



N° d'ordre : 30/2014

Fès, le 19/12/2014

## THESE DE DOCTORAT

Présentée par

**Mlle. LATIFA HAJJI**

**Discipline : Chimie**

**Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés**

---

### **Etude Physicochimique et Spectroscopique des Matériaux Papiers Manuscrits relatifs au Patrimoine Culturel**

---

Thèse présentée et soutenue le 19/12/2014 devant le jury composé de :

Nom/Prénom	Titre	Etablissement	
IJJAALI Mustapha	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	Président
DE CARVALHO Maria Luisa	PES	Université Nova de Lisbonne - Portugal	Rapporteur
SOUIZI Abdelaziz	PES	Faculté des Sciences - Kenitra	Rapporteur
KERBAL Abdelali	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mehraz - Fès	Rapporteur
ZEROUALE Abdelaziz	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	Examinateur
ASSOUIK Jamal	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	Co-directeur
BOUKIR Abdellatif	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	Directeur de thèse

**Laboratoire d'accueil : Chimie Appliquée.**

**Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques - Fès**

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## *PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

<b>I. PAPIER ET MANUSCRITS.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Présentation des manuscrits.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Papier.....</b>	<b>5</b>
2.1. Aperçu historique.....	5
2.2. Fabrication du papier.....	6
a. Fabrication ancienne.....	6
b. Fabrication moderne.....	7
2.3. Composants du papier.....	8
2.3.1 Cellulose.....	8
2.3.2 Produits d'encollage.....	11
2.3.3 Charges.....	12
2.3.4 Colorants.....	12
2.3.5 Encres manuscrites.....	12
a. Encres au carbone.....	12
b. Encres métallologiques.....	13
<b>3. Agents de détérioration des manuscrits.....</b>	<b>14</b>
3. 1. Agents physico-chimiques.....	14
a. Influence de la température.....	14
b. Influence de l'humidité relative.....	15
c. Influence de la lumière.....	15
d. Influence de la pollution atmosphérique.....	16
3. 2. Agents biologiques.....	16
a. Bactéries.....	16
b. Champignons.....	16
c. Insectes.....	17
d. Rongeurs.....	17
3. 3. Risques de sinistres.....	18
a. Eau.....	18
b. Feu.....	18



c. Tremblements de terre.....	18
<b>4. Mécanismes et réactions de dégradation de la cellulose.....</b>	<b>18</b>
4. 1. Réaction d'Hydrolyse acide .....	19
4. 2. Réaction d'oxydation.....	20
<b>II. TECHNIQUES D'ANALYSES.....</b>	<b>21</b>
1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	22
2. Spectroscopie RAMAN.....	23
3. Microscope Electronique à Balayage couplé à la Spectrométrie à Dispersion d'Energ (MEB-EDS).....	24
4. Résonance Magnétique Nucléaire de l'état solide C-13 par Polarisation Croisée et en Rotation à l'Angle Magique ( <sup>13</sup> C RMN CP- MAS).....	24
5. Diffraction aux rayons X (DRX).....	25
6. Spectroscopie de fluorescence X (FRX).....	26
7. Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif (ICP).....	27
<b>III. VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL.....</b>	<b>27</b>
Références Bibliographiques.....	33

## ***PARTIE II : MATERIELS ET METHODES***

<b>I. ECHANTILLONNAGE.....</b>	<b>42</b>
<b>II. TECHNIQUES ANALYTIQUES DE CARACTERISATION ET INSTRUMENTATION.....</b>	<b>43</b>
1. Spectroscopie IRTF ATR.....	43
2. Spectroscopie RMN du <sup>13</sup> C CP/MAS à l'état solide .....	43
3. Diffraction aux rayons X (DRX) .....	44
4. Spectrométrie ICP-AES .....	45
5. Microscope électronique à balayage (MEB-EDS).....	45
<b>III. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE CONSERVATION-RESTAURATION.....</b>	<b>45</b>
1. Traitement préalables aux travaux de consolidation.....	45
a. Diagnostic .....	45
b. Pagination.....	46
c. Prise de photo.....	46
d. Démontage.....	46
e. Nettoyage à sec : dépoussiérage et gommage.....	46

f. Tests avant traitements.....	46
g. Désacidification.....	47
h. Suppression d'anciens renforts ou de rubans adhésifs .....	47
i. Nettoyage aqueux .....	48
2. Travaux de Restauration .....	48
2.1 Restauration manuelle .....	48
a. Restauration des déchirures.....	48
b. Comblage des lacunes.....	49
2.2 Restauration mécanique.....	50
2.3 Traitements spécifiques finaux et restauration de reliures.....	51
a. Ebarbage, classement et reconstitution.....	51
<b>IV. TESTS DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL.....</b>	<b>53</b>
A. Vieillissement à chaleur sèche.....	53
B. Vieillissement à chaleur humide.....	54
Références bibliographiques.....	57

### ***PARTIE III : CARACTERISATION DU PAPIER MANUSCRIT- SUIVI DE L'EFFICACITE DU TRAITEMENT DE RESTAURATION***

#### ***Chapitre I : Etude des papiers manuscrits âgés de 150, 200 et 800 ans (dégradés et restaurés) : Application à la spectroscopie IRTF, DRX et MEB-EDS***

<b>Résumé .....</b>	<b>58</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>59</b>
<b>II. Echantillonnage.....</b>	<b>60</b>
<b>III. Résultats et discussions.....</b>	<b>62</b>
1. Analyse par spectroscopie IRTF-ATR.....	62
1.1 Papier manuscrit âgé de 150 ans (avant et après restauration).....	62
a. Caractérisation de la cellulose.....	62
b. Caractérisation de la colle protéique .....	63
c. Caractérisation des charges minérales .....	63



1.2 Papier manuscrit âgé de 200 ans (avant et après restauration).....	64
1.3 Papier manuscrit âgé de 800 ans (avant et après restauration).....	65
2. Analyse par diffraction aux rayons X.....	66
3. Analyse par MEB- EDS .....	71
<b>IV. Conclusion</b> .....	75
Références bibliographiques .....	76

***Chapitre II : Etude des papiers manuscrits âgés de 233, 366 et 500 ans : Etude structurale et élémentaire par spectroscopie RMN du <sup>13</sup>C CP/MAS, ICP-AES, IRTF, DRX et MEB-EDS***

Résumé.....	80
<b>I. INTRODUCTION</b> .....	81
<b>II. ECHANTILLONNAGE</b> .....	83
<b>III. RESULTATS ET DISCUSSIONS</b> .....	84
<b>1. Analyse du papier manuscrit dégradé</b> .....	84
1.1 Caractérisation par spectroscopie IRTF-ATR.....	84
1. 1. 1. Identification des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires.....	86
1. 1. 2. Caractérisation des bandes de la cellulose.....	88
1. 1. 3. Caractérisation des produits d'encollage.....	91
1. 1. 4. Caractérisation des charges minérales.....	91
1.2 Analyse par spectroscopie RMN du <sup>13</sup> C CP/MAS.....	92
1.3 Analyse par diffraction aux rayons X.....	96
a. Etude de la cristallinité de la cellulose.....	98
b. Analyse des charges minérales.....	101
1.4 Analyse par spectrométrie ICP-AES.....	102
1.5 Analyse par microscopie MEB-EDS.....	105
<b>2. Analyse du papier manuscrit restauré</b> .....	115
2. 1. Caractérisation par spectroscopie IRTF-ATR.....	115
2. 2. Caractérisation par spectroscopie RMN du <sup>13</sup> C CP/MAS.....	120
2. 3. Analyse par diffraction aux RX .....	122

2. 4. Analyse par spectrométrie ICP-AES.....	124
2. 5. Analyse par microscopie MEB-EDS.....	127
<b>IV. Conclusion</b> .....	131
Références bibliographiques.....	133

## ***Partie IV : ETUDE DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL***

<b>Résumé</b> .....	140
<b>I. Introduction</b> .....	141
<b>II. Echantillonnage</b> .....	142
<b>III. Résultats et discussions</b> .....	142
<b>1. Suivi du vieillissement artificiel par spectroscopie IRTF-ATR</b> .....	142
1.1. Etude du vieillissement artificiel des papiers manuscrits dégradés.....	142
1.1.1. Vieillissement artificiel à la chaleur sèche.....	142
<i>a. Modifications au niveau de la zone spectrale 3800-2800 cm<sup>-1</sup></i> .....	143
<i>b. Modifications au niveau de la zone spectrale 1800-400 cm<sup>-1</sup></i> .....	145
1.1.2. Vieillissement artificiel à la chaleur humide.....	149
<i>a. Modifications au niveau de la zone spectrale 3800-2800 cm<sup>-1</sup></i> .....	149
<i>b. Modifications au niveau de la zone spectrale 1800-1200 cm<sup>-1</sup></i> .....	152
1.2. Etude du vieillissement artificiel des papiers manuscrits restaurés.....	155
1.2.1. Vieillissement artificiel à la chaleur sèche.....	155
1.2.2. Vieillissement artificiel à chaleur humide.....	158
<i>a. Région spectrale 3800-2700 cm<sup>-1</sup></i> .....	158
<i>b. Région spectrale 1800-400 cm<sup>-1</sup></i> .....	160
<b>2. Suivi du vieillissement artificiel par diffraction aux rayons X</b> .....	163
2.1. Etude du vieillissement artificiel des papiers manuscrits dégradés.....	163
2.1.1. Vieillissement artificiel à chaleur sèche.....	163
2.1.2. Vieillissement artificiel à chaleur humide.....	167
2.2. Etude du vieillissement artificiel des papiers manuscrits restaurés.....	169

2.2.1. Vieillissement à chaleur sèche.....	169
2.2.2. Vieillissement à chaleur humide.....	172
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>174</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>176</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>180</b>

## INTRODUCTION GENERALE