustraire numériquement la contribution du colorant du signal mesuré en prenant en compte des reconstitutions de laboratoires effectués avec des laines blanches dont on connaît les spectres de réflectance (voir méthode Figure 129). La prise en compte d'un certain nombre de mesures vise à s'affranchir d'artéfacts localisés. Le spectre de laine blanche ancienne considéré sera la moyenne des spectres obtenus par ce traitement numérique (Figure 130).

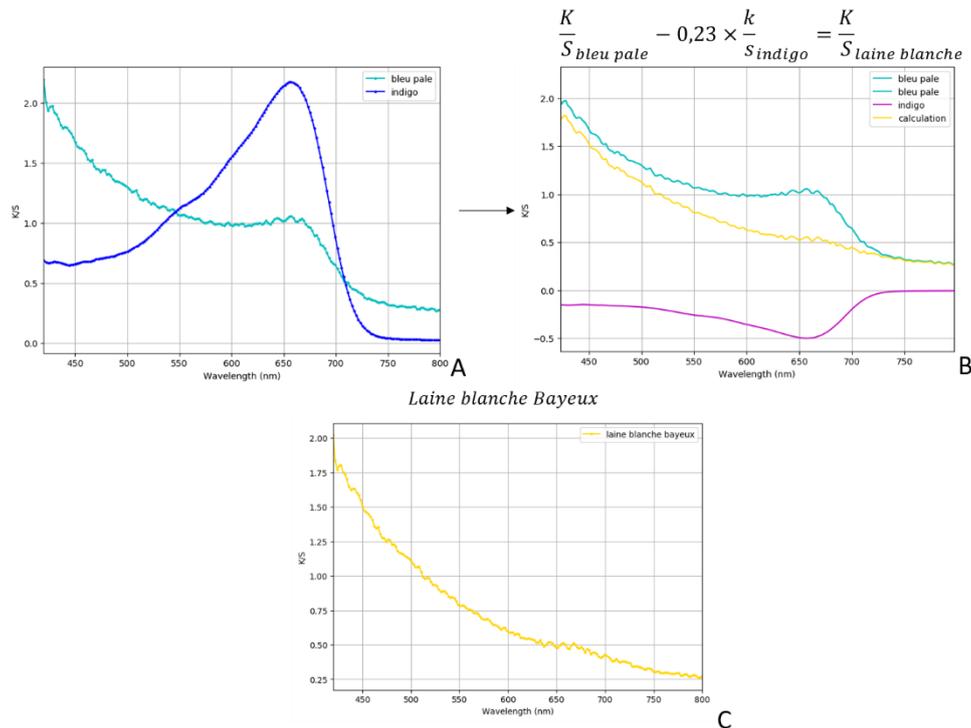


Figure 129 – Méthode pour le calcul du spectre K/S de la laine blanche dégradée, utilisée pour la Tapisserie de Bayeux, à partir du spectre K/S de du bleu pâle de la Tapisserie. (A) Spectres K/S du bleu pâle et de l'indigo. (B) Soustraction de 0,15 fois le spectre K/S de l'indigo au spectre K/S du bleu pâle. (C) Obtention du spectre K/S de la laine blanche.

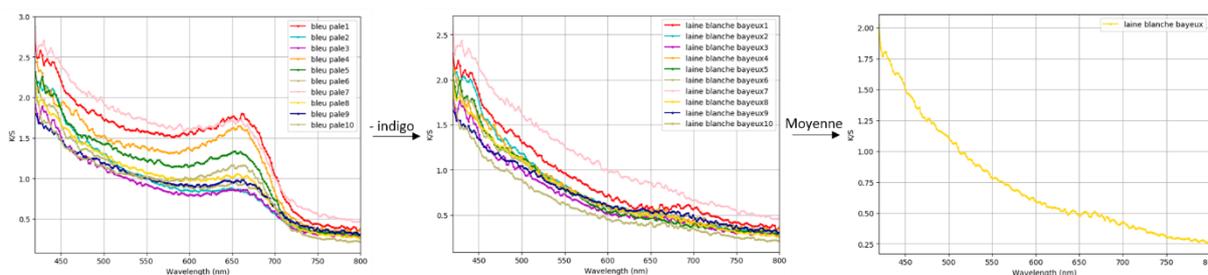


Figure 130 – Obtention du spectre K/S moyen de la laine blanche utilisée pour les fils originaux de la Tapisserie de Bayeux

La laine blanche utilisée pour broder la Tapisserie de Bayeux a jauni par rapport à la laine blanche employée pour nos expériences au laboratoire ($CIE \Delta b^* = 1,7$). La laine de Bayeux a donc subi une exposition importante à des lumières contenant des UV. Ce spectre sera donc employé pour l'ajustement des mesures effectuées sur la Tapisserie, sans pour autant en fixer le facteur d'échelle (ou l'amplitude) afin de tenir compte de la variabilité de l'illumination de l'œuvre qui a pu conduire à des jaunissements plus ou moins importants le long de l'œuvre.

VII.2.3.2. Etude des nuances de rouges

Nous avons sélectionné 16 rouges présents à différents endroits de la Tapisserie de Bayeux.

Les rouges ont été sélectionnés selon le système de repères employé pour le SIDS, puis identifiés et quantifiés par imagerie hyperspectrale (Tableau 22 et Figure 131)

Tableau 22 - Quantification de l'alizarine et de la purpurine dans les rouges de la Tapisserie de Bayeux par imagerie hyperspectrale

Rouges de la Tapisserie de Bayeux	Position sur la Tapisserie de Bayeux			Portion Marron	Ratio Alizarine (par rapport à purpurine)
	n° de scènes	n° de lés	Système Calque		
Rouge1 (A)	1	1	003/10C	0,11 ± 0,04	14 ± 3%
Rouge2 (B)	4	1	009/35D	0,15 ± 0,03	11 ± 4%
Rouge3 (C)	4	1	008/30D	0,09 ± 0,02	0%
Rouge4 (D)	6	1	013/54D	0,15 ± 0,05	0%
Rouge5 (E)	8	1	018/76D	0,32 ± 0,06	0%
Rouge6 (F)	9	1	019/82D	0,27 ± 0,04	0%
Rouge7 (G)	14	2	032/135D	0,23 ± 0,05	0%
Rouge8 (H)	15	2	037/156D	0,45 ± 0,05	0%
Rouge9 (I)	18	2	044/187C	0,00 ± 0,06	0%
Rouge10 (J)	18	2	042/181E	0,04 ± 0,04	0%
Rouge11 (K)	24	2	056/240C	0,09 ± 0,06	0%
Rouge12 (L)	29	3	063/270D	0,00 ± 0,03	0%
Rouge13 (M)	40	4	089/392C	0,11 ± 0,05	0%
Rouge14 (O)	44	5	096/425D	0,12 ± 0,06	0%
Rouge15 (P)	51	6	116/521C	0,01 ± 0,08	0%
Rouge16 (Q)	57	9	141/637B	0,09 ± 0,01	0%

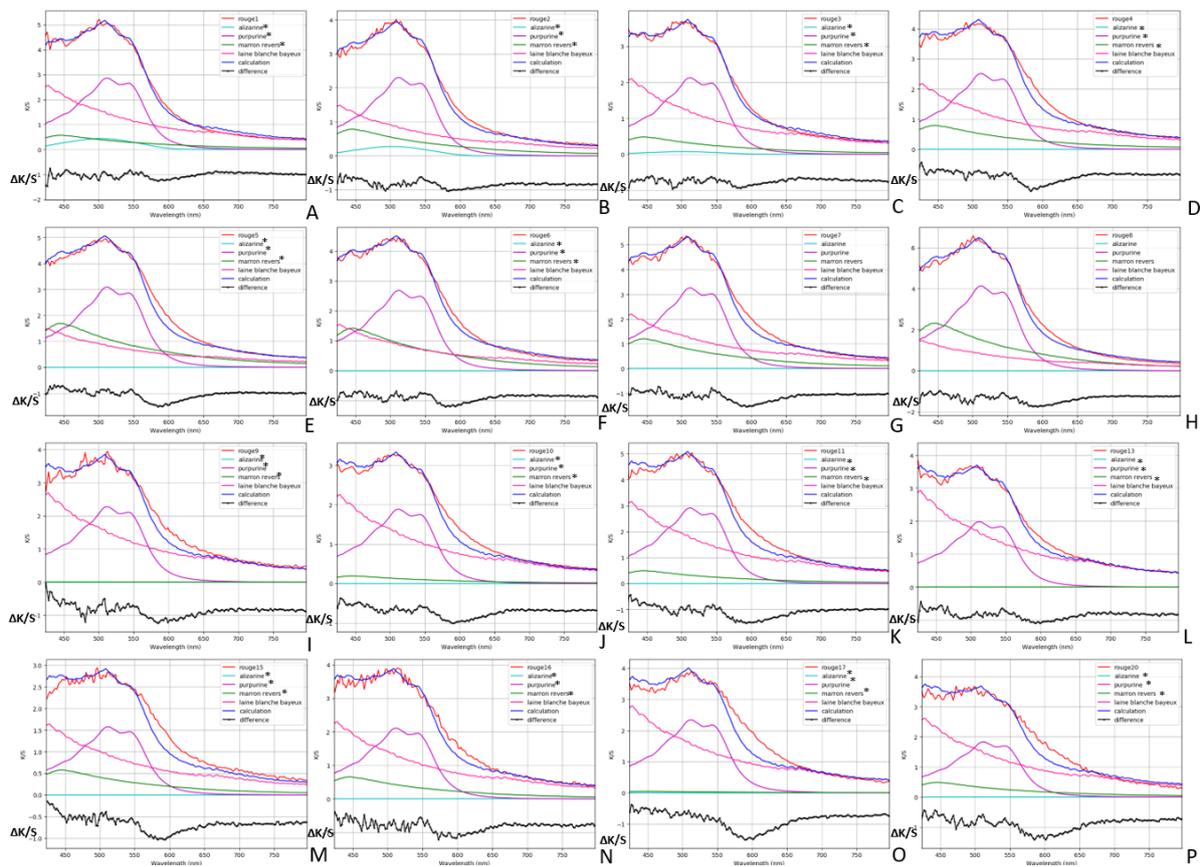


Figure 131 - Meilleur ajustement de la proportion d'antraquinones principales pour un fil de laine teint en rouge, analysé à différents endroits de la Tapisserie de Bayeux. (A) Rouge1 (erreur : 0,03). (B) Rouge2 (erreur : 0,02). (C) Rouge3 (erreur : 0,03). (D) Rouge4 (erreur : 0,03). (E) Rouge5 (erreur : 0,02). (F) Rouge6 (erreur : 0,02). (G) Rouge7 (erreur : 0,03). (H) Rouge8 (erreur : 0,03). (I) Rouge9 (erreur : 0,04). (J) Rouge10 (erreur : 0,06). (K) Rouge11 (erreur : 0,04). (L) Rouge12 (erreur : 0,03). (M) Rouge13 (erreur : 0,06). (N) Rouge14 (erreur : 0,04). (O) Rouge15 (erreur : 0,08). (P) Rouge16 (erreur : 0,07). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le spectre de la ligne bleue et le spectre calculé.

Nous constatons tout d'abord que seulement la purpurine et le marron restent présents dans la totalité des rouges. Toutes les autres anthraquinones, dont l'alizarine, ont été complètement dégradées. Le ratio d'alizarine par rapport à la purpurine a diminué par rapport au revers (de 20% à 0% d'alizarine), ce qui est contraire à nos observations du Chapitre V attestant que l'alizarine se dégrade moins rapidement que la purpurine.

Nous pouvons aussi remarquer que l'optimisation de l'ajustement des spectres de références pour obtenir les rouges, est moins précis pour les rouges de la fin de la Tapisserie (Rouge 15 et 16 ont des erreurs de 0,08). Cela signifie qu'un composé, absorbant vers 600 nm a pu être ajouté dans la teinture, ou provient de dégradation d'un colorant non identifié, comme le marron par exemple.

Du aux dégradations majeures des colorants de l'endroit de la Tapisserie, les résultats obtenus nous permettent d'identifier la présence de garance (purpurine) et de marron dans les rouges, cependant, il n'est pas possible de repérer clairement des nuances sur l'ensemble de l'œuvre.

Pour comprendre plus en détails les dégradations de l'œuvre et expliquer les résultats obtenus, nous allons maintenant étudier la photo-dégradation de l'endroit par rapport au revers.

VII.2.4. Etude du vieillissement des colorants originels

Pour étudier le vieillissement des colorants originels, nous avons comparé le fil du revers avec le fil de l'endroit correspondant (même position sur la Tapisserie de Bayeux).

Il n'est pas possible de comparer la quantité de colorants au revers et à l'endroit. En effet, sur l'endroit de la Tapisserie, le fil est dense et opaque et permet une bonne analyse hyperspectrale, alors que pour le revers, nous analysons seulement des prélèvements de 1982 où le support reste visible en transparence entraînant ainsi une diminution d'intensité du signal. Ainsi, pour comparer les résultats du recto et du verso de la Tapisserie seulement les proportions de colorants entre eux seront exploitables.

VII.2.4.1. Les marrons et les jaunes

En comparant le jaune et le marron acquis à l'endroit de la Tapisserie avec la laine naturelle de Bayeux qui a jauni, nous pouvons nous rendre compte que la photo-dégradation est telle que les colorants ne sont plus visibles sur l'endroit de l'œuvre (Figure 132). Nous remarquons aussi que l'intensité de la laine naturelle de Bayeux est beaucoup plus intense pour le marron que pour le jaune : des dégradations plus intenses sur le marron ont du avoir lieu. Cela peut s'expliquer par le fait que le marron provient de la scène 24 (057/242-C) une scène connue pour avoir été exposée à la lumière naturelle entre 1842 et 1948, à la différence du jaune, faisant partie de la scène 38, qui n'a pas été exposée à cette lumière.

Cette photo-dégradation s'accompagne aussi d'une diminution de la perception du jaune (CIE Δb^* négatif) pour les deux couleurs (CIE Δb^* de -14.2 pour le jaune et de -2,5 pour le marron). En effet, les colorants jaunes de la gaude et du marron se dégradent et ne sont pas complètement compensés par le jaunissement de la laine.

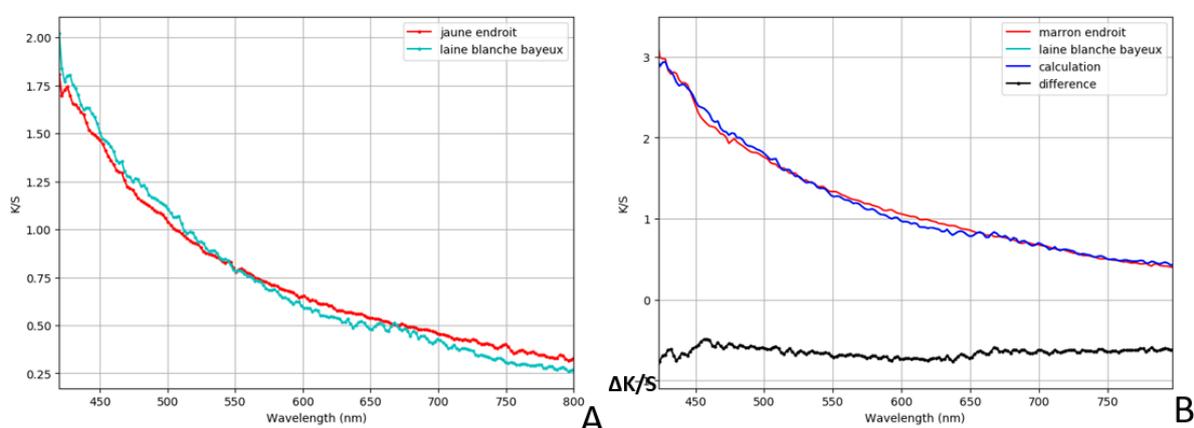


Figure 132 – Comparaison d'un spectre en K/S du jaune (082/357-F) (A) ou du marron (057/242-C) (B) de l'endroit de la Tapisserie de Bayeux, avec la laine naturelle de Bayeux qui a jaunit.

VII.2.4.2. Les bleus et les verts

Pour observer la dégradation des bleus et des verts, nous avons choisi de constater quelle était la meilleure optimisation pour obtenir le spectre K/S du fil teinté du revers à partir des spectres K/S de colorants de référence et du spectre de l'endroit, traités chacun en soustrayant le spectre K/S de la laine blanche utilisée. De cette façon, il sera possible de savoir quels composés se sont dégradés (Figure 133).

Nous constatons que pour obtenir le bleu du revers à partir du bleu de l'endroit, de l'indigotine et du marron doivent être ajoutés. Ainsi, ces deux colorants se sont dégradés. Pour le vert, ce sont le marron, la gaude et l'indigotine qui ont vieilli.

Cette photo-dégradation s'accompagne aussi d'une augmentation de la perception du jaune pour le bleu (CIE Δb^* de 5,7), caractéristique de la présence de la laine jaune. A l'inverse, le vert contenant avant dégradation de la gaude et du marron, est diminué quelque peu de jaune (CIE Δb^* de -1,5).. Nous remarquons néanmoins que le CIE Δb^* est beaucoup plus fort pour le bleu, que pour le vert, le jaune ou le marron. C'est pour cette raison que pour les couleurs de la Tapisserie semblent beaucoup plus jaunes de nos jours qu'à l'origine.

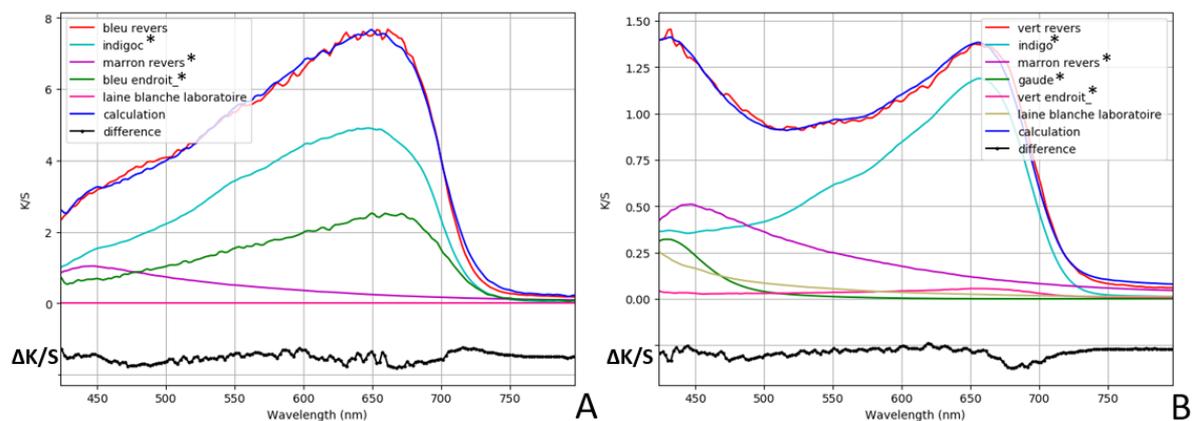


Figure 133 - Meilleur ajustement de la proportion des colorants principaux de la Tapisserie de Bayeux pour un fil de laine teint en (A) bleu du revers en fonction du bleu de l'endroit (Scène 4 - 009/035B) ou en (B) en vert du revers en fonction du vert de l'endroit (Scène 3 - 007/02E)* se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle utilisée. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le spectre de la ligne bleue et le spectre calculé.

VII.2.4.3. Les rouges

Si nous comparons exactement le même fil de laine rouge de l'endroit et du revers, nous constatons que l'alizarine et le marron sont moins présents dans le revers : ils se sont dégradés (Figure 134). Ce rouge provient de la scène 2 de la Tapisserie de Bayeux, qui a été exposée à la lumière naturelle entre 1842 et 1948. Ainsi il a dû subir une grande photo-dégradation.

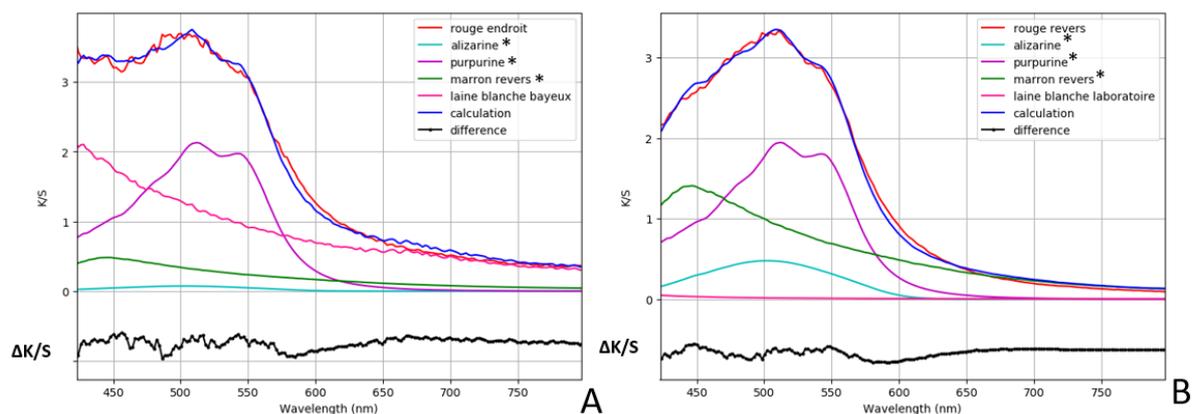


Figure 134 - Meilleur ajustement de la proportion d'antraquinones principales pour un fil de laine teint en rouge à l'endroit (A) et au revers (B) de la scène 3 de la Tapisserie de Bayeux (006/023C).

Tableau 23 – Quantification de l’alizarine et de la purpurine de rouges au recto et verso de la Tapisserie de Bayeux.

Position sur la Tapisserie de Bayeux			Exposition lumière soleil	Position	Ratio alizarine
N° de scènes	N° de lés	Système calque			
3	1	006/023C	Oui	Revers	20 ± 2%
				Endroit	0 %

Nous constatons aussi dans cet exemple que le ratio d’alizarine diminue entre le revers et l’endroit, ce qui est contraire aux observations du Chapitre V sur la résistance à la photo-dégradation de l’alizarine. Pour expliquer ce comportement, nous avons comparé le spectre du revers et de l’endroit, en enlevant sur ce dernier la contribution de la laine de la Tapisserie de Bayeux dégradée (Figure 135). Nous remarquons qu’il est nécessaire d’ajouter plus de purpurine que d’alizarine pour obtenir le spectre du revers : la purpurine s’est donc bien dégradée plus rapidement. Ainsi, même si l’alizarine se dégrade moins vite que la purpurine, si cette dernière est en excès (80%), l’alizarine sera tout de même effacée plus rapidement que la purpurine.

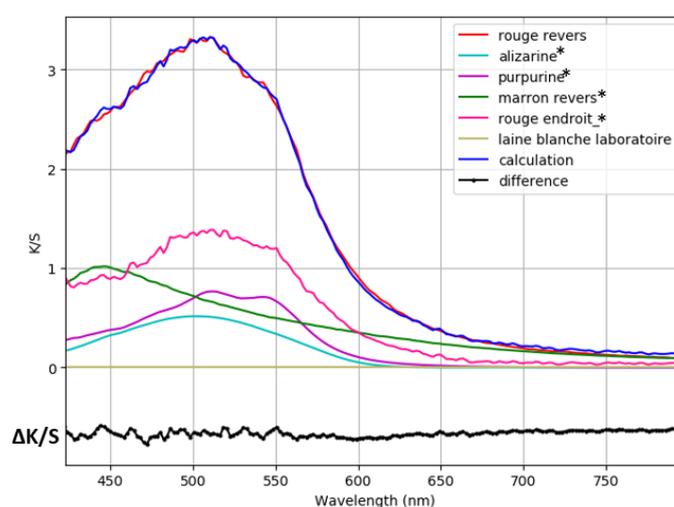


Figure 135 - Meilleur ajustement de la proportion des colorants principaux de la Tapisserie de Bayeux pour un fil de laine teint en rouge du revers en fonction du rouge de l’endroit (Scène 2 - 009/035B)* se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle utilisée. ΔK/S fait référence à la différence entre le spectre de la ligne bleue et le spectre calculé.

VII.2.4.4. Etude de la conservation des couleurs dans les musées

En comparant les couleurs du revers et de l’endroit étudiées précédemment, nous pouvons remarquer que leur CIE ΔE* sont tous supérieurs à 4,9 : 22 pour le jaune, 10 pour le marron et le bleu, 14 pour le vert et 7 pour le rouge. Le changement de couleur est donc perceptible à l’œil humain. La visualisation des couleurs de la Tapisserie de Bayeux est ainsi différente aujourd’hui que lorsqu’elle a été conçue au XI^{ème} siècle.

Désormais, un très grand soin est apporté au respect des exigences de conservation préventive. La Tapisserie de Bayeux est exposée au public dans une lumière tamisée, limitée à 50 lux, et avec un éclairage LED qui ne produit pas de rayonnement ultraviolet connu pour accélérer la décoloration. Pour le confirmer, des fils de laine modernes teints avec de la gaude, de la garance et de l’indigo, dans des nuances supposées proches de celles de la Tapisserie de Bayeux, ont été exposés à 50 000 lux en laboratoire pendant 70 jours. L’évolution de la couleur des fils teints, évaluée comme la différence de couleur CIE ΔE*⁸, est visible Figure 136.

Protocole :

- Teintures :
 - Teinture indigo : 60 mg d'indigo ajoutés dans un bain contenant 0,3 g de dithionite de sodium et 100mL d'eau déminéralisée à pH7. Quand la solution est verte 1 g de laine est inséré dans la solution pendant 10 min, puis rincé et séché à température ambiante
 - Teinture gaude et garance :
 - Mordantage : 1g de laine ont été ajouté dans une solution d'alun, composée de 0.25g d'alun et de 40mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite chauffé 2h à 90°C
 - Bain de teinture : 1g de gaude ou 0,5g de garance ont été dissous dans 40 ml d'eau déminéralisée, chauffés pendant 2 heures à 90°C puis filtrés pour former le bain de teinture.
 - Teinture : 1g de laine mordancée dans le bain de teinture de gaude ou de garance, chauffé 1 heure à 90°C
- Suivi de la dégradation : Mesure des trois laines teintes par imagerie hyperspectrale, selon le protocole p105, à t0 puis tous les 7 ± 3 jours pendant 70 jours, avec exposition sous lampes LED 50 000lux.

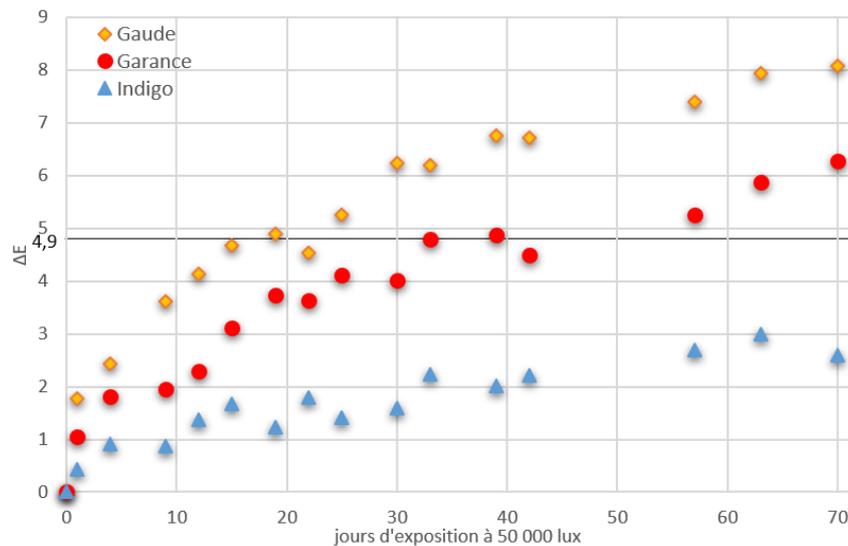


Figure 136 - Suivi du changement de couleur visuelle ΔE du fil de laine teint avec de la gaude, de la garance ou de l'indigo après avoir été photo-dégradé par lumière LED à 50 000lux pendant 70 jours – si $\Delta E > 4,9$, le changement de couleur est perceptible à l'œil humain.⁹

L'œil humain moyen ne peut détecter aucune différence de couleur avec une valeur ΔE^* de 4,9 ou moins⁹. Considérant que cette valeur de ΔE^* est atteinte en 20 jours environ pour les fils jaunes, et que la Tapisserie est exposée 7 heures sur 24 à 50 lux chaque jour de l'année, elle présenterait la plus faible différence de couleur perceptible après environ 190 ans pour la gaude (et nettement plus longtemps pour les autres colorants). Ainsi, nous pouvons considérer que les conditions d'éclairage du musée permettent une conservation sûre des couleurs pendant une période beaucoup plus longue.

VII.3. Les colorants de restauration

En plus des colorants naturels, les conservateurs ont détecté en 1982 la présence de 17 colorants de restauration présents sur des fils de laine de propriétés identiques - et différents de ceux originaux.¹

La liste des 17 couleurs reconnues est : noir violacé, bleu foncé, bleu pâle, gris, vert foncé, vert criard, vert pâle, rouge foncé, rouge orangé, rouge rosé, moutarde, beige rosé, naturel, kaki foncé, bleu canard, beige orangé, bleu turquoise.

Ces laines de restauration présentent aujourd'hui par endroits un très haut degré de décoloration des couleurs, qui pourrait être caractéristique des teintures synthétiques selon les observations des conservateurs et des analyses chimiques par chromatographie sur couche mince réalisées en 1982-1983.¹ Malheureusement, seule la classe des colorants a été déterminée au cours de ces études. Pouvoir

identifier la nature des teintures utilisées pour la restauration permettrait de déterminer la date de l'intervention, et donc l'histoire de la conservation de la Tapisserie de Bayeux au cours du XIXe siècle.

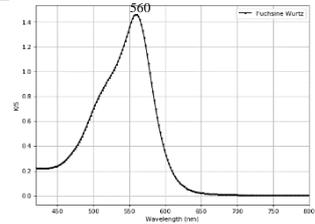
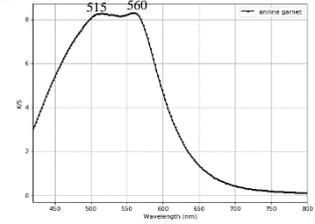
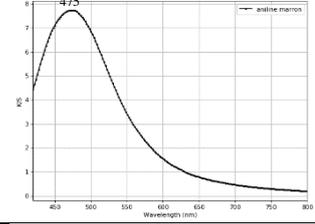
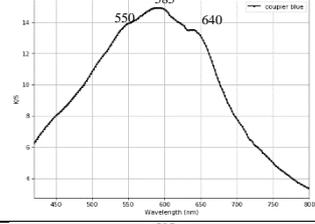
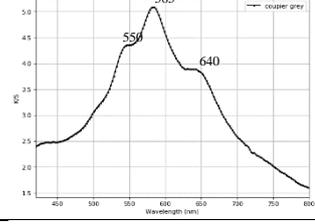
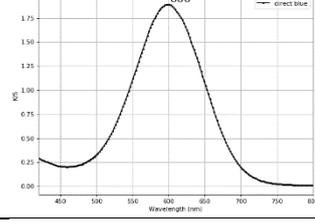
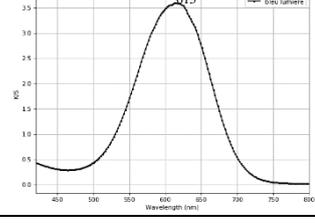
VII.3.1.1. *Étude des premiers colorants synthétiques*

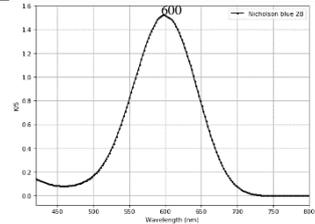
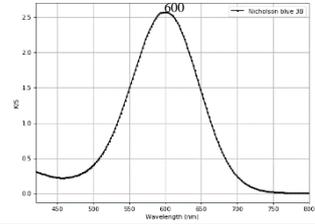
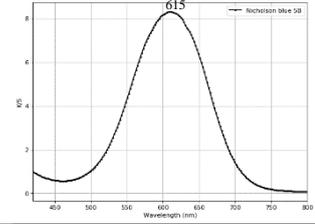
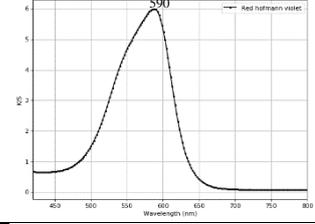
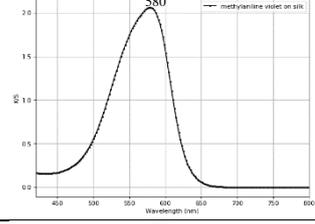
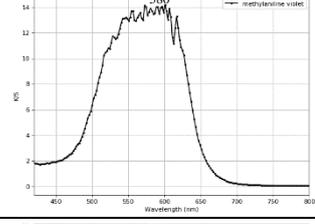
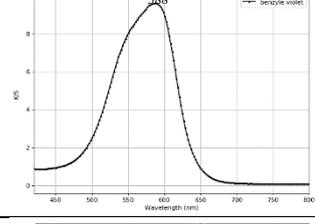
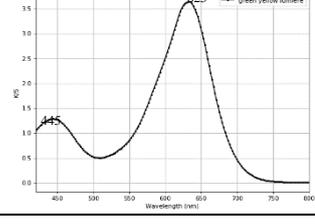
Il existe encore de grandes lacunes par rapport à l'identification et aux utilisations des premières matières colorantes synthétiques. Elles sont rarement mentionnées dans la littérature sur la conservation des textiles et très peu d'études ont identifié les molécules des premiers colorants synthétiques.¹⁰ De plus, lorsqu'ils ont été analysés, c'est de manière invasive avec des tests d'extraction¹¹ et des techniques de chromatographie liquide similaires à celles utilisées pour l'analyse des colorants naturels.¹²⁻¹⁴ Dans cette étude, nous montrons qu'il est possible d'identifier les premiers colorants synthétiques de manière non invasive grâce à la spectroscopie de réflectance diffuse et à la constitution d'une base de spectres de références collectés sur des tissus anciens bien décrits.

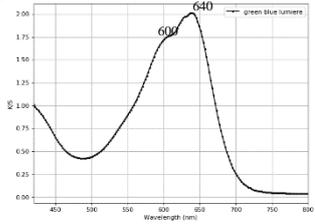
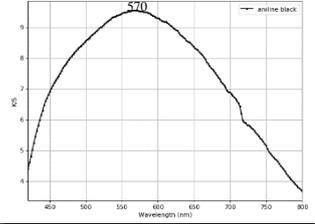
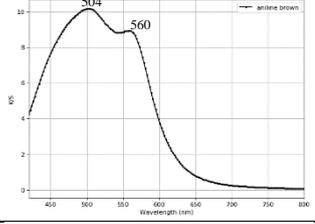
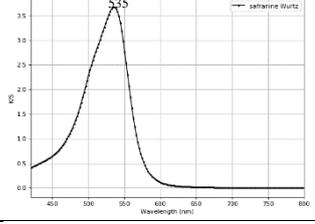
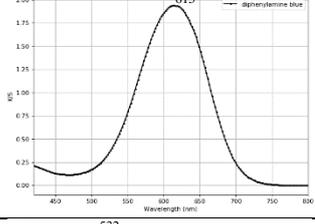
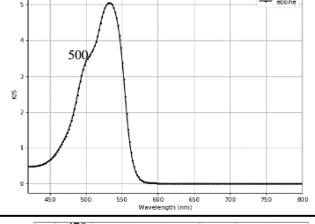
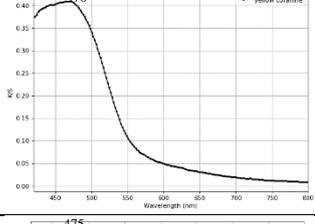
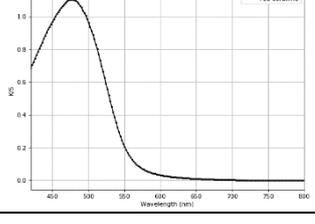
Nous avons ainsi collecté les spectres de réflectance sur des coupons teints collés dans les livres *Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles* (1876) d'Alexandre Wurtz¹⁵ et *Traité de la teinture des tissus et de l'impression du calicot comprenant les derniers perfectionnements apportés dans la préparation et l'emploi des couleurs d'aniline* (1877) de Frederick Crace Calvert¹⁶. Ces ouvrages, décrivant l'essor de l'industrie des teintures synthétiques et les premières recettes de teintures à base d'aniline inventées entre 1856 et 1877, contiennent des échantillons de laine, de soie ou de coton colorés par ces molécules synthétiques, et identifiés par leurs noms commerciaux. L'avantage de cette approche réside dans le fait que les puretés des premiers colorants synthétiques variaient, en particulier lorsque les procédés étaient encore en phase de développement. Ainsi, les échantillons de tissus dans ces livres correspondent mieux aux couleurs disponibles à l'époque car ils contiennent les colorants mais aussi leurs impuretés pouvant modifier les teintes.^{17,18}

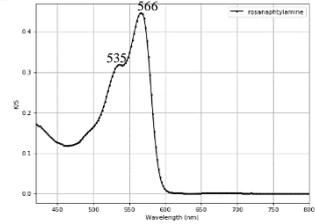
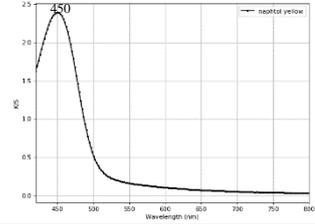
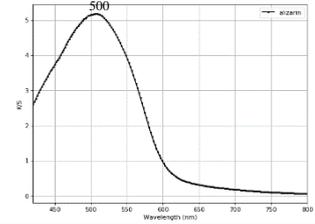
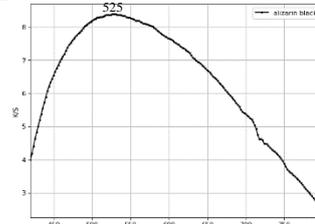
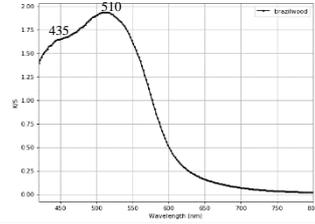
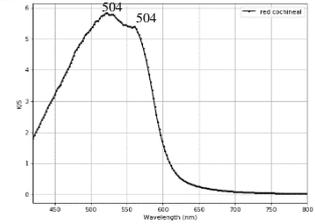
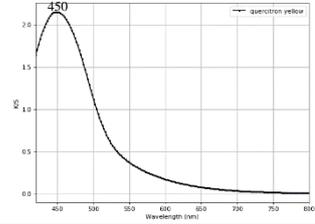
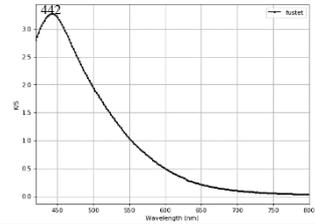
Les restaurations de la Tapisserie de Bayeux ayant été réalisées au plus tard en 1872, date de la première photographie la montrant dans son état actuel, seuls les colorants synthétiques inventés et commercialisés avant cette date sont intéressants pour cette étude. Ainsi, sur les 35 colorants synthétiques présents dans les deux livres, seuls 29 ont pu être utilisés pour notre travail. Le Tableau 24 résume leurs noms, dates d'invention et spectres de réflectance. Pour éviter toute confusion avec les colorants naturels présents dans la Tapisserie de Bayeux (indigo, gaude et garance¹), des spectres de réflectance de fils de laine teints en laboratoire avec ces végétaux ont également été ajoutés à notre base de données.

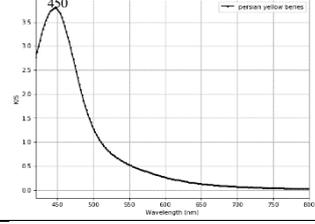
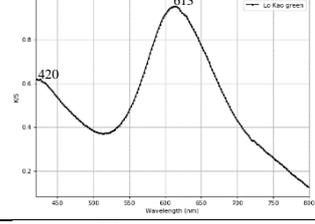
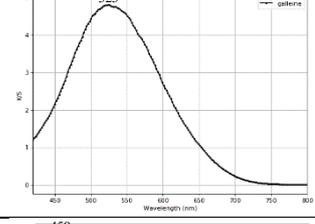
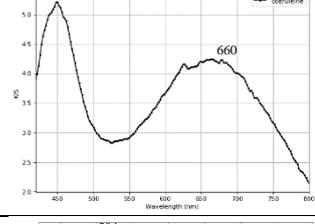
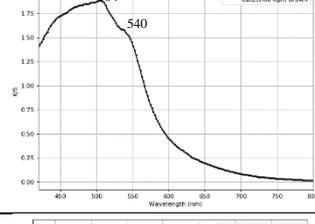
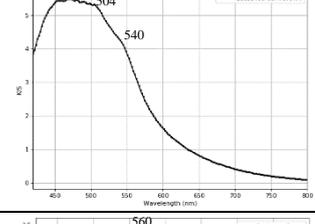
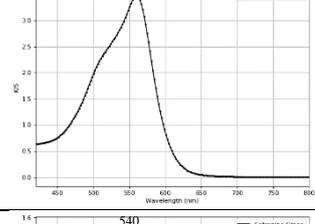
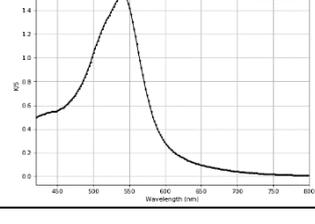
Tableau 24 - Tableau récapitulatif des colorants naturels et synthétiques présents dans la base de données.

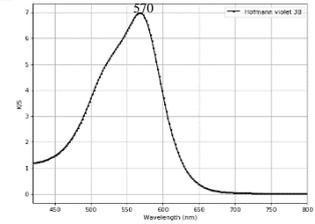
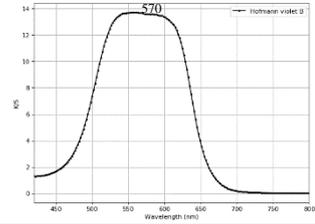
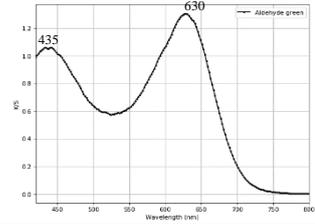
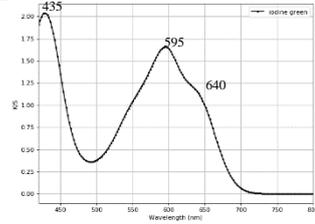
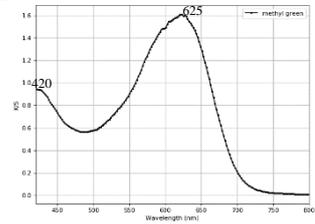
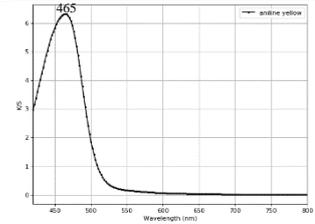
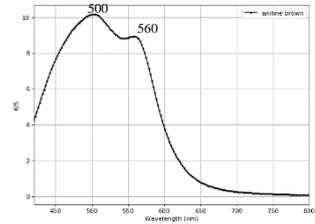
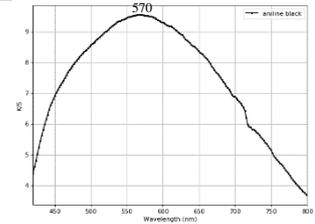
Livre utilisé	Colorant	Couleur	Année de commercialisation	Textile	Spektre K/S
Livre de Wurt ¹⁵ (1876)	Fuchsine		1859	Soie	
	Aniline garnet		1863	Laine	
	Aniline marron		1863	Laine	
	Bleu Coupier		? Avant 1876	Laine	
	Gris Coupier		? Avant 1876	Laine	
	Bleu directe		1860	Soie	
	Bleu lumiere		1860	Soie	

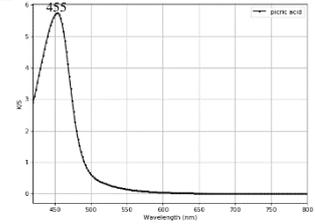
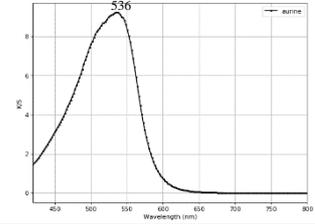
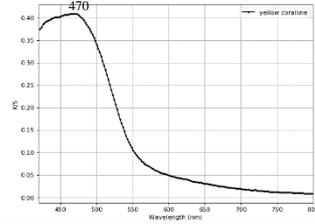
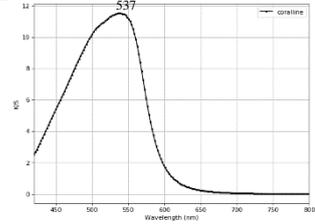
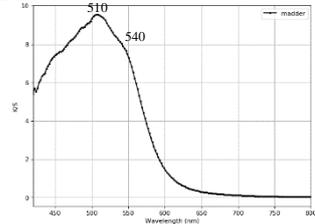
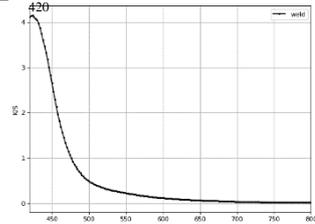
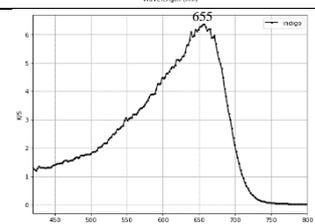
	Bleu Nicholson 2B		1862	Soie	
	Bleu Nicholson 3B		1862	Soie	
	Bleu Nicholson 5B		1862	Soie	
	Rouge violet Hofmann		1864	Soie	
	Violet de methylaniline		1866	Soie	
	Violet de Methylaniline		1866	Laine	
	Violet de benzyle		1866	Soie	
	Vert jaune lumiere		1862	Soie	

	Vert bleu lumiere		1862	Soie	
	Noir d'aniline		1865	Coton	
	Marron d'aniline		1863	Laine	
	Safranine		1868	Soie	
	Bleu de diphenylamine		1871	Soie	
	Eosine		? Avant 1876	Soie	
	Jaune coralline		1861	Soie	
	Rouge coralline		1861	Soie	

	Rosanaphthylamine		? Avant 1876	Soie	
	Naphthol jaune		? Avant 1876	Soie	
	Alizarine		1869	Coton	
	Alizarine noir		1872	Coton	
Livre de Crace Calvert ¹⁶ (1877)	Bois du Brésil		/ Colorant naturel	Coton	
	Rouge cochenille		/ Colorant naturel	Coton	
	Jaune quercitron		/ Colorant naturel	Coton	
	Fustet jaune		/ Colorant naturel	Coton	

	Baies persanes jaunes		/ Colorant naturel	Coton	
	Lo Kao vert		Importé en Europe en 1853	Soie	
	galleine		1871	Coton	
	coeruleine		? avant 1875	Coton	
	Catechou marron clair		/ Colorant naturel	Coton	
	Catechou marron foncé		/ Colorant naturel	Coton	
	Fuchsine		1859	Soie	
	Safranine		1868	Coton	

	Violet d'Hofmann 3B		1864	Laine	
	Violet d'Hofmann B		1864	Laine	
	Aldéhyde vert		1862	Coton	
	Iodine vert		1865	Laine	
	Vert méthyle		1862	Coton	
	Jaune d'aniline		1866	Coton	
	Marron d'aniline		1863	Laine	
	Noir d'aniline		1865	Coton	

	Acide picrique		1841	Laine	
	Aurine		1834	Laine	
	Coralline		1862	Coton	
	Coralline		1862	Laine	
Laine teinte au laboratoire	Garance		/ Colorant naturel	Laine	
	Gaude		/ Colorant naturel	Laine	
	Indigo		/ Colorant naturel	Laine	

VII.3.1.2. Identification des colorants de restauration sur le revers

Les couleurs très dégradées à l'endroit limitent les possibilités d'identification précise des colorants (Figure 137C-D). C'est pourquoi nous analyserons uniquement les quelques fils prélevés en 1982 depuis l'envers pour identifier les colorants de restauration.

Nous concentrons cette étude sur les fils colorés présents sur une pièce de lin ajoutée à la Tapisserie lors de la restauration du XIX^{ème} siècle (Figure 137) : elle a permis de combler un trou dans l'œuvre, visible sur une gravure de la Tapisserie réalisée par Charles Stothard en 1818⁵ (Figure 137A). Pour toutes les couleurs de cette zone, de la laine de restauration a été utilisée pour recréer la broderie altérée.¹



Figure 137 – Pièce de lin ajoutée lors de la restauration du XIX^{ème} siècle, scène 7 de la Tapisserie de Bayeux. (A) Gravure peinte par Charles Stothard en 1818⁵ où la pièce est manquante. (B) Photographie aquarellée par Edward Dosseter en 1872¹⁹. (C) Photographie réalisée en 2017 par la Fabrique de Patrimoines. (D) Photographie du revers de la Tapisserie réalisée en 1982.

Nous avons ainsi pu mesurer les six couleurs de cette zone. Ces teintes sont nommées ici bleu foncé, gris, noir violacé, vert criard, jaune et rouge orangé (Figure 138). Aussi, comme les couleurs du revers sont très proches de la photographie aquarellée par Edward Dosseter en 1872 (Figure 137B), nous faisons ici aussi l'hypothèse que les fils de laine de l'envers de la Tapisserie n'ont jamais été exposés à la lumière naturelle.

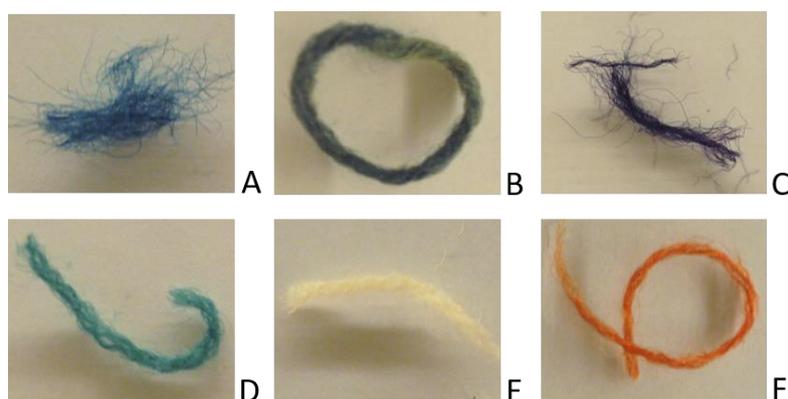


Figure 138 - Fils de laine teints prélevés sur l'envers de la Tapisserie de Bayeux et analysés par imagerie hyperspectrale. (A) Bleu royal (B) Gris (C) Noir (D) Vert (E) Jaune (F) Rouge.

Pour les couleurs synthétiques bleues, quatre dérivés d'aniline différents étaient disponibles avant 1872. Tous ces bleus sont des bleus de rosaniline qui se différencient par leurs degrés de pureté. Trois catégories de bleu rosaniline sont envisagées dans les deux ouvrages : les bleus directs, les bleus purifiés

et les bleus lumière. Les bleus directs sont un mélange de rosaniline monophényle (le bleu le plus rouge), de rosaniline diphényle, de rosaniline triphényle (très bleu).¹⁵ Le bleu lumière est décrit comme ayant la qualité la plus pure et ne contenant que du triphényle. Ces bleus ne sont cependant solubles que dans l'alcool. En 1862, Nicholson traite ces molécules avec de l'acide sulfurique pour obtenir un colorant soluble dans l'eau.¹⁵ Cette invention facilite considérablement la teinture et en fait un succès commercial en 1864²⁰ mais réduit sa stabilité à la lumière. Les lettres B associées au nom de bleu de Nicholson correspondent à divers degrés de purification du bleu primitif utilisé pour la préparation du bleu soluble : plus le nombre de B augmente, plus le bleu est purifié.

En analysant les spectres des différents bleus de rosaniline, il est visible que plus le bleu est purifié, plus la longueur d'onde de son maximum d'absorption augmente (Figure 139). Cependant, il n'est pas possible de distinguer un bleu Nicholson d'un bleu synthétique non soluble à partir des spectres de réflectance.

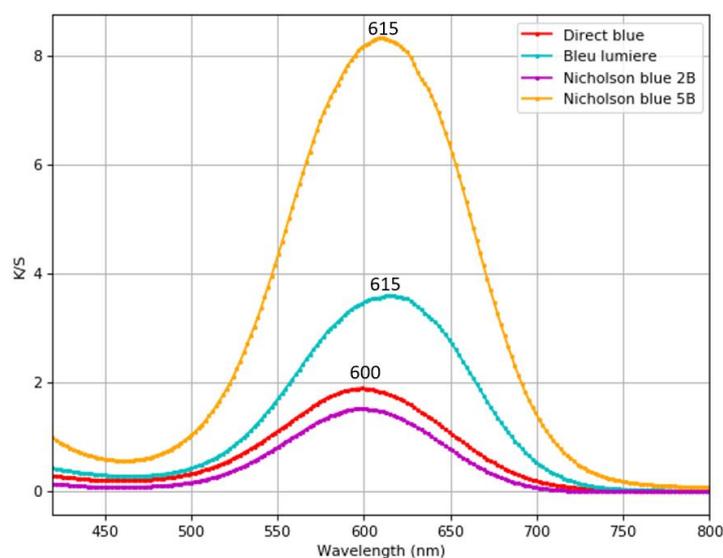
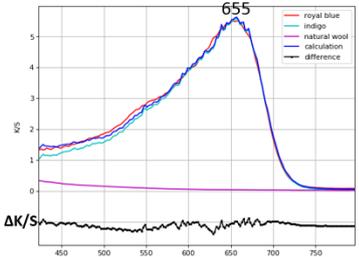
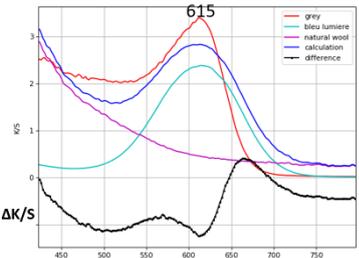
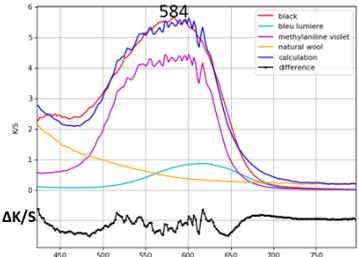
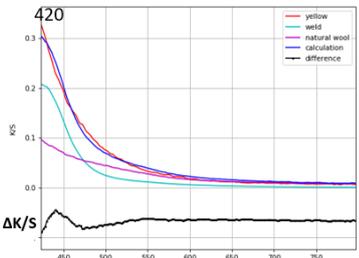
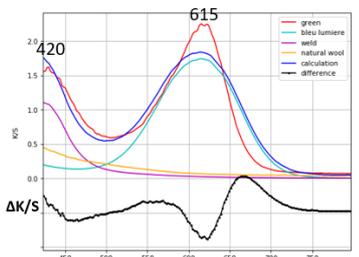
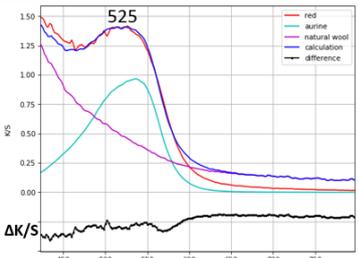


Figure 139 – Spectres K/S des quatre bleus de rosaniline teints sur de la soie, mesurés sur le livre de Wurtz (1876)¹⁵.

Pour les colorants synthétiques rouges, six rouges différents étaient disponibles en 1872 ; pour le noir, un seul, pour le jaune, deux ; et enfin, pour le vert trois colorants différents étaient accessibles. Tous ces colorants présentent des maxima d'absorption différents ; ainsi, il est possible de les différencier.

Les meilleures optimisations de l'ajustement des spectres des échantillons de la Tapisserie avec les spectres de référence sont présentées dans le Tableau 25. Pour interpréter ces spectres de réflectance, nous utilisons la méthode développée au Chapitre IV, avec comme laine de référence la laine naturelle non dégradée que nous possédons au laboratoire. En effet, comme nous n'avons aucune référence de laine naturelle de la Tapisserie de Bayeux et que nous avons précédemment fait l'hypothèse que les fils de laine de l'envers n'ont jamais été directement exposés à la lumière, la laine de référence ne doit pas avoir jauni sous l'effet de la lumière.

Tableau 25 - Identification des colorants utilisés pour produire les fils de laine restaurés du XIXe siècle par imagerie hyperspectrale.

Échantillons	Meilleur ajustement	Conclusion
<p>Bleu foncé</p>		<p>Bleu foncé = indigotine (colorant naturel)</p>
<p>Gris</p>		<p>Gris = bleu de rosaniline purifié (bleu synthétique – 1862)</p>
<p>Noir violacé</p>		<p>Noir violacé = Violet de methylaniline (1866) + bleu de rosaniline purifié (bleu synthétique – 1862)</p>
<p>Jaune</p>		<p>Jaune = gaude (colorant naturel)</p>
<p>Vert criard</p>		<p>Vert criard = gaude (colorant naturel) + bleu de rosaniline purifié (bleu synthétique – 1862)</p>
<p>Rouge orangé</p>		<p>Rouge orangé = aurine (1834)</p>

Notre premier constat est que seuls deux types de bleus ont été utilisés pour réaliser les teintes : un bleu synthétique ayant un maximum d'absorption à 615 nm et un bleu naturel, l'indigo, ayant un maximum à 655 nm. Le bleu synthétique correspondrait à un bleu purifié, compte tenu de la position de la bande d'absorption, mais une différence spectrale est observée entre nos références et le bleu utilisé pour la Tapisserie : un élargissement plus important du pic d'absorption est visible sur les références. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au début de la production de colorants synthétiques, leur nature et leur pureté variaient en raison de l'utilisation de nouvelles matières premières.¹⁷ Le colorant utilisé pour créer la couleur bleue sur les fils de restauration était probablement plus pur que celui de notre base de données. De plus, le fait que certaines références soient teintées sur soie et non sur laine peut également induire des différences spectrales. En effet, l'environnement chimique global créant des effets électroniques et stériques peut affecter la position des bandes d'absorption.²¹

Deuxièmement, même si les colorants synthétiques noirs et verts ont été inventés avant 1872, les restaurateurs utilisaient souvent des combinaisons de colorants pour créer ces couleurs : du bleu synthétique mélangé au violet de méthylaniline (inventé en 1866²²) pour le noir violacé, et mélange de bleu synthétique et de gaude pour le vert criard. La gaude a également été utilisée pour obtenir le jaune. Enfin, pour le fil rouge, un bon accord est obtenu avec l'aurine. Ce colorant synthétique a été inventé en 1834 par Runge, bien avant la découverte de la Mauvéine en 1856.²³ L'utilisation de ce colorant pour restaurer la Tapisserie montre bien le nouvel engouement à la fin du XIX^{ème} siècle pour tous colorants synthétiques.

Le Tableau 26 montre une comparaison entre les résultats obtenus en 1982, grâce à l'analyse invasive permettant de déterminer la classe des colorants synthétiques selon la classification de Schweppe^{1,11} et ceux obtenus grâce à l'imagerie hyperspectrale. La même conclusion sur les classes de colorants a été trouvée pour les deux méthodes, mais il est clair qu'une identification plus précise a été obtenue avec l'analyse spectrale. Comme le violet de méthylaniline est la matière colorante synthétique observée dans les fils de restauration qui a été inventée la dernière parmi celles identifiées, c'est-à-dire en 1866, et que la photographie de la Tapisserie restaurée date de 1872, il est désormais possible de prouver que la restauration de la Tapisserie de Bayeux a été réalisée entre 1866 et 1872.

Tableau 26 - Comparaison entre l'identification des colorants de restauration obtenue en 1982 grâce à l'analyse invasive et celle obtenue grâce à l'imagerie hyperspectrale.

Echantillons	Résultats de 1982 Analyses invasives	Résultats imagerie hyperspectrale
Bleu foncé	Colorant direct	Indigo : colorant à cuve (colorant direct)
Gris	Colorant bleu acide	Bleu de rosalinine : colorant acide
Noir violacé	Colorant bleu acide + Colorant violet direct	Bleu de rosalinine : colorant acide + Violet de méthylaniline violet : colorant basique
Jaune	Colorant à mordant jaune	Gaude : colorant à mordant
Vert criard	Colorant bleu acide + Colorant à mordant jaune	Bleu de rosalinine : colorant acide + Gaude : colorant à mordant
Rouge orangé	Colorant basique rouge	Aurine : colorant basique rouge

Nos résultats montrent que les restaurateurs utilisaient des fils teints avec des colorants naturels et synthétiques. Cette pratique a également été rapportée dans plusieurs publications sur d'autres artefacts.^{10,18,24} Il est néanmoins curieux de noter que pour le bleu, l'indigo naturel (l'utilisation de sa forme artificielle est impossible car sa première synthèse a été achevée en 1878 par Adolph von Baeyer) et du bleu de rosalinine ont été utilisés. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'atelier teignait et produisait des nuanciers de teinture, quelle que soit la catégorie de teinture, qui étaient ensuite choisis par les brodeuses simplement pour mieux s'accorder aux couleurs d'origine.

VII.3.2. Conclusion

Cette étude montre que les premiers colorants synthétiques ont été utilisés très tôt pour la restauration de la Tapisserie de Bayeux. Cet élément est important d'un point de vue historique car cette restauration a renforcé son intégrité visuelle en complétant en grande partie le début et la fin de la broderie. Des symboles aussi emblématiques que la flèche qui tua le roi Harold lors de la bataille d'Hastings ont ainsi été recomposés avec de tels colorants synthétiques (Figure 140), malheureusement aujourd'hui le plus souvent non identifiables par analyse spectroscopique de la face de la broderie en raison de leur très forte décoloration. D'autres recherches sur ce sujet devraient être menées dans les prochaines années lors d'une nouvelle restauration à grande échelle de l'œuvre, permettant d'accéder au dos de l'objet.



Figure 140 – Mort du roi Harold d'une flèche dans l'œil, scène 57 de la Tapisserie de Bayeux

Au-delà de l'objet en question, il est intéressant d'observer ce qui s'est passé à la même époque dans un important site de production français de tapisserie, la Manufacture des Gobelins à Paris. De nombreux documents attestent que son directeur, Michel-Eugène Chevreul a réfuté et cherché à interdire l'usage des colorants synthétiques pour les arts en privilégiant toujours des pratiques anciennes.²⁵ Nous montrons ici que les restaurateurs de la Tapisserie de Bayeux n'ont pas suivi les recommandations du chimiste. On peut supposer qu'ils ont suivi les pratiques de l'industrie textile qui s'est emparée de ces nouvelles couleurs dès leur apparition.^{25,26} Plus tard, leur utilisation sera plus courante : par exemple, la célèbre tapisserie La Dame à la licorne, conservée au musée de Cluny à Paris, a été restaurée en 1882 par la Manufacture des Gobelins avec de la laine teinte avec des colorants artificiels.²⁷

VII.4. Etude des éléments supplémentaires présents sur la Tapisserie de Bayeux

De nombreuses éléments colorés sont présents, en plus de la broderie, sur la toile de lin de la Tapisserie. Leur analyse par imagerie hyperspectrale visible permet d'en apprendre davantage sur ce qu'a pu vivre cette œuvre d'art. En 1982, la tenture a été jugée très sale par les experts, qui ont constaté de tâches de plusieurs natures (voir Chapitre I).

VII.4.1. Les numéros des scènes

La toile brodée de la Tapisserie de Bayeux a été attachée à une bande en lin où des repères chiffrés de 1 à 58, permettant de délimiter les scènes de la Tapisserie, ont été inscrits (Figure 141A). Ces écritures

datent probablement de l'exposition au Musée de Napoléon de la tenture en 1803. Il est aussi possible de remarquer des taches noires, similaires à l'œil sur différentes parties de la Tapisserie, comme Figure 141B.



Figure 141 – Photographies de la scène 31 de la Tapisserie de Bayeux. (A) Repère chiffre. (B) Tache noire.

En analysant les spectres de réflectance de ces inscriptions noires, nous remarquons qu'ils ont la même allure et nous pouvons ainsi conclure que ces deux éléments sont identiques (Figure 142). La tache noire date donc du moment de l'écriture du repère chiffré, sans doute en 1803 ou un peu auparavant.

De plus, comme l'encre n'est pas appliquée de façon homogène, le spectre de réflectance ne correspond pas à un spectre noir, qui devrait être plat, mais à un gris, avec l'inflexion à 450 nm. Enfin, ce spectre nous permet aussi de constater qu'il ne s'agirait pas d'indigotine très concentré (inflexion vers 700 nm), mais plutôt d'une encre au noir de carbone.²⁸

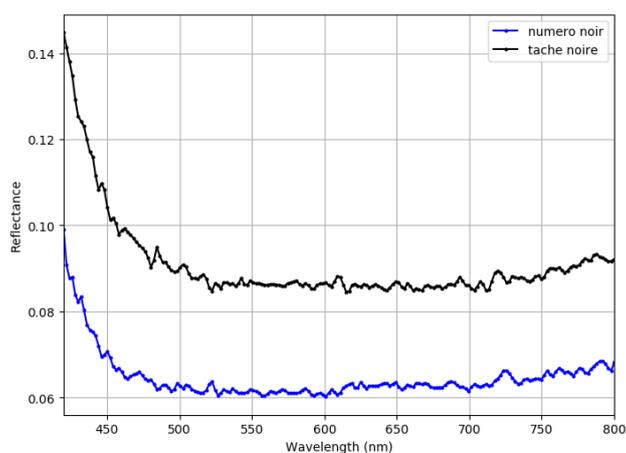


Figure 142 – Spectres de réflectance du numéro noir 31 et de la tache noire (scène 31) de la Tapisserie de Bayeux

VII.4.2. Les lignes bleues

Sur la Tapisserie de Bayeux, on observe, au niveau des repères chiffrés, des lignes bleues tout au long de la tenture (Figure 143). Grâce à l'analyse hyperspectrale (Figure 144), nous pouvons en conclure qu'elles ont été effectuées avec une encre à l'indigo.



Figure 143 – Lignes bleues, Tapisserie de Bayeux scène 46

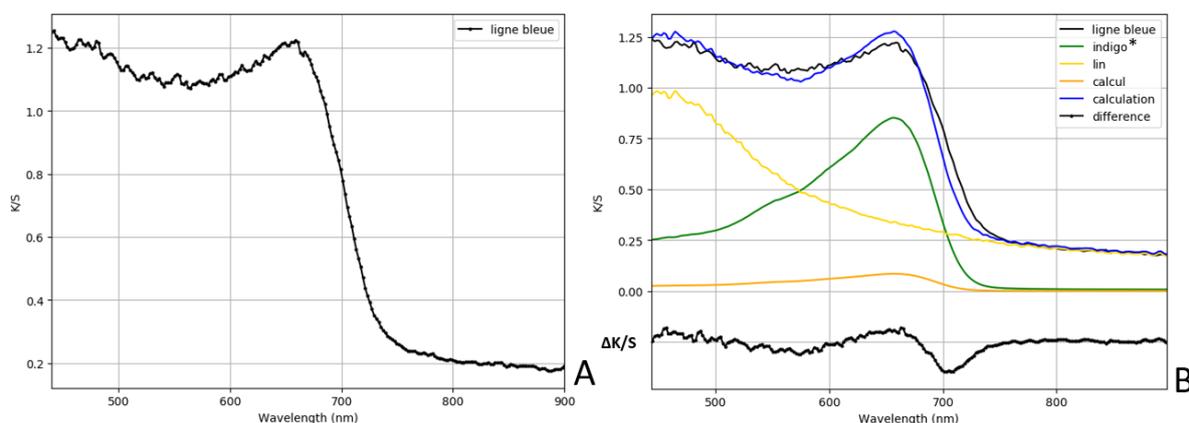


Figure 144 – Spectre K/S des lignes bleues présentes sur la Tapisserie de Bayeux, scène 46 (A). Meilleur ajustement de la proportion d'indigo et de lin dans le spectre de la ligne bleue par imagerie hyperspectrale (erreur : 0,05). * se réfère au K/S de la laine teintée – le K/S de la laine naturelle du laboratoire. $\Delta K/S$ fait référence à la différence entre le spectre de la ligne bleue et le spectre calculé.

VII.4.3. Les lignes orange

Des lignes orange sont également observées à différents endroits de la Tapisserie où des restaurations ont eu lieu (Figure 145). Ces traits servaient donc de dessins préliminaires aux restaurations du XIX^{ème} siècle.



Figure 145 – Lignes orange présentes sur la Tapisserie de Bayeux. (A) Crinière du cheval, scène 55. (B) Sous la bordérie de l'homme, scène 57 (C) Ligne, scène 48.

Ces lignes orange, réalisées à la fin du XIX^{ème} siècle, proviennent probablement d'un crayon pastel. Ces crayons sont obtenus à l'aide d'un pigment, d'un liant et d'une charge.²⁹

Selon la base de données de spectres de pigments rouges d'Aceto et al.³⁰, quatre auraient pu être utilisés. Les dérivés premiers des spectres de réflectance de ces références, définissant précisément le point

d'inflexion, montrent des maximums différents. Le réalgar a un maximum à environ 530 nm, le minium en a un entre 560 et 570 nm, le cinabre, entre 590 et 605 nm et les ocres rouges en ont deux : un entre 575 et 590 nm, et un moins prononcé vers 700 nm. L'incertitude relative de la position des points d'inflexions peut être dû à des impuretés présentes dans le pigment ou à la concentration des pigments dans la couche de peinture (Tableau 27).

Tableau 27 – Point d'inflexion du spectre de réflectance de pigments rouges³⁰

Pigments rouges	Point d'inflexion du spectre de réflectance
Réalgar (As_4S_4)	530 nm
Minium (Pb_3O_4)	560 - 570 nm
Cinabre (HgS)	590 - 604 nm
Ocre rouge (Fe_2O_3)	575 - 590 nm + 700 nm

Après analyse hyperspectrale et traitement du spectre de réflectance de la ligne orange en dérivé premier, on remarque qu'il n'y a qu'un seul maximum à 570 nm (Figure 146). Le pigment ayant pu être utilisé est ainsi le minium (Pb_3O_4), qui a une couleur de rouge orangé.

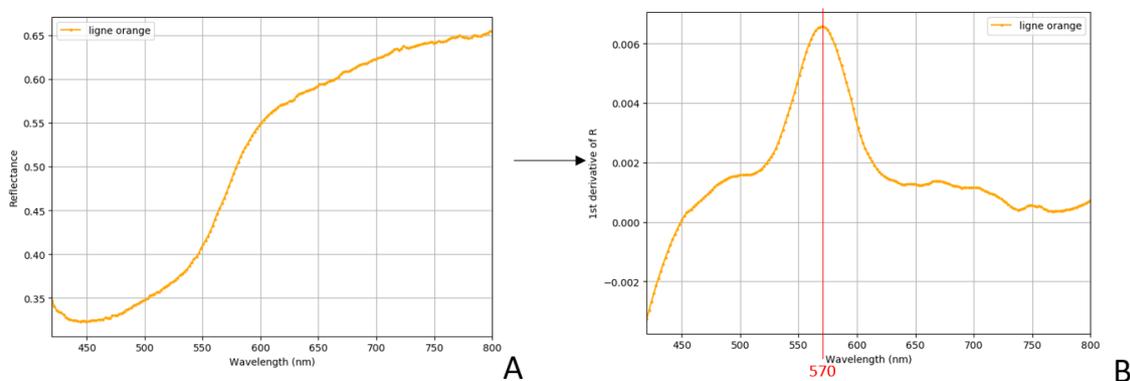


Figure 146 – (A) Spectre de réflectance des lignes orange présentes sur la Tapisserie de Bayeux. (B) Dérivé première de ce spectre

VII.5. Restitution virtuelle des couleurs originelles de la Tapisserie de Bayeux

Comme nous l'avons expliqué plus tôt dans ce chapitre, à cause de son exposition à la lumière naturelle, la visualisation des couleurs de la Tapisserie de Bayeux est différente aujourd'hui que lorsqu'elle a été conçue au XI^{ème} siècle. L'objectif de cette partie est de restituer virtuellement les couleurs originelles de la Tapisserie de Bayeux.

VII.5.1. Méthodologie

Nous disposons des spectres de réflectance de l'endroit et d'une photographie du revers de la Tapisserie, prise en 1982 lors du traitement de restauration et effectuée à côté de couleurs référencées (Figure 147). Aujourd'hui, le verso n'est pas accessible pour l'acquisition de données car il est recouvert d'un textile opaque installé au XVIII^{ème} siècle afin de le préserver.¹

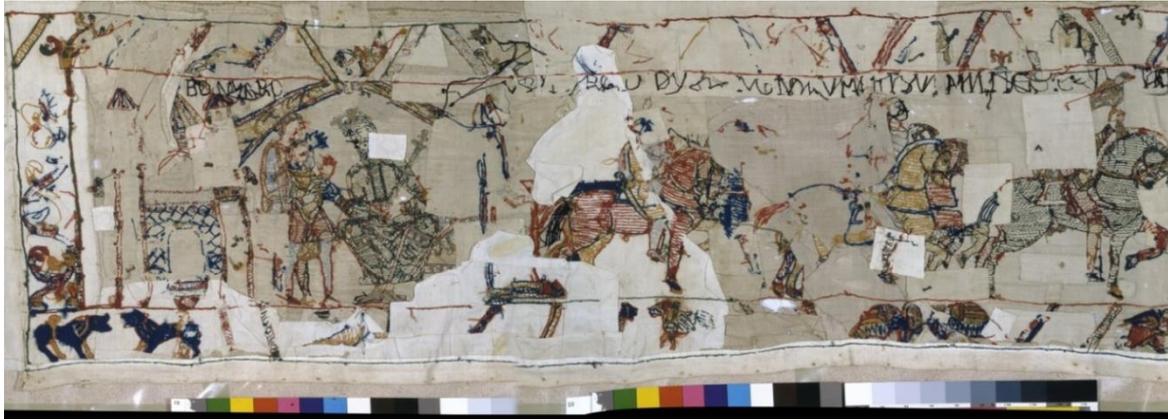


Figure 147 – Photographie du revers de la Tapisserie de Bayeux, scène 1

VII.5.1.1. Classification des couleurs de l'endroit de la Tapisserie : L'angle spectral

En 1982, en observant le revers de la Tapisserie, les conservateurs ont défini la présence de 10 couleurs originelles et 17 couleurs de restauration. Or, à l'endroit, à cause de sa dégradation hétérogène, beaucoup plus sont visibles. Lors du Chapitre V sur la dégradation à la lumière des colorants, nous avons observé que l'absorbance du colorant pur diminue dans le domaine visible, sans modifier la forme de son spectre de réflectance. En effet, les molécules dégradées sont incolores dans ce domaine de longueur d'onde.

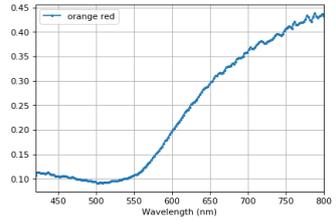
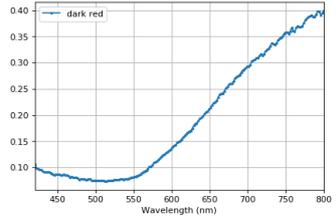
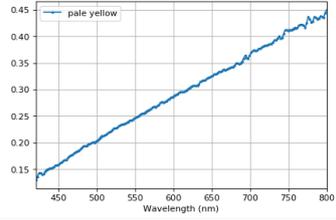
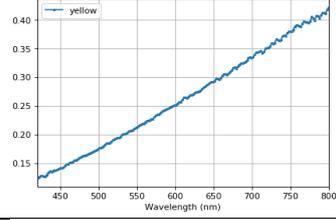
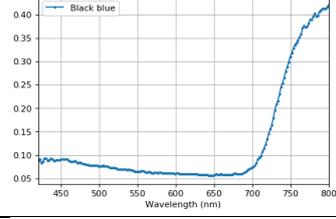
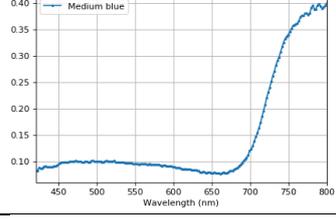
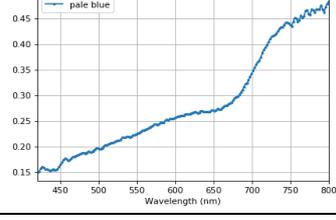
L'angle spectral est une mesure de similarité spectrale qui prend en considération les phénomènes d'atténuation et d'ombrage, c'est-à-dire qui se base sur la forme des spectres de réflexion et non sur leurs intensités absolues. Cela permettrait donc de ne pas prendre en compte les différences d'intensité de l'endroit de la Tapisserie due à des dégradations disparates (voir Chapitre II – Matériels et méthodes).

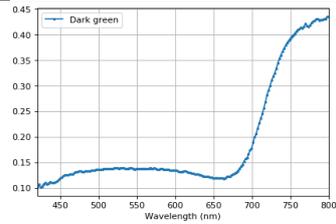
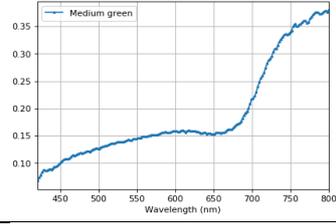
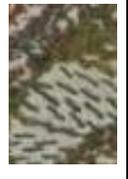
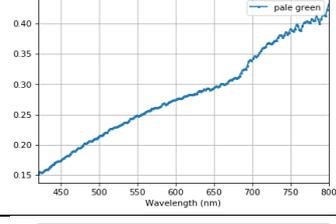
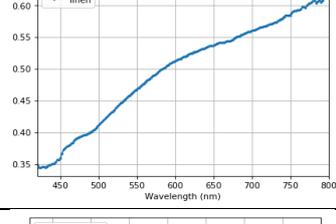
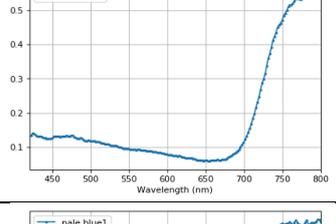
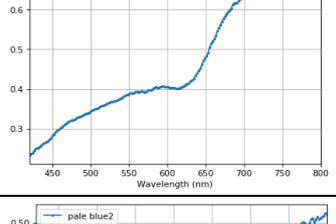
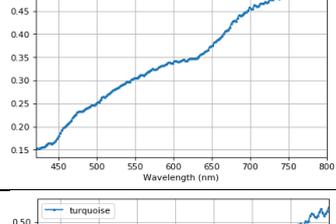
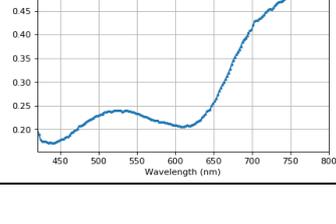
Cependant, lorsque plusieurs colorants ont été mélangés pour produire une couleur spécifique (par exemple pour la garance contenant un mélange d'antraquinones et de marron, ou pour les verts, composés de gaude et d'indigo ou encore pour le mélange de colorants synthétiques) le spectre peut subir, en plus des baisses d'intensités, des variations spectrales dues à des vitesses de dégradations différentes des colorants présents (voir Chapitre V).

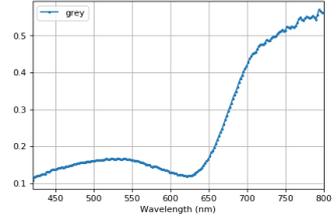
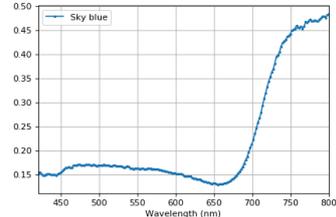
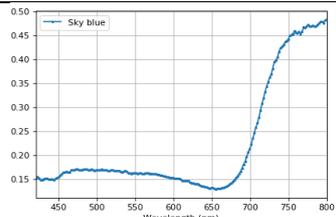
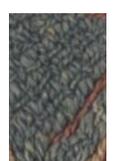
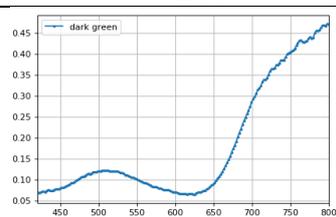
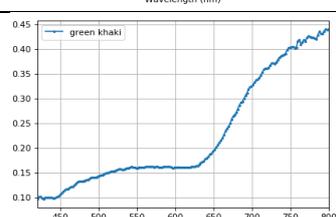
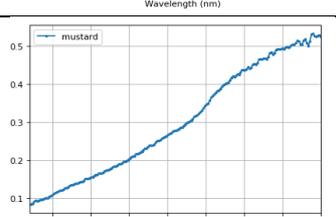
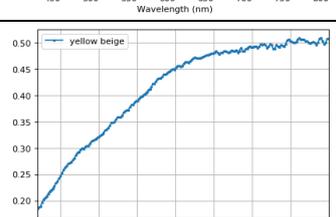
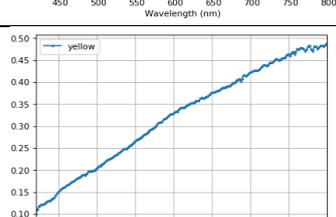
Compte tenu de cette variabilité spectrale des couleurs, des spectres de référence ont été choisis manuellement pour chaque classe de couleur, en se référant aux différentes nuances définies par les restauratrices en 1982. Pour chaque référence, une moyenne des spectres a été effectuée sur l'ensemble de la Tapisserie. Pour pallier à d'éventuelles erreurs de classification dues à des dégradations pour les mélanges de colorants, le paramètre de différence angulaire spectrale acceptable est calculé pour chaque couleur en fonction de 10 spectres sélectionnés à différents endroits de la Tapisserie (Tableau 28).

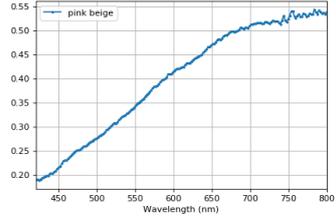
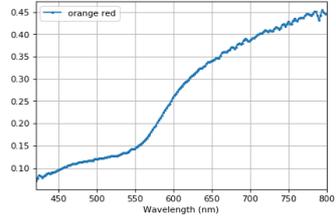
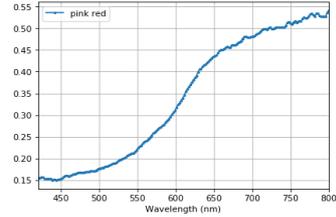
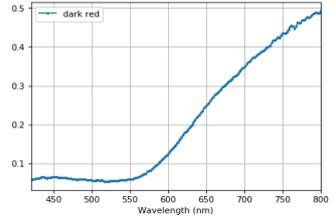
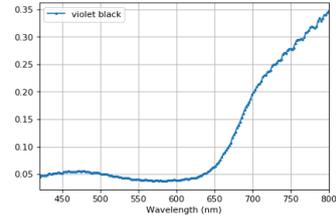
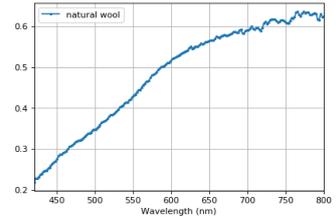
Nous avons considéré les 10 couleurs d'origine (rouge orangé, rouge foncé, bleu noir, bleu moyen, bleu pâle, vert foncé, vert moyen, vert pâle) et 18 couleurs des parties restaurées (les 17 couleurs notées par les restaurateurs avec un ajout d'une couleur bleue - référencée bleu ciel² - pour aider à la différenciation avec les spectres de verts étant dégradés). Tous les spectres de la base de données sont visibles Tableau 28.

Tableau 28 – Spectres de réflectance choisis pour la base de données

	Nom	Spectres de réflectance	Photographies		Différence angulaire acceptable (rad)	Couleurs originelles
			endroit	revers		
Couleur d'origine	Rouge orangé				0,09	/
	Rouge foncé				0,09	/
	Jaune pâle				0,05	/
	Jaune/marron				0,05	/
	Bleu noir				0,05	/
	Bleu moyen				0,1	/
	Bleu pâle				0,1	/

	Vert foncé				0,09	/
	Vert moyen				0,09	/
	Vert pale				0,09	/
	Lin				0,15	/
Couleurs restaurées	Bleu foncé				0,05	Bleu moyen
	Bleu pale1				0,07	Bleu pale
	Bleu pale2				0,07	Bleu pale
	Turquoise				0,07	Bleu moyen

	Gris				0,08	Bleu moyen
	Bleu ciel				0,07	Bleu pale
	Bleu ciel 2				0,07	Bleu pale
	Vert foncé				0,07	Vert foncé
	Vert khaki				0,07	Vert foncé
	Moutarde				0,1	Rouge orangé
	Jaune beige				0,09	Jaune pale
	Jaune				0,09	Jaune

Beige rose				0,09	Jaune pale
Rouge orangé				0,08	Rouge orangé
Rouge rosé				0,08	Rouge orangé
Rouge foncé				0,08	Rouge orangé
Noir violet				0,1	Noir
Laine naturelle				0,07	Jaune pale

Grâce à l'algorithme connu sous le nom de classification Spectral Angle Mapper (SAM)³¹, il est possible d'attribuer un spectre mesuré sur la Tapisserie à une classe de colorant de la base de données sur le principe : plus l'angle est petit plus le spectre est proche de celui de référence (voir Chapitre II – Matériels et méthodes).

La Figure 148 montre l'image de la Tapisserie telle qu'elle est aujourd'hui et le résultat de ce classement automatique en fausses couleurs sur son premier mètre.



Figure 148 – Scène 1 de la Tapisserie de Bayeux. (A) Calcul RVB de l’image de la Tapisserie à partir des données hyperspectrale. (B) Classification automatique des couleurs.

Il est ainsi possible de cartographier les classes de colorants établies sur l’ensemble de la Tapisserie de Bayeux. Par exemple, sur la scène 56, il est possible de cartographier uniquement les colorants originels (Figure 149C).

On constate de cette façon que cette scène a été très restaurée, puisque plus de la moitié de colorants ont disparu. Les restaurations ont parfois été faites par touches, comme pour le cheval rouge du milieu, ou alors sont complètes, comme sur toute la bordure inférieure. En effet, les bordures sont souvent les éléments les plus abimées de la Tapisserie car elles ont été le plus manipulées.

Il est aussi intéressant de s’apercevoir rapidement que la flèche que Harold se prend à l’œil (fin de la scène 56) provient aussi de cette campagne de restauration. Le bras d’Harold tenant la flèche est néanmoins en colorant originel, ce qui laisse à penser que la flèche était tout de même d’origine et a été remplacée.

Les cartographies nous permettent donc de comprendre mieux l’œuvre originelle mais aussi son histoire au cours des siècles.

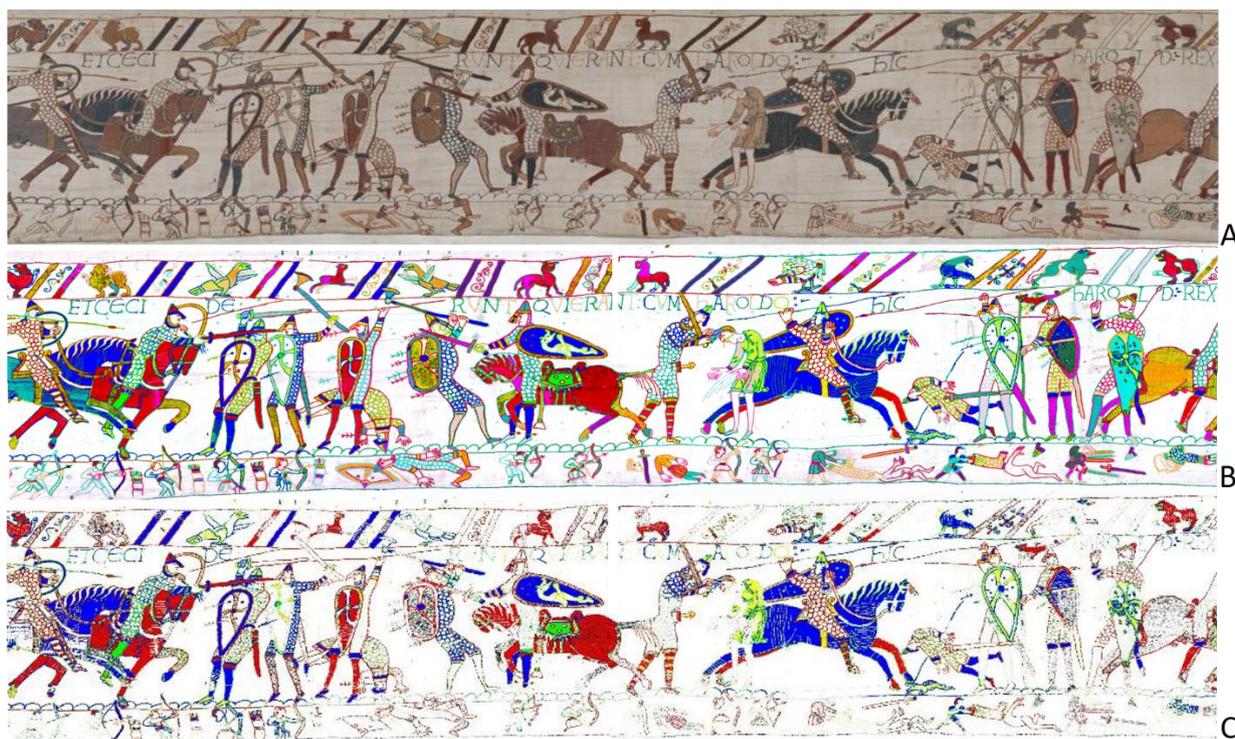


Figure 149 – Cartographies de la scène 56 de la Tapisserie de Bayeux. (A) Photographie actuelle. (B) Cartographie en fausses couleurs de toutes les classes de colorants. (C) Cartographie en fausses couleurs des colorants originels.

VII.5.1.2. Retrouver les couleurs d'origine

Pour retrouver les couleurs d'origine, nous avons pris pour acquis que les fils de laine du revers de la Tapisserie étaient préservés de la lumière car jamais exposés au public : leurs couleurs sont donc proches de ce qu'elles auraient été au XIIe siècle.

Nous avons mesuré les coordonnées RVB des 10 couleurs originales au verso (Tableau 29) grâce à l'image numérisée ajoutée au Système d'Information Documentaire Spatialisé développé à l'Université de Caen Normandie (Figure 147).³² Pour les 18 couleurs restaurées, nous avons attribué les valeurs mesurées pour les couleurs d'origines, en fonction de l'observation des fils colorés qu'elles sont censées remplacer. A l'issue de ce processus, nous avons pu produire une image selon un lien entre les 28 spectres de la base de données et ces valeurs RVB.

Tableau 29 - Sélection des valeurs RVB pour les couleurs originelles retrouvées sur le verso de la Tapisserie de Bayeux

	Rouge orangé	Rouge foncé	Jaune	Jaune pâle	Noir	Bleu moyen	Bleu pâle	Vert foncé	Vert moyen	Vert pâle
Scène 1-5	[115,53,39] [118,59,45] [108,63,55]	/	[113,95,56] [124,106,66] [117,99,52]	/	[20,24,27] [27,31,27] [28,32,28]	[47,60,87] [42,55,77] [34,47,77]	[95,113,115] [100,123,121] [101,131,135]	[30,38,31] [38,46,44] [50,55,50]	[85,89,74] [82,83,63] [90,91,73]	/
Scène 6-11	[110,55,38] [111,59,40] [118,58,45]	/	[113,95,56] [124,106,66] [117,99,52]	[136,124,96] [144,125,98] [144,129,97]	[20,24,27] [27,31,27] [28,32,28]	[25,41,64] [61,50,99] [44,65,87]	[74,92,85] [100,124,124] [114,133,126]	[44,50,42] [38,46,44] [50,55,50]	[67,76,69] [89,90,75] [79,77,57]	/
Scène 12-17	[103,62,56] [93,61,55] [100,58,54]	/	[118,96,61] [117,96,53] [113,95,56]	[136,124,96] [138,120,85] [142,134,102]	[36,39,41] [30,35,33] [31,34,34]	[28,37,60] [45,59,78] [57,70,75]	[122,135,128] [89,116,98] [95,125,127]	[57,68,68] [50,63,56] [53,57,52]	[82,77,50] [78,81,58] [80,76,48]	[116,114,84] [106,108,83] [115,108,86]
Scène 18-20	[101,60,54] [92,61,54] [102,58,55]	/	[120,96,62] [115,98,60] [113,97,56]	[135,124,96] [142,134,102] [135,134,102]	[30,34,34] [30,35,33] [31,34,34]	[48,69,81] [53,58,75] [48,54,78]	[101,133,133] [102,123,123] [95,118,111]	[57,68,68] [50,63,56] [53,57,52]	[78,81,58] [77,75,45] [81,77,50]	[115,107,90] [115,108,87] [113,106,85]
Scène 21-26	[99,66,54] [96,52,43] [93,48,43]	/	[120,94,55] [115,98,60] [121,99,57]	[136,124,96] [144,125,98] [144,129,97]	[28,34,35] [38,39,44] [36,39,46]	[44,58,73] [48,64,69] [48,64,70]	[103,135,135] [119,122,115][1 04,131,130]	[35,46,39] [39,52,43] [34,39,37]	[80,83,71] [67,79,64] [78,81,58]	[108,110,88] [111,111,86] [116,114,84]

Scène 27-30	[102,60,54] [92,61,54] [102,58,56]	/	[121,96,62] [116,98,61] [113,97,57]	[137,124,97] [138,120,85] [147,134,102]	[31,35,35] [30,34,33] [31,35,35]	[53,58,78] [54,60,78] [45,65,87]	[115,125,118] [103,114,125] [100,117,123]	[56,68,70] [51,63,57] [51,57,52]	[82,77,51] [78,83,58] [80,75,48]	[115,113,84] [78,83,58] [114,108,86]
Scène 31-39	[94,65,53] [88,56,51] [96,62,57]	[62,36,34] [53,36,33] [62,39,35]	[115,98,60] [111,91,56] [121,99,57]	[131,119,86] [133,118,85] [142,124,89]	[25,31,30] [24,34,40] [22,29,33]	/	[110,113,111] [103,116,124] [108,111,135]	[50,62,53] [69,74,62] [58,63,53]	/	[106,108,83] [115,108,86] [114,107,85]
Scène 40-41	[96,62,57] [89,56,51] [96,62,57]	[62,36,35] [57,36,33] [62,35,35]	[112,98,60] [120,98,60] [121,100,56]	[131,119,86] [133,118,85] [142,124,89]	[26,32,28] [25,34,35] [22,28,33]	/	[95,111,117] [102,110,125] [98,120,130]	[58,62,58] [62,74,62] [58,65,52]	/	[106,108,83] [115,108,86] [114,107,84]
Scène 42-49	[110,73,64] [104,77,64] [109,81,70]	/	[111,91,56] [126,106,58] [121,108,70]	[142,130,114] [151,137,112] [142,124,89]	[36,39,40] [35,36,34] [29,29,34]	[47,60,87] [46,61,83] [34,47,88]	[101,128,135] [100,123,130] [105,113,125]	[56,58,48] [45,56,51] [44,55,51]	/	/
Scène 49-58	[94,65,53] [110,73,64] [100,58,54]	[68,39,33] [68,41,33] [66,43,41]	[135,119,70] [99,81,36] [121,108,70]	/	/	[45,55,87] [34,47,89] [46,61,63]	[99,134,134] [102,125,125] [101,131,135]	[47,53,48] [55,56,64] [53,63,55]	[82,77,50] [78,81,58] [97,92,65]	[108,110,88] [111,111,86] [117,108,86]
Sum ± std error	[101±8, 61±7, 53±7]	[62±5, 38±3, 35±2]	[117±6, 99±7, 58±7]	[139±5, 126±6, 95±8]	[29±5, 33±4, 34±5]	[45±8, 59±10, 80±9]	[102±9, 122±9, 124±9]	[49±8, 57±8, 52±8]	[80±6, 81±4, 59±7]	[112±4, 109±2, 85±2]

Le calcul précédent fournit une image en couleur qui ne montre pas la matérialité de la broderie. En effet, le calcul ne prend pas en compte les effets d'ombres et de lumières qui sont importants pour la perception de l'objet reconstitué. Pour pallier à cette limite, nous avons extrait l'information relative aux reliefs des fils en extrayant le signal correspondant dans les données hyperspectrales collectées. Nous pouvons en effet considérer que le gradient de CIE L* calculé à partir du cube de données dans la direction horizontale ou la direction verticale une valeur correspond à cet ombrage. Dans la pratique, nous avons ajouté 1,5 fois ce gradient calculé dans la direction horizontale aux données produites par la restitution des couleurs pour obtenir un effet agréable à l'œil : l'image de la tapisserie apparaît alors plus proche de la réalité (Figure 150).



Figure 150 - Exemple de mesure du gradient de luminosité (en CIE L*) dû à l'épaisseur des fils de la broderie

VII.5.2. Résultats

Tous ces paramètres combinés permettent de visualiser la Tapisserie de Bayeux avec des couleurs que l'on pense proches de celles qu'on aurait vues il y a 900 ans. Nous montrons ici les résultats obtenus sur les neuf premiers mètres de l'ouvrage (Figure 151). La Figure 152 compare les couleurs de la première scène de la Tapisserie aujourd'hui à celles calculées.



Figure 151 – Visualisation virtuelle des couleurs d'origine des neuf premiers mètres de la Tapisserie de Bayeux



Figure 152 – Tapisserie de Bayeux, scène 1. (A) Calcul RVB de l'image de la Tapisserie à partir des données hyperspectrales. (B) Restitution virtuelle des couleurs originelles.

Nous pouvons constater que les couleurs de la restitution virtuelle sont bien plus intenses que celles présentes sur la Tapisserie de nos jours. Avant son exposition dans les musées et avant les réparations à la fin du XIX^{ème} siècle, deux études ont été effectuées. La première, réalisée en 1729 et conservée à la Bibliothèque nationale de France, consiste en une brève description des différentes classes de colorants (jaune, rouge, bleu et vert) appliqués sur un dessin de la Tapisserie.³³ La seconde est une copie de l'intégralité de la Tapisserie de Bayeux, réalisée par le dessinateur historique Charles Stothard, entre 1816 et 1818, qui fut ensuite gravée et, en 1818, coloriée à la main par lui pour la Society of Antiquaries of London.⁵ Nous remarquons que les teintes et les intensités des couleurs de ces dessins sont étonnamment proches de celles de la reconstruction colorée suggérée par nos calculs (Figure 153). Nous pouvons alors supposer que l'essentiel de la décoloration des broderies s'est produit lors de leur exposition publique entre 1842 et 1939 et, par conséquent, lors de leur exposition à la lumière naturelle.



Figure 153 - Tapisserie de Bayeux, scène 1. (A) Restitution virtuelle des couleurs originelles (B) Dessin de Charles Stothard (1818).⁵

Le résultat de ce traitement numérique est intéressant par le lien qu'il établit avec les couleurs des enluminures médiévales, comme celles que l'on retrouve dans les manuscrits enluminés produits à Canterbury dans la génération précédant l'arrivée des Normands - par exemple ceux de *Illustrated Old English Hexateuch* (British Library, Cotton Claudius B. iv) (Figure 154).³⁴ Les historiens de l'art ont établi cette relation entre ces enluminures et les dessins de la tapisserie de Bayeux sur des bases iconographiques et il a été suggéré qu'elles pourraient avoir influencé sa conception.³⁵ Il est maintenant clair que le lien est fort, non seulement en termes de style et d'iconographie, mais aussi en termes de similitude de leur palette de couleurs. Dès lors, notre travail pourrait modifier les recherches sur la perception visuelle et la réception de cet objet en améliorant notre compréhension des goûts et des pratiques médiévales.



Figure 154 - *Illustrated Old English Hexateuch* (British Library, Cotton Claudius B. iv), 1025-1050, British Library, Londres

VII.5.3. Conclusion

Nous démontrons ici comment l'imagerie hyperspectrale peut offrir une nouvelle méthode scientifique qui permettra la restitution visuelle de la couleur originale d'une tapisserie en combinant les données des images de son verso et le regroupement numérique des couleurs du recto. Ce travail est une nouvelle preuve de la façon dont les sciences des matériaux nous donnent aujourd'hui un éclairage nouveau sur l'inventivité impliquée dans la création d'une œuvre d'art, et sur l'effet du temps sur ses couleurs. Hormis le choix des spectres définissant la base de données, le processus est développé sans intervention humaine. Jusqu'à présent, la plupart des reconstitutions de couleurs étaient réalisées numériquement par un procédé manuel qui laissait une grande place à l'interprétation. Ce fut par exemple le cas pour les couleurs utilisées sur les marbres grecs³⁶, sur les porches des cathédrales³⁷, ou dans les peintures de Van Gogh³⁸.

VII.6. Conclusion de chapitre

Nous avons réussi à mettre au point une méthode permettant d'éviter toute manipulation de l'œuvre d'art : la Tapisserie de Bayeux est analysée grâce à une caméra hyperspectrale directement à travers la fenêtre de sa vitrine. Cette étude démontre l'efficacité de cette technique pour identifier les colorants dans un textile : les mêmes conclusions qu'avec des méthodes séparatives sur des prélèvements sont obtenues.

Cette analyse des colorants présents sur la Tapisserie de Bayeux a permis d'en apprendre davantage sur la création et l'histoire vécue par cette œuvre magistrale mais aussi sur l'histoire des colorants :

- L'ensemble des colorants de la Tapisserie de Bayeux provient de quatre plantes : la garance, la gaude, le pastel et le marron (encore non identifié).
- Grâce à l'étude de l'envers et du fragment retrouvé, nous constatons que les rouges peuvent avoir des constitutions variables en anthraquinones, témoignant de photo-dégradations ou de recettes de teintures différentes le long de l'œuvre.
- Lors de la reproduction de l'œuvre en 1818 par Charles Stothard, ce dernier a véritablement acquis un bout de la Tapisserie.
- La restauration majeure du XIX^{ème} siècle a été réalisée avec un mélange de colorants naturels et de premiers colorants synthétiques, permettant tout d'abord de la dater entre 1866 et 1872, mais aussi d'en apprendre davantage sur la pratique des ateliers de teinture de cette époque. En effet, l'utilisation de colorants synthétiques atteste que les restaurateurs de la Tapisserie de Bayeux n'ont pas suivi les recommandations du chimiste Michel-Eugène Chevreul.
- Grâce à la restitution virtuelle des couleurs originelles de la Tapisserie de Bayeux, nous avons prouvé que la majorité des dégradations sur les colorants a eu lieu suite à son exposition à la lumière naturelle lors de sa présentation au public au XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} siècle.
- La restitution virtuelle des couleurs originelles de la Tapisserie de Bayeux a aussi permis d'établir un lien avec la palette de couleurs utilisée pour les enluminures médiévales. Dès lors, notre travail devrait modifier les recherches sur la perception visuelle et la réception de cet objet.

Enfin, nous avons aussi prouvé que les conditions d'éclairage actuelles du musée permettent une conservation sûre des couleurs pendant une période très longue, sécurisant ainsi la conservation des couleurs de la Tapisserie de Bayeux.

VII.7. Références

- (1) Bedat, I.; Girault, B.; Monier, V. Etude Technique de La Broderie de Bayeux. Rapport d'études Menées Du Novembre 1982 Au 31 Janvier 1983, 1983.
- (2) Tamburini, D. Investigating Asian Colourants in Chinese Textiles from Dunhuang (7th-10th Century AD) by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry – Towards the Creation of a Mass Spectra Database. *Dyes and Pigments* **2019**, *163*, 454–474. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.025>.
- (3) Ahmed, H. E.; Tahoun, I. F.; Elkholy, I.; Shehata, A. B.; Ziddan, Y. Identification of Natural Dyes in Rare Coptic Textile Using HPLC- DAD and Mass Spectroscopy in Museum of Faculty of Arts, Alexandria University, Egypt. *Dyes and Pigments* **2017**, *145*, 486–492. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.035>.
- (4) Cardon, D. *Le monde des teintures naturelles*; Belin: Paris, 2014.
- (5) Stothard, C. The Tapestry of Bayeux, 1819.
- (6) Daniels, V.; Devièse, T.; Hacke, M.; Higgitt, C. Technological Insights into Madder Pigment Production in Antiquity. *Technical Research Bulletin*. 2014.
- (7) Wulff, H. E. *The Traditional Crafts of Persia: Their Development, Technology, and Influence on Eastern and Western Civilizations*; M.I.T. Press, 1966.
- (8) Robertson, A. R. The CIE 1976 Color-Difference Formulae. *Color Research & Application* **1977**, *2* (1), 7–11. <https://doi.org/10.1002/j.1520-6378.1977.tb00104.x>.
- (9) Pottier, F. Etude Des Matières Picturales Du Codex Borbonicus – Apport Des Spectroscopies Non-Invasives à La Codicologie. thesis, Cergy-Pontoise, 2017.
- (10) Barnett, J. C. Synthetic Organic Dyes, 1856–1901: An Introductory Literature Review of Their Use and Related Issues in Textile Conservation. *Studies in Conservation* **2007**, *52* (sup1), 67–77. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.67>.
- (11) Schweppe, H. Practical Information for the Identification of Early Synthetic Dyes, 1987.
- (12) Fischer, Ch. H.; Rabe, J. G.; Bischof, M. Identification of Natural and Early Synthetic Textile Dyes with HPLC and UV/Vis-Spectroscopy by Diode Array Detection. *Journal of Liquid Chromatography* **1990**, *13* (2), 319–331. <https://doi.org/10.1080/01483919008049546>.
- (13) van Bommel, M. R.; Berghe, I. V.; Wallert, A. M.; Boitelle, R.; Wouters, J. High-Performance Liquid Chromatography and Non-Destructive Three-Dimensional Fluorescence Analysis of Early Synthetic Dyes. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1157* (1), 260–272. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.05.017>.
- (14) Chen, V. J.; Smith, G. D.; Holden, A.; Paydar, N.; Kiefer, K. Chemical Analysis of Dyes on an Uzbek Ceremonial Coat: Objective Evidence for Artifact Dating and the Chemistry of Early Synthetic Dyes. *Dyes and Pigments* **2016**, *131*, 320–332. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.019>.
- (15) Wurtz, A. *Progrès de l'industrie Des Matières Colorantes Artificielles*; 1876.
- (16) Crace-Calvert, F. *Traite de La Teinture Des Tissus et de l'impression Du Calicot Comprenant Les Derniers Perfectionnements Apportés Dans La Préparation et l'emploi Des Couleurs d'aniline*; Eugène Lacroix, 1877.
- (17) Taylor, G. Natural Testing of Early Synthetic Dyeings. *Dyes in History and Archaeology* **1988**, *7*, 33–39.
- (18) Serafini, I.; Lombardi, L.; Fasolato, C.; Sergi, M.; Di Ottavio, F.; Sciubba, F.; Montesano, C.; Guiso, M.; Costanza, R.; Nucci, L.; Curini, R.; Postorino, P.; Bruno, M.; Bianco, A. A New Multi Analytical Approach for the Identification of Synthetic and Natural Dyes Mixtures. The Case of Orcein-Mauveine Mixture in a Historical Dress of a Sicilian Noblewoman of Nineteenth Century. *Natural Product Research* **2019**, *33* (7), 1040–1051. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1342643>.
- (19) Dossetter, E. *Fond Tapisserie - Couverture Photo de l'endroit*; Collection de la ville de Bayeux; Société photographique royale de Londres: Bayeux, 1872.
- (20) Morris, P.; Travis, A. A History of the International Dyestuff Industry. *American Dyestuff Reporter* **1992**, *81* (11).
- (21) Fonseca, B.; Schmidt Patterson, C.; Ganio, M.; MacLennan, D.; Trentelman, K. Seeing Red: Towards an Improved Protocol for the Identification of Madder- and Cochineal-Based Pigments

- by Fiber Optics Reflectance Spectroscopy (FORS). *Heritage Science* **2019**, 7 (1), 92. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>.
- (22) Cooksey, C. Quirks of Dye Nomenclature. 7. Gentian Violet and Other Violets. *Biotechnic & Histochemistry* **2017**, 92 (2), 134–140. <https://doi.org/10.1080/10520295.2017.1286038>.
- (23) Rose, R. Growth of the Dyestuffs Industry : The Application of Science to Art. *Growth of the dyestuffs industry* **1926**, 3 (9), 973–1132.
- (24) Bommel, M. R.; Wallert, A.; Vanden Berghe, I.; Wouters, J.; Barnett, J.; Boitelle, R. Analysis of Synthetic Dyes in an Embroidery of Emile Bernard (c. 1892); 2005.
- (25) Fournier, J. Chevreul et Le Retard Français Dans Le Développement Des Colorants de Synthèse. *Revue d'histoire de la pharmacie*. 2005, pp 349–370.
- (26) Walter, P.; Ribeyrol, C. A Magic Web with Colours Gay : W.H. Hunt's Chromatic Nostalgia. In *The Colours of the Past in Victorian England*; Peter lang: Oxford, 2016; pp 19–46.
- (27) Taburet-Delahaye, É.; Déjean, R.; Reyer, D. de; Nowik, W. La Dame à la licorne, sa conservation et l'évaluation colorimétrique du nettoyage. *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels* **2015**, No. 41, 86–93. <https://doi.org/10.4000/technè.4758>.
- (28) Ceppan, M.; Pavlisová, D.; Reháková, M.; Gal, L.; Dóriová, J.; Hanus, J. Using of VIS-NIR Fibre Optics Reflectance Spectra for Identification of Iron-Gall Inks in Historical Documents. *Chemické Listy* **2008**, 102, s1039–s1040.
- (29) Goupil, F. A. A. *Le Pastel simplifié et perfectionné*; Desloges, 1858.
- (30) Aceto, M.; Agostino, A.; Fenoglio, G.; Idone, A.; Gulmini, M.; Picollo, M.; Ricciardi, P.; Delaney, J. K. Characterisation of Colourants on Illuminated Manuscripts by Portable Fibre Optic UV-Visible-NIR Reflectance Spectrophotometry. *Anal. Methods* **2014**, 6 (5), 1488–1500. <https://doi.org/10.1039/C3AY41904E>.
- (31) Kruse, F. A.; Lefkoff, A. B.; Boardman, J. W.; Heidebrecht, K. B.; Shapiro, A. T.; Barloon, P. J.; Goetz, A. F. H. The Spectral Image Processing System (SIPS)—Interactive Visualization and Analysis of Imaging Spectrometer Data. *Remote Sensing of Environment* **1993**, 44 (2), 145–163. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(93\)90013-N](https://doi.org/10.1016/0034-4257(93)90013-N).
- (32) Verney, A.; Berthelot, C.; Daret, A.; Chauveau, J.; Buard, P.-Y.; Roger, J.; Binet, C. Redocumentariser la Tapisserie de Bayeux : base de données documentaire et système d'informations spatialisées. *Tabularia. Sources écrites des mondes normands médiévaux* **2018**. <https://doi.org/10.4000/tabularia.3278>.
- (33) De Montfaucon. Calque de la pièce de tenture de Bayeux gravée au tome IIe des Monumens de la Monarchie française. In *Monumens de la Monarchie française*; Vol. II.
- (34) *Old English Hexateuch*. The British Library. <https://www.bl.uk/collection-items/old-english-hexateuch> (accessed 2021-06-01).
- (35) Lewis, M. J. The Illustrated Old English Hexateuch, Cotton Claudius B.Iv: The Frontier of Seeing and Reading in Anglo-Saxon England (Review). *The Library: The Transactions of the Bibliographical Society* **2008**, 9 (4), 479–481.
- (36) Siotto, E.; Dellepiane, M.; Callieri, M.; Scopigno, R.; Gratziu, C.; Moscato, A.; Burgio, L.; Legnaioli, S.; Lorenzetti, G.; Palleschi, V. A Multidisciplinary Approach for the Study and the Virtual Reconstruction of the Ancient Polychromy of Roman Sarcophagi. *Journal of Cultural Heritage* **2015**, 16 (3), 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.05.011>.
- (37) Daniel, F.; Mounier, A.; Aramendia, J.; Gómez, L.; Castro, K.; Vallejuelo, S. F.-O. de; Schlicht, M. Raman and SEM-EDX Analyses of the 'Royal Portal' of Bordeaux Cathedral for the Virtual Restitution of the Statuary Polychromy. *Journal of Raman Spectroscopy* **2016**, 47 (2), 162–167. <https://doi.org/10.1002/jrs.4770>.
- (38) Claro, A.; Melo, M. J.; Seixas de Melo, J. S.; van den Berg, K. J.; Burnstock, A.; Montague, M.; Newman, R. Identification of Red Colorants in van Gogh Paintings and Ancient Andean Textiles by Microspectrofluorimetry. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, 11 (1), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2009.03.006>.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'enrichir les connaissances scientifiques sur les couleurs de la Tapisserie de Bayeux à partir d'analyses chimiques non destructrices. Les colorants naturels avaient déjà été identifiés comme provenant de quatre plantes (la garance, la gaude, le pastel et un produit le marron) grâce à des analyses invasives en 1982. Le but était donc d'obtenir une information plus complète sur les colorants utilisés, leur dégradation mais aussi sur les méthodes de teinture de l'époque médiévale.

La première étape a été de comprendre, à l'aide de techniques spectroscopiques, les protocoles décrits dans les recettes historiques de teinture. L'alun (dissous en Al^{3+} dans l'eau), ajouté dans les recettes à base de gaude ou de garance, permet d'obtenir une teinture durable en complexant un colorant (site cétophénolate) et un groupement carboxylate de la laine. Les modifications de pH ou de température de ces bains de teinture permettaient aux artisans de sélectionner le colorant voulu présent dans la plante, grâce aux propriétés de solubilité intrinsèque du colorant. Enfin, dans les recettes historiques, une seule immersion de la laine était préconisée dans les bains de teinture, ce qui peut être mieux compris en considérant que l'absorption des colorants à mordant suit l'isotherme de Langmuir. Ils sont ainsi limités à une complexation simple sur Al^{3+} .

L'urine et des cendres chaudes, ajoutées pour teindre avec l'indigo, étaient utilisées pour effectuer la réduction basique de l'indigotine servant à le transformer en colorant et ainsi rendre possible la teinture de la laine en bleu. Le colorant se lie ensuite à la laine grâce à des liaisons hydrogènes entre l'indigotine et un groupement amide de la laine. Les immersions successives conseillées pour obtenir des couleurs bleues plus intenses sont dues à la sorption illimitée de l'indigotine sur la laine. Les molécules d'indigotine forment à la suite d'une série de teinture des agrégats, grâce à des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Par la suite, nous nous sommes intéressés au développement d'une méthode d'analyse chimique non invasive et in situ, à l'aide de la spectroscopie de réflectance diffuse dans le visible. Elle nous a permis d'identifier et quantifier les colorants présents sur des textiles. Nous avons tout d'abord créé une base de données des spectres en K/S de laines teintées avec les colorants majoritaires constituant la garance, l'indigo, la gaude et tout colorant susceptible d'avoir été utilisé. Ces colorants, ayant chacun un spectre en K/S caractéristique, peuvent ensuite être combinés pour être semblables au spectre en K/S d'un mélange de colorants grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés. Nous avons mis ensuite au point une méthode de quantification de l'alizarine et de la purpurine, composés majoritaires de la garance, pour parvenir à identifier plus précisément la quantité de molécules fixées lors de la teinture ou l'espèce de garance utilisée. Ces méthodes ont été validées en comparant les résultats obtenus sur un fil de laine teint avec de la garance avec ceux acquis à l'aide de la méthode invasive traditionnelle (extraction acide des colorants suivie par de la chromatographie liquide).

Enfin, le suivi de la photo-dégradation des colorants teints sur laine par spectroscopie de réflectance diffuse a pu être effectué. Ces derniers se dégradent en molécules incolores. Plusieurs paramètres ont été identifiés comme les témoins d'un vieillissement entre le recto et le verso d'une œuvre d'art : le jaunissement de la laine blanche, les différences d'intensité de spectre en K/S d'une laine teintée, la différence de ratio alizarine/purpurine pour une laine teintée avec de la garance et la dégradation des verts en bleus.

Pour étudier les textiles historiques, il est essentiel de prendre en compte dans les calculs, en plus des spectres en K/S des colorants, la laine naturelle ayant subi les mêmes dégradations que les textiles teints. Grâce au développement de ces méthodes non invasives, il a été possible d'identifier et de quantifier les colorants présents sur des textiles historiques, allant de l'Antiquité au XVI^{ème} siècle. Au vu des résultats uniformes trouvés sur les mêmes nuances quelle que soit l'époque de création du textile, nous avons démontré que les techniques de teinture et de formation de nuances, mises au point à l'Antiquité, n'ont pas évolué : la teinture est un art transmis au fil des siècles.

Pour finir, nous avons appliqué l'ensemble de ce travail à la Tapisserie de Bayeux. Nous avons identifié et cartographié les colorants présents sur cette œuvre directement à travers la fenêtre de sa vitrine grâce à l'imagerie hyperspectrale visible.

Pour cette analyse, comme aucune laine blanche n'est visible sur la Tapisserie, il a fallu mettre au point une méthode pour retrouver le spectre en K/S de la laine naturelle. Pour cela, nous avons utilisé une moyenne des spectres en K/S de la nuance bleu clair présente sur la Tapisserie. En retirant la contribution de l'indigo sur les spectres, nous avons retrouvé celui de la laine naturelle.

Cette analyse des colorants présents sur la Tapisserie a permis d'en apprendre davantage sur la création et l'histoire vécue par cette œuvre magistrale :

- L'utilisation de marron a été détectée dans plusieurs nuances : les laines de la Tapisserie ont ainsi bien été teinte avec 4 plantes (la gaude, la garance, le pastel et le marron)
- Les rouges peuvent avoir des constitutions variables en anthraquinones, témoignant de photo-dégradations ou de recettes de teintures différentes le long de l'œuvre.
- Lors de la reproduction de l'œuvre en 1818 par Charles Stothard, ce dernier a véritablement acquis un bout de la Tapisserie.
- La dégradation des colorants a été attribuée en majeure partie à son exposition à la lumière naturelle lors de sa présentation au public au XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} siècle.
- L'identification des colorants de synthèse a permis de situer la grande restauration du XI^{ème} siècle entre 1866 et 1872.
- La restitution virtuelle des couleurs originelles de la Tapisserie de Bayeux a établi un lien avec la palette de couleurs utilisée pour les enluminures médiévales.
- Nous avons étudié les conditions d'éclairage actuelles du musée (50lux) qui s'avèrent idéales pour permettre l'exposition de l'œuvre au public tout en sécurisant la conservation des couleurs sur 200 ans.

Ces données, ajoutées au SIDS, seront accessibles à toutes personnes travaillant sur la Tapisserie de Bayeux. Elles pourront être exploitées dans d'autres recherches pour aller toujours plus loin dans la compréhension de cette œuvre singulière.

Il serait intéressant de les compléter en réalisant la couverture du revers de l'œuvre à l'aide de l'imagerie hyperspectrale lors de sa restauration prévue en 2026. Ces analyses permettront d'obtenir les spectres en K/S des couleurs non dégradées de l'ensemble de la Tapisserie de Bayeux. Il sera de cette façon possible d'en apprendre davantage sur les nuances de couleur effectuées lors de la création de l'œuvre au XI^{ème} siècle.

Au cours de cette thèse, nous avons identifié les points de recherches à améliorer. Le premier axe se fixe sur la sensibilité de l'appareil hyperspectral dont nous disposons. Le domaine d'étude est fixé entre 420 et 800 nm ce qui limite l'identification des jaunes. Un instrument hyperspectral, développé en ce moment entre le LAMS et le CNES, permet une étude entre 300 et 1000 nm. Cela modifierait ainsi considérablement l'analyse des jaunes et permettrait une étude plus précise des spectres en K/S.

Le deuxième axe porte sur les anthraquinones munjistine et pseudopurpurine que nous n'avons pas réussi à synthétiser. Une étude de ces anthraquinones permettrait de compléter la méthode développée quant à l'identification de la garance dans un textile.

Le troisième axe serait d'enrichir la base de données de tannins pour identifier le colorant marron utilisé sur la Tapisserie de Bayeux.

Ensuite, il serait intéressant d'effectuer le suivi de la photo-dégradation des espèces colorantes par d'autres méthodes d'analyse que la spectroscopie de réflectance diffuse, pour comprendre plus en détails le mécanisme de dégradation.

Enfin, cette méthode non invasive développée pourrait être appliquée à la peinture.

RESUME

La Tapisserie de Bayeux, déposée par l'État français au Musée de Bayeux, est un chef d'œuvre unique du XI^{ème} siècle inscrit au Patrimoine du Monde de l'Unesco depuis 2007. Elle relate la conquête de l'Angleterre en 1066 par Guillaume le Conquérant, Duc de Normandie, sur une toile de près de 70 m de long. Cette œuvre d'art, appelée à tort *Tapisserie*, est en fait une *broderie* de fils de laine teints sur toile de lin. Bien qu'elle soit un sujet d'étude extrêmement étudié par les historiens et historiens de l'art, peu de recherches relatives à l'analyse scientifique de cette œuvre, en tant qu'objet textile, ont été effectuées.

Les colorants naturels ont été identifiés comme provenant de quatre plantes (la garance, la gaude, le pastel et une non identifiée produisant du marron) grâce à des analyses invasives en 1982. L'objectif de cette thèse était donc d'obtenir une information plus complète sur les colorants utilisés, leur dégradation mais aussi sur les méthodes de teinture de l'époque médiévale, grâce à des méthodes non invasives. En effet, aucun prélèvement ni méthode destructive ne sont envisageables actuellement pour les œuvres de grande importance.

Grâce à l'imagerie hyperspectrale, nous avons tout d'abord développé une méthode scientifique non invasive permettant l'identification des colorants présents sur la Tapisserie de Bayeux. Pour cela, nous avons créé une base de données de spectres de réflectance de laines teintes puis dégradées au laboratoire, que nous avons comparée aux spectres de la Tapisserie. De plus, en combinant les données des images de l'envers avec le regroupement numérique des fils teints du recto de la Tapisserie à l'aide des données d'imagerie hyperspectrale, il a été possible de retrouver visuellement les couleurs d'origine de la Tapisserie.

Les résultats obtenus modifient la perception visuelle et la réception de la Tapisserie de Bayeux en améliorant la compréhension des goûts et des pratiques médiévales. Ces données permettront aux restaurateurs d'appréhender plus sereinement sa restauration en 2026, et soutiendront de nouvelles recherches sur le sujet.

ABSTRACT

The Bayeux Tapestry, deposited by the French State in the Bayeux Museum, is a unique 11th century masterpiece listed as a UNESCO World Heritage since 2007. It relates the conquest of England in 1066 by Guillaume the Conqueror, Duke of Normandy, on a canvas almost 70 m long. This work of art, wrongly called *tapestry*, is actually an *embroidery* of dyed wool threads on linen. Although it is a subject of study extremely studied by historians and art historians, few researches relating to the scientific analysis of this work, as a textile object, have been carried out.

Natural dyes were identified as coming from four plants (madder, weld, woad and an unidentified one producing brown) thanks to invasive analysis in 1982. The objective of this PhD was therefore to obtain more complete information on the dyes used, their degradation but also on the dyeing methods of medieval times, thanks to non-invasive methods. Indeed, no sampling or destructive method is currently possible for works of great importance.

Thanks to hyperspectral imaging, we first developed a non-invasive scientific method allowing the identification of the dyes present on the Bayeux Tapestry. For this, we created a database of reflectance spectra of wool dyed then degraded in the laboratory, which we compared to the spectra of the Tapestry. Moreover, by combining the data from the images of the reverse side of the Tapestry with the digital grouping of the dyed threads of the front using the hyperspectral imaging data, it was possible to visually recover the original colours of the Tapestry.

The results obtained modify the visual perception and reception of the Bayeux Tapestry by improving the understanding of medieval tastes and practices. These data will allow restaurateurs to apprehend better its restoration in 2026, and will support new researches on the subject.