



# Méthodologie analytique optimisée pour les échantillons de cuir



Sylvie Heu-Thao<sup>1</sup>, Laurianne Robinet<sup>1</sup>, Elise Blouet<sup>2</sup>

1. CRC-Centre de recherche sur la conservation, CNRS USR3224, MNHN, MiC, Paris, France - sylvie.heu@mnhn.fr, laurianne.robinet@mnhn.fr  
2. Atelier EBLOUET, Paris - eblouet@hotmail.com

## Introduction

L'accès à un prélèvement sur un objet du patrimoine est souvent limité, pourtant l'obtention de celui-ci est souvent indispensable pour obtenir une information complète sur les procédés de fabrication et l'état de dégradation du matériau. Pour un cuir, plusieurs informations peuvent être recherchées, telles que l'espèce animale de la peau, la nature des tannins ou l'état de dégradation, mais celles-ci nécessitent de faire appel à des techniques d'analyses différentes. Cette méthodologie propose de recueillir un maximum d'information à partir d'un échantillon unique de cuir de seulement 3 mg grâce à un plan d'expérience séquentiel et optimisé.

## Conditions analytiques

### Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les 3 échantillons de 1mg sont mis à tremper dans chacun 20 µL d'eau ultrapure pendant 2h à T<sub>ambiant</sub>, puis encapsulés pour l'analyse. Le calorimètre est chauffé à une vitesse de 10°C/min de 5°C à 120°C. La température de dénaturation (T<sub>d</sub> onset) et l'énergie (ΔH) sont enregistrés.

### Mesure du pH

Les 3 volumes d'eau de 20 µL sont réunis (V<sub>total</sub> = 60 µL) et le pH de l'extrait aqueux est mesuré avec un pHmètre muni d'une microélectrode. Quand le 3,5 < pH < 4,5 on procède à la détermination de l'indice de différence [4].

### Analyse par spectroscopie infrarouge

Les 60 µL récupérés après la mesure du pH sont séchés et le résidu sec est analysé par spectroscopie infrarouge en mode ATR diamant.

### Analyse protéomique

Quelques fibres sont prélevées (~10 µg) et une analyse des peptides est réalisée après découpage de la molécule de collagène par une enzyme spécifique, la trypsine, selon la méthode de Kirby [1]. Un spectre de masse des peptides est obtenu par MALDI-TOF et comparé à une base de données.

## Exemple d'application

Echantillons

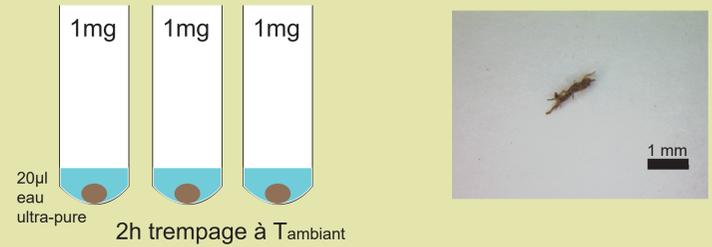
La méthodologie a été appliquée sur 2 cuirs de Russie (neuf et ancien) et un gant.



Cuir de Russie neuf fabriqué par Baker en 2013 à partir de peau de bovidé et des tannins extrait d'écorce de bouleau. Cuir de Russie CR5 provenant du Metta Catharina, navire ayant sombré en 1786 et excavé en 1973, Blouet & Mouquin [3]  
Gant blanc probablement mégissé (origine inconnue).

## Stratégie analytique

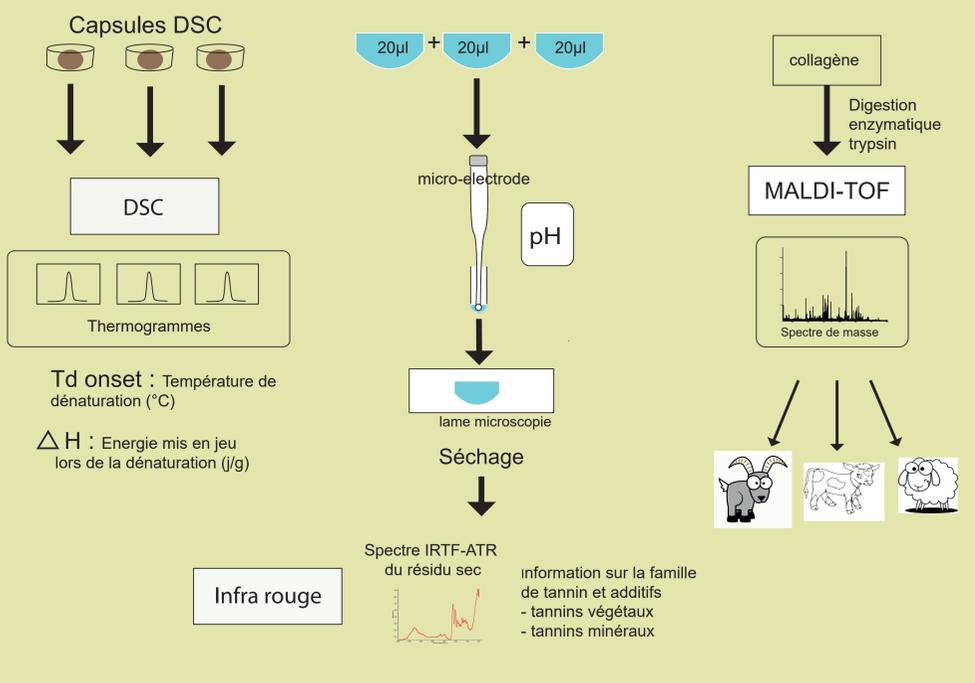
3 mg d'échantillon de cuir + quelques fibres (~10µg)



Evaluation de l'état de dégradation

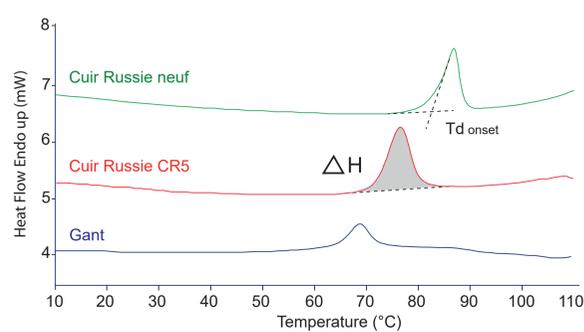
Mesure de l'acidité d'un cuir et identification des tannins

Identification de l'espèce animale



DSC/pH

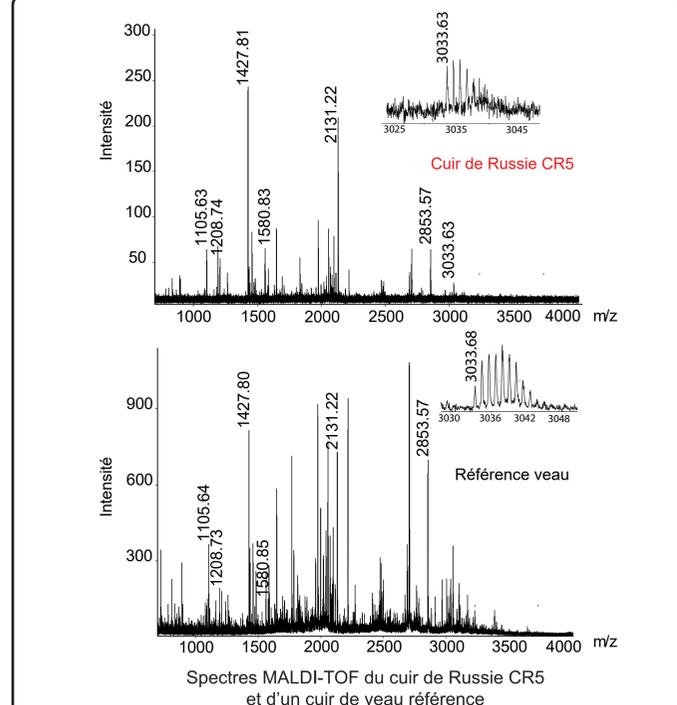
Protéomique



Echantillon	Td (onset) °C	ΔH (J/g)	pH
Cuir de Russie neuf	77,1 ± 2,0	21 ± 2	4,60
Cuir de Russie	71,9 ± 3,0	18 ± 5	5,48
Gant	66,6 ± 2,0	17 ± 6	4,67

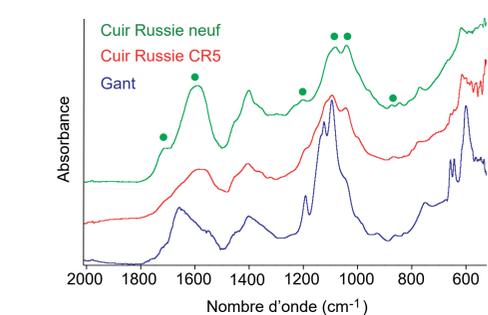
La mesure de la température de dénaturation T<sub>d</sub> et de l'énergie (ΔH) par DSC informe sur l'état de dégradation du collagène. Tous les échantillons analysés présentent une bonne conservation du collagène, car les valeurs de T<sub>d</sub> sont relativement élevées. Étonnamment, les valeurs des deux cuirs de Russie sont proches, bien que le cuir CR5 a séjourné près de 200 ans dans l'eau de mer.

Les mesures de pH indiquent l'absence d'acidité nuisible pour tous les cuirs. La valeur de pH nettement plus élevée pour le cuir de Russie CR5 s'explique probablement par son exposition à l'eau de mer qui a un pH autour de 8.



Par comparaison de spectre avec un référentiel de cuirs neufs et anciens constitué au CRC, les deux cuirs de Russie présentent tous les peptides marqueurs des bovins. M/z marqueurs: 1105, 1208, 1427, 1580, 2131, 2853 et 3033.

IRTF-ATR



Spectres Infrarouge des résidus secs de l'extrait aqueux du cuir de Russie CR5, cuir de Russie neuf et Gant

L'analyse du résidu sec par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur les composés extraits du cuir, tels que des tanins ou des produits de finition. Le spectre du résidu sec pour le cuir de Russie neuf présente les bandes caractéristiques d'un tannin végétal entre 2000 cm<sup>-1</sup> et 700 cm<sup>-1</sup> [2]. Le profil du spectre pour le cuir de Russie CR5, est similaire, cependant les bandes sont moins bien définies, probablement du fait de l'altération des tanins végétaux. Dans les deux cas, la faible intensité des bandes ne permet pas d'être plus précis sur la famille de tannin.

Le spectre du résidu sec provenant du gant révèle la présence d'un composé sulfate, indiquant un tannage minéral. Bien que les bandes soient intenses et fines, une identification formelle n'a pu être atteinte probablement du fait qu'il s'agirait d'un mélange. Sur la base de la position des bandes les composés les plus proches sont le sulfate de baryum et l'alun (sulfate double d'aluminium et potassium). Des analyses complémentaires sont nécessaires dans ce cas.

[1] Kirby, Daniel P., Michael Buckley, Ellen Promise, Sunia A. Trauger, et T. Rose Holdcraft. « Identification of Collagen-Based Materials in Cultural Heritage ». The Analyst 138, n° 17 (2013): 4849.  
[2] Falcão, Lina, et Maria Eduarda M. Araújo. « Tannins Characterization in Historic Leathers by Complementary Analytical Techniques ATR-FTIR, UV-Vis and Chemical Tests ». Journal of Cultural Heritage 14, n° 6 (novembre 2013): 499-508.  
[3] Blouet, Élise, et Sophie Mouquin. Cuir de Russie, mémoire du tan. Saint-Rémy-en-L'Éau: Monelle Hayot Éditions, 2017.  
[4] NF EN ISO 4045 décembre 1998. Cuir - détermination du pH

## Conclusion

Cette stratégie analytique, applicable à tout type de cuir, permet d'accéder à un maximum d'information sur la nature et l'état de conservation du matériau, à partir d'une quantité minimale de matière. Les informations accessibles pourront cependant être limitées selon l'état de dégradation des différents constituants. Cette approche peut encore être enrichie en couplant d'autres techniques d'analyses sans nécessiter plus de matière, telle que la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse sur l'extrait aqueux ou la spectroscopie Raman sur les résidus sec, pour tenter de préciser la nature des tannins et additifs.