



**Remise en forme et élaboration de supports de conservation de
huit paires de chaussures en cuir semi-tanné.**

**Caractérisation de l'état de dégradation, choix et protocoles de
traitement et de mise en conservation.**

Musée du quai Branly-Jacques Chirac de Paris, France.

Mémoire présenté par :

Lucile Ruynat

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration
Orientation objets archéologiques et ethnographiques

Année académique 2017-2018

Remise du travail : *16.7.2018*

Jury : 31.08.2018

Version corrigée et réimprimée : 22.10.2018

Nombre de pages : 146

« La chaussure est comme un texte d'histoire non écrit : elle révèle beaucoup de choses sur les interactions entre les groupes, les modes de vie, la disponibilité des ressources locales, les croyances spirituelles et les valeurs culturelles. »

Oakes et *al.*, 1998. Traduit depuis l'anglais.

Engagement

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »

Date et signature :

Remerciements

Mes remerciements les plus sincères et chaleureux à toutes les personnes qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail de mémoire.

L'équipe du Musée du quai Branly-Jacques Chirac pour m'avoir donné la possibilité de développer un sujet qui me tient à cœur. Notamment Madame **Éléonore Kissel**, responsable du pôle Conservation-Restauration, pour la création de partenariats avec le Centre de Recherche sur la Conservation et son travail de fond pour que tout se déroule dans les meilleures conditions. Madame **Stéphanie Elarbi**, chargée de la restauration, pour son suivi, ses nombreux conseils et son encadrement en tant que maître de stage. Madame **Daria Cevoli**, Madame **Paz Núñez-Regueiro**, Madame la Docteure **Gaëlle Beaujean**, conservatrices attachées aux unités patrimoniales Asie, Amérique, et Afrique, pour leur accord de prise en charge du corpus d'objets et leurs partages de connaissances. Monsieur **Fabrice Sauvagnargues**, chargé de conservation préventive, pour la première série de spot tests et le partage de ses connaissances. Monsieur le Docteur **Christophe Moulherat**, chargé d'analyse des collections, pour m'avoir donné accès à l'imagerie par binoculaire. Enfin, Madame **Clothilde Castelli** et Madame **Elsa Debiesse**, restauratrices spécialisées textiles et sculptures, pour leurs partages, conseils et enthousiasmes.

Madame **Isabel Garcia-Gomez**, conservatrice-restauratrice responsable du Musée d'Ethnographie de Genève, pour la constance de son enthousiasme, de ses encouragements, de son suivi, de ses multiples corrections et conseils et de son engagement indéfectible en tant que mentore tout au long de ce travail.

Madame la Docteure **Laurianne Robinet**, ingénieure de recherche, et Madame **Sylvie Heu-Thao**, technicienne de la recherche, du pôle cuir et parchemin du Centre de Recherche pour la Conservation (CRC) de Paris, pour les analyses protéomiques, IRTF-ATR, les mesures de températures de transition vitreuse par DSC et de pH, gracieusement menées dans les laboratoires du CRC. Également pour leurs intérêts marqués, leurs temps, leurs soifs de résultats et leurs bienveillances.

Madame **Alexandra Bouckellyoen**, restauratrice indépendante d'objets ethnographiques (Lille, France), pour ses conseils sur les traitements d'objets en cuir et le partage généreux de ses expériences de remise en forme.

Madame **Marie de Beaulieu**, restauratrice indépendante de sculptures et d'objets d'histoire naturelle (Paris, France), pour son partage de connaissances autour des résidus toxiques des objets patrimoniaux et pour la seconde série de spot tests.

Le collège d'enseignants et membres du jury du travail de master de la HE-Arc : Monsieur Le Docteur **Régis Bertholon**, Professeur HES et responsable de la filière conservation-restauration, Madame **Hortense de Corneillan**, Monsieur **Valentin Boissonnas**, Monsieur **Tobias Schenkel**, Professeurs HES et conservateur(-ice)s-restaurateur(-ice)s spécialisé(e)s, ainsi que Monsieur Le Docteur **Christian Degrigny**, Professeur HES et responsable de l'unité de Recherche en conservation-restauration.

Aux différents professeurs qui ont transmis très largement leurs savoirs et expériences. Notamment, Madame **Agnès Gelbert Miermon**, Professeure HES et coordinatrice recherche appliquée et développement à la HE-Arc, et **Christian Binet**, enseignant et conservateur-restaurateur matériaux organiques, qui ont apporté leurs aides à la construction de ce projet de master.

Mes camarades, et futures collègues, de promotion durant mes trois ans à la HE-Arc : Marion D., Évelyne R., Stéphanie U., Andrea R.-C., Marion B., Naïma G., Linda L., Anne-Catherine G., Line P., Sabine de R.. Avec une pensée particulière et amicale pour Madame **Astrid Gonnon** et Madame **Gaëlle Liengme**, conservatrices-restauratrices d'objets archéologiques et ethnographiques. Astrid pour ses relectures, ses conseils bienveillants et son enthousiasme à toutes heures du jour et de la nuit, et Gaëlle pour ses encouragements, douces attentions et pour sa German touch pour ce mémoire.

La **famille Delafon** pour leur accueil à Paris et leur chambre qui m'a permis d'écrire mon mémoire avec vue sur la tour Eiffel. **NataraJan**, Madame et Monsieur **Selda et Didier Jubin** ainsi que leur fille **Déa** qui m'ont soutenu comme un membre de leur famille et sans qui tout aurait été différent. Mes colocataires, notamment Marie, Romain et Yan pour leurs soutiens, leurs bienveillances et leur *Burkli en /ce*. Ainsi qu'à mes amis...

Enfin, ma reconnaissance la plus amicale à Madame **Alexandra Montsaingeon Eveillard**, chargée de la conservation préventive et des chantiers de collections des réserves mutualisées des musées de Marseille, référente de mon travail de licence et malheureusement partie trop vite.

Table des matières

Remerciements.....	1
Table des matières	3
Résumé	6
Abstract	7
Zusammenfassung.....	8
Introduction	9
1. Contexte du travail	11
1.1. Le choix du corpus.....	11
1.2. Conditions de conservation.....	12
1.2.1. Gestion des collections au musée du quai Branly-Jacques Chirac	12
1.2.2. Conditions de conservation passées	13
1.3. Valeurs culturelles	15
1.4. Toxicité et protection	16
2. Étude des huit paires de chaussures	17
2.1. Technologie de fabrication	17
2.1.1. Détermination de l'espèce animale d'origine	17
2.1.2. Procédés de transformation de la peau et fabrication des chaussures	22
2.1.3. Synthèse animale d'origine et tannage	32
2.2. Constat d'état.....	34
2.2.1. Caractérisation des altérations.....	34
2.2.2. Quantification de la rigidité.....	38
2.2.1. Caractérisation des déformations	39
2.2.2. Analyses instrumentales (Température de dénaturation, pH, IRTF)	40
2.2.3. Synthèse observations et analyses.....	44
2.3. Diagnostic et pronostic des altérations	45
2.3.1. Déformation des objets.....	45
2.3.2. Processus de rigidification des cuirs	46
2.3.3. Altérations associées à la déformation et à la rigidification	51
2.3.4. Autres caractéristiques à considérer	52
3. Projets de remise en forme et de mise en conservation des huit paires de chaussures.....	55
3.1. Pourquoi remettre en forme ?.....	55
3.2. Dépoussiérage et nettoyage	56
3.3. Remise en forme	57
3.3.1. Degrés de remise en forme	57

3.3.2.	Méthodes d'assouplissement du cuir	58
3.3.3.	Supports internes lors du traitement de remise en forme	64
3.4.	Supports internes de stockage.....	65
4.	Mise en œuvre des traitements de remise en forme et confection de supports de stockage.....	69
4.1.	Dépoussiérages et nettoyages	69
4.2.	Traitement de remise en forme	72
4.3.	Réalisation des supports de stockage	83
4.4.	Estimation du temps de traitement	86
4.5.	Recommandations de conservation et d'exposition	86
4.5.1.	Conditions de stockage	86
4.5.2.	Manipulations	87
4.5.3.	Conditions d'exposition	88
5.	Bilan et discussions.....	88
5.1.	Étude et traitement.....	89
5.2.	Reproductibilité	91
6.	Conclusion générale.....	93
7.	Liste Références bibliographiques	96
7.1.	Documentation générale sur le cuir et les chaussures	96
7.2.	Littérature associée aux contexte socio-culturelles et à la technologie de fabrication des chaussures du corpus	97
7.3.	Caractérisation de l'état de dégradation	99
7.4.	Analyses	100
7.5.	Traitements.....	102
7.6.	Communications orales :	103
8.	Liste des figures	104
9.	Liste des tableaux.....	109
10.	Liste des abréviations	110
11.	Lexique/glossaire.....	111
12.	Annexes.....	113
12.1.	Protocoles d'analyses	113
12.1.1.	Prise d'échantillons	113
12.1.2.	IRTF-ATR	115
12.1.3.	Mesures de la température de dénaturation par DSC	117
12.1.4.	Analyses protéomiques par MALDI-TOF	119
12.1.5.	Mesure du pH.....	121
12.1.6.	Micro-décolorimètre	123
12.1.7.	Spot Tests tannage végétal	125

12.2.	Processus d'altérations chimiques impliquant la dénaturation du collagène.....	127
12.3.	Résidus toxiques issus d'anciens traitements biocides ?	130
12.3.1.	Spot tests.....	130
12.4.	Principales méthodes d'humidification en CR	136
12.5.	H.R.E des sels	136
12.6.	Fiches objets	137
13.	Liste des produits et des fournisseurs	144
14.	Liste annexes complémentaires	146

Résumé

Ce travail de mémoire consiste en l'élaboration d'un protocole de remise en forme et de mise en conservation de huit paires de chaussures en cuir rigidifiées du Musée du quai Branly-Jacques Chirac de Paris. Le but est d'établir des protocoles de traitements en réponse à la complexité technique de remise en forme d'objets en trois dimensions avec un accès à la partie interne restreint, compliquant l'insertion de supports de soutien de leur forme. Le corpus a été sélectionné afin d'aborder un maximum de problématiques rencontrées dans les collections du musée : les chaussures présentent divers types d'altération, de rigidité et de déformations et sont issues de différentes technologies de fabrication de peuples Sud et Nord-Américain, Asiatique et Africain.

La première partie du mémoire établit le contexte du travail par la présentation de la sélection d'objets et leurs conditions de conservation passées et actuelles. Il est également abordé la mise en place d'équipements individuels et de précautions pour la collectivité en vue de potentiels résidus toxiques liés à d'anciens traitements biocides.

La seconde partie correspond à l'étude des huit paires de chaussures, la recherche documentaire et les analyses instrumentales. La détermination de la technologie de fabrication, passant par l'identification de l'espèce animale et le mode de tannage, permet d'en caractériser l'impact sur l'état de préservation des chaussures. Le constat d'état définit les altérations et les types de déformations ainsi qu'un protocole d'estimation de la rigidité. Ces données mises en relation avec les mesures instrumentales montrent que certaines corrélations peuvent être établies, notamment entre la rigidité, le pH et la température de dénaturation. Le diagnostic détermine les différentes causes ayant pu mener à la déformation des chaussures, ainsi qu'à leur rigidification, et fait état d'autres caractéristiques et risques à considérer pour la conservation et les traitements de remise en forme.

Enfin, les projets et les traitements de remise en forme élaborés en fonction des caractéristiques et des risques établis par le diagnostic. La remise en forme consiste en l'assouplissement temporaire du cuir et l'utilisation de supports provisoires, puis la confection de supports de stockage. Les objets ont été assouplis localement par apport de petite quantité d'eau liquide avec membrane SympaTex® ou entièrement en enceinte humide par apport d'eau sous forme vapeur. À la suite de tests, l'humidité relative des enceintes a été tamponnée à 75% par une solution d'eau saturée de sel alimentaire. Des structures gonflables ont été testées pour effectuer des remises en formes progressives. La méthode s'est révélée efficace lors de traitements locaux de zones particulièrement altérées ou pliées. Lors du séchage, la morphologie des objets a été maintenue par des supports en mousses et des mises sous poids. Plusieurs modèles de supports de stockages ont été élaborés en fonction de la morphologie des chaussures, les nécessités de soutien et la facilité d'insertion/retrait.

Abstract

This master thesis consists of a protocol development to reshape eight pairs of stiffened leather shoes from the Musée du quai Branly-Jacques Chirac in Paris. The purpose is to establish protocols regarding the technical complexity of reshaping three-dimensional objects complicated by limited access to the internal parts. The corpus was selected to approach a maximum of problems encountered in the museum's collections; the shoes present various types of alteration, stiffness and deformations and come from different manufacturing technologies of American, Asian and African peoples.

The first part of the thesis set the context of the work, presenting the selection of objects and their past and current conservation conditions. Another topic was the establishment of security measures regarding potential toxic residues due to previous biocide treatments.

The second part corresponds to the study of the eight pairs of shoes, documentary researches and instrumental analysis. The determination of the manufacturing technology, notably the animal species identification and type of tanning, allows the characterization of the impact on the state of preservation of the shoes. The condition report defines deteriorations and deformation types as well as a stiffness estimation protocol. Some correlations can be established between these data and shrinkage temperature and pH measurements. The diagnosis determines possible causes of the shoes' deformations and stiffness and mentions other characteristics and risks to consider for conservation and reshaping treatments.

Finally, reshaping projects and treatments were developed in line with characteristics and risks established by the diagnosis. Reshape shoes consists of the temporary softening of the leather, the use of temporary supports and then the manufacturing of storage supports. The objects were water softened locally with SympaTex® membranes, or entirely in a humidity chamber. In the wake of tests, the relative humidity of the humidity chamber was buffered at 75% with a saturated water solution with cooking salt. Inflatable structures have been tested to carry out progressively reshaping. The method was efficient for local treatments of particularly altered or folded areas. During drying, the morphology of the objects was maintained by foam supports and put under weights. Several models of storage supports have been developed based on shoe morphology, support requirements and ease of insertion/removal.

Zusammenfassung

In dieser Masterarbeit wurde ein Protokoll zur Rückformung wie auch zur Konservierung von acht Paar versteiften Lederschuhen des Museums Quai Branly-Jacques Chirac in Paris erarbeitet. Das Ziel war ein reproduzierbares Konservierungsprotokoll zu etablieren, welches der technischen Komplexität der Rückformung dreidimensionaler Objekte mit begrenztem Zugang zum Inneren und somit auch erschwertem Einfügen eines Supports zur Formunterstützung gerecht wird. Das Korpus wurde ausgewählt, um möglichst viele Problematiken zu umfassen, welche in der Sammlung des Museums vorkommen; die Schuhe weisen verschiedene Degradationsarten, Versteifungsgrade und Verformungen vor und wurden mit unterschiedlichen Techniken sowohl von amerikanischen, asiatischen als auch afrikanischen Völkern hergestellt.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Auswahlkriterien der Objekte sowie deren aktuelle und vergangene Konservierungsverhältnisse vorgestellt. Anschliessend wird auf die persönlichen wie auch allgemeinen Schutzvorkehrungen in Hinsicht auf potentielle Schadstoffresten wegen ehemaligen Biozidbehandlungen eingegangen.

Die Untersuchung der acht Schuhpaare mittels optischer Beobachtung, Literaturrecherche und instrumenteller Analytik wird im zweiten Teil vorgestellt. Der Konservierungszustand der Schuhe konnte dank Bestimmung der Herstellungstechnik (vor allem der Bestimmung von Tier- und Gerbungsart) besser eingeschätzt werden. Die Zustandsbeschreibung erfasst Schäden und Verformungstypen und definiert das Protokoll zur Einschätzung des Versteifungsgrades. Durch diese Informationen und in Verbindung mit instrumentellen Messungen konnten Verbindungen zwischen der Versteifung, dem pH-Wert und der Denaturierungstemperatur erkannt werden. Die Diagnose bestimmt die möglichen Ursachen für die Deformation und Versteifung der Schuhe und beschreibt mögliche Risiken in Bezug auf die vorgesehene Konservierung und Rückformung der Objekte.

Schliesslich wurden in Anbetracht der Charakteristiken und Risiken, welche in der Diagnose erläutert wurden, Behandlungsprotokolle erarbeitet. Dank temporärem Geschmeidigmachen des Leders und mit Hilfe von provisorischen Supporten konnten die Schuhe rückgeformt werden. Nach der Rückformung wurden Lagerungssupporte hergestellt. Die Objekte wurden entweder durch lokale Befeuchtung mit Hilfe von Gore-Tex®-Membranen oder in einer Feuchtkammer geschmeidig gemacht. Anhand von Tests wurde festgelegt, dass zur Behandlung eine relative Luftfeuchtigkeit von 75% (mit einer gesättigten Kochsalzlösung stabilisiert) verwendet wird. Aufblasbare Supporte wurden für die progressive Rückformung getestet. Diese Methode erwies sich zur lokalen Rückformung von sehr beschädigten oder gefalteten Bereichen als effizient. Während der Trocknung wurde die Form der Objekte durch Schaumstoffsupporte und Gewichte stabilisiert. Mehrere Modelle für Lagerungssupporte wurden je nach Morphologie der Schuhe, Stützungsnotwendigkeit und Einfüge- bzw. Herausnahmemöglichkeit entwickelt.

Introduction

Les chaussures, en tant qu'objets quotidiens communs, lient les populations les plus éloignées géographiquement, culturellement, et même temporellement. Leur morphologie corrèle avec leur fonction première de protection du pied. Ainsi, ces objets nous sont généralement reconnaissables, familiers et possèdent naturellement des caractères universels.

D'un autre côté, les chaussures se distinguent entre elles par leur technologie de fabrication et leur esthétique, ces distinctions étant principalement liées à leur origine culturelle. Il en résulte que les chaussures sont des témoins socioculturels : il n'est donc pas étonnant qu'elles aient été prélevées pour les comparer, les étudier, dans le but de comprendre les populations.

En contrepartie, l'aspect trivial des chaussures n'a pas toujours aidé à les considérer comme des objets spécialement précieux et donc de les stocker comme tels. Également, la souplesse du cuir permet d'aplatir les objets et d'ainsi optimiser l'espace. Ces conditions de conservation, couplées avec le vieillissement naturel, induisent une rigidification du cuir et éventuellement des altérations associées de type fractures et déchirures.

Par conséquent, nombreux objets muséaux demeurent difficiles d'accès et souffrent d'un mauvais état de conservation, ce qui restreint leur rôle potentiel dans les collections. Ce mémoire a pour vocation de proposer une alternative à ce constat en abordant les traitements de remise en forme d'objets en trois dimensions, compliqués par un accès limité à la partie interne.

Huit paires de chaussures du musée du quai Branly-Jacques Chirac de Paris, représentatives de l'état de conservation des collections ont été retenues. Se plaçant dans des conditions habituelles d'atelier (contraintes usuelles de temps, d'accessibilité du matériel, de mise en œuvre et de coût), ce mémoire propose une définition des paramètres à prendre en compte lors de traitements similaires.

En première partie de mémoire seront abordés les critères de sélection du corpus ainsi que les conditions de stockage actuelles et passées. Ces objets ont potentiellement reçu d'anciens traitements biocides. Leur manipulation et leur présentation peuvent donc exposer à des résidus toxiques. Les mesures de protections individuelles et pour la collectivité seront commentées.

La seconde partie traite de l'étude des huit paires de chaussures basée sur l'observation, la recherche documentaire et des analyses instrumentales. En premier lieu, il sera abordé la technologie de fabrication, principalement les méthodes d'identification de l'espèce et du mode de tannage. En second lieu, le constat d'état définira les altérations et les types de déformations ainsi qu'un protocole d'estimation de la rigidité. Ces données seront mises en relation avec les mesures instrumentales afin de caractériser les corrélations possibles.

Le diagnostic déterminera les différentes causes ayant pu mener à la déformation des chaussures, ainsi qu'à leur rigidification. Le pronostic fera état des caractéristiques et risques à considérer pour la conservation et les traitements de remise en forme.

La troisième partie correspond à l'élaboration du projet de remise en forme en fonction des caractéristiques et des risques établis par le diagnostic. Le degré de remise en forme souhaité et les méthodes d'assouplissement temporaire du cuir seront établis. Enfin, le schéma décisionnel suivi pour la confection des supports de stockage sera commenté.

Les traitements de remise en forme seront ensuite documentés avec un regard critique sur les résultats obtenus en fonction des objectifs préalables. Nous aborderons également les conditions de reproductibilité des traitements et les points à considérer en priorité lors de traitements similaires.



Figure 1- Corpus de chaussures avant traitement

1. Contexte du travail

Cette partie présente le cadre dans lequel le travail s'est développé et les principales spécificités inhérentes à la collection à considérer lors des traitements.

1.1. Le choix du corpus

Ce travail de diplôme a été abordé comme un « chantier test »¹ afin de mettre en place des protocoles de traitements de remise en forme puis de mise en conservation de chaussures en cuir rigidifiées. La sélection s'est notamment orientée sur des bottes, car elles sont représentatives d'objets en trois dimensions avec un accès à la partie interne limité compliquant l'insertion de supports lors du traitement puis du stockage. Huit paires de chaussures ont été sélectionnées, dans le but de représenter un maximum de problématiques de remise en forme rencontrées dans les collections du Musée du quai Branly-Jacques Chirac. Les critères de sélection sont répertoriés dans le tableau 1.

État de conservation	Le corpus présente différents degrés de rigidité, de déformations, d'altérations, voire d'anciennes réparations ou restaurations.
Typologies de chaussures	Le corpus rassemble un éventail de morphologies de chaussures avec un volume interne initial plus ou moins important et accessible.
Aires géographiques et culturelles	Les objets sont issus de populations diverses, partageant leur territoire avec des espèces d'animaux qui lui sont spécifiques, et ayant développé des technologies de fabrication et de préservation de la peau a priori différentes.
Multiplicité des matériaux	Certaines chaussures sont teintées, assemblées avec de la fourrure ou encore décorées d'éléments en métal ou en piquants de porc-épic.
Par paire	Les chaussures sont toujours par paire afin de les comparer et vérifier la reproductibilité de traitements.

Tableau 1-Critères de sélection du corpus de chaussure

¹ Expression utilisée au Musée du quai Branly-Jacques Chirac pour indiquer une campagne de traitement d'un corpus d'objets représentatifs d'une problématique de conservation récurrente dans les collections, visant à établir des protocoles de traitements.

1.2. Conditions de conservation

Les conditions de conservation passées et présentes sont importantes à considérer car elles influencent l'état de préservation du corpus étudié, leur gestion et leur stockage. Les traitements et les supports de stockage seront définis de manière à s'adapter aux conditions actuelles des réserves.

1.2.1. Gestion des collections au musée du quai Branly-Jacques Chirac

Les collections du musée du quai Branly-Jacques Chirac sont composées de plus de 370 000 objets et de 700 000 pièces iconographiques. Les réserves sont organisées par aire géographique formant les unités patrimoniales d'Afrique, Amérique, Asie, Océanie et ANPO (Afrique du Nord et Proche-Orient). Le corpus étudié est attaché aux unités patrimoniales d'Afrique (chaussure du Bénin), d'Amérique (bottes d'Argentine, bottes Tchouktches, bottes d'enfant Inuites, bottes rouges Inuites, mocassins Huron-Wendats) et d'Asie (bottes de Hunza et Tlingits) (Fig.2). Les traitements de conservation-restauration effectués lors de ce projet ont été discutés et validés avec les conservateurs attachés aux unités patrimoniales concernées et sous les conseils des restauratrices de l'atelier.



Figure 2- Localisation des chaussures du corpus

Au sein des unités patrimoniales, les objets sont stockés en fonction de leur classement P.P.R.I (Plan de Prévention des Risques Inondation). Les conditions de stockage ont été établies suivant trois niveaux, afin de faciliter prioritairement l'évacuation des objets classés P.P.R.I 1, puis P.P.R.I 2, et enfin P.P.R.I 3 (Tableau 2).

P.P.R.I		Paire de chaussures
P.P.R.I 1	Stockage des objets dans des armoires sur roulettes. Les objets sont calés sur des plateaux individuels composés de polypropylène cannelé et de mousse polyéthylène Plastazote®. En cas d'évacuation, l'armoire est entièrement déplacée.	 Huron-Wendats
P.P.R.I 2	Objets stockés dans des portoirs à couvercle en polyéthylène de marque Allibert® de quatre formats différents. Le fond et les côtés sont protégés de mousses et les objets sont calés avec des blocs de mousses polyéthylène Plastazote® thermosoudés au fond ou rivetés sur des plateaux de propylène cannelé. En cas d'évacuation des portoirs peuvent être empilés puis déplacés avec un transpalette.	 Tlingits  Argentine
P.P.R.I 3	Objet stockés sur de rayonnages mobiles Compactus® dont les étagères sont recouvertes de mousse polyéthylène Plastazote®. Les objets sont maintenus par des cales mobiles : ils doivent être conditionnés avant évacuation.	 Inuites enfant  Inuites rouges  Tchouktches  Hunza  Bénin

Tableau 2- Classement P.P.R.I des chaussures de l'étude

1.2.2. Conditions de conservation passées

Les marques d'usure indiquent que toutes les chaussures du corpus ont probablement été portées avant d'entrer dans les collections. Cela implique que des matières ont pu s'imprégner dans la porosité du cuir : fluide humain (transpiration), particules du sol, ou encore sel de mer dans le cas des chaussures issus de populations à proximité du littoral.

Les bottes Inuites sont issues des expéditions françaises au Groenland menées par l'explorateur français Paul-Emile Victor, à bord du *Pourquoi pas ?*, de 1934 à 1936². Les autres paires sont issues de dons de privés, il est donc difficile de déterminer une date de fabrication exacte. Nous pouvons cependant nous référer à la date d'inventaire dans les collections et en déduire que la production est antérieure. Avant d'intégrer les collections du Musée du quai Branly à son ouverture en 2006, les objets ont préalablement été attachés aux collections du Musée de l'Homme de 1937 à 2006, et avant sa création, au Musée d'ethnographie du Trocadéro, de 1878 à 1937 (Fig.3).

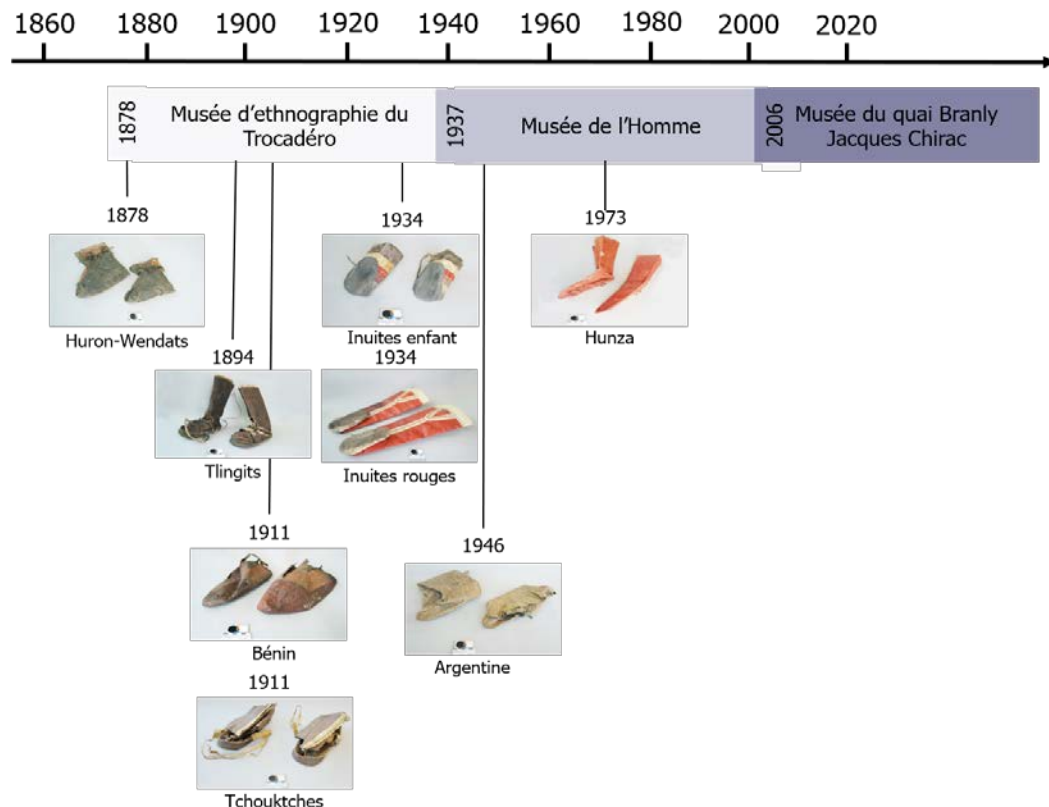


Figure 3-Frise chronologique avec dates d'intégrations des chaussures du corpus dans les collections.

Nous n'avons aucune documentation spécifique aux objets du corpus lorsqu'ils faisaient partie de la collection du Musée d'ethnographie du Trocadéro et du Musée de l'Homme. Cependant, les collections du Musée d'ethnographie du Trocadéro ont régulièrement été soumises à des traitements biocides (notamment oxyde d'éthylène et organochlorés)³. Au Musée de l'Homme, les collections étaient organisées par aires géographiques et les collections arctiques étaient stockées dans des enceintes réfrigérées régulièrement en panne. Cette même collection était régulièrement entretenue avec de la graisse de phoque dans le but de préserver la souplesse du cuir.

² Gessain, 2007, p.3

³ Toutes les informations des conditions de conservation sont issues de communications orales par Madame Stéphanie Elarbi, chargée de la restauration au musée du quai Branly-Jacques Chirac.

1.3. Valeurs culturelles

Les huit paires de chaussures ont toutes des marques d'usage indiquant qu'elles ont été utilisées. Dans certains peuples, la confection et l'utilisation peuvent être attachées à une démarche initiatique, voire spirituelle ou religieuse. Par exemple, les jeunes filles inuites commencent très vite leur apprentissage et ne pourront pas se marier sans qu'elles ne puissent subvenir au besoin vestimentaire de leurs familles⁴. Outre l'aspect matériel de protection du pied, les chaussures sont également considérées par certains peuples comme une passerelle pour atteindre le monde spirituel.

Oakes indique que les bottes hautes de type Tlingits et Tchouktches, étaient originellement portées par les femmes et que les hommes ne les portaient uniquement « lorsque les chamans ou les esprits l'ordonnaient afin de dissimuler leur identité, ou comme première étape de leur transformation symbolique d'homme en femme pratiquée lorsque les hommes avaient besoin de plus de pouvoirs spirituels. »⁵. Une démarche esthétique peut également motiver certaines ornements ou morphologies. Ainsi, les mosaïques de cuirs des bottes inuites « varient au rythme des générations et du changement de goût »⁶(Fig.4).



Figure 4- Détail de la mosaïque de cuir des bottes rouges Inuites.

Les raisons de la patrimonialisation d'objets ne sont pas toujours connues. Cependant, dans le cas du corpus d'étude, nous avons déjà évoqué que les chaussures ont intégré les collections par dons de privés, ou par prélèvement lors d'expéditions dans le cas des deux paires de bottes inuites. Paul-Emile Victor avait un but bien précis lors de ses expéditions : « ramener des objets pour combler les collections du musée d'ethnographie du Trocadéro qui ne comptent pas d'objets esquimaux d'Ammassalik » dont

⁴ Gessain, 2007, p. 73

⁵ Oakes et al., 1998, p.13. Traduit depuis l'anglais.

⁶ Gasser, 1951, p. 1154

il « reste beaucoup à étudier du point de vue de l'ethnographie et de l'anthropologie »⁷. L'objectif est donc de donner accès à la matérialité d'objets issus de populations lointaines pour les étudier et éventuellement les utiliser comme objets pédagogiques lors d'expositions. D'autre part, les motivations de collectionneurs privés peuvent être multiples ; il peut s'agir de scientifiques érudits rassemblant leur propre corpus d'étude, de passionnés cumulant les trophées de voyage, d'une fascination pour l'esthétique d'une typologie d'objets ou d'une culture, etc.

Mise à part une exposition des Mocassins Huron-Wendats au Musée de l'Homme, les archives ne font état d'aucune exposition des autres paires de chaussures du corpus. En raison de leurs déformations, elles ne sont pas non plus demandées en prêt ou pour études. Les valeurs pédagogiques et de recherche scientifique sont donc fortement impactées par l'état de préservation. Cela entraîne également l'oubli de ces chaussures représentatives de spécificités technologiques et d'esthétiques anciennes, ainsi que de l'histoire de l'étude et de l'intérêt pour les objets ethnographiques. Cela est d'autant plus dommageable pour les mocassins Huron-Wendats et les bottes d'Argentine qui sont des objets rares et très peu représentés dans les collections européennes⁸. Nous pouvons également constater que l'attribution du P.P.R.I 1 aux mocassins Huron-Wendats, et des P.P.R.I 2 des bottes d'Argentine et des bottes Tlingits ne suscitent pas plus d'intérêts que les autres paires de chaussures.

1.4. Toxicité et protection

Des mesures de sécurité ont été établies en raison des potentiels résidus toxiques, issus d'anciens traitements biocides, présents sur les objets. Les protocoles de spot tests d'arsenic et mercure actuellement mis en place au Musée du quai Branly-Jacques Chirac, couplés avec des analyses MFX des cotons de nettoyage, n'ont pas pu infirmer avec certitude l'absence de ces éléments sur les objets du corpus (cf. : Résidus toxiques issus d'anciens traitements biocides ? p.130). Par mesure de précaution, des gants jetables en nitrile et un masque respiratoire FFP3* seront utilisés lors des manipulations. La blouse en coton portée lors des traitements sera lavée seule en machine après chaque utilisation. Pour éviter les contaminations, les outils utilisés seront stockés séparément et nettoyés à l'éthanol en fin de traitement. Les places de travail seront couvertes de papiers de soie jetés chaque fin de journée dans un sac-poubelle dédié à cet effet. Les tables seront aspirées et nettoyées à l'éthanol avec du papier absorbant également jeté. Le dépoussiérage des objets et des espaces potentiellement contaminés sera effectué avec un aspirateur équipé d'un filtre HEPA exclusivement utilisé pour les objets contaminés.

⁷ Victor, 1934

⁸ Communications orales de Madame Paz Núñez-Regueiro, mars 2018

2. Étude des huit paires de chaussures

Cette partie sera abordée en regard croisé sur les différentes paires, de façon à établir une vision logique de l'ensemble du corpus. Une fiche individuelle pour chaque paire est en annexe (cf. : Fiches objets p.137) afin d'apporter des précisions spécifiques.

2.1. Technologie de fabrication

L'espèce animale d'origine, les procédés de transformation de la peau et les traitements d'entretien lors de l'utilisation dépendent principalement de l'accessibilité des matériaux, des connaissances, des technologies traditionnelles, ainsi que des propriétés désirées de l'objet fini (épaisseur, souplesse, imperméabilité, etc.). Tout au long de la vie de l'objet, de nombreux facteurs modifient les propriétés physicochimiques des cuirs et les transforment en matériau composite et complexe⁹. Afin d'en caractériser l'impact sur l'état de préservation des chaussures, il est donc nécessaire de déterminer l'espèce animale d'origine ainsi que les procédés de transformation et d'entretien de la peau.

2.1.1. Détermination de l'espèce animale d'origine

- Structure de la peau

La peau de mammifère varie en fonction de l'espèce animale, mais elle est toujours sensiblement composée suivant la même stratigraphie¹⁰. De la couche extérieure à l'intérieur trois parties principales se distinguent (Fig.5) :

- **L'épiderme** : Mince couche à la surface de la peau. Il peut s'enfoncer profondément dans le derme pour former un bulbe ou follicule des poils.
- **Le derme** : La plus grande couche composée de deux parties distinctes. La première comprise entre l'épiderme et la base des follicules pileux est formée de fibres minces très serrées : la partie fleur du derme. La seconde beaucoup plus épaisse est constituée d'un feutrage plus lâche de fibres plus grosses : la partie chair du derme.
- **Le tissu sous-cutané ou l'hypoderme** : Feutrage continu au derme très lâche de fibres longues disposées presque horizontalement. Des cellules graisseuses y sont réparties en plus ou moins grande quantité en fonction de l'espèce.

⁹ Comme nous l'avons déjà évoqué dans, même lorsque les objets appartenaient déjà aux collections du musée ils ont pu encore subir différents traitements, notamment de graissage.

¹⁰ La description a été effectuée suivant deux sources principales : Jullien et Gavend, 2002 p.8-9 et Chahine, 2013, p.15-19.

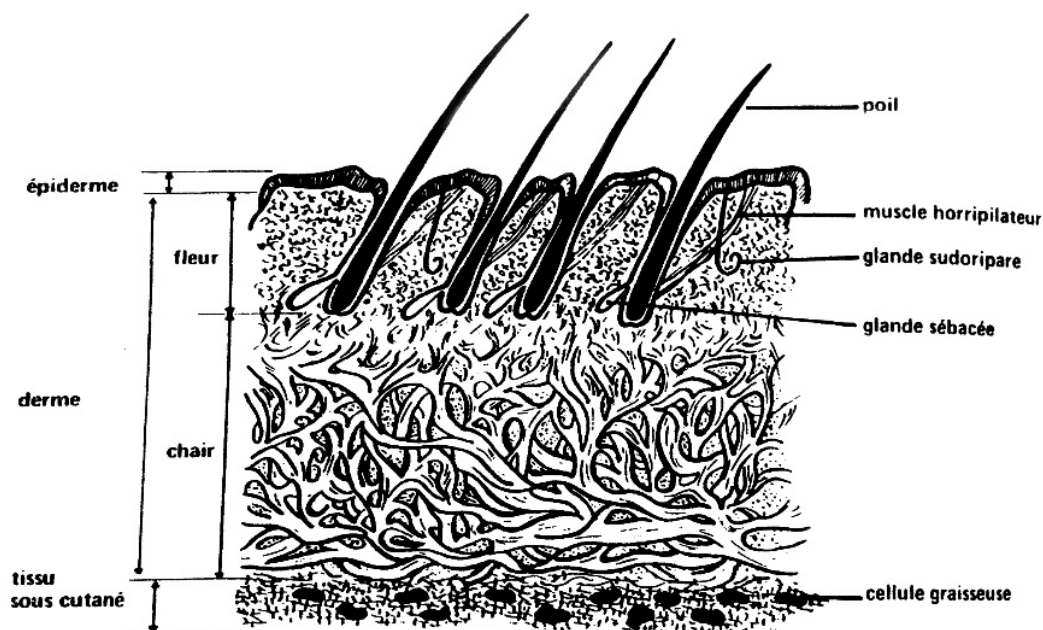


Figure 5- Stratigraphie type d'une peau de mammifère. ©Jullien et Gavend, 2002.

Hormis dans le cas de la fourrure où les poils sont également préservés, le derme est généralement la seule couche à être conservée lors de la confection d'objets en cuir ou en peau. Les constituants du derme sont le collagène (70% de sa masse sèche¹¹), puis les protéines élastines qui confèrent notamment les propriétés élastiques de la peau et d'autres éléments secondaires.

Le collagène est l'élément qui confère le plus de propriétés à la peau puis au cuir, c'est pourquoi nous le développons davantage.

Le collagène est une protéine fibreuse d'environ 300 nm de long, qui se distingue en différents types de codes avec des gènes distincts. Le derme des mammifères est composé majoritairement de collagène Type I (60-80%), puis de collagène type III (15-25%) et de collagène type V (2-5%)¹². Ces trois collagènes sont qualifiés de fibrillaires par leur capacité à s'assembler pour former des fibrilles elles-mêmes assemblées pour former des fibres (Fig.6). Ce sont les fibres qui forment les réseaux tridimensionnels insolubles, organisés et inextensibles dans toute l'épaisseur du derme¹³. Les fibres confèrent également les propriétés de résistance mécanique des tissus conjonctifs*.

¹¹ Izquierdo, 2015, p.30

¹² Izquierdo, 2015, p.32

¹³ Kite et Thomson, 2006, p.6.

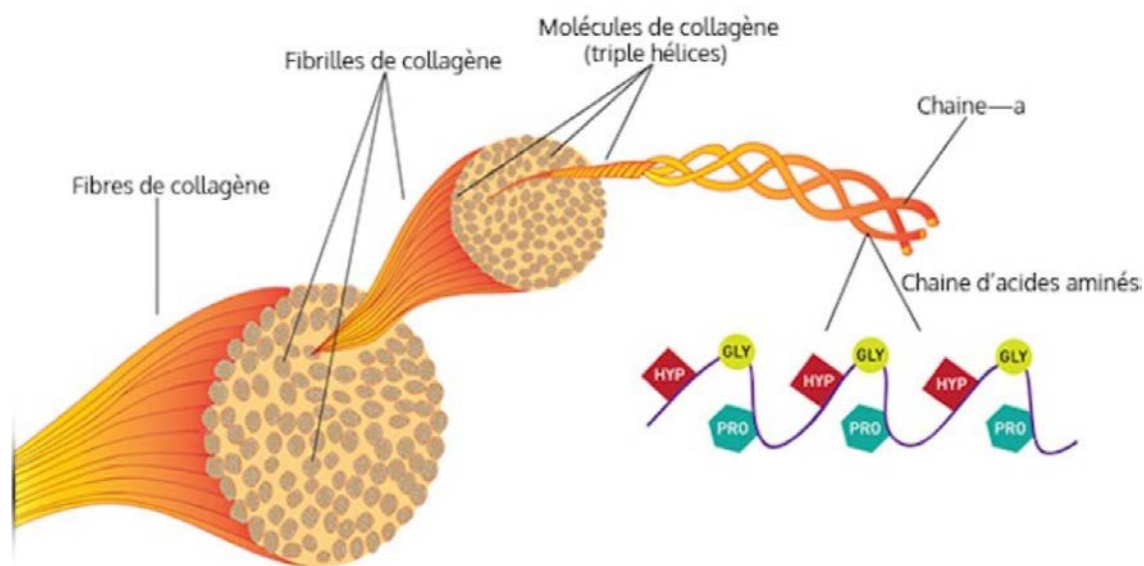


Figure 6- Structure du collagène de la fibre aux acides aminés. © Majlergaard, 2016

Le collagène est synthétisé dans les tissus conjonctifs par les fibroblastes sous forme de structures hélicoïdales : les molécules de tropocollagène* composées de trois chaînes polypeptidiques α associées. Les chaînes polypeptidiques α sont composées d'une séquence d'acides aminés liés par des liaisons covalentes*, les liaisons peptidiques. Les acides aminés sont la plupart du temps composés :

- d'un groupement acide carboxylique (-COOH)
- d'un groupement amide primaire (-NH₂)
- d'un atome d'hydrogène (H)
- d'une chaîne carbonée latérale (-R) dont la nature détermine l'acide aminé. Les principaux acides aminés du collagène sont la proline et la glycine, et les deux isomères de l'hydroxyproline¹⁴ (Fig.7).

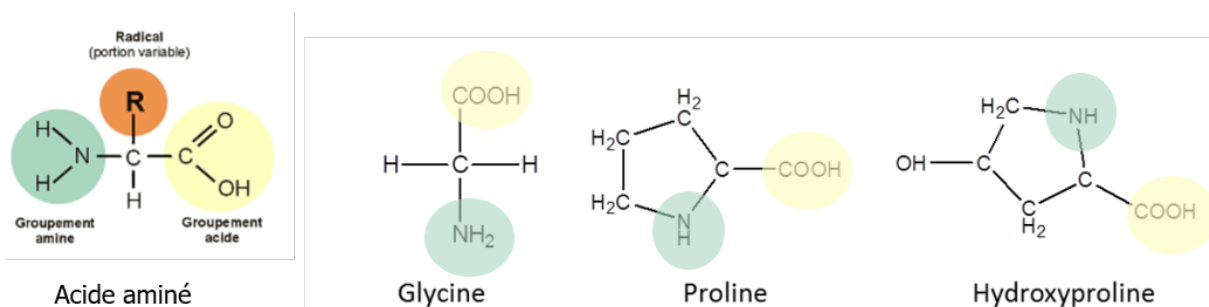


Figure 7- Structure générale d'un acide aminé (à gauche) et des principaux acides aminés constitutifs de la molécule de collagène.

¹⁴ Kite et Thomson, 2006, p.5.

Les triples hélices de tropocollagènes sont maintenues par de nombreuses liaisons hydrogène* entre les acides aminés des différentes chaînes α (Fig.8, à gauche). La stabilité de ces liaisons faibles dépend de l'éloignement des groupements réactifs ; elles sont donc d'autant plus fortes si les groupements sont proches¹⁵. De plus, les molécules d'eau jouent un rôle important dans la stabilisation de la triple hélice en créant une gaine supramoléculaire et par la formation de liaisons hydrogène (Fig. 8, à droite)¹⁶.

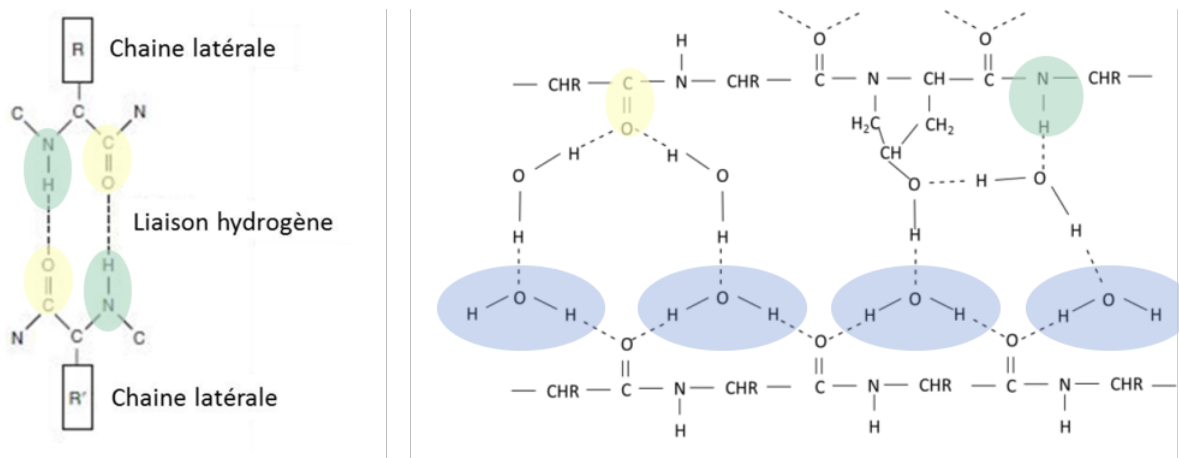


Figure 8- Schéma de la liaison hydrogène (H) au niveau de deux d'acides aminés (à gauche) et liaisons hydrogène entre les molécules de collagène et celles d'eau. En jaune : groupement acide carboxylique ; en vert : groupement amide, et en bleu : molécule d'eau. © Izquierdo, 2015

○ Détermination de l'espèce animale

Dans le cadre de ce travail, il a été possible d'identifier les espèces animales par analyses protéomiques. Cependant, dans des conditions d'atelier, il n'est pas forcément aisé de pouvoir mettre en œuvre ce genre d'analyses pour des questions d'accessibilité, de coût ou même de temps. Au début de ce sous-chapitre, différentes pistes seront donc évoquées pour déterminer l'espèce animale d'origine. Le tableau 3.p.33 présente les observations binoculaires, la détermination de l'espèce par analyse protéomique, et le type de tannage.

Bien que la composition générale soit sensiblement toujours la même dans le cas des peaux de mammifères, elles se caractérisent par des variations d'aspect, de toucher, de densité, d'épaisseur et de résistance¹⁷. En particulier, la reconnaissance des espèces peut s'effectuer par la comparaison morphologique du côté fleur de la peau. En effet, chaque espèce animale porte les caractéristiques uniques de son espèce, déterminées par la distribution et l'arrangement des follicules et des pores côté fleur¹⁸.

¹⁵ Kite et Thomson, 2006, p.5.

¹⁶ Covington, 2009, p.100

¹⁷ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

¹⁸ Chahine, 2013, p.46

En pratique, cette identification peut s'avérer complexe, notamment si la fleur est recouverte d'un revêtement de surface (ex. peinture) ou si elle est altérée. D'autre part, sur un même animal, les propriétés peuvent être très différentes en fonction de l'emplacement du prélèvement de la peau nécessaire à la fabrication de l'objet¹⁹. Ceci complique l'identification par un opérateur peu exercé à ce type d'examen, d'autant plus que certaines espèces sont peu étudiées et qu'il n'existe pas d'imageries de références. Dans le cadre de notre étude, l'observation de la fleur des cuirs a permis d'établir des ressemblances et donc de projeter que certaines chaussures sont fabriquées à partir de peaux prélevées sur une même espèce animale (cf. Images Tableau 3 p.33). L'observation peut être couplée avec des recherches documentaires afin de confirmer ou infirmer certaines suppositions.

L'origine géographique dont les chaussures sont issues peut donner des informations sur les animaux vivants sur ce territoire. Au sein d'un même peuple, il peut exister des différences en fonction des espèces animales accessibles. Par exemple, les tchouktches de la péninsule de Tchoukata au nord-est de la Fédération de Russie, dont une paire de bottes de l'étude est issue, travailleront principalement la peau de rennes à l'intérieur des terres et les mammifères maritimes dans les zones côtières²⁰. Il n'est cependant pas justifié de se fier à ce seul critère, car des échanges ont pu être pratiqués que ce soit au sein d'une même population ou par le biais du commerce international.

L'utilisation des chaussures peut également mener à différents choix de peau, notamment entre la semelle et les autres éléments. En effet, les chaussures ont pour principale fonction de protéger le pied, notamment suivant les caractéristiques décrites par Halasz-Csiba²¹ : « Souplesse, malléabilité et beauté touchante » permettent d'y tailler des empeignes* ; force, résistance, flexibilité et longévité autorisent à en faire des semelles » (Fig.9). Dans cette optique, les chaussures arctiques côtières comportent généralement une semelle de phoque barbu ou de morse en cuir épais et résistant à l'abrasion, et les autres éléments sont confectionnés avec de la peau de phoque annelé plus souple²².

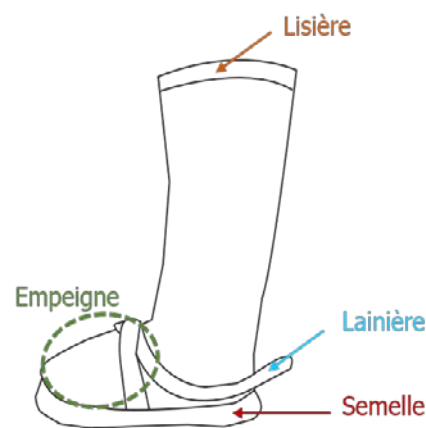


Figure 9-Terminologie de la chaussure.

¹⁹ Chahine, 2013, p.47

²⁰ Oakes et *al.*, 1998, p.136

²¹ Halasz-Csiba, 2001, p.92

²² Oakes et *al.*, 1998, p.142

Le choix de la peau d'origine peut également dépendre de croyances, de savoir-faire et de coutumes. En effet, suivant les cultures, différentes croyances et rituels sont reliés à l'obtention d'une peau, du sacrifice de l'animal à la récupération de la peau après consommation. Les bottes d'Argentine du corpus étudié sont de type *bottas de porto* et sont portées par les cavaliers *gauchos* gardiens de troupeaux. Avant que cette pratique ne soit interdite, elles étaient traditionnellement fabriquées par le *gaucho* lui-même à la suite d'un rituel de mise à mort de son propre cheval²³. Quant à eux, les mocassins Huron-Wendats sont traditionnellement fabriqués avec la peau d'orignal, un élan d'Amérique du Nord. Enfin, le peuple Inuit, traditionnellement chamaniste avec des croyances animistes, définit des règles strictes de chasse du phoque, de consommation alimentaire, de récupération et de préparation de la peau ainsi que de confection d'objets²⁴.

2.1.2. Procédés de transformation de la peau et fabrication des chaussures

Cette sous-partie met en relation les observations, la littérature ainsi que les résultats d'analyse IRTF-ATR, MFX et des spots tests d'identification des tannages végétaux. Une synthèse des résultats par objet est présentée dans le Tableau 3 p.33 et les protocoles et résultats d'analyse sont en annexe (cf. : Protocoles d'analyses p.113). Certaines méthodes traditionnelles de transformation de la peau sont toujours pratiquées, notamment dans certaines populations autochtones d'Amérique du Nord²⁵. Il est également possible de constater des phénomènes de transmission de savoir, par exemple les bottes Tlingits de Fédération de Russie sont proches des bottes Tchouktches d'Alaska²⁶ (Fig.10).



Figure 10- Bottes Tchouktches (à gauche) et Tlingits (à droite).

²³ Assunção, 1963, p.22

²⁴ King et al., 2005, p.12

²⁵ Hillman, 2013, p. 29

²⁶ Gasser, 1951, p.1155. Bien que ce phénomène de transmission soit connu notamment des populations arctiques, il se peut également qu'il y ait pu avoir une erreur d'attribution géographique dans l'histoire muséale de l'objet.

Quelque soit la technologie de fabrication, l'animal une fois abattu est dépecé soit en volumes sous forme de tube, soit en peau plate par découpe le long du ventre et des pattes ou nageoires²⁷. Suivant les aires géographiques et culturelles, des procédés de salage, de séchage ou encore de stockage dans la glace permettent de mettre en attente une peau en évitant sa putréfaction²⁸. La confection de chaussures, et plus généralement de vêtements, est ensuite entourée de symboliques où les tâches peuvent être consciencieusement réparties notamment entre les hommes et les femmes. Par exemple, une lourde responsabilité incombe aux femmes inuites lors de la confection des habits de leur mari pêcheur. Comme l'exprime Gessain, « si elle est mauvaise couturière, si les vêtements ne remplissent pas bien leur office, un jour de tempête elle sera veuve, à moins que son mari l'ait déjà quitté pour une plus habile »²⁹. Différentes étapes de préparation de la peau sont mises en place en fonction des cultures, à commencer par le nettoyage et le trempage dans des solutions aqueuses, suivis de diverses opérations mécaniques (raclage, retrait des poils, foulage et parfois masticage) afin de ne conserver que le derme, ainsi que les poils dans le cas de fourrure³⁰. La peau est ensuite transformée en cuir par un processus de tannage.

o Le tannage

Le tannage est l'étape qui a le plus d'impact sur le changement des propriétés physico-chimiques de la peau en la transformant en cuir imputrescible³¹, résistant à l'eau³² ou à la chaleur grâce à des propriétés de résistance microbologique, mécanique, etc.³³. Un grand nombre de procédés de tannage sont mis en œuvre à travers le temps et le monde, des plus ancestraux et rudimentaires transmis de génération en génération aux tannages les plus complexes et normés issus de l'industrie³⁴. La réaction de tannage se produit principalement dans les zones réactives amorphes de la structure fibrillaire de la peau, par des liaisons de pontages -ou réticulation- entre les chaînes polypeptidiques³⁵ (Fig.11).

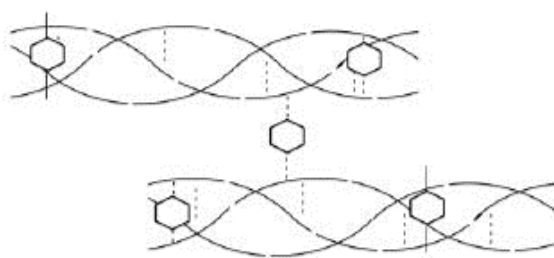


Figure 11- Schéma du pontage effectué par le tanin représenté par les hexagones. © Izquierdo, 2015

²⁷ Oakes, 1998, p.13

²⁸ Gasser, 1951, p.1964

²⁹ Gessain, 2007, p.118

³⁰ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

³¹ Covington, 2009, p.111.

³² Chahine, 2013, p. 83

³³ Izquierdo, 2015, p.44

³⁴ Oakes, 1998, p.13

³⁵ Chahine, 2013, p. 83

Le tanin doit présenter plusieurs sites actifs afin de se lier avec au moins deux fonctions de la structure du collagène. Selon sa nature, les zones actives et les modes de fixation sont plus ou moins complexes et fournissent des cuirs de qualités différentes et plus ou moins souples. Différents types de tanins peuvent être combinés. Le tanin joue également un rôle de plastifiant en remplaçant l'eau libre présente dans les capillaires entre les fibres et les fibrilles du collagène³⁶. Cela évite qu'elles se lient de manière irréversible entre elles et permet de garder leurs individualités et leurs mobilités.

Si la pénétration et la fixation du tanin s'effectuent dans tout le tissu dermique, le tannage est un traitement théoriquement permanent³⁷. Comme nous le verrons, cela n'est pas toujours le cas notamment pour les semi-tannages ou pseudo-tannages où peu d'interactions chimiques sont mises en jeu entre le tanin et les protéines de la peau³⁸. Voici la liste des processus de tannage mis en œuvre pour les chaussures de l'étude³⁹.

➤ Tannage à la graisse :

Les analyses IRTF-ATR démontrent la présence de corps gras dans les mocassins Huron-Wendats et les bottes Tlingits et d'Argentine⁴⁰ (cf. : Annexe IRTF-ATR p.115). Cette technologie de tannage « rudimentaire » de la peau et des fourrures⁴¹ par application de graisses ou d'huile est pratiquée partout dans le monde et depuis la préhistoire. En effet, elle ne nécessite pas une lourde infrastructure et des corps gras sont généralement facilement accessibles⁴². Il n'est donc pas étonnant de la retrouver chez des peuples nomades, comme les *gauchos* d'Argentine, ou bien chez les populations arctiques dont l'accès à la graisse de phoque est intrinsèquement lié à la pratique de la chasse⁴³.

Les acides gras présents dans les graisses forment une émulsion avec l'eau des capillaires du tissu dermique et la remplacent peu à peu⁴⁴. Plus un corps gras s'oxyde, plus il forme des radicaux libres capables de se recombinaison avec les fibres de collagènes formant des composés insolubles. Certaines populations autochtones d'Amérique du Nord en ont d'ailleurs la connaissance empirique puisqu'ils frottent leur racloir en métal sur la peau afin de dégager une légère chaleur qui favorise l'oxydation de la graisse⁴⁵. L'utilisation d'huile et de graisse est également utilisée en Occident dans le processus de

³⁶ Kite et Thomson, 2006, p. 22

³⁷ Chahine, 2013, p.83

³⁸ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

³⁹ Il convient de rappeler que cette liste est non-exhaustive en vue de la quantité de types de tannage mis en œuvre à travers le monde et le temps.

⁴⁰ La présence de corps gras peut également avoir pour origine des traitements d'entretien, ou des pratiques muséales, comme déjà mentionné.

⁴¹ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

⁴² Gasser, 1951, p. 1167

⁴³ Gessain, 2007, p.73

⁴⁴ Chahine 2013, p.86

⁴⁵ Robbe, 1975, p.206

chamoisage* dès le XVe siècle⁴⁶. Les huiles et les graisses naturelles sont principalement composées de glycérine et d'acide gras*. La grande variété de ces derniers et leurs propriétés inégales, notamment en termes d'oxydabilité, confèrent différentes qualités au cuir⁴⁷.

Les analyses IRTF-ATR des deux paires de bottes Inuites et les bottes Tchouktches n'ont pas révélé la présence de corps gras comme nous aurions pu nous y attendre d'après la littérature⁴⁸. Ceci pourrait s'expliquer par leurs trop faibles quantités pour être détectées et/ou du fait que la graisse appliquée côté de la fleur de la peau ne se soit pas imprégnée jusqu'au côté chair prélevé pour les analyses. En effet, les procédés des femmes Inuites n'impliquent pas nécessairement l'application abondante de corps gras, et la souplesse de la peau est conservée par un fastidieux travail d'étirage, de grattage, de frottement et de raclage évitant un agglutinement trop important des fibres en leur préservant leurs allongements initiaux⁴⁹. Robbe souligne que « ce travail n'est qu'un pseudo-tannage, mais ne donne pas moins aux peaux les qualités de souplesse et d'imperméabilité tout à fait adaptées au besoin des Inuits »⁵⁰. En effet, le tannage à la graisse ne peut pas être considéré comme un tannage au sens strict, car il n'y a pas de phénomène irréversible de pontage entre le tanin et les chaînes polypeptidiques du collagène⁵¹. Cependant, le fait qu'une fraction de l'eau présente dans la peau soit remplacée par des corps gras évite sa putréfaction, lui confère une certaine souplesse, et la rend relativement hydrophobe.

Les analyses IRTF-ATR soulèvent tout de même une interrogation par la détection importante de corps gras dans les bottes Tlingit, et aucune détection dans les bottes Tchouktches, pourtant de technologie de fabrication *a priori* très similaire. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les premières auraient pu subir un entretien (*in situ* ou muséal⁵²) à base de corps gras plus généreux que les secondes.

➤ Tannage à la fumée :

L'utilisation de la chaleur et de la fumée est également très présente dans les traditions des autochtones d'Amérique du Nord, notamment lors des étapes de séchage⁵³. Certains peuples, comme les Hurons-Wendat dont la paire de mocassins étudiée est issue, utilisent la fumée dont les aldéhydes et phénols forment des combinaisons stables avec le collagène⁵⁴. Les peaux sont placées quelques jours directement sur des branchages au-dessus d'un foyer creusé dans le sol et alimenté de bois, d'écorces

⁴⁶ Chahine, 2013, p.86 et p.89-92.

⁴⁷ Chahine, 2013, p. 86

⁴⁸ Gessain, 2007, p.205-206 et Robbe, 1975, p.119

⁴⁹ Robbe, 1975, p.206

⁵⁰ Robbe, 1975, p.119

⁵¹ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

⁵² Il a déjà été évoqué que les collections arctiques du Musée de l'Homme étaient régulièrement graissées jusque dans les années 2000.

⁵³ Robbe, 1975, p.203.

⁵⁴ Chahine, 2013, p.93

et de feuilles. Les peaux sont déplacées régulièrement pour que le fumage soit uniforme⁵⁵. La fumée est très souvent couplée avec d'autres tanins, comme de la graisse dans le cas des mocassins étudiés, notamment pour éviter que les fibres se lient entre elles et durcissent⁵⁶. Parallèlement, la chaleur favorise l'oxydation des graisses et donc l'effet tannant⁵⁷. Le cuir tanné à la fumée est de couleur jaune à brun ambré, parfois esthétiquement recherché, et résistant à l'eau⁵⁸. Ce procédé demande une certaine rigueur puisque la peau se rétracte si les températures lors du traitement sont supérieures à celle de la dénaturation du collagène. Si la mise en œuvre est soignée, O'Neil précise que les femmes Hurons-Wendats préparent des mocassins aussi ajustés et souples qu'il serait possible de le faire avec une peau de mouton⁵⁹.

➤ Tannage végétal :

Le spectre IRTF-ATR montre la présence d'un tannage végétal pour les chaussures du Bénin. Le test de sulfate de fer a confirmé la présence de tanin végétal, et le spot test à la vanilline a indiqué la présence d'un tanin hydrolysable (cf. : Annexes IRTF-ATR p.115 et Spot tests tannage végétal p.125).

Le tannage végétal trouve son origine dans le bassin méditerranéen et les fragments de cuir les plus anciens dateraient d'environ 2 000 ans av. J.-C.⁶⁰. Les tanins végétaux sont aujourd'hui encore largement utilisés dans le monde entier, bien que le tannage minéral introduit à la fin du XIXe siècle soit aussi très répandu⁶¹. Les tanins végétaux sont naturellement présents dans les plantes (écorces, feuilles, fruits, gommés, gousses, galles, etc.), principalement comme protection contre les insectes et les micro-organismes⁶² (Fig.12). Les multiples tanins végétaux confèrent au cuir des propriétés variables, notamment par leurs différences de poids moléculaire compris entre 500 à 20 000 daltons*. Cependant, la réaction est toujours similaire : ils précipitent avec les protéines de la peau et forment des composés insolubles⁶³.

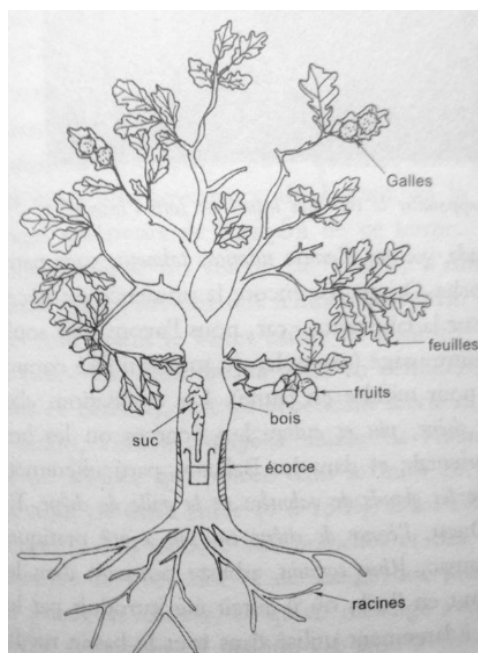


Figure 12- Différentes sources de tanins végétaux. © Chahine, 2013

⁵⁵ Gasser, 1951, p.1167

⁵⁶ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

⁵⁷ Chahine, 2013, p.93

⁵⁸ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

⁵⁹ O'Neil, 1995, p.29

⁶⁰ Reed, 1972, p.98

⁶¹ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

⁶² Chahine, 2013, p.

⁶³ Kite et Thomson, 2006, p.23

Les tanins végétaux sont des composés polyphénoliques classés en deux catégories selon leur comportement à l'hydrolyse et à la chaleur : les tanins hydrolysables (ou pyrogalliques) et les tanins condensés (ou catéchiques). Les tanins végétaux hydrolysables, comme ceux détectés pour les chaussures du Bénin, sont des esters glucidiques et carboxyphényles qui, sous l'action d'une enzyme* ou d'un acide faible*, s'hydrolysent en libérant une fraction glucidique ou polyalcoolique, ainsi que des acides carboxyphénoliques⁶⁴. Les mécanismes de fixation des tanins végétaux sont complexes — et pas toujours connus — compte tenu de la quantité de plantes et de la taille variable des macromolécules qui interviennent dans les différentes réactions. Cependant, le processus consiste principalement à la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions phénoliques des tanins avec les atomes d'oxygène ou d'azote du collagène au niveau de la liaison polypeptidique (Fig.13). Bien que leur nombre soit considérable, les liaisons hydrogène sont des liaisons faibles ; le tannage végétal est donc un semi-tannage. Suivant le type de tanin, d'autres liaisons plus fortes, mais en plus petite quantité, peuvent entrer en jeu tel que des liaisons ioniques* entre les groupes aminés du collagène et les groupes chargés négativement (phénolique ou carboxylique) des tanins végétaux⁶⁵. Des liaisons covalentes fortes peuvent également se produire entre les amines — NH₂ et des quinones provenant de l'oxydation des phénols.

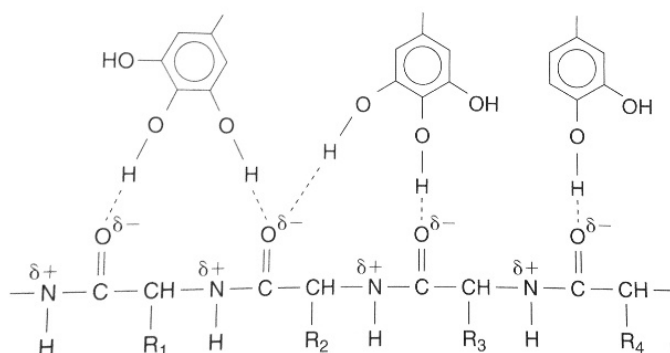


Figure 13- Liaisons hydrogène entre les fonctions phénoliques du tanin végétal avec les atomes d'oxygène d'une protéine de collagène © Kite et Thomson, 2013, p.27

De nombreuses plantes d'Afrique occidentale présentent des propriétés tannantes ; cependant, le *nautica*, fruit d'acacia, est traditionnellement majoritairement utilisé⁶⁶. Les tanins hydrolysables, généralement moins acides et composés de plus petites particules que les tanins condensés, pénètrent davantage à cœur, mais se fixent peu, produisant ainsi des cuirs souples et mous⁶⁷. Il va sans dire que ces qualités sont pratiques en raison de l'utilisation des chaussures du Bénin par les cavaliers.

⁶⁴ Chahine, 2013, p.98

⁶⁵ Chahine, 2013, p.100

⁶⁶ Halasz-Csiba, 2001, p.38

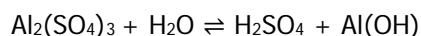
⁶⁷ Chahine, 2013, p.99

➤ Tannage à l'alun :

Les analyses IRTF-ATR ont mis en évidence la présence d'alun et de corps gras pour les bottes de Hunza (cf. : Annexe IRTF-ATR p.115). Le tannage à l'alun est le plus ancien tannage minéral connu depuis trois à quatre millénaires⁶⁸. Il est appelé *mégissage* lorsqu'il s'agit de traitement de petites peaux — principalement mouton, chèvre et veau — et *hongroyage* pour les plus grandes peaux. Les peaux mégies sont préalablement passées à l'huile⁶⁹, ce qui va dans le sens de la présence des corps gras détectés par IRTF-ATR.

L'alun existe sous forme naturelle dans la roche et il est également synthétisé de nos jours. La qualité de l'alun employée, et donc du futur tannage, dépend du taux d'impuretés dans la roche : cela implique la préconisation de certains aluns plutôt que d'autres⁷⁰. Certaines impuretés composées de métaux capables de former des complexes stables avec le collagène peuvent cependant participer au tannage⁷¹. Lors d'un tannage à l'alun, d'autres éléments sont ajoutés en quantité variable suivant les recettes telles que du chlorure de sodium (maintiens le collagène proche de son point d'équilibre ionique), de la farine (liant facilitant le maintien de l'émulsion grasse et un pouvoir blanchissant), du jaune d'œuf (assouplissant et émulsifiant). Mons fait référence à l'extraction d'alun aux alentours de Hunza à partir d'alunite (alun de potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 17H_2O$)⁷², indiquant que de l'alun naturel aurait pu être utilisé pour le tannage du cuir des bottes de Hunza.

Le tannage à l'alun génère différentes réactions simultanées, représentées dans la Fig.14 p.29. L'alun classique des tanneurs est le sulfate double d'aluminium et de potassium⁷³ de formule $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$. En présence d'eau, les sulfates d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ se transforment en acide sulfurique H_2SO_4 et en hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ suivant la formule :



L'acide sulfurique H_2SO_4 a une grande affinité avec les groupements $-NH_3^+$ des acides aminés de la chaîne latérale du collagène.

La combinaison du chlorure de sodium $NaCl$ avec le sulfate de potassium K_2SO_4 de l'alun, et le sulfate d'aluminium non dissocié, forme « des sulfates basiques » par la fixation de groupement $-OH$ en remplacement des ions SO_4^{2-} et formation de composés de taille moléculaire plus importante. Ces « sulfates basiques », de formule plus ou moins définie, deviennent de plus en plus basiques au fur et

⁶⁸ Chahine, 2013, p.121-122

⁶⁹ Lalande, 1764, p.162

⁷⁰ Chahine, 2013, p.123

⁷¹ Chahine, 2013, p.132

⁷² Mons, 1959, p.11

⁷³ La description des différentes étapes est tirée de Chahine, 2013, p.132

à mesure que la peau absorbe l'acide sulfurique H_2SO_4 , et réagissent avec les groupements $-\text{COO}^-$ ionisés des chaînes de collagène qu'ils réticulent. Il se forme alors des complexes entre l'aluminium et les groupements carboxyliques $-\text{COO}^-$. Le mûrissement (lorsque la peau est placée à l'air) améliore la fixation de l'aluminium et donne une meilleure stabilité de tannage.

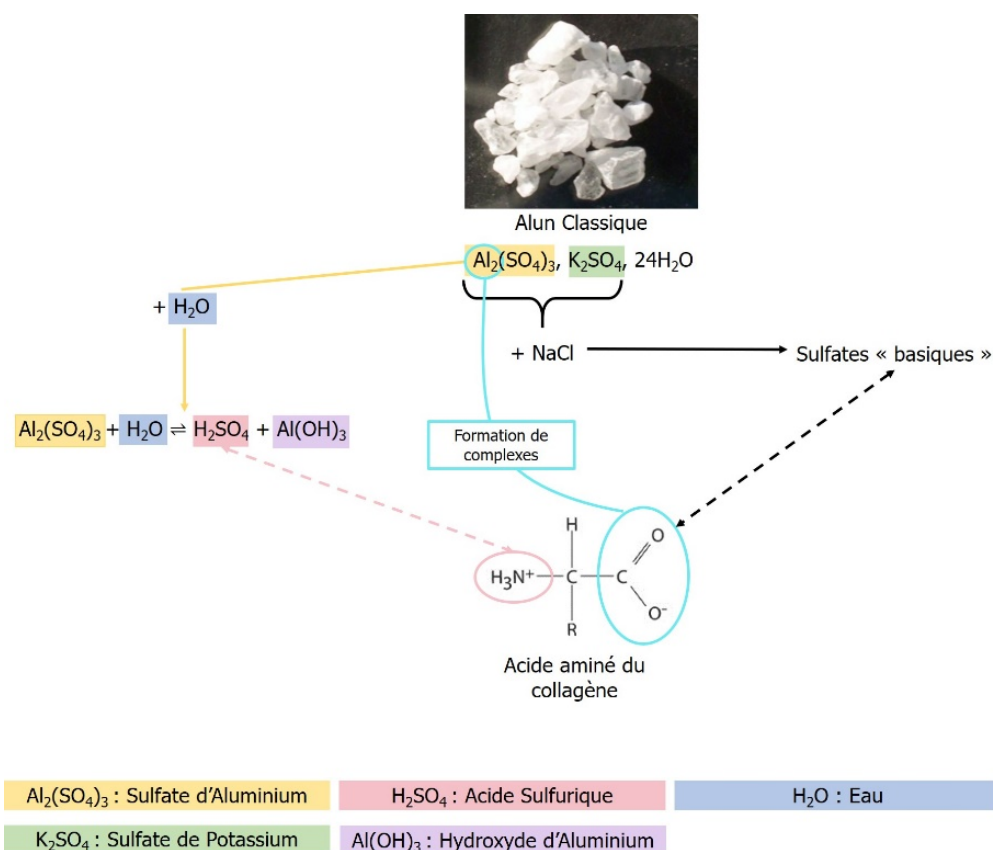


Figure 14- Synthèse des interactions lors d'un tannage à l'alun

o Découpes et coutures

La découpe du cuir pour la fabrication de chaussure suit généralement des patrons traditionnels multiples en fonction de l'utilisation, mais également des choix esthétiques. Par exemple un passe-poil, de la même couleur que la lisière supérieure et les lanières, peut être compris dans les coutures des bottes des populations arctiques (Fig.15). Le passe-poil permet d'« éviter l'usure des coutures, les fuites, et apporte une certaine esthétique »⁷⁴.



Figure 15- Détail passe-poil botte Tchouktche

⁷⁴ Gessain, 2007, p.73

Les patrons peuvent être composés d'une ou plusieurs pièces de cuir. En effet, les mocassins Huron-Wendats, les bottes de Hunza et les bottes d'Argentine n'en comptent qu'une alors que les autres chaussures comportent une pièce pour la semelle, et une ou plusieurs pièces pour l'empeigne et la tige^{*75}.

Les points de couture sont également précieusement choisis afin de répondre aux besoins utilitaires. Dans le cas des populations côtières, les bottes doivent être étanches lors de déplacements en mer. Le point invisible –dans la masse du cuir– est alors privilégié pour éviter des trous la surface du cuir. D'autre part, le tendon utilisé comme fil de couture rétrécit après mouillage, ce qui favorise l'étanchéité par resserrement de la matière⁷⁶.

Les outils sont traditionnellement fabriqués à la main à partir de bois, d'arêtes, d'ivoire ou encore de fer forgés⁷⁷. Bien que la confection de chaussures soit généralement réservée aux femmes, surtout dans les peuples autochtones d'Amérique du Nord et arctiques, la confection d'outils est cependant un travail mixte, voire exclusivement masculin. Le type de chaussure, toute comme sa confection, est entourée de croyances et de symboliques spécifiques aux populations concernées. Oakes indique par exemple que les bottes hautes de type Tlingits et Tchouktches étaient originellement portées par les femmes, et que les hommes les portaient uniquement « lorsque les chamans ou les esprits l'ordonnaient, afin de dissimuler leur identité, ou comme première étape de leur transformation symbolique d'homme en femme pratiquée lorsque les hommes avaient besoin de plus de pouvoirs spirituels »⁷⁸.

- Finitions et décorations

L'aspect du cuir peut être modifié, avant ou après fabrication de la chaussure, par une coloration dans la masse comme dans le cas des chaussures du Bénin, ou par des pigments ou des substances colorantes frottés en surface du cuir, avec ou sans liants. Les analyses MFX (cf. : Analyses MFX sur bâtonnets ouatés p.134) ont indiqué la présence de fer et de titane sur les bottes de Hunza, indiquant probablement l'utilisation d'une terre, et la présence de plomb sur les bottes rouges Inuites, indiquant l'utilisation probable de blanc de plomb ou de rouge de plomb (minium)(Fig.16). La littérature indique également l'utilisation d'ocre et de graphite par les populations sibériennes⁷⁹.

⁷⁵ Les patrons des différentes paires de chaussures sont indiqués dans les fiches individuelles

⁷⁶ Oakes et *al.*, 1998, p.136

⁷⁷ Oakes et *al.*, 1998, p.13

⁷⁸ Oakes et *al.*, 1998, p.13. Traduit de l'anglais.

⁷⁹ Robbe, 1975, p.206

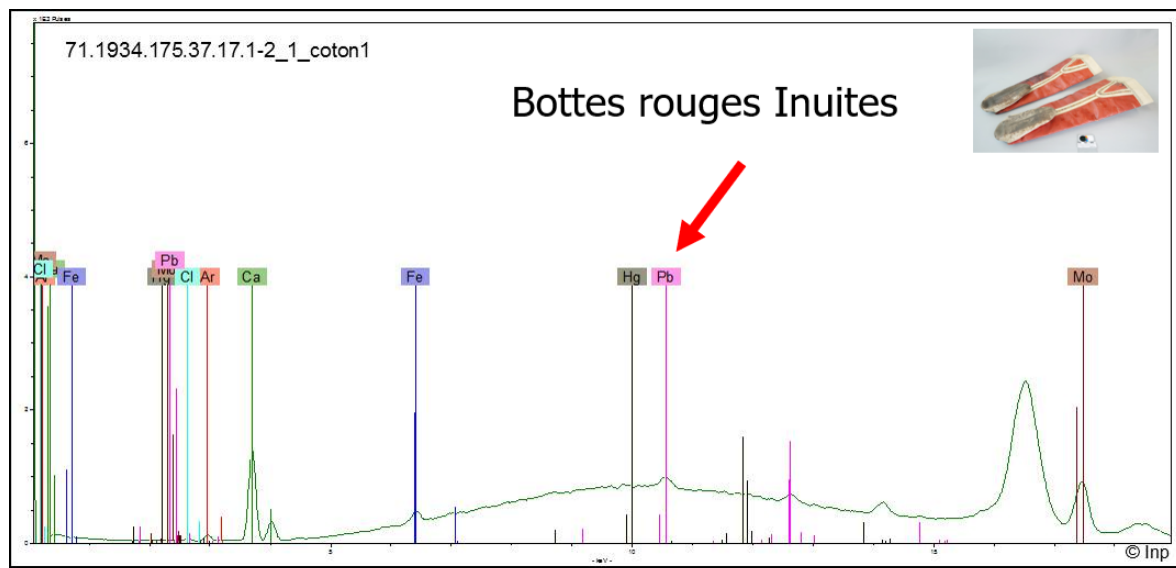


Figure 16-Spectre MFX indiquant la présence de plomb sur les cotons de nettoyage des bottes rouges Inuites

La surface du cuir peut également être décorée par la technique du cuir repoussé comme pour les chaussures du Bénin (Fig.17). Cette technologie corrèle avec le tannage végétal de ces chaussures puisqu'il conserve les impressions produites par des outils⁸⁰.



Figure 17- Détails de motifs en cuir repoussé sur les chaussures du Bénin

D'autre part, Robert décrit certaines finitions comme fonctionnelles lorsqu'il s'agit de cacher des coutures⁸¹. Les décors en piquants de porc-épie qui recouvrent les coutures du talon et du centre de l'empeigne des mocassins Huron-Wendats peuvent donc être considérés ainsi. D'autre part, les pendants en alliage cuivreux de ces mêmes mocassins ont probablement comme fonction, outre esthétique, de mettre en avant les capacités de coureur et de danseur du peuple Huron-Wendats par un « tintement joyeux »⁸².

⁸⁰ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

⁸¹ Robert, 1958, p.72

⁸² O'Neil, 1995, p.31. Traduit de l'anglais.

Les décorations peuvent faire référence à des symboles cosmologiques dans le cas des mocassins Huron-Wendats⁸³, une appartenance ethnique dans le cas des populations sibériennes⁸⁴, la fonctionnalité dans le cas des éperons des chaussures du Bénin, mais aussi aux goûts esthétiques dans le cas des mosaïques de cuir des bottes Inuites⁸⁵.

- Entretien

Les objets en cuir sont souvent graissés au cours de leur utilisation afin de conserver une certaine flexibilité et également de les rendre davantage hydrophobes⁸⁶. Robbe indique qu'un entretien des vêtements, notamment des chaussures, est nécessaire à chaque retour de chasse des populations côtières arctique pour éviter le raidissement ; ils sont mis à sécher puis étirés et régulièrement graissés⁸⁷.

D'autre part, il existe une grande tradition muséale de lubrification des objets en cuir une fois entrés dans les collections⁸⁸. Rappelons que les collections arctiques du Musée de l'Homme ont été entretenues avec de la graisse de phoque jusque dans les années 2000 (cf. Conditions de conservation passées p.13-14).

2.1.3. Synthèse animale d'origine et tannage

Le tableau 3 suivant rassemble l'observation côté fleur, l'espèce animale et le tannage du corpus. Lorsque la case de l'espèce animale est verte, cela signifie qu'il s'agit du résultat d'analyse protéomique. Dans le cas contraire, il s'agit de supposition d'après observations et la littérature.

⁸³ O'Neil, 1995, p.31.

⁸⁴ Robbe, 1975, p.201

⁸⁵ Gessain, 2007, p.73

⁸⁶ Izquierdo, 2015, p.45

⁸⁷ Robbe, 1975, p.208

⁸⁸ Kite et Thomson, 2006,p.63
















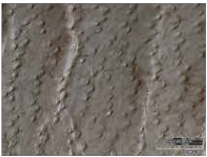
Chaussures	Observations binoculaires	Espèce animal	Tannage
 Bénin		Chèvre	Végétal hydrolysable
 Hunza		Veau	Alun
 Tchouktches		Phoque Semelle : Phoque Barbu	Séchage
 Tlingits		Phoque Semelle : Phoque Barbu	Séchage Graissage ?
 Argentine		Cheval	Séchage
 Huron-Wendats		Orignal	Fumée Graissage
 Inuites enfant		Phoque Semelle : Phoque Barbu	Séchage
 Inuites rouge		Phoque Semelle : Phoque Barbu	Séchage

Tableau 3- Synthèse de l'observation binoculaire de la fleur, de la détermination de l'espèce animale par analyses protéomique et la détermination du type de tannage

2.2. Constat d'état

Les altérations des huit paires de chaussures de l'étude sont abordées ensemble dans le constat d'état. Il s'organise suivant la caractérisation des altérations, la quantification de la rigidité, les résultats d'analyses instrumentales et une synthèse de mise en commun des différentes données. Un constat d'état détaillé et spécifique à chaque paire de chaussures est disponible en annexe (cf. : Fiches objets p.137). Une synthèse par croisement de données est proposée dans le sous-chapitre Synthèse observations et analyses p.44.

2.2.1. Caractérisation des altérations

Les tableaux 4,5 et 6 suivants définissent et répertorient les différents types d'altérations ou éléments remarquables de la structure, de la surface puis des propriétés optiques. Une croix signifie la présence de l'altération, et la case est rouge lorsque cette altération semble instable ou importante quantitativement. Si l'altération est présente sur une seule chaussure de la paire, elle est indiquée en dessous de la croix. Les encadrés rouges en dessous des tableaux correspondent à des éléments remarquables.

ÉTAT DE LA STRUCTURE									
Nom et définition	Exemple	 Bénin	 Hunza	 Tchouktches	 Tlingits	 Argentine	 Huron-Wendats	 Inuites enfant	 Inuites rouges
Fracture Rupture nette d'un cuir rigide et cassant.		X			X	X	X Mocassin1		
Déchirure Rupture avec des bords irréguliers, effilochés, lorsque le cuir conserve une certaine souplesse.		X	X				X Mocassin 2	X	
Coupure Découpe nette du cuir produite par un outil tranchant.			X						
Lacune Perte de matière dans toute l'épaisseur du cuir.			X			X	X	X	
Trou Ouverture volontaire et anthropique du cuir dans un but utilitaire.			X				X		
Partie mobile Séparation partielle d'un élément.			X		X		X	X	
Pièce Élément rapporté destiné à masquer une lacune.			X	X	X		X Anciens doublages		X

Tableau 4- Caractérisation de l'état de la structure des huit paires de chaussures











ÉTAT DE LA SURFACE									
Nom et définition	Exemple	 Bénin	 Hunza	 Tchouktches	 Tlingits	 Argentine	 Huron-Wendats	 Inuites enfant	 Inuites rouges
Lacune superficielle : Perte de la couche superficielle du cuir		X	X	X	X	X	X	X	X
Tache : Produit exogène imprégné dans la porosité du cuir.		X	X					X	X
Dépôt : Produit sec à la surface et peu imprégné dans le cuir.								X	X
Reste d'infestations: Tout résidu animal ou végétal lié à d'anciennes contaminations.			X	X	X	X		X	
Empoussièrément Accumulation à la surface de la peau de particules présentes dans l'air. Encrassement Accumulations de souillures, généralement poussiéreuses et grasses.		X		X	X	X	X	X	

Tableau 5- Caractérisation de l'état de la surface des huit paires de chaussures













PROPRIETES OPTIQUES									
Nom et définition	Exemple	 Bénin	 Hunza	 Tchouktches	 Tlingits	 Argentine	 Huron-Wendats	 Inuites enfant	 Inuites rouges
Brunissement Modification uniforme ou irrégulière de la couleur supposée d'origine du cuir en une teinte brune.					X	X	X	X	
Noircissement Modification uniforme ou irrégulière de la couleur supposée d'origine du cuir en une teinte noire.		X							X
Décoloration Perte partielle ou totale de la coloration supposée d'origine. La décoloration peut être localisée ou généralisée.		X							
Voile Fine couche de dépôts modifiant les propriétés optiques de la surface.		X				X			X

Tableau 6- Caractérisation des modifications des propriétés optiques des huit paires de chaussures

Les chaussures les plus altérées structurellement, à cause des fractures, sont le mocassin 1 Huron-Wendats, les bottes Tlingits, les bottes d'Argentine et les chaussures du Bénin. Le mocassin 1 Huron-Wendats est la chaussure dans le plus mauvais état de conservation.

La plupart des paires de chaussures présentent un empoussièrement ou un encrassement ainsi que des restes d'infestations.

2.2.2. Quantification de la rigidité

Dans la littérature, la quantification de la rigidité des cuirs suit généralement les trois catégories proposées par Larsen ; flexible, peu flexible, rigide⁸⁹. De plus, l'appréciation de la rigidité est liée à un ressenti personnel qui peut être très hétérogène en fonction de la personne qui examine l'objet. Afin de préciser cette appréciation, nous avons défini six degrés de rigidité *a priori* applicable à tous les objets en cuir⁹⁰ (Tableau 7). Si nécessaire, différents degrés de rigidité peuvent être administrés à un même objet, il n'est pas pertinent de faire une moyenne par objet, car les altérations et traitements envisagés seront spécifiques à l'état de la zone concernée. Il est entendu par « manipulation » des contraintes appliquées avec les mains sans intention de forcer la résistance opposée par le cuir.









Degrés de rigidité	 Bénin	 Hunza	 Tchouktches	 Tlingits	 Argentine	 Huron-Wendats	 Inuites enfant	 Inuites rouges
Degré I : Le cuir est uniformément très souple, il se déforme lors de la manipulation, voire sous sa propre masse.								
Degré II : Le cuir présente une tenue naturelle, bien qu'il soit assez souple pour être déformé ou remis en forme par la manipulation								
Degré III : Le cuir peut être déformé par manipulation, mais reprend sa morphologie initiale s'il n'est plus maintenu. Des plis peuvent être marqués.		Paire				Mocassin 2		Tiges et empeignes
Degré IV : Le cuir est déformable par manipulation, mais la remise en forme aura tendance à le craqueler ou le déchirer.	Paire		Tiges	Tiges	Tiges		Tiges	Semelles
Degré V : Le cuir est très peu déformable par manipulation, il est rigide et cassant.			Empeignes	Empeignes		Mocassin 1		
Degré VI : Le cuir est rigide ; il garde sa forme initiale lors de manipulation: Aucune déformation n'est envisageable par manipulation.			Semelles	Semelles	Empeignes et semelles		Empeignes et semelles	

Tableau 7-Estimation du degré de rigidité du cuir des huit paires de chaussures

Lorsque la chaussure comporte des semelles, celles-ci sont plus rigides que les autres éléments de la chaussure. La partie du pied peut également être plus rigide que la tige.

Les mocassins Huron-Wendats sont les seuls à présenter des degrés de rigidité très différents des deux chaussures.

⁸⁹ Larsen et *al.*, 1994, p17

⁹⁰ Sous les conseils de Stéphanie Elarbi, chargée de la conservation au musée du quai Branly-Jacques Chirac, un chiffre pair de degrés a volontairement été choisi afin d'éviter d'avoir un degré moyen qui pourrait être choisi par facilité. Un chiffre pair impose donc à l'examineur d'au moins choisir entre les deux degrés moyens.

2.2.1. Caractérisation des déformations

Quatre types de déformation ont été répertoriés et une seule chaussure peut en combiner plusieurs (Tableau 8). La case est rouge lorsque la déformation implique une importante partie de la chaussure ou que le type de déformation s'observe dans plusieurs zones de la chaussure. Lorsqu'une seule chaussure est concernée, elle est indiquée en dessous de la croix.













Types de déformations	Exemple	 Bénin	 Hunza	 Tchouktches	 Tlingits	 Argentine	 Huron-Wendats	 Inuites enfant	 Inuites rouges
Enfoncement : Déformation concave.		X Chaussure 2			X				X
Plis : Déformation isolée, le cuir est partiellement ou complètement rabattu sur elle-même.		X	X	X	X	X	X	X	X
Plissement : Zones déformées par un ensemble de plis ou d'ondulations, sans rabat du cuir.							X	X	
Rétraction : Resserrement supposé de la matière, parfois mis en évidence par un écartement des coutures alors mises en tension.							X Mocassin 1	X	

Tableau 8-Caractérisation des déformations constatées sur les huit paires de chaussures

Les paires de chaussures du corpus présentent toutes des plis. Ils peuvent être multipliés comme dans le cas des bottes Tchouktches et des bottes d'Argentine.

L'empeigne de la chaussure 2 du Bénin est complètement enfoncée.

2.2.2. Analyses instrumentales (Température de dénaturation, pH, IRTF)

Afin de caractériser l'état de dégradation des cuirs des chaussures de l'étude, différentes analyses thermiques et chimiques ont été menées :

- La **détermination de température de dénaturation** des fibres de collagène, par étude des thermogrammes DSC (Differential Scanning Calorimetry), afin d'en connaître leur stabilité physico-chimique. Trois mesures ont été effectuées par prélèvements, une moyenne est présentée dans le tableau ci-dessous. Toutes les mesures sont disponibles en annexe (cf. : Mesures de la température de dénaturation par DSC p.117).
- La **mesure de pH** d'extrait aqueux pour évaluer la quantité d'acide dans un cuir et estimer si la quantité d'acide fort est néfaste à la conservation. Une mesure par prélèvement a été effectuée (cf. : Mesure du pH p.121)
- **L'étude des spectres IRTF-ATR** (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée) pour déterminer les phénomènes d'hydrolyse acide, de dénaturation et d'oxydation du collagène d'après les bandes d'absorption Amide I et Amide II en comparaison de celles du collagène frais. Les prélèvements ont été analysés un minimum de deux fois ; une fois de chaque côté du prélèvement (cf. : IRTF-ATR p.115).

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 9 ci-dessous accompagné des degrés de rigidité établis précédemment. Le paragraphe 2.2.3 croise les différentes données d'observation et d'analyses. Davantage d'explications sur les analyses instrumentales telles que les principes, les équipements, les conditions opératoires sont en annexes (cf. : Protocoles d'analyses p.113-126). La prise d'échantillon est documentée en annexe (cf. : Prise d'échantillons p.113). Lorsque l'état de dégradation des deux paires de chaussures semblait identique, un seul prélèvement a été effectué sur une chaussure. Les mocassins Huron-Wendats d'aspect très différents ont été tous les deux prélevés comme deux objets distincts : d'où la séparation de la température de dénaturation et du pH par mocassin. Dans le cas des chaussures du Bénin, un prélèvement principal a été effectué sur la chaussure 2, et un plus petit prélèvement a été effectué sur la chaussure 2 dans la fracture de la semelle. Le but était de comparer les températures de dénaturation du cuir *a priori* bien conservé et d'une zone altérée.

Paire de Chaussures	Degré de rigidité	Moyenne T°C de dénaturation (et type de tannage)	pH	Étude des spectres IRTF-ATR			Éléments remarquables FTIR (autre que le collagène)
				Hydrolyse acide (ratio absorbance)	Dénaturation (Δ nombre d'ondes)	Oxydation (Bande Amide I)	
Chaussures du Bénin	Paire : IV	Chaussure 1 : 74.64°C Chaussure 2 : 74.12 °C (Végétal hydrolysable)	5.00	Inexploitable : Superposition de bandes			Tannage végétal Corps gras Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Chaussure 1)
Bottes de Hunza	Paire : III	74.12°C (Alun)	5.43	Inexploitable : Superposition de bandes			Alun Corps gras
Bottes Tchouktches	Tiges : IV Semelles : VI Empeignes : V	54.41°C (Séchage)	5.60	Détection	Absence	Absence	RAS
Bottes Tlingits	Tiges : IV Semelles : VI Empeignes : V	48.81°C (Graisse)	4.49	Inexploitable : Superposition de bandes d'absorption			Corps gras côté cœur de la peau Un ou des composé(s) non identifiés (bandes autour de 1000 cm^{-1}) au cœur de la peau
Bottes d'Argentine	Tiges : IV Empeignes et semelles : VI	40.86°C (Séchage)	4.76	Inexploitable : Superposition de bandes d'absorption			Corps gras Sulfate de calcium Stéarate de calcium (face chair) : probable réaction des corps gras avec le sulfate de calcium Composé non identifié à 1024 cm^{-1} (silicate ou phosphate ?)
Mocassins Huron-Wendats	Mocassin 1 : V Mocassin 2 : III	Mocassin 1 : 35.98°C Mocassin 2 : 40.04°C (Fumée et graisse)	Mocassin 1 : 4.96 Mocassin 2 : 4.73	Inexploitable : Superposition de bandes d'absorption			Composé non identifié (bande à 1033 cm^{-1}) Corps gras et de gypse présents de façon non uniforme
Bottes d'enfant Inuites	Tiges : IV Semelles et empeignes : VI	60.85°C (Séchage)	5.99	Absence	Absence	Absence	Sulfate / phosphate ? (bande vers 1030 cm^{-1}) du côté en contact avec la fourrure
Bottes rouges Inuites	Empeignes et tiges : III Semelles : IV	61.08°C (Séchage)	5.94	Absence	Absence	Absence	RAS

Code couleur :	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Rigidité	Degrés I et II	Degré III	Degré IV	Degrés V et VI
T°C dénaturation	Dans l'écart type du tannage	- ½ écart type du tannage	- 1 écart type du tannage	- 1.5 ou plus écart type du tannage
pH	pH>5	3.5<pH<5 sans acide forts	3.5<pH<4.5 avec acides forts	pH<3.5
Étude des spectres IRTF	Pas de détection : Valeurs comparables au collagène frais			Détection : Valeurs significativement supérieures au collagène frais

Tableau 9-Synthèse du degré de rigidité, de la température de dénaturation, du pH, de l'étude des spectres IRTF-ATR et les éléments remarquables IRTF

- Température de dénaturation (cf. : Mesures de la température de dénaturation par DSC p.117)

La température de dénaturation des fibres de collagènes est à considérer en fonction du type de tannage. Comme nous l'avons mentionné, le type de tannage induit plus ou moins de pontages entre le tanin et les fibres de collagène et laisse une plus ou moins grande fraction de fonctions réactives au sein du cuir⁹¹. Certains tannages, comme l'utilisation de graisses ou de la fumée, peuvent être très hétérogènes en fonction du type d'acides gras utilisé et de la mise en œuvre⁹². De plus, l'oxydation des graisses induit l'oxydation du collagène et cela se traduit par une sensibilité à l'eau des radicaux libres (cf. : Processus d'altérations chimique impliquant la dénaturation du collagène p.127). Ces propriétés confèrent une température de dénaturation proche de celle d'une peau brute.

La qualité d'un tannage à l'alun dépend de la pureté de l'alun utilisé, c'est pourquoi les températures de dénaturation sont très variables. De plus, les caractères ioniques des carboxylates d'aluminium confèrent une instabilité et notamment une facilité à l'hydrolyse⁹³.

Le tannage végétal est plus stable du fait d'interactions hydrophobes entre les régions les moins hydrophiles des molécules de tanin et du collagène. De plus, d'autres molécules tannantes viennent se polymériser sur des molécules déjà fixées, induisant un enchevêtrement serré⁹⁴. La température de dénaturation est donc davantage élevée par le blocage de l'eau que par les liaisons entre le tanin et le collagène⁹⁵.

La littérature donne les écarts types suivants de température de dénaturation à considérer pour des matériaux neufs ⁹⁶ (Tableau 10) :

Tannage	T°C de dénaturation (Td)
Peau de mammifère brute	55-60°C
Peau de mammifère séchée/fumée	57-62 °C
Tannage à la graisse	65-70°C
Tannage à l'alun	65-75°C
Tannage végétal hydrolysable	75-80°C

Tableau 10- Températures de dénaturation en fonction du type de tannage

⁹¹ Kite et Thomson, 2006, p. 22

⁹² Chahine, 2013, p. 86

⁹³ Chahine, 2013, p.133

⁹⁴ Chahine, 2013, p.101

⁹⁵ Principalement des liaisons hydrogène faibles

⁹⁶ Chahine, 2013, p.42 ; Kite et Thomson, 2006, p.52

Les deux paires de bottes inuites, les chaussures du Bénin et les bottes de Hunza ont des valeurs de température de dénaturation comprises dans l'écart type de référence de leur tannage. La mesure de température de dénaturation des chaussures du Bénin n'indique aucune différence remarquable entre la zone de cuir fracturée de la semelle et les trois autres mesures du cuir non altéré. Le collagène de ces quatre paires présente donc un état supposé similaire de celui d'origine.

Les bottes Tchouktches présentent une température de dénaturation comprise dans l'écart type inférieur à celle supposée d'origine. Une dénaturation est donc à considérer.

Les températures de dénaturation des bottes d'Argentine, des bottes Tlingits et les mocassins Huron-Wendats, sont inférieures de plus de 1.5 écart type en fonction de leurs tannages. La dénaturation du collagène est donc fortement avancée. Notons que les trois mesures de températures de dénaturations du mocassin 2 Huron-Wendats sont très disparates (cf. : Mesures de la température de dénaturation par DSC p.117) indiquant une hétérogénéité de la dénaturation du collagène ; la moyenne des températures n'en est pas représentative.

- o Le pH (cf. : Mesure du pH p.121)

Il est considéré que le pH de l'extrait aqueux d'un cuir ne contient pas de quantité dommageable d'acides forts s'il est égal ou supérieur à 4.5⁹⁷. Dans le cas des chaussures étudiées, la mesure du pH n'indique donc pas la présence d'acide fort susceptible de générer des phénomènes d'hydrolyse acide. Le pH n'est cependant pas la seule mesure à considérer lors de l'évaluation de l'état de dégradation d'un cuir. En effet, une oxydation couplée avec une acidification peut être à l'origine de la formation d'ammoniac qui, combiné avec des acides forts, peut aboutir à la formation de sulfate d'ammonium et augmente le pH⁹⁸.

Les deux paires de bottes Inuites ont les pH les plus élevés (5.94 et 5.99) et elles sont les plus récentes du corpus (première moitié du XXe). Cela indique que l'acidification est au début de son processus et/ou qu'éventuellement la technologie de fabrication génère des cuirs moins acides.

Le pH du mocassin 1 (4.96) Huron-Wendat d'aspect plus altéré a une valeur légèrement plus haute que celle du mocassin 2 (4.73) ; le pH ne semble donc pas entrer en compte dans le processus d'altération du mocassin 1.

Les valeurs de pH les plus faibles (4.49 à 4.76) sont celle des bottes Tlingits, les mocassins Huron-Wendats, et les bottes d'Argentine. Les causes ne peuvent pas en être définies avec certitude, cependant, nous pouvons noter que ces chaussures font partie des plus anciennes du corpus, et que les bottes Tlingits et les mocassins Huron-Wendats ont une quantité importante de corps gras.

⁹⁷ Kite et Thomson, 2006, p.62

⁹⁸ Kite et Thomson, 2006, p.62

- Étude des spectres IRTF (cf. : IRTF-ATR p.115)

La détermination de phénomènes d'oxydation, de dénaturation et d'hydrolyse acide par étude des spectres IRTF-ATR⁹⁹ est compromise lorsque des bandes d'absorption des Amide I et des Amide II se superposent à celles d'autres éléments comme l'alun, les corps gras ou le tannage végétal. Ainsi, les bandes Amides ont été étudiées pour les objets présentant des spectres où seul le collagène a été détecté : les bottes Tchouktches et les deux paires de bottes Inuites. D'après les spectres, les deux paires de bottes Inuites ne présenteraient aucun phénomène d'oxydation, de dénaturation et d'hydrolyse acide, ce qui correspond notamment aux températures de dénaturation élevées, effectuées par DSC. L'étude des spectres des bottes Tchouktches indique un phénomène d'hydrolyse acide, et l'absence de dénaturation et d'oxydation du collagène. Cela ne correspond pas aux températures de dénaturation définie par DSC inférieures d'un écart type du cuir supposé d'origine, ni à la valeur du pH élevée mesurée.

Dans le cadre de ce travail, cette étude de spectre IRTF ne pourrait donc pas être considérée seule. En effet les mesures de température de dénaturation par DSC sont plus fiables, car elles prennent en considération l'ensemble du matériau (peau, tannage, etc.), alors que les spectres IRTF se focalisent sur les bandes Amides issues du collagène éventuellement perturbées par d'autres éléments en présence.

2.2.3. Synthèse observations et analyses

Le mocassin Huron-Wendat, les bottes Tlingits et les bottes d'Argentine présentent les températures de dénaturation et les pH les plus bas, ainsi que les degrés de rigidité les plus importants (sauf pour le mocassin 2). Ces trois données corrélaient donc avec un état de dégradation avancée. Cependant, ces données doivent être considérées ensemble et une seule donnée ne suffit pas à caractériser l'état de dégradation. En effet, le mocassin 2 Huron-Wendat est visuellement en bien meilleur état de conservation et il est de deux degrés de rigidité inférieurs au mocassin 1, pourtant son pH est plus acide et la température de dénaturation, bien que plus haute, reste à plus de 1.5 écart type inférieur à celle supposée d'origine. Également, les bottes Tchouktches sont rigides alors que le pH est élevé et que la température de dénaturation n'est pas critique. Il est possible de considérer que la température de dénaturation renseigne le plus sur l'état de dégradation d'un cuir, car elle est représentative de l'état chimique et de la structure tridimensionnelle du collagène.

De plus, l'appréciation de la rigidité peut être « faussée » par le nombre d'épaisseurs de cuir. Par exemple, les chaussures du Bénin sont entièrement doublées d'une seconde couche de cuir, et les bottes d'enfant Inuites sont composées de la botte interne en fourrure et de la botte externe. La rigidité de

⁹⁹ Derrick, 1991 [en ligne]

ces deux paires de chaussures n'est donc pas principalement causée par l'altération du cuir comme le suggèrent les températures de dénaturation et les pH élevés.

Cependant, un cuir rigide, à cause de sa technologie ou de ses dégradations, aura tendance à se fracturer, comme dans le cas des mocassins Huron-Wendats, les bottes d'Argentine et Tlingits et les chaussures du Bénin.

La technologie de fabrication, notamment le tannage semble jouer un rôle déterminant sur la préservation des cuirs dans le temps. En effet, les chaussures du Bénin ou les bottes de Hunza, ayant subi respectivement un tannage végétal et un tannage à l'alun, présentent un meilleur état de préservation que les mocassins Huron-Wendats, les bottes Tlingits, ou les bottes d'Argentine graissées, fumées ou séchées. Les deux paires de bottes Inuites font exception par leurs pH et température de dénaturation relativement élevés. Cela pourrait s'expliquer par leur technologie unique d'étirement qui leur conférerait une meilleure stabilité, mais aussi par le fait qu'elles soient plus récentes.

2.3. Diagnostic et pronostic des altérations

Le diagnostic et le pronostic sont orientés sur les principales altérations et risques à prendre en considération lors d'un traitement de remise en forme par apport d'eau. Les objets présentent généralement plusieurs phénomènes d'altération simultanément, qui peuvent s'influencer mutuellement. Le pronostic fera directement suite au diagnostic dans un encadré bleu.

2.3.1. Déformation des objets

Outre les déformations issues de l'utilisation des chaussures, elles ont pu ensuite être stockées aplatis grâce à leur relative souplesse pour optimiser l'espace. Paul-Emile Victor, lors de ses expéditions en terre Ammassalik dont les deux paires de bottes Inuites sont issues, indiquera ramener des « collectes de chants, objets (3 500) et échantillons géologiques, un film et 8 000 photographies, **entassés** dans des caisses pour le rapatriement »¹⁰⁰. Cette phrase révèle donc une préférence pour la multiplication des objets plutôt qu'une attention particulière à leur stockage.

Cependant, certains matériaux de rembourrages ont pu être utilisés, tel que du journal daté de 1970 retrouvé dans les bottes Tlingits (Fig.18). Madame Cevoli, conservatrice attachée à l'unité patrimoniale Asie au musée du quai Branly-Jacques Chirac, a également fait mention de paille insérée dans les objets issus d'expéditions sibériennes¹⁰¹.

¹⁰⁰ Victor, 1934

¹⁰¹ Communications orales de Madame Daria Cevoli, mars 2018

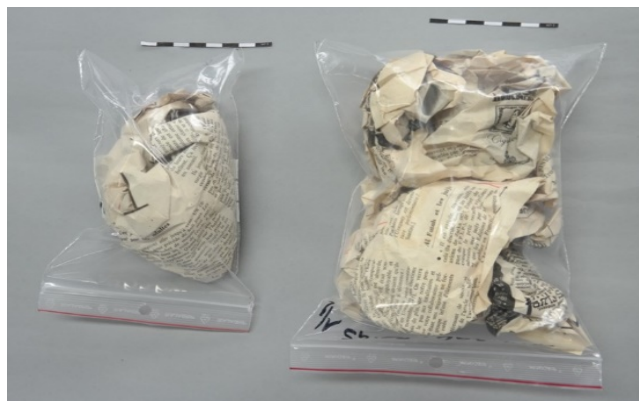


Figure 18- Journal de 1970, retrouvé à l'intérieur des bottes Tlingits. Conservé en sachet minigrip[®] avec les chaussures

Une fois les objets entrés dans les collections des musées, les chaussures ont probablement été une nouvelle fois confrontées à l'optimisation d'espace ; il pouvait alors être pratique soit de continuer à les conserver aplaties ou déformées et entassées, soit de les aplatir si ce n'était pas déjà le cas. Également, les déménagements successifs des collections ont certainement conduit à l'emballage et au transport d'une grande quantité d'objets ; les matériaux souples ont probablement été compactés pour faciliter le transport. D'autre part, sauf dans le cas des mocassins Huron-Wendats répertoriés P.P.R.I 1, les objets de l'étude ne sont pas considérés comme possédant une importance majeure dans les collections du musée. Ils n'ont donc pas été stockés avec des supports apportant un soutien mécanique adapté. Il convient de préciser que les objets en cuirs ont pu être déformés, sans savoir qu'il allait se rigidifier dans le temps et figer les déformations.

D'un point de vue mécanique, les déformations engendrent des plis, parfois marqués, qui sont autant de zones privilégiées d'abrasion et de fracture ou de déchirure lors de la rigidification du cuir. D'autre part, elles peuvent engendrer de tels changements d'aspect des objets que l'étude ou l'exposition en est compromise. Les objets très déformés sont inexploitablement et souffrent souvent de perte d'intérêt, voire d'abandon, à l'instar des bottes d'Argentine alors que peu d'exemplaires sont conservés dans les collections européennes.

2.3.2. Processus de rigidification des cuirs

- L'animal d'origine

Comme nous l'avons évoqué, la peau de mammifère se compose toujours d'une structure assez similaire. Néanmoins, la rigidité de base de la peau, puis du cuir, est intrinsèquement liée à l'animal d'origine et à l'emplacement du prélèvement de la peau à la surface du corps de l'animal¹⁰². L'épaisseur

¹⁰² Chahine, 2013, p.34.

de la peau, la proportion fleur/chair, et l'organisation tridimensionnelle des fibres de collagène jouent un rôle déterminant sur la rigidité ; plus la peau est épaisse avec les fibres de collagènes entrecroisés avec un angle faible, plus la peau est naturellement rigide. D'autre part, plus l'animal est âgé lors de l'abattage, plus les fibres ont rétréci par la réticulation naturelle, plus la peau est rigide. La saison a également un impact sur la rigidité de la peau : par exemple, les mammifères marins arctiques tués au printemps lors de la repousse des poils ont une peau davantage rigide¹⁰³.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la connaissance empirique des propriétés mécaniques d'une peau mène les populations arctiques ou les autochtones d'Amérique du Nord à utiliser préférentiellement des peaux robustes de morse ou de phoque barbu pour les semelles de bottes¹⁰⁴. Les degrés de rigidités plus élevés que nous avons pu observer pour les semelles des bottes Tlingits, Tchouktches et les deux paires de bottes Inuites, corrélaient donc avec ces considérations technologiques et fonctionnelles.

○ La perte d'eau (schéma récapitulatif Fig.20)

L'eau présente à environ 60 % dans la peau est largement réduite par le tannage : les cuirs n'en contiennent plus qu'environ 14 %¹⁰⁵. Bien que certains agents tannants, tels que les corps gras, visent à remplacer l'eau et ses propriétés plastifiantes, le tannage induit tout de même une première réticulation* du collagène, rendant les cuirs moins épais, de plus petites dimensions, et plus rigides que les peaux¹⁰⁶. De plus, les groupements polaires des cuirs sont, suivant le tannage, plus ou moins engagés dans le pontage entre les fibres de collagène et le tanin, induisant une diminution des capacités d'absorption de l'eau présente dans l'air¹⁰⁷.

Cependant les cuirs restent des matériaux hygroscopiques sensibles aux variations thermo-hygrométriques ; plus l'humidité relative est importante, plus un cuir capte l'eau, plus il est souple et épais¹⁰⁸. Au court d'un changement d'humidité relative, les cuirs adsorbent ou désorbent de l'eau afin de maintenir une humidité relative d'équilibre avec son environnement à une température donnée¹⁰⁹. Le phénomène d'hystérésis* implique qu'un cuir en séchage contient plus d'eau qu'un cuir en humidification à même humidité relative (Fig.19). Ainsi, de nombreux cycles adsorption/désorption* engendrent la diminution de la capacité

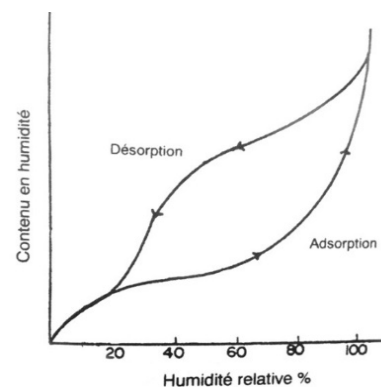


Figure 19- Courbe de l'hystérésis de sorption de la vapeur par du cuir
© Chahine, 2015

¹⁰³ Gasser, 1931, p.202

¹⁰⁴ Oakes et al., 1998, p.142

¹⁰⁵ Chahine, 2013, p.33. Les pourcentages sont variables en fonction de l'animal d'origine et du type de tannage.

¹⁰⁶ Florian, 2007, p.55

¹⁰⁷ Chahine, 2013, p.255

¹⁰⁸ Kite et Thomson, 2006, p.42

¹⁰⁹ Kite et Thomson, 2006, p.42

relative d'un cuir à absorber l'eau à cause de liaisons hydrogène entre les sites polaires initialement engagés dans les liaisons avec l'eau¹¹⁰. Cela implique à long terme une rétraction et une rigidification irréversible du cuir.

D'autre part, l'évaporation de l'eau à lieu à la surface du cuir et provoque une migration des phases mobiles de l'intérieur vers la surface¹¹¹. Les molécules constitutives du cuir sont alors plus concentrées en surface et leurs proximités facilitent leurs liaisons irréversibles conférant une réduction de la flexibilité du cuir¹¹².

Outre la rigidification probable de tous les cuirs des objets étudiés, la perte d'eau a *a priori* mené à la rétraction de la botte intérieure en fourrure des bottes d'enfant Inuites.

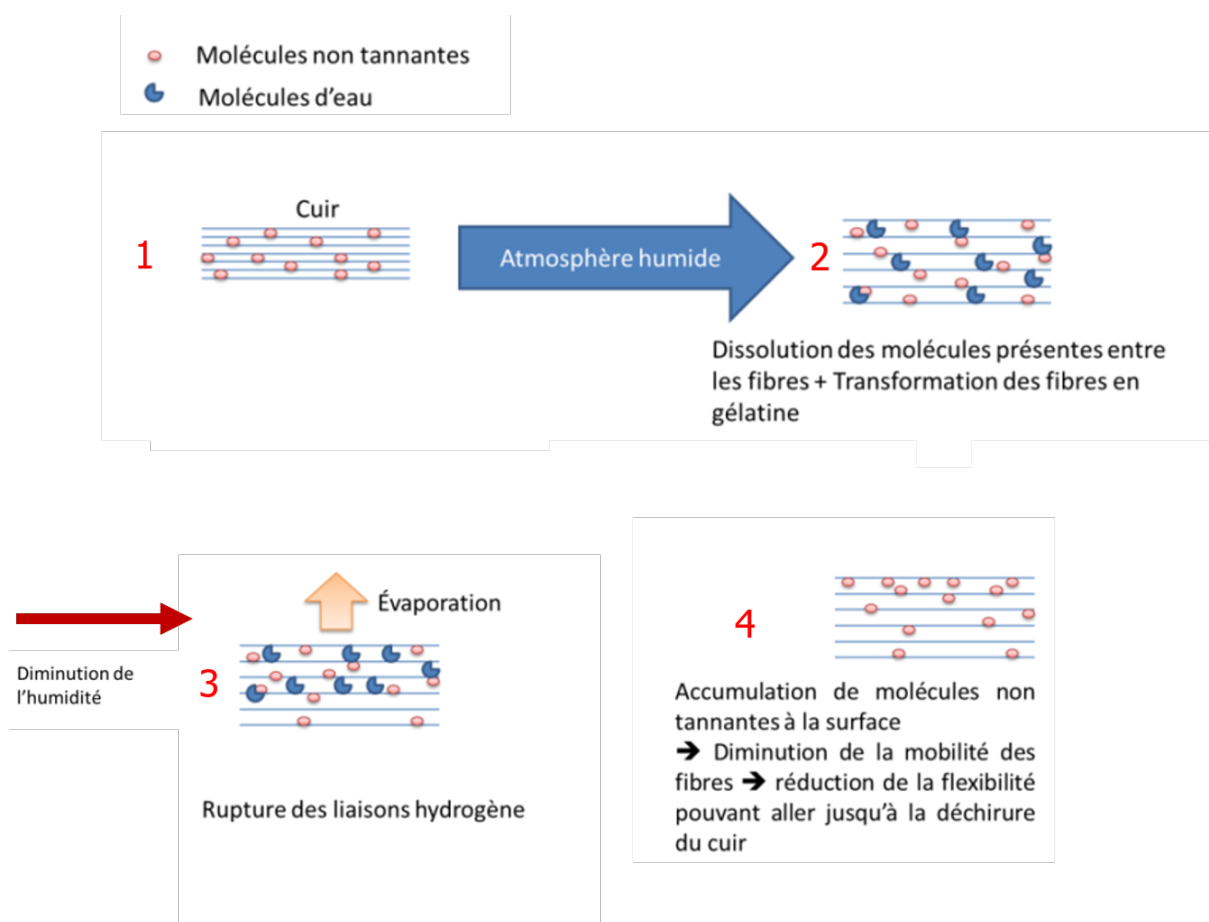


Figure 20- Processus d'altération du cuir lors de fluctuation d'humidité relative

¹¹⁰ Kite et Thomson, 2006, p.42

¹¹¹ Izquierdo, 2015, p.59

¹¹² Kite et Thomson, 2006, p.42

- Dénaturation du collagène

Comme nous l'avons constaté, les cuirs rigides ont généralement une température de dénaturation plus basse. La dénaturation s'initie dans les régions vulnérables, contenant peu de liaisons fortes, sous l'action combinée de la chaleur et de l'eau. Elle dépend donc du type et de l'homogénéité du tannage ; il n'est donc pas étonnant de constater les températures les plus basses pour les tannages rudimentaires à la fumée ou à la graisse¹¹³. Les principales causes chimiques de la dénaturation du collagène sont l'hydrolyse acide accentuée par une chaleur humide et l'oxydation accentuée par une chaleur sèche, ainsi que le phénomène de gélatinisation¹¹⁴ (cf. : Processus d'altérations chimique impliquant la dénaturation du collagène p.127).

L'oxydation est le principal processus qui engendre la diminution de la stabilité hydrothermique du collagène¹¹⁵. Nous pouvons donc considérer que les paires de chaussures avec les plus basses températures de dénaturation présentent une oxydation avancée – mocassins Huron-Wendats, bottes d'Argentine et bottes Tlingits. Ces trois paires de chaussures présentent également des corps gras dont l'auto-oxydation a favorisé l'oxydation du collagène. Ce phénomène est très visible entre le médiocre état de préservation du mocassin 1 Huron-Wendat présentant davantage de corps gras que le mocassin 2 en relativement bon état de conservation (Fig. 21).



Figure 21- Mocassin 1 Huron-Wendat (à gauche) et mocassin 2 Huron-Wendat (à droite). Le mocassin 2 est dans un meilleur état de conservation

¹¹³ Chahine, 2013, p.42. Pour ces raisons il est important de l'avoir défini. Soulignons également que certains tannages, comme les tannins végétaux, ont davantage une action mécanique de blocage de l'eau par le pontage des tannins et des fibres de collagènes que par l'établissement de liaisons fortes (Chahine, 2013, p.101).

¹¹⁴ Chahine 2013, p.262-265

¹¹⁵ Florian, 2007, p. 53

D'autre part, l'impact des graisses peut être observé par la comparaison des bottes Tlingits et Tchouktches de technologie de fabrication *a priori* similaire hormis le graissage seulement appliqué pour les premières. Bien que les bottes Tlingits aient été abondamment graissées pour conserver leur propriété de souplesse, elles présentent aujourd'hui les mêmes degrés de rigidité que les bottes Tchouktches. Ceci peut s'expliquer notamment par le fait que les graisses de mammifères marins sont particulièrement oxydables¹¹⁶. D'autre part, le graissage confère aux bottes Tlingits l'aspect davantage brun, brillant et l'aspect poisseux de la surface¹¹⁷.

La lumière peut également accentuer le phénomène d'oxydation des acides gras et du collagène par réaction photochimique¹¹⁸. L'impact de la lumière sur les objets est difficile à quantifier, cependant, ils ont été soumis au rayonnement lumineux, ultraviolet (UV) et infra rouge (IR) durant leurs périodes d'utilisation et probablement durant toute une période de stockage, voire d'exposition notamment au Musée de l'Homme. D'autre part, la lumière et notamment les UV peuvent entraîner les décolorations d'éléments décoratifs tels que la peinture, les teintures et les broderies en piquants de porc-épic teints¹¹⁹.

D'autre part et d'après les pH relativement élevés et l'absence d'acide fort, les cuirs du corpus de l'étude ne présentent pas, ou peu, un processus destructif d'hydrolyse acide (cf. : Mesure du pH p.121)

Les différences de mesures de température de dénaturation au sein d'un même prélèvement, tel que pour le mocassin 2 Huron-Wendats, indiquent des degrés de préservation hétérogènes¹²⁰. Les mesures les plus basses correspondraient à une fraction de fibres gélatinisées, et la mesure la plus haute correspondrait à une fraction de fibres non gélatinisées.

La rigidification des cuirs est engendrée par plusieurs processus simultanés, parfois auto-induits, d'altérations affectant le réseau tridimensionnel des fibres au sein du cuir. Il en résulte une rétraction irréversible du cuir conférant une sensibilité accrue aux dégradations mécaniques. Les manipulations de cuirs rigides peuvent donc générer fractures et déchirures¹²¹.

Le processus d'auto-oxydation des graisses, qui participe ensuite à la dénaturation du collagène, est intrinsèquement lié aux matériaux constitutifs et au vieillissement naturel ; il ne peut donc pas être totalement arrêté. Les risques principaux sont le jaunissement/brunissement et l'affaiblissement des propriétés mécaniques du cuir par sa dénaturation¹²². D'autre part, les graisses peuvent rendre la

¹¹⁶ Chahine, 2013, p. 86. Nous avons effectivement évoqué que de la graisse de phoque pouvait être appliquée *in situ* et qu'elle est également impliquée dans certaines pratiques muséales.

¹¹⁷ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

¹¹⁸ Chahine, 2013, p.268

¹¹⁹ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

¹²⁰ Izquierdo, 2015, p.62

¹²¹ Chahine, 2013, p.36

¹²² Florian, 2007, p.58.59

surface des cuirs collante, emprisonnant poussières et salissures¹²³. Les bottes Tlingits sont les principales concernées par ce risque en raison d'un excès de graisse visible.

L'oxydation des graisses et du collagène, ainsi que l'hydrolyse acide, est largement favorisée par la chaleur, la lumière (notamment les UV) et les polluants atmosphériques¹²⁴. Depuis leur déménagement en 2006 dans les réserves du musée du quai Branly-Jacques-Chirac, les conditions de conservation contrôlées ne sont plus susceptibles d'accentuer ces types d'altérations. Les conditions thermo-hygrométriques des réserves et du musée sont également contrôlées : cela évite la désorption importante d'eau entraînant la rétraction irréversible du cuir, ou l'absorption importante risquant la dénaturation du collagène. Rappelons tout de même que l'inondation est le risque principal au musée du quai Branly-Jacques Chirac ; les processus d'altération pourraient donc être initiés en cas de sinistre.

Outre les problèmes de conservation, la rigidification, sans déformations associées, n'impacte pas la fonctionnalité des chaussures dans un contexte muséal étant donné qu'elles ne sont plus utilisées autrement qu'en tant qu'objets d'études ou expôts¹²⁵. Cependant, les processus d'altération liés à la rigidification peuvent avoir un impact négatif sur la valeur esthétique des objets, notamment par le jaunissement ou le brunissement.

2.3.3. Altérations associées à la déformation et à la rigidification

Les paires de chaussures les plus rigides et déformées présentent le plus d'altérations structurelles. Les sommets de plis sont par exemple soumis à d'importantes contraintes de flexions qui seront des zones privilégiées d'altération¹²⁶. Notons la déchirure au bout du pied d'une des bottes Tlingits, la fracture dans les plis de l'empaigne du mocassin 1 Huron-Wendats et la déchirure de la semelle de la chaussure 1 du Bénin (Fig.22). Plus le cuir est rigide, plus il aura tendance à se fracturer net, alors qu'un cuir un peu plus souple aura tendance à se déchirer.

D'autre part, lors de la manipulation ou de l'étude d'un objet fortement déformé, l'opérateur pourrait être tenté de le déplier pour mieux le comprendre. Un cuir rigide aura alors tendance à se fracturer ou se déchirer.



Figure 22- Fracture associée à la rigidité et à la déformation du cuir de la semelle de la chaussure 1 du Bénin

¹²³ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

¹²⁴ Kite et Thomson, 2006, p.38

¹²⁵ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

¹²⁶ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

Parallèlement, les conditions de stockage n'ont pas toujours apporté un soutien mécanique suffisant et certaines paires se sont déformées, voire fracturées sous leur propre masse. Par exemple, la tige du mocassin 1 Huron-Wendats s'est fracturée à la limite du rembourrage de papier de soie. Bien que les mocassins soient stockés à plat, la masse principale est induite par les pendants métalliques dont les forces de cisaillements ont mené à la rupture du cuir (Fig.23).



Figure 23- Rupture de la tige du mocassin 1 Huron-Wendat à la limite du rembourrage de papier de soie

Les principaux risques associés à la rigidification et à la déformation sont donc liés aux manipulations. Au contraire, la crainte d'engendrer des altérations et la difficulté d'étudier ou d'exposer des objets rigides et déformés peuvent engendrer une perte d'intérêt et leur oubli. D'autant plus si les collections comportent des objets comparables en meilleur état.

2.3.4. Autres caractéristiques à considérer

○ Zone de faiblesses structurelles

Tous les objets du corpus de l'étude présentent des altérations (lacunes) et des restes notamment d'insectes (exuvies, déjections) liés à d'anciennes infestations. Les lacunes de surfaces engendrées par les infestations fragilisent la structure du cuir. Par exemple, la déchirure de la semelle de la chaussure 1 du Bénin a été initiée d'une part par la déformation et la rigidification du cuir, et d'autre part par l'affaiblissement structurel lié à une ancienne infestation.

En outre, les zones de coutures fragilisent structurellement le cuir par la présence de trous rapprochés. Par exemple, les fractures du cuir dans les décors de frises du haut de la tige des mocassins Huron-Wendats suivent les coutures. Ces zones sont d'autant plus sollicitées si le cuir est fortement rigidifié et/ou rétracté comme pour les bottes d'enfant Inuites (Fig.24).



Figure 24- Couture en tension à cause de la rétraction du cuir des bottes d'enfant Inuites

Les manipulations et la remise en forme devront donc prendre en compte ces zones d'affaiblissements structurels pour éviter la formation d'altérations associées, notamment de déchirures et de fractures. Les anciens doublages des mocassins Huron-Wendats sont également des zones de fragilité. D'une part parce que le cuir est fracturé – raison du doublage –, et d'autre part, car l'adhésif utilisé a engendré une rigidification et des tensions pouvant favoriser la propagation de fractures.

De plus, certains doublages se décolle et perdent leur fonction : en cas de fracture, des éléments pourraient se désolidariser et se perdre.

Enfin, les déjections créent un « mouchetage » inesthétique à la surface et peuvent initier, ou accentuer, des processus d'hydrolyse du fait des enzymes compris dans leur composition¹²⁷.

Dans le cas des objets de cette étude, les résidus d'insectes sont souvent localisés dans des zones difficiles d'accès¹²⁸. Par leur propriété hygroscopique, ils pourraient générer des microclimats induisant des altérations localisées d'hydrolyse ou de dénaturation du collagène, voire le départ de moisissures¹²⁹.

- Perte de poils des fourrures

Les fourrures des bottes intérieures des bottes d'enfant Inuites sont clairsemées. Bien que le processus de dégradation ne soit pas bien compris, la perte des poils est causée par l'affaiblissement avec le temps du système d'ancrage des poils à la racine¹³⁰. Il peut également s'agir d'un ravage d'une ancienne infestation.

Toutes les contraintes mécaniques de type frottement risquent de désolidariser les poils des fourrures des bottes d'enfant Inuites. Il est également important de considérer l'orientation des poils et d'éviter toutes contraintes à « rebrousse-poil ».

- La présence d'éléments de type sels*

L'analyse FTIR a mis en évidence la présence de gypse (sulfate d'hydraté de calcium $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sur les chaussures du Bénin, les bottes d'Argentine et les mocassins Huron-Wendats. Ainsi que la présence supposée de sulfates, silicates* ou phosphate sur les bottes d'enfant Inuites, les bottes Tlingits, les Mocassins Huron-Wendats et les bottes d'Argentine. Ces éléments peuvent provenir de la technologie de fabrication, des résidus d'utilisation (tels que des particules du sol ou des fluides humains de transpiration), ou bien même de l'empoussièrément lors du stockage¹³¹. Ils peuvent se recombinaison, comme dans le cas des stéarates de calcium des bottes d'Argentine probablement par réactions entre les corps gras et les sulfates de calcium¹³². La cristallisation intervient lorsque les sels sont déshydratés et elle engendre d'importantes contraintes au sein du cuir. Elle peut également se caractériser par un voile de surface¹³³. Chaque sel possède sa propre valeur d'humidité relative à l'équilibre (H.R.E)* ; le sel se solubilise lorsque l'humidité relative est supérieure à la H.R.E.

¹²⁷ Chahine, 2013, p.280

¹²⁸ Les autres résidus ont pu être retirés ou ont pu également tomber.

¹²⁹ Chahine, 2013, p.284

¹³⁰ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

¹³¹ Thomson et Kite, 2006, p.51-52

¹³² Les stéarates de calcium entrent également dans la composition de savons ou de corps gras. Il pourrait donc également s'agir de résidu de cet ordre.

¹³³ Izquierdo, 2015, p.43

D'autre part, les produits de corrosions verts cireux (Fig.25) à proximité des pendants du mocassin 1 Huron-Wendat, sont probablement un stéarate de cuivre, également appelé savon de cuivre. Les acides gras libres du cuir, ou de la graisse appliquée, réagissent avec le cuivre et produisent un sel métallique au terme d'une saponification¹³⁴.



Figure 25-Savons de cuivre, mocassin 1 Huron-Wendat

Les variations d'humidité relative lors d'un traitement de remise en forme par humidification peuvent engendrer des phases de cristallisation et de déliquescence des sels pouvant altérer et induire des tensions dans la structure du cuir.

Les sels peuvent également se combiner avec d'autres éléments et former des acides forts, tels que l'acide sulfurique et phosphorique diminuant le pH, et initier ou favoriser l'hydrolyse acide¹³⁵.

La production de savon de cuivre est inhérente aux matériaux constitutifs des mocassins. Outre l'aspect inesthétique, la pénétration des sels dans le cuir en affaiblit la structure et en modifie la couleur. Le principal risque est la désolidarisation puis la perte des pendants, notamment car les mocassins sont stockés à plat avec des contraintes appliquées sur les fins liens en cuir.

- Sensibilité à l'eau des matériaux autres que le cuir

La coloration des cuirs peut éventuellement se solubiliser ou être véhiculée par l'eau. Dans le cas des bottes de Hunza, les pigments rouges *a priori* frottés en surface du cuir sans liant se mettent en suspension en présence d'eau liquide. Il en est de même pour les taches et dépôts sensibles à l'eau.

Les éléments métalliques, tels que les pendants des mocassins Huron-Wendats ou les éperons des chaussures du Bénin, sont aussi sensibles à l'eau puisque la plupart des corrosions nécessitent la présence d'eau et d'air¹³⁶.

Des valeurs élevées d'humidité relative ou l'apport d'eau liquide, accidentel ou lors de traitement, risquent de générer la diffusion par capillarité des pigments, des taches et des dépôts sensibles à l'eau¹³⁷. Des phénomènes de corrosion pourraient également être initiés.

¹³⁴ Selwyn, 2004, p.60

¹³⁵ Florian, 2007, p.60

¹³⁶ Selwyn, 2004, p.22

¹³⁷ Masschelein-Kleiner, 1981 p.21

3. Projets de remise en forme et de mise en conservation des huit paires de chaussures

L'objectif de ce travail de diplôme est la remise en forme des huit paires de chaussures et la caractérisation des paramètres de reproductibilité pour le traitement d'objets similaires.

Cette partie présente l'élaboration du projet de remise en forme en fonction des caractéristiques et des risques établis précédemment par le diagnostic. Dans un premier temps, nous énumérerons les raisons qui peuvent motiver un traitement de remise en forme, avec les avantages et les inconvénients induits. Dans un second temps, les objectifs attendus de la remise en forme seront établis. À la suite de tests, nous indiquerons quelles méthodes d'assouplissement temporaire du cuir ont été retenues pour chaque paire de chaussures. Enfin, la logique de confection des supports de stockages sera abordée.

3.1. Pourquoi remettre en forme ?

Les objets muséaux très déformés ne sont plus représentatifs de leur fonction, de leur particularité technologique et de leur esthétique. Les altérations associées (déchirures, fractures, pertes d'éléments) posent également des problèmes de conservation. Un traitement de remise en forme d'objets peut donc être motivé par leur stabilisation structurelle, leur exposition ou leur étude.

Deux causes majeures de déformations se distinguent ; celles liées à l'utilisation et celles initiées par les conditions de conservation ou les manipulations. Les premières renseignent sur le mode et la fréquence d'utilisation, alors que les secondes sont davantage liées à de l'inattention. Partant de ce postulat, les déformations d'usages seront conservées alors que les déformations postérieures auront tendance à être traitées. L'objectif étant de « limiter le degré de remise en forme à la révélation de la nature de l'objet »¹³⁸.

Lorsque la souplesse du cuir le permet, l'insertion de supports internes peut suffire à modifier et conserver la morphologie. À l'inverse, la remise en forme d'un cuir rigide implique l'apport d'une substance induisant une souplesse temporaire ou définitive. Un traitement de remise en forme d'un objet en cuir rigide est donc invasif, modifie la perception morphologique d'un objet, et comporte des risques d'altérations mécaniques et de modifications d'aspect (brillances, altération des couleurs, etc.). D'autre part, un objet remis en forme peut prendre beaucoup plus de place et induire des problématiques de stockage dans les réserves restreintes des musées. Ainsi, il convient de mettre systématiquement en balance les bénéfices d'un traitement de remise en forme et les risques encourus¹³⁹. Il est également important de considérer que les traitements de remises en formes sont

¹³⁸ Sully, 1992, p.50. Traduit depuis l'anglais.

¹³⁹ Corfield M, 1988, p.261

longs et impliquent généralement des étapes préalables (dépoussiérage, nettoyage, éventuellement des consolidations), et post-traitements (nettoyage de zones jusqu'alors inaccessibles, confection de supports internes pour conserver la remise en forme).

3.2. Dépoussiérage et nettoyage

En accord avec les conservateurs attachés aux unités patrimoniales concernées par le corpus d'étude, aucun dépôt n'a été considéré suffisamment significatif pour être conservé. Dans le cadre de ce travail, la remise en forme sera effectuée par apport d'eau (cf. Méthodes d'assouplissement du cuir p.58) : le dépoussiérage et nettoyage auront donc pour but majeur de retirer les différents éléments exogènes solubles à l'eau. L'intérêt est de limiter les risques de migrations de poussières ou dépôts dans la porosité du cuir ou encore d'éviter les phases de solubilisations et cristallisation des éventuels sels présents si la H.R.E est atteinte lors du traitement.

En raison de la présence potentielle de résidus toxiques (cf. 12.3 Résidus toxiques issus d'anciens traitements biocides ? p.130), le dépoussiérage sera effectué avec un aspirateur équipé d'un filtre HEPA, exclusivement dédié aux objets contaminés. Également, les gants à usage unique et les masques respiratoires FFP3 seront jetés, dès le retrait pour les gants et chaque fin de journée pour les masques. La blouse sera lavée individuellement en machine à laver et les outils et la place de travail seront nettoyés en fin de journée à l'éthanol.

Afin de ne pas risquer la migration d'éléments exogènes dans la porosité du cuir pendant des nettoyages chimiques, les procédés mécaniques (microfibres, gommages, éponges) seront privilégiés. Des traitements physico-chimiques seront envisagés seulement en cas de risque important d'altération du cuir par traitement mécanique.

Les zones inaccessibles avant remise en forme, en raison de la rigidité et de la déformation des cuirs, seront dépoussiérées et nettoyées au fur et à mesure du traitement.

Aucune consolidation préalable à la remise en forme n'est à envisager dans le cas du corpus étudié. Une attention particulière sera cependant donnée aux éléments les plus fragiles (décors, parties mobiles, zones altérées, etc.). Dans le cas de traitements ou des objets doivent être consolidés avant la remise en forme, il convient de ne pas utiliser d'adhésifs sensibles à l'eau si les remises en forme sont envisagées par apport d'eau.

3.3. Remise en forme

3.3.1. Degrés de remise en forme

- Patron versus morphologie d'usage

Les chaussures, comme tous les vêtements, tendent à s'adapter à la morphologie humaine et aux mouvements. Cependant, à l'instar du patron en « T » de nombreux hauts de vêtement à manches, le patron des chaussures n'est pas toujours représentatif de la forme qu'elles prennent quand elles sont portées.

Du point de vue de la conservation, il est préférable de remettre en forme un objet avec un minimum de plis, et donc de revenir à la morphologie du patron. D'un autre côté, nous pouvons nous demander : « à quoi bon remettre en forme un objet s'il n'est pas représentatif de son utilisation lorsqu'il est porté ? ». Ces deux points de vue se discutent au cas par cas.

Dans le cadre de notre travail, et à la suite des discussions avec les conservateurs du musée, nous avons pris le parti d'une remise en forme significative de l'objet porté, tout en veillant à ne pas générer de tensions et de risques de fractures par la présence de plis rabattus. Le but est de prendre en considération les pleins et les vides du corps et d'ainsi éviter l'aspect d'objets « gonflés comme un ballon de baudruche »¹⁴⁰.

- Types de déformations

Le type de déformation influence beaucoup la compréhension de la morphologie d'un objet. En effet, l'humain peut avoir certaines capacités à remodeler mentalement un objet s'il est aplati – surtout dans le cas d'objets aussi familiers que des chaussures – mais cela s'avère nettement plus compliqué lorsque l'objet n'est plus qu'une masse pliée (Fig.26). En ce sens, nous considérons le dépliage des objets comme un objectif de remise en forme.



Figure 26- Bottes rouges Inuites plus facilement lisibles que les bottes d'Argentine

¹⁴⁰ Kite et Thomson, 2006, p.117

3.3.2. Méthodes d'assouplissement du cuir

Différentes méthodes sont employées pour remettre en forme ou conserver la flexibilité des cuirs. Nous avons déjà évoqué l'utilisation de graisses, mais d'autres produits ont pu être utilisés tels que des agents humectants (polyéthylène glycol, glycérol)¹⁴¹.

Dans le cadre de ce travail, les objets ne sont plus utilisés suivant leur fonction d'origine ; un assouplissement temporaire est donc suffisant. En ce sens, des traitements aqueux permettent un assouplissement temporaire du cuir sans l'ajout définitif d'un matériau exogène qui en complexifie la composition et dont les conséquences à moyen ou long terme peuvent être néfastes¹⁴². Les molécules d'eau ajoutées créent des liaisons hydrogène avec l'eau libre et les groupements polaires présents dans le cuir formant une gaine autour des fibres et améliorant les propriétés plastiques¹⁴³. Cependant l'eau, bien que dans la composition du cuir, peut engendrer des processus d'altération irréversibles de dénaturation du collagène. Pour ces raisons, différentes méthodes sont mises en œuvre dans le milieu de la conservation-restauration visant à limiter et contrôler son apport. (cf. : Principales méthodes d'humidification en CR p.136)

- Étude et tests des méthodes d'apport d'eau

En raison de leurs complémentarités, deux méthodes d'apport d'eau ont été retenues dans le cadre de ce travail ; l'utilisation de membrane SympaTex® pour des remises en formes locales et l'enceinte humide pour le traitement de l'intégralité d'un objet.

Bien que certains objets de l'étude soient imprégnés de graisses hydrophobes, les cuirs semi-tannés sont théoriquement toujours capables de fixer des molécules d'eau grâce à leurs sites polaires non engagés dans les pontages avec les tanins¹⁴⁴. D'autre part, des tests de solubilité des pigments ont été effectués avec un bâtonnet ouaté légèrement humide tamponné en surface ; les pigments rouges des bottes Hunza se sont révélés très sensibles (Fig.27).



Figure 27- Sensibilité à l'eau des pigments rouges des bottes de Hunza

¹⁴¹ Sully, 1992, p.51 et Grant, 1985, p.61-62

¹⁴² Se référer à l'oxydation des graisses dans la partie diagnostic et Processus d'altérations chimique impliquant la dénaturation du collagène p.128.

¹⁴³ Kite et Thomson, 2006, p.126

¹⁴⁴ Chahine, 2013, p.251

➤ Membrane SympaTex®

Le SympaTex® est composé d'une membrane poreuse à la vapeur d'eau et d'un feutre en polyester. La finesse des pores ($0.2\ \mu\text{m}$) laisse passer l'eau liquide très progressivement et en petite quantité. Ce matériau permet de favoriser la diffusion de l'eau en surface tout en limitant la pénétration à cœur du cuir. Des lingettes intissées Sontara®¹⁴⁵ imprégnées d'eau osmosée seront placées sur le feutre de la membrane SympaTex®. Cet apport d'eau indirect évite la saturation en eau de la membrane poreuse du SympaTex® et limite le risque de formation de gouttelettes d'eau en surface de l'objet. Le système d'humidification sera recouvert de film alimentaire pour limiter l'évaporation de l'eau, et le contact entre la membrane SympaTex® et le cuir sera favorisé par une mise sous poids ou par leur maintien avec des aimants (Fig.28).

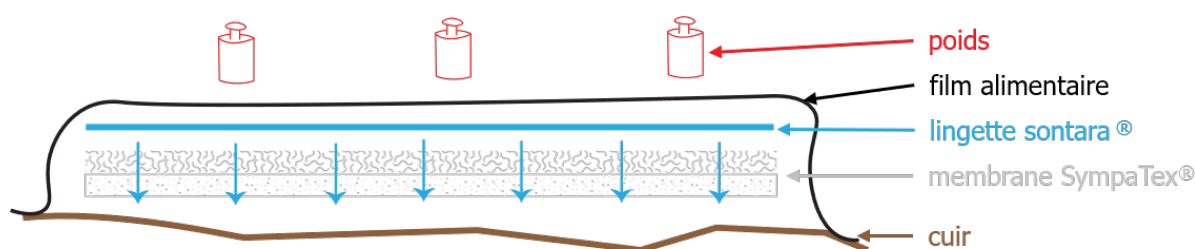


Figure 28- Schémas du système d'humidification avec membrane SympaTex®

Avantages :

La membrane SympaTex® permet une intervention de remise en forme localisée d'objets partiellement déformés ou ne pouvant pas être entièrement humidifiés à cause d'éléments décoratifs ou de zones particulières sensibles à l'eau.

Inconvénients :

L'utilisation de membrane SympaTex® couvre la surface traitée et aucun contrôle visuel ne peut être effectué en temps réel. Le cuir pouvant réagir très vite et/ou de manière subite, l'efficacité du traitement sera vérifiée toutes les 30 secondes ou minutes en fonction de la sensibilité des objets.

Il y a des risques de formation de contraintes entre les zones humidifiées et les zones non traitées, pouvant amorcer des altérations associées (fractures, déchirures) notamment dans les zones structurellement fragilisées.

D'autre part, lorsqu'un objet est très déformé, il n'est pas évident d'établir un contact satisfaisant entre la membrane et la surface de l'objet. Le traitement par petites zones implique un temps d'intervention parfois très long.

¹⁴⁵ Vendu sèches, sans aucun liant chimique ni adjuvant.

➤ Enceinte Humide

Comme nous l'avons déjà vu, les cuirs adsorbent ou désorbent de l'eau afin de maintenir une humidité relative d'équilibre avec son environnement à une température donnée¹⁴⁶ (cf. : Processus de rigidification des cuirs p.46). L'enceinte humide vise donc à créer un climat contrôlé et stabilisé à l'humidité relative souhaitée afin d'augmenter la teneur en humidité des cuirs. Pour cela, il convient de fabriquer une enceinte la plus hermétique possible et de définir une méthode d'humidification.

Conception du modèle d'enceinte

Le modèle d'enceinte (45 x 45 x 80 cm) a été conçu pour permettre le traitement des objets sans avoir à l'ouvrir durant toute la durée de la remise en forme. Pour cela, la structure est composée de montants et de connexions en polypropylène recouverts d'un film Escal® thermosoudé, transparent et étanche. Une paire de gants en nitrile réutilisable, sans poudre et à longue manchette, est intégrée sur une des plus grandes faces. L'enceinte est fixée à un panneau de polypropylène cannelé (1 cm épaisseur) avec du ruban adhésif polypropylène transparent. Un petit ventilateur et un capteur thermo-hygrométrique seront placés à l'intérieur pour homogénéiser et contrôler l'humidité relative et la température (Fig.29). La transparence de l'enceinte permet un contrôle visuel de l'objet et du capteur. Si tous les éléments nécessaires à la remise en forme sont placés dans l'enceinte humide avant sa fermeture, les gants intégrés permettent d'effectuer toutes les manipulations depuis l'extérieur.

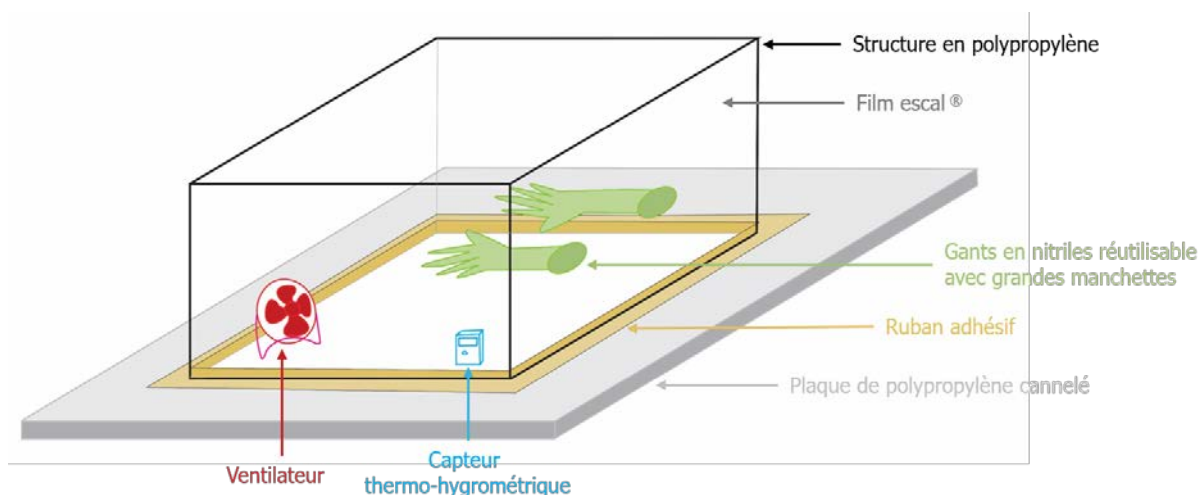


Figure 29- Schéma du modèle d'enceinte humide

Deux enceintes ont été fabriquées suivant ce modèle. Un test sur 24 h a été effectué pour constater leur étanchéité en fonction des fluctuations thermo-hygrométriques de l'atelier ; l'enceinte n° 1 a été préalablement augmentée à 75 % HR et l'enceinte n° 2 à 100 % HR avec un nébuliseur à ultrasons (Fig.30).

¹⁴⁶ Kite et Thomson, 2006, p.42

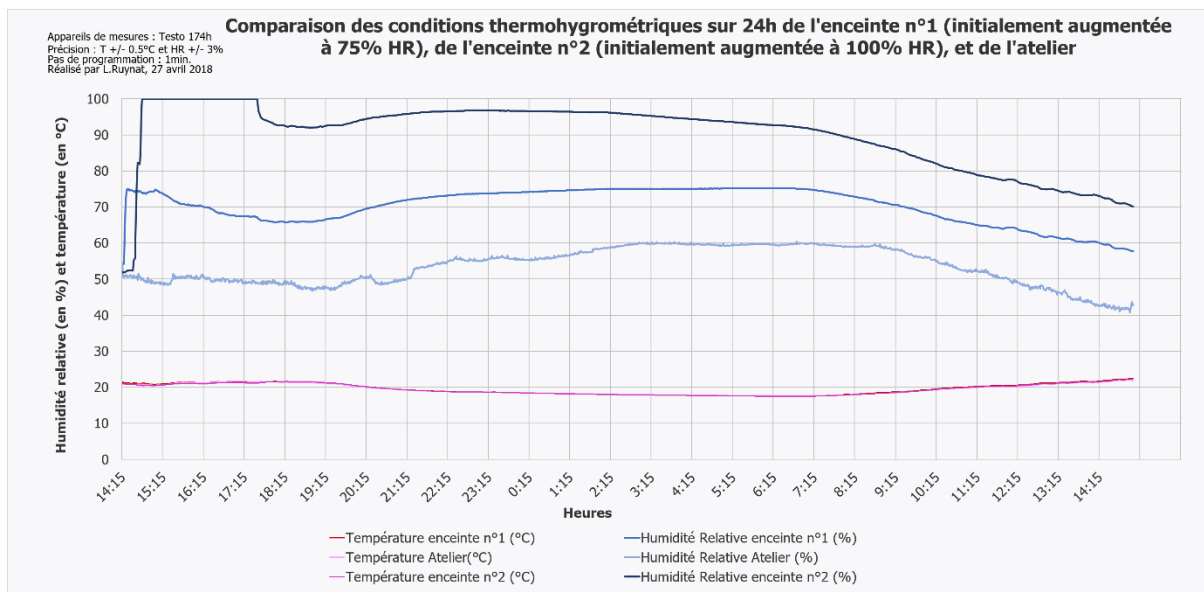


Figure 30- Courbes thermo-hygrométriques visant à constater l'étanchéité des enceintes

L'humidité relative des enceintes suit les tendances de variations de celles de l'atelier bien que l'amplitude et la rapidité des fluctuations soient moindres : les pics observés sur la courbe d'HR de l'atelier ne se retrouvent pas sur celle de l'enceinte.

Les variations thermo-hygrométriques suivent le rythme circadien, avec une humidité relative plus haute la nuit qu'en journée, et des températures plus basses la nuit qu'en journée. Au bout de 24h, nous pouvons constater que les taux d'humidité relative et le comportement tendent à se rapprocher de celles de l'atelier. Plus le taux d'humidité relative appliquée à la chambre humide est haut, plus les variations sur 24h sont importantes ; 30% pour l'enceinte 2 et 17% pour l'enceinte 1 (20 % pour l'atelier). Les capteurs thermo-hygrométriques perdent de la précision lorsque l'humidité relative se rapproche de 100%. La stabilité des mesures des quatre premières heures de l'enceinte n°2 (constantes à 100% puis diminution brusque) ne peut donc pas être considérée. La température à l'intérieur des enceintes et celle de l'atelier sont similaires.

Tests et choix des méthodes d'humidification

Des mécanismes de transport capillaire peuvent être initiés à partir de 80 % d'humidité relative au sein de matériaux poreux¹⁴⁷. Ils se caractérisent par la formation et le déplacement d'eau liquide au sein du matériau. Afin d'éviter cet excès d'eau dans la porosité des fibres de cuir, l'humidité relative lors des traitements ne devra pas atteindre les 80 %. Nous avons donc fixé l'objectif d'une humidité relative maximum et stabilisée à 75 %. Parallèlement, cela limite les risques de condensation à l'intérieur de l'enceinte et également d'atteindre/de dépasser la plupart des H.R.E. des sels¹⁴⁸.

¹⁴⁷ Hennion, 2013, p.98

¹⁴⁸ Chahine, 2013, p.258-259

Deux méthodes ont été testées pour augmenter l'humidité relative à l'intérieur des enceintes (Fig.31) :

- **Le nébuliseur à ultrasons** forme un brouillard de microgouttelettes de 1 à 10 μm . Une mesure de l'humidité relative doit être prise en temps réel afin d'arrêter le nébuliseur une fois la valeur atteinte.
- **Une solution d'eau saturée en sel alimentaire**, matériau tampon* maintenant une humidité *a priori* constante par adsorption et désorption rapide de vapeur d'eau. Comme nous l'avons vu préalablement, chaque sel possède sa propre valeur d'humidité relative à l'équilibre (H.R.E) à une température donnée (cf. : H.R.E des sels p.136). Cela implique qu'une solution saline placée dans une enceinte hermétique tamponne l'humidité relative à sa H.R.E..

Le chlorure de sodium (NaCl) a une H.R.E de 75% ($\pm 1\%$) de 5 à 60°C et n'est pas volatil¹⁴⁹ ; il est donc couramment utilisé pour des traitements de conservation-restauration¹⁵⁰. Pour des raisons de facilité d'accessibilité, de mise en œuvre et de prix, nous avons souhaité tester l'utilisation du sel alimentaire de supermarché dont les résultats sont à *priori* similaires au NaCl d'après Quincot et *al.*¹⁵¹. L'article ne précisant pas le type de sel utilisé, nous avons choisi de tester le sel fin raffiné La Baleine® composée à 99% de NaCl. La quantité de sel a été définie suivant les mêmes proportions que dans l'article : 60g pour une enceinte de 3.22 dm³, soit 3kg de sel pour les enceintes de l'étude de 162 dm³. Les sels ont été placés dans un bac en polypropylène (15x 20 x 15 cm) transparent puis mélangés avec de l'eau osmosée jusqu'à les recouvrir de 1.5 cm. Deux paires de chaussures non patrimonialisées ont été utilisées pour les tests ; l'une peu poreuse et hydrophobe avec un cuir épais recouvert de peinture, de degrés de rigidité V, et l'autre poreuse avec le côté chair orienté à l'extérieur de la chaussure de degré de rigidité II. Une chaussure de chaque paire a été placée dans les enceintes humides dans le but de :

- Constaté l'impact de l'adsorption des cuirs sur le taux d'humidité relative de l'enceinte
- Vérifier l'efficacité de l'humidification sur la rigidité des cuirs

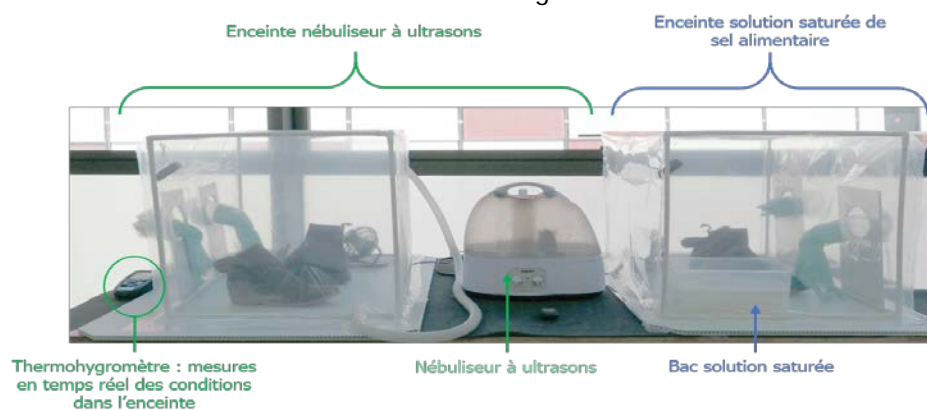


Figure 31- Tests d'humidification d'objets non patrimonialisés avec un nébuliseur à ultrasons (à gauche) et une solution d'eau saturée en sel alimentaire (à droite)

¹⁴⁹ Norme ISO 483, 2005

¹⁵⁰ Crehan, 1991, p.17-18, Astrup et *al.*, 1990, et Grant, 1985, p.61. Cette méthode anciennement connue était assez fréquemment utilisée avant une perte d'intérêt dans les années 2000. D'autres matériaux tampons peuvent également être utilisés, tels que les gels de silice, mais il nécessite un temps de préparation difficilement envisageable dans le temps imparti de ce travail.

¹⁵¹ Quincot et *al.*, 2011, p.13

Après humidification, les paires de chaussures tests ont montré une baisse notable de rigidité, permettant une remise en forme sans risques d'altérations mécaniques. La pesée avant et après humidification indique une prise de masse de 5 % pour les chaussures poreuses, et 2 % pour les peu poreuses et hydrophobes. Cela confirme une adsorption différenciée en fonction du cuir.

Pour augmenter et maintenir l'humidité relative à 75 % dans l'enceinte du nébuliseur à ultrasons, il a été nécessaire de rallumer le nébuliseur plusieurs fois (pics sur la courbe bleue claire) (Fig.32). À cause de la maintenance nécessaire, des variations subites et de la baisse rapide du taux d'humidité relative, **l'humidification par solution d'eau saturée en sel alimentaire a été sélectionnée pour les traitements de remise en forme**. Les tests ont démontré qu'aucune maintenance n'est nécessaire sur 7 jours, et que les variations journalières (7%HR) sont acceptables par rapport aux fluctuations hygrométriques importantes de l'atelier.

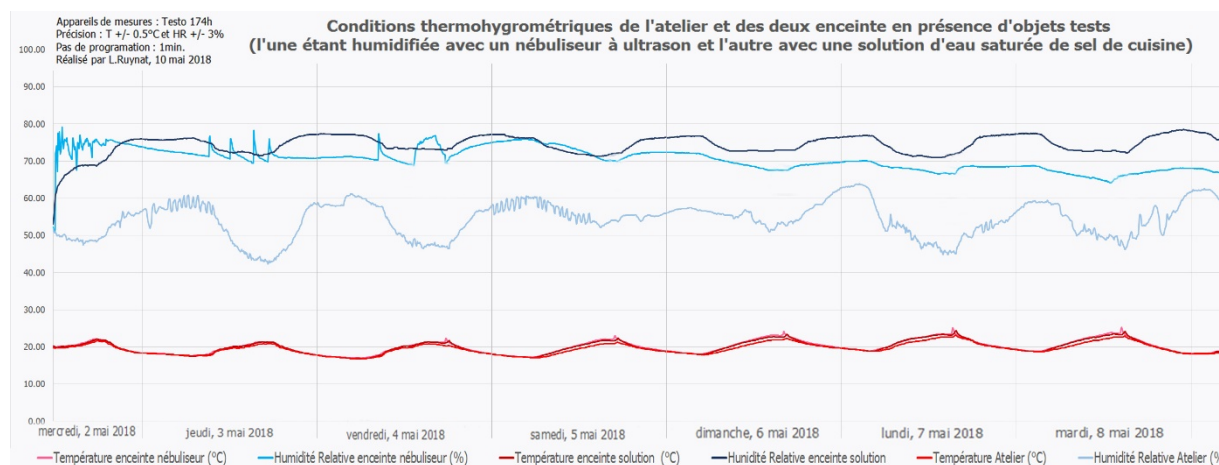


Figure 32- Test de l'augmentation de l'humidité relative des enceintes avec un nébuliseur à ultrasons et avec une solution d'eau saturée de sel alimentaire

Avantages :

Traitement d'un objet dans son intégralité n'impliquant pas de tensions liées à une hétérogénéité d'assouplissement.

Adsorption de l'eau sous forme de vapeur limitant les risques de migrations induites par l'eau liquide.

Inconvénients :

L'humidification en enceinte humide n'est pas sélective ; certains objets comportent des éléments sensibles à l'eau et ne peuvent pas être traités avec ce processus.

L'humidification en enceinte nécessite des aménagements au sein de l'atelier (matériel, mise en place du protocole, mobilisation d'un espace) et une veille de plusieurs jours pour s'assurer de l'absence de développement de moisissure et de condensation d'eau à la surface des objets.

L'utilisation de solution d'eau saturée en sel alimentaire implique l'insertion d'eau liquide dans la chambre humide. Il est nécessaire de veiller à ne pas laisser tomber une partie de l'objet à l'intérieur ou qu'un choc fasse déborder le bac. Les ions Na^+ et Cl^- ne sont pas volatiles, mais ils peuvent migrer dans la porosité du cuir s'ils sont en contact direct accidentel avec lui.

3.3.3. Supports internes lors du traitement de remise en forme

Pour modifier progressivement la morphologie des cuirs lors de l'humidification, nous souhaitons tester l'utilisation d'une structure gonflable en film PVC thermosoudé. L'intérêt est de pouvoir glisser la structure dégonflée dans la partie interne très peu accessible des chaussures puis, en la gonflant progressivement, de repousser les parois de l'objet de manière uniforme et sans pressions excessives.

Le film PVC est composé de 90% de plastifiants, ce qui lui confère une souplesse caractéristique et un gonflement homogène sans formation de plis de type « becs de gonflements »¹⁵². Il est thermoplastique, n'est pas sensible à l'eau et peut-être aisément thermosoudé ($T_g=80\text{ °C}$). Comme le PVC est très peu élastique, la structure gonflée se stabilise à la forme déterminée lors du dessin du patron et n'applique ainsi pas de contraintes supplémentaires à l'objet.



Figure 33-Thermosoudure du film PVC

Les tests de confection de structures internes en PVC ont mis en avant la difficulté de créer des formes complexes hermétiques et parfaitement adaptées à la forme interne de la chaussure. D'autre part, la multiplication des couches et les thermosoudures génèrent des surépaisseurs et des angles problématiques lors de son insertion dans des espaces très resserrés. Enfin, si la structure gonflable est mal positionnée – ce qui peut très vite arriver du fait de l'absence de visibilité de la partie interne des chaussures –, son gonflement génère des tensions sur des zones potentiellement fragiles. En raison de ces constatations, différents formats de structures gonflables de forme simple « type coussins » ont été confectionnés (Fig.34, gauche), le but étant d'intervenir localement pour une remise en forme progressive des zones fragilisées ou extrêmement pliées. Pour le maintien de la morphologie durant le séchage, des bandes de mousse polyéthylène plastazote® pourront être enroulées et placées temporairement à l'intérieur des chaussures. La dimension et l'épaisseur seront ajustées en fonction de la nécessité de soutien (Fig.34, droite).



Figure 34- Exemple de structure gonflable (à droite), et différents formats de bandes de mousses polyéthylène

¹⁵² Les caractéristiques du PVC sont tirées de : Trotignon et *al.*, 2006, p.17

Le système mis en place (Fig.35), est actionné par une pompe à main. L'air est bloqué par une valve anti-retour et la pression est mesurée avec un manomètre. Cela permet un contrôle et évite le surgonflage qui ferait exploser la structure gonflable. L'extrémité du tuyau est fixée avec la structure gonflable avec du ruban adhésif. Le clapet d'ouverture/fermeture permet d'ouvrir le système et de dégonfler la structure gonflable lors de son retrait de l'objet.

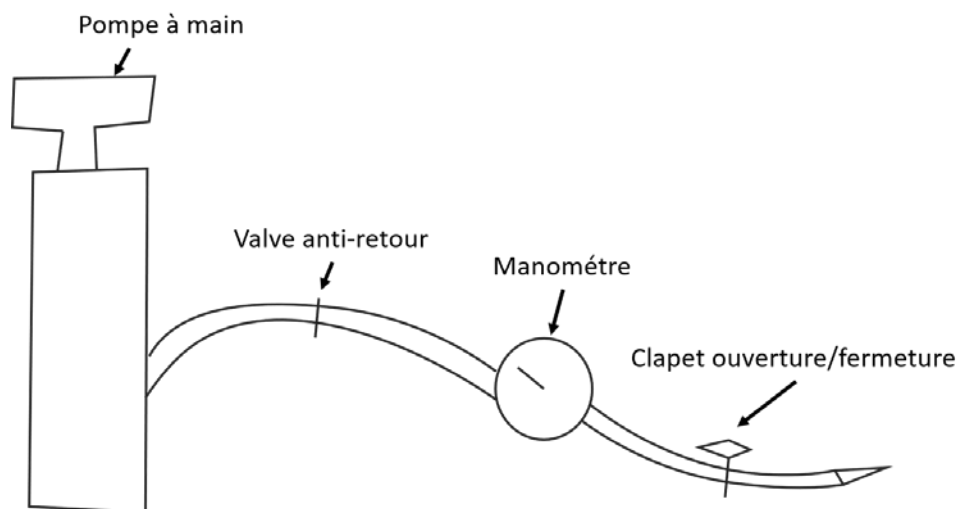


Figure 35- Système de gonflage des structures

3.4. Supports internes de stockage

La confection de supports internes a pour but de conserver la nouvelle morphologie des objets après leur remise en forme. En effet, un objet resté déformé pendant longtemps aura tendance à revenir à sa précédente morphologie après traitement, par « habitude »¹⁵³. De plus, l'expérience montre qu'un objet bien conditionné suscitera davantage de soin durant son stockage. Les formes internes évitent également l'aplatissement des objets pour gagner de la place.

Les supports internes seront confectionnés dans la même logique que les supports déjà présents dans les réserves du Musée du quai Branly Jacques-Chirac. Ils seront donc assemblés entièrement mécaniquement afin de ne pas utiliser d'adhésif et éviter que des éléments se détachent lors du vieillissement de celui-ci. Ils seront également le plus discrets possible pour qu'ils puissent être conservés en cas d'exposition des chaussures. En fonction de la nécessité de soutien, des formes pleines parfaitement ajustées à la morphologie de la chaussure, ou des formes creuses plus standardisées pourront être confectionnées en mousse polyéthylène Plastazote® thermosoudée. (cf. : Schéma décisionnel, Fig.36)

¹⁵³ Sully, 1992, p.52

Bien que les supports internes de stockage soient conçus pour rester de manière durable dans les objets, il peut être nécessaire de les retirer. Pour en faciliter la manipulation, ils seront pensés en deux parties distinctes ; la partie pied et la partie jambe. Lorsque les formes en mousse sont pleines, elles pourront être composées de trois parties afin de pouvoir aisément les retirer : une partie centrale et deux latérales. La partie centrale pourra être légèrement plus haute afin de pouvoir facilement l'attraper pour la retirer. L'espace alors laissé libre permet d'enlever plus facilement les parties latérales. La mise en place ou le retrait de ce système n'implique pas d'exercer des forces de frottement sur le cuir, il peut donc être utilisé pour des surfaces fragiles telles que des fourrures.

Si la forme interne est visible, elle pourra être recouverte de jersey noir. Pour faciliter le glissement contre le cuir, de l'intissé polyéthylène Tyvek® pourra recouvrir les zones de contact.

Un support externe sera fabriqué pour les mocassins Huron-Wendats afin de les maintenir en position verticale et éviter qu'ils reposent sur les pendants métalliques. Les autres paires de chaussures seront stockées horizontalement et calées selon leur classement P.P.R.I..

Les projets de traitements préalables, de méthodes d'humidification et des supports de stockages pour chaque paire de chaussures sont synthétisés dans le Tableau 11. En raison de l'inaccessibilité de la partie pied de la paire de bottes d'enfant inuites, seul un support de la partie jambe est envisagé.

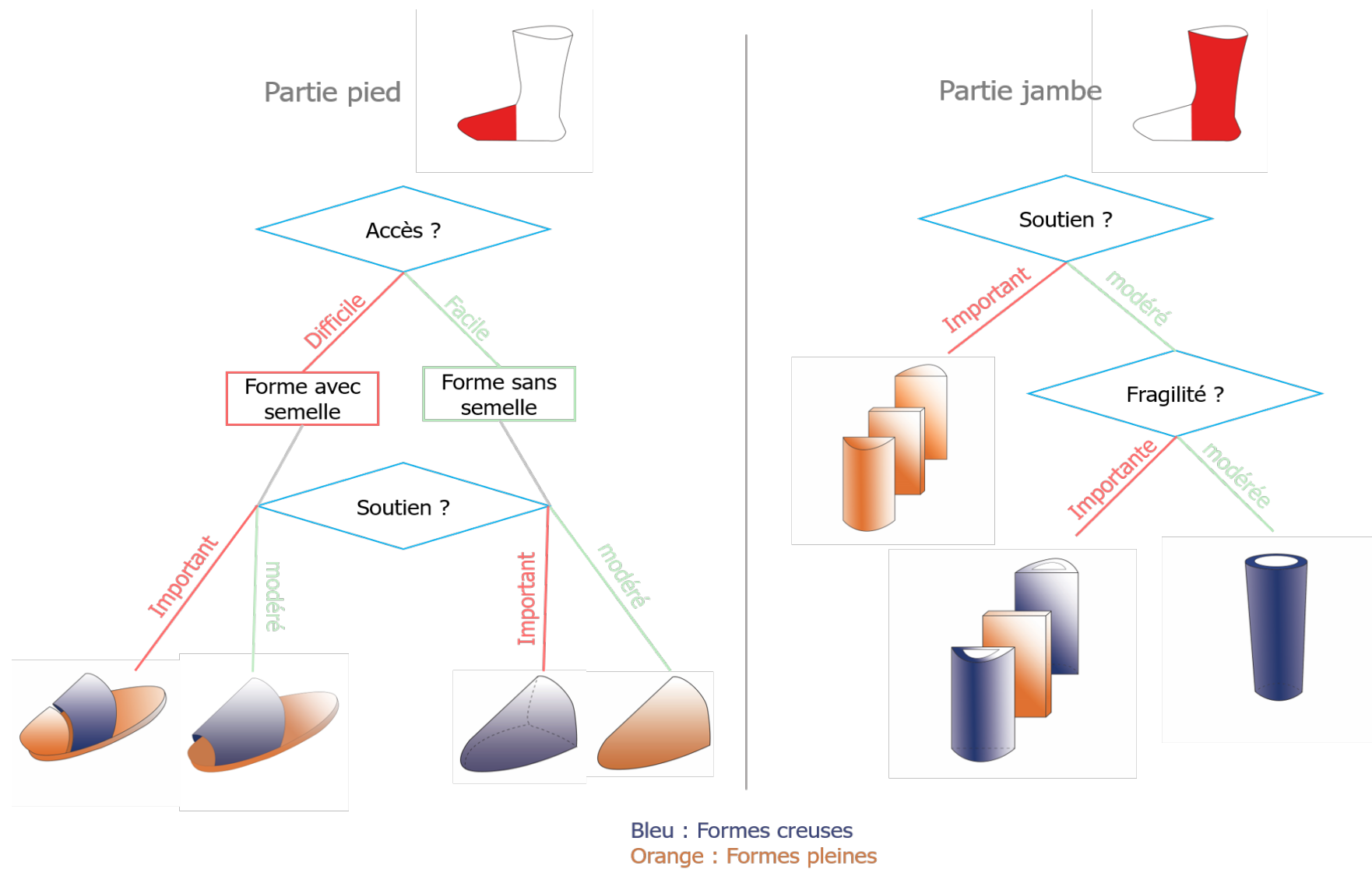


Figure 36- Schéma décisionnel pour la confection de supports internes de stockage.








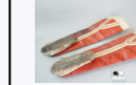















Projets d'interventions									
Traitements									
Traitements préalables	Dépoussiérage	Aspiration + brosse douce	Aspiration + brosse douce	Aspiration + brosse douce	Aspiration + brosse douce	Aspiration + brosse douce	Aspiration + brosse douce	Aspiration + brosse douce	Aspiration + brosse douce
	Nettoyage	Gommage	-	Gommage Microfibres Eponge mouillée (déjections)	Microfibres	Gommage Micro fibres	-	Gommage Microfibres (sauf fourrure)	Microfibres
Humidification	Méthode d'humidification	Gore-Tex®	Gore-Tex® (intérieur car pigments sensible à l'eau)	Enceinte humide	Enceinte humide	Enceinte humide	Gore-Tex®	Gore-Tex®	Gore-Tex®
	Supports de traitements	Structure gonflable (déchirure semelle) Bandes de mousses	Bandes de mousses	Structure gonflable (plis) Bandes de mousses	Bandes de mousses	Structure gonflable (plis) Bandes de mousses	Mise sous poids	Bandes de mousses	Bandes de mousses
Supports de stockage	Partie pied							-	
	Partie jambe								

Tableau 11-Synthèse des traitements préalables, des méthodes d'humidification et des supports de stockages pour chaque paire de chaussures

4. Mise en œuvre des traitements de remise en forme et confection de supports de stockage

Dans cette partie, les traitements seront abordés par types. Pour des indications spécifiques à une paire de chaussures, se référer à sa fiche objet en annexe (cf. : Fiches objets p.137).

4.1. Dépoussiérages et nettoyages

○ Dépoussiérage

Les dépoussiérages ont été effectués avec un pinceau doux et les poussières ont été dirigées vers le bec d'aspirateur recouvert d'un tulle (Fig.37, gauche). Pour éviter les contaminations d'éventuels résidus toxiques d'anciens biocides, l'aspirateur était muni d'un filtre HEPA, et nous portons gants, masque FFP3 et blouse.

Les exuvies et autres restes d'infestations coincés dans les plis ont été retirés avec une pince puis placés en sachet minigrip® pour d'éventuelles études de détermination d'espèces (Fig.37, droite).



Figure 37- Dépoussiérage d'un mocassin Huron-Wendat avec pinceau et aspiration (à droite, © Garrett, 2018) et restes d'infestation conservés en minigrip®

Le dépoussiérage est particulièrement probant pour les bottes d'Argentine, Tlingits et Tchouktches très empoussiérées et encrassées (Fig.38).



Figure 38- Zone de l'empègne d'une botte Tchouktche avant (à gauche) et après dépoussiérage (à droite)

- Nettoyage mécanique

En raison de l'absence d'encrassement et la fragilité de la surface des bottes Hunza et des mocassins Huron-Wendats, nous n'avons pas procédé au nettoyage mécanique. Pour les autres paires de chaussures, des tests mécaniques dans des zones discrètes ont été effectués avec (Fig.39) :

- Chiffon microfibras très haute densité, fournisseur Atlantis France® (80 % polyester, 20 % polyamide)
- Chiffon ultra Microfibras, fournisseur Stouls® (composition identique : 80 % polyester, 20 % polyamide) plus texturé.
- Smoke Eraser, fournisseur PEL® (caoutchouc naturel vulcanisé)

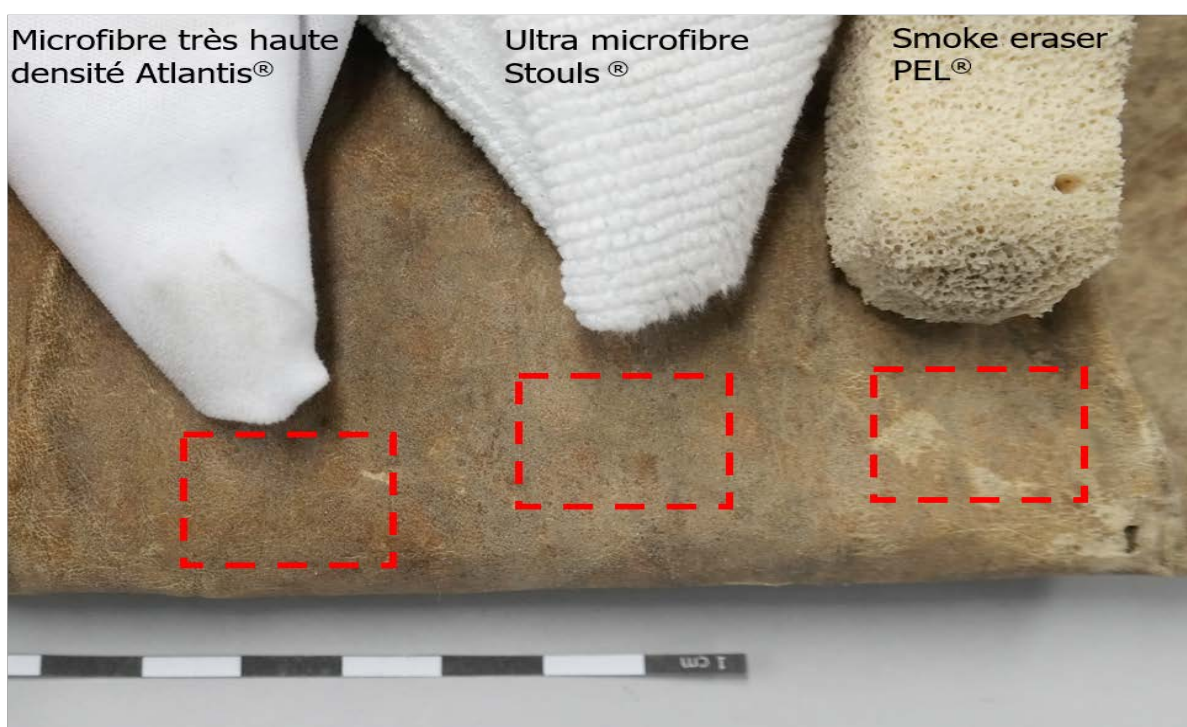


Figure 39- Tests de nettoyage mécanique des bottes d'Argentine avec chiffon microfibras très haute densité Atlantis®, chiffon Ultra microfibras, Stouls® et Smoke Eraser, PEL®

Ils ont été sélectionnés du fait de leurs résidus négligeables et pour leur efficacité complémentaires¹⁵⁴. Dans certains cas, le chiffon Ultra Microfibras Stouls® était trop abrasif. Nous avons alors privilégié le chiffon microfibre très haute densité Atlantis France®, plus « doux ». La smoke eraser PEL® a eu de bons résultats, notamment sur les zones présentant des poils pas tout à fait rasés à ras, auxquels les microfibras ont tendance à s'accrocher, ainsi que sur certaines déjections. En revanche, le temps de traitement est plus long et il peut être compliqué d'atteindre des zones repliées.

¹⁵⁴ Hartog, 2017, p.47 et Plottu, 2012, p.126

Dans tous les cas les tamponnements ou les frottements ont été effectués dans le sens des poils afin d'éviter les accrochages et les résidus.

Les nettoyages mécaniques ont notamment permis de retirer les voiles de probables cristallisations de sels (Fig.40).

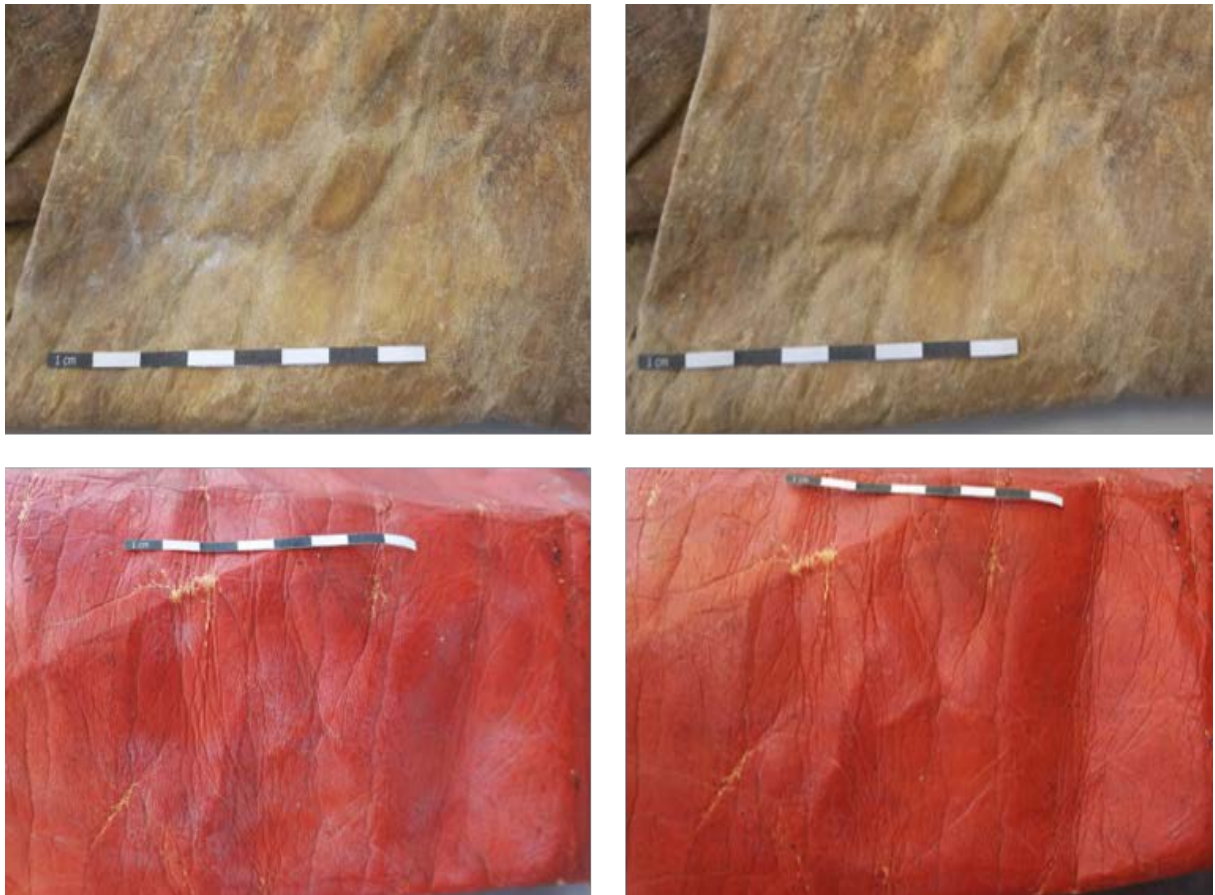


Figure 40- Avant (à gauche) et après (à droite) nettoyage mécanique des bottes d'Argentine (en haut) et des bottes rouges Inuites (en bas)

- Nettoyage physico-chimique

Le nettoyage mécanique n'a pas suffi à retirer les nombreuses déjections et les restes d'infestation blancs adhérant à la surface des bottes Tchouktches. En raison de leur sensibilité à l'eau (perte de cohésion), et pour éviter un apport important d'eau à la surface du cuir, ils ont été retirés avec des fragments d'éponge Smoke Eraser PEL® (Fig.41) très légèrement humide tamponnée exclusivement sur les déjections. Tout le mouchetage blanc a ainsi pu être retiré (Fig.42).



Figure 41- Découpe de l'éponge Smoke Eraser PEL®



Figure 42- Avant (à gauche) et après (à droite) nettoyage physico-chimique avec des fragments d'éponges Sponge Eraser PEL®

Le dépoussiérage et les nettoyages ont permis de retirer les éléments hygroscopiques et sensibles à l'eau des zones accessibles des chaussures. Également, le retrait des voiles et des résidus d'infestation facilite l'appréciation de l'aspect et des couleurs de surface du cuir.

Les zones inaccessibles à cause des déformations n'ont pas pu être dépoussiérées et nettoyées et sont donc des zones privilégiées de microclimats et d'éventuel départ de moisissure. Une vigilance est particulièrement nécessaire lors de l'apport d'eau pour la remise en forme, et le maximum de ces éléments exogènes doivent être retirés au fur et à mesure du traitement.

4.2. Traitement de remise en forme

○ Membrane SympaTex®

Les plis des bottes de Hunza, des deux paires de bottes Inuites, des mocassins Huron-Wendats, des chaussures du Bénin ont été traités localement avec membrane SympaTex®. Le système d'humidification a préférentiellement été placé côté chair du cuir, plus poreux. Sauf dans le cas des bottes de Hunza, le côté chair est à l'intérieur des chaussures. Lorsque la déformation du cuir était trop importante pour en permettre l'accès, l'humidification a été effectuée côté fleur. Également, la sensibilité à l'eau des pigments des bottes de Hunza a impliqué une humidification par la face non teintée (côté fleur).

Deux méthodes de maintien du système d'humidification ont été mises en œuvre : la mise sous poids, et les aimants (Fig.43). Lorsque les cuirs sont très déformés, les aimants permettent à la membrane d'épouser les formes et donc d'humidifier de manière plus homogène. Afin d'éviter un contact direct entre le cuir et les aimants, ceux-ci ont préalablement été gainés avec du ruban adhésif papier.

Afin de ne pas apporter plus d'eau que nécessaire, l'assouplissement des cuirs a été vérifié toutes les 30 secondes ou toutes les minutes en fonction de leur sensibilité. Les cuirs avec les températures de dénaturation les plus faibles ont montré une réaction à l'eau plus soudaine.

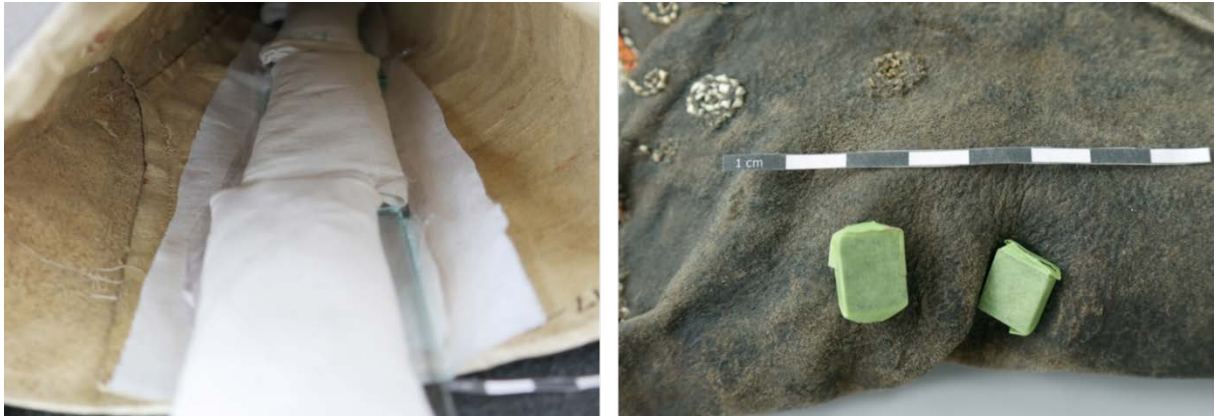


Figure 44- Maintien du système d'humidification par une mise sous poids à l'intérieur des bottes rouges Inuites (à gauche) et par des aimants placés des deux côtés du cuir d'un mocassin Huron-Wendat (le système d'humidification est à l'intérieur du mocassin) (à droite)

La zone de la déchirure de la semelle de la chaussure 1 du Bénin a été remise en forme progressivement avec une structure gonflable (Fig.44).



Figure 43- Différentes étapes de remise en forme progressive par gonflement d'une structure gonflable de la zone fragilisée de la semelle de la chaussure 1 du Bénin

Pour maintenir les morphologies lors du séchage, des bandes de mousse enroulées ont été insérées à l'intérieur des chaussures les plus ouvertes. Dans le cas des bottes d'enfant Inuites, un support externe a été conçu afin de redresser la tige (Fig.45, gauche). Les semelles des bottes rouges Inuites ont été maintenues pendant le séchage avec des serre-joints (Fig.45, droite).



Figure 45- Support externe lors du séchage des bottes d'enfant Inuites (à gauche) et maintien de la semelle d'une botte rouge Inuite avec un serre-joint lors de son séchage (à droite)



Figure 46- Chaussure du Bénin avant (à gauche) et après traitement (à droite)



Figure 47- Bottes de Hunza avant (à gauche) et après traitement (à droite)





Figure 48- Mocassins Huron-Wendats avant (à gauche) et après traitement (à droite)



Figure 49- Bottes d'enfant Inuites avant (à gauche) et après traitement (à droite)



Figure 50- Bottes rouges Inuites avant (à gauche) et après traitement (à droite)

L'humidification locale par membrane SympaTex® a permis la disparition de plis marqués et la remise en volume des chausses aplaties. Nous avons été confrontés à des limites de traitement pour le mocassin Huron-Wendats le plus altéré et les bottes d'enfant Inuites (Fig.51)

Dans le premier cas, l'ouverture du pli en dessous de la partie pied a engendré un écartement du haut de la tige. Une humidification généralisée de l'objet serait nécessaire pour la redresser ; nous avons jugé que cela est trop dangereux compte tenu de l'état de dégradation du cuir et de sa tendance à la friabilité constatée lors de la remise en forme. D'autre part, le remplacement et la mise en teinte de nouveaux doublages permettraient de minimiser l'impact visuel.

Dans le second cas, les enfoncements des talons de degrés VI de rigidité n'ont pas pu être remis en forme. En effet, la rigidité du cuir, ajoutée à celle de la doublure en fourrure, n'a pas pu être suffisamment atténuée avec le système d'humidification SympaTex® pour permettre la remise en forme de la botte. Une humidification de la totalité des bottes en enceinte humide pourrait éventuellement permettre de réduire ces enfoncements. Cependant, en accord avec la conservatrice attachée à l'unité patrimoniale Amérique, il a été conclu que le redressement et l'ouverture des tiges suffisent à l'étude et à l'exposition de la paire de bottes. Des soutiens devront être prévus en cas d'exposition afin d'éviter que les forces de compressions et de cisaillement n'entraînent d'altérations associées (fractures, effondrements, etc.) ou l'amplification des déformations.



Figure 51-Déformations après traitement du mocassin 1 Huron-Wendat (à gauche) et des bottes d'enfant Inuites.

Le temps d'humidification pour atteindre une flexibilité satisfaisante pour la remise en forme était différent en fonction des paires de chaussures. Nous avons constaté que les mocassins Huron-Wendats ont réagi rapidement (moins de deux minutes), et soudainement à l'eau. Étant donné que leur cuir est le plus altéré, nous pouvons supposer une corrélation entre état de dégradation et rapidité d'humidification. Cela semble logique du fait de la formation de radicaux libres polaires lors de la dénaturation du collagène et de la plus grande porosité du cuir¹⁵⁵.

¹⁵⁵ Chahine, 2013, p.257

- Enceinte humide : Traitement de l'ensemble de la chaussure

Lorsqu'un objet est en enceinte humide, une veille quotidienne est nécessaire. Cela a donc impliqué de mettre en œuvre des phases d'humidification de maximum 5 jours (nombre de jours ouvrés de l'atelier de restauration du musée). Les bottes Tlingits et Tchouktches ont été traitées en même temps dans les deux enceintes (Fig.52), et les bottes d'Argentine individuellement durant la semaine suivante.

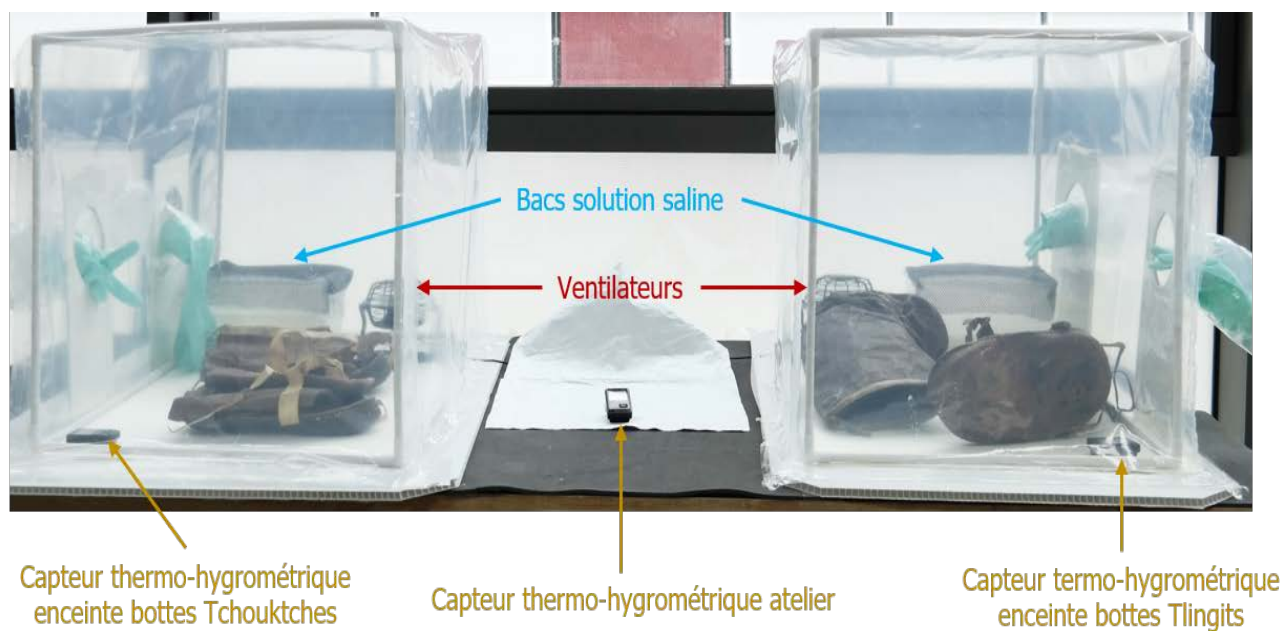


Figure 52- Humidifications simultanées des bottes Tchouktches (enceinte de gauche) et des bottes Tlingits (enceinte de droite)

Plusieurs fois par jour, les conditions thermo-hygrométriques et le comportement des objets ont été contrôlés¹⁵⁶. Après 24 heures en enceinte, la flexibilité du cuir permettait de commencer à ouvrir les tiges, ce qui a permis à l'humidité de plus facilement pénétrer à l'intérieur des chaussures. Cela a probablement amélioré l'humidification des cuirs puisque le côté chair (à l'intérieur des chaussures) est plus poreux que la fleur. Également, cela a permis une humidification plus homogène de l'ensemble de la chaussure et de l'épaisseur du cuir. Au bout de deux jours, la flexibilité obtenue permettait de commencer à ouvrir des plis les plus importants. Pour les bottes d'Argentine et les bottes Tlingits, les plis rabattus des tiges ont été ouverts progressivement avec des structures gonflables placées d'abord entre les plis à l'extérieur de la botte (Fig.53), puis à l'intérieur. Lorsque l'ouverture était suffisante, des bandes de mousse plastazote® repliées ont été utilisées pour maintenir la morphologie.

¹⁵⁶ Les courbes thermo-hygrométriques sont disponibles en annexes complémentaires



Figure 53- Différentes étapes de gonflement d'une structure placée dans un pli à l'extérieur d'une botte Tchouktche lors de son humidification en enceinte humide

Les bottes Tlingits étant moins déformées, des bandes de mousse repliées sur elles-mêmes ont été progressivement insérées à partir du deuxième jour (Fig.54).

La phase d'humidification et de remise en forme en enceinte a duré 3.5 jours pour les bottes d'Argentine et 4.5 jours pour les bottes Tlingits et Tchouktches. Les chaussures ont été manipulées en moyenne deux fois par jour afin d'ouvrir de plus en plus les plis. Le séchage a été effectué progressivement par le retrait des rubans adhésifs fixant l'enceinte à la plaque de polypropylène cannelé et de la solution saline des enceintes. Les objets ont été sortis d'enceinte lorsque les conditions thermo-hygrométriques étaient identiques à l'intérieur et à l'extérieur des enceintes. Soit environ au bout de deux jours supplémentaires.



Figure 54- Insertion d'une bande de mousse enroulée à l'intérieur d'une botte Tlingit

La mise en œuvre des traitements a mis en évidence la difficulté de remettre complètement en forme un objet en trois dimensions lorsqu'il est complètement assoupli ; la remise en forme d'une zone entraîne la déformation d'une autre. Lors de l'humidification en chambre humide, nous nous sommes donc contentés de nous rapprocher au maximum des volumes souhaités, puis après séchage, des remises en forme locales ont été effectuées avec des membranes SympaTex®.

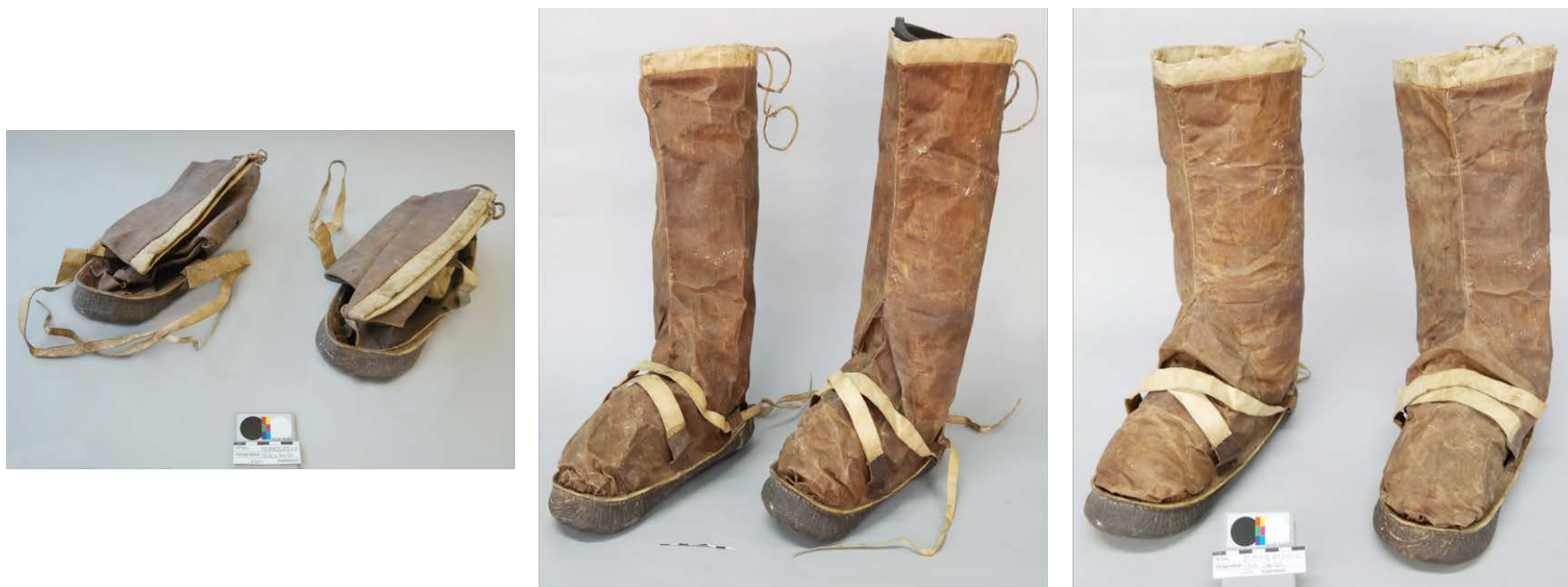


Figure 55- Bottes Tchouktches avant (à gauche), à la sortie d'enceinte (au centre), et après traitement (à droite)



Figure 56- Bottes Tlingits avant (à gauche), à la sortie d'enceinte (au centre), et après traitement (à droite)



Figure 57-Bottes d'Argentine avant (à gauche), à la sortie d'enceinte (au centre), et après traitement (à droite)

La remise en forme en enceinte s'est révélée efficace pour le traitement des déformations les plus importantes. Des remises en forme locales supplémentaires avec membrane SympaTex® ont cependant été nécessaires pour obtenir un résultat plus satisfaisant. La présence de corps gras (hydrophobes) dans la porosité du cuir des chaussures Tlingits n'a pas impliqué de différence d'assouplissement par rapport aux bottes Tchouktches. Le cuir des bottes d'Argentine s'est assoupli plus rapidement (1 jour de moins en enceinte humide), probablement car le cuir est moins épais.

4.3. Réalisation des supports de stockage

Les supports ont été réalisés avec des mousses plastazote® thermosoudées avec un pistolet à air chaud (Fig.58). En fonction du soutien nécessaire, différentes épaisseurs et densités de mousses ont été utilisées. Les formes pleines ont été réalisées par thermosoudages successifs de plusieurs formes (Fig.59).

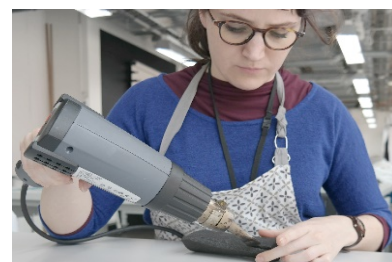


Figure 58- Thermosoudure des mousses avec un pistolet à air chaud



Figure 59- Différentes étapes de confection de supports pleins par thermosoudages progressifs de plusieurs formes

Les supports des parties pieds ont été recouverts d'intissé polyéthylène Tyvek® pour faciliter les glissements lors de l'insertion ou du retrait. Les parties visibles des parties jambes ont été recouvertes de jersey noir. Les parties jambe sont également en retrait de quelques centimètres par rapport au haut de la tige, afin de limiter la visibilité des supports en cas d'exposition.

Pour couvrir les supports, des entailles ont été effectuées dans la mousse et les extrémités d'intissé polyéthylène Tyvek® ou de jersey y ont été glissées (Fig.60, à gauche). Lorsque la mousse était trop fine, ou que les extrémités avaient tendance à se retirer, des coutures en points invisibles ont été effectuées (Fig.60, à droite).

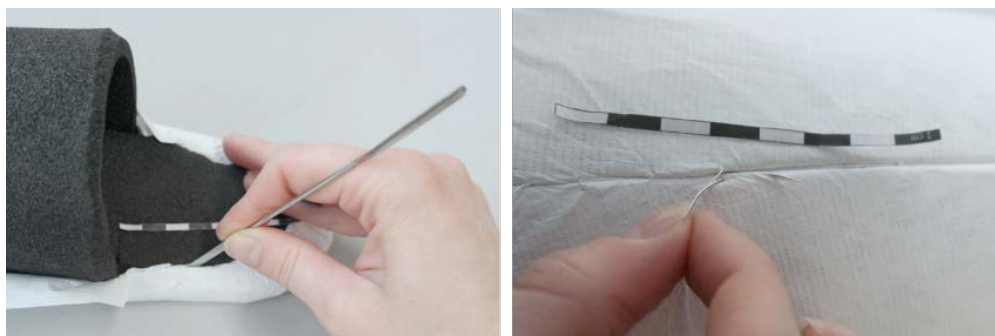


Figure 60- Insertion des extrémités d'intissé polyéthylène Tyvek® dans l'entaille de la mousse (à gauche) et couture de deux extrémités d'intissé polyéthylène Tyvek® (à droite)

Dans le cas des supports en trois parties, la forme centrale est légèrement plus haute pour faciliter la préhension et les faces en contact ont été recouvertes d'intissé polyéthylène Tyvek® pour faciliter les glissements entre les formes (Fig.61).



Figure 61- Support interne en trois formes de la partie jambe d'une chaussure du Bénin ; la partie centrale est légèrement plus élevée pour faciliter le retrait (à gauche) et les faces en contacts sont recouvertes d'intissé polyéthylène Tyvek® pour faciliter les glissements (à droite)

Un support externe pour maintenir les mocassins Huron-Wendats a été effectué afin de les conserver en position verticale (Fig.62). Il répond aux caractéristiques de stockage sur plateau des objets classés P.P.R.I 1.

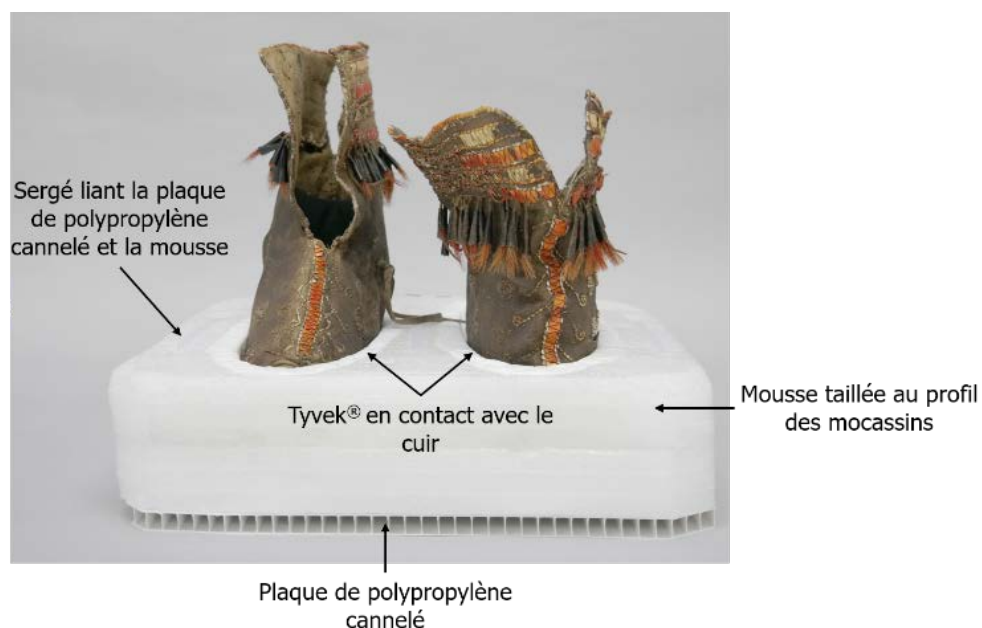


Figure 62-Support de stockage des mocassins Huron-Wendats pour les maintenir verticalement

Les différents types de supports internes, effectués selon le projet d'intervention, sont répertoriés tableau 12.

Partie pied	Propositions de supports			
	Supports réalisés			
	Chaussures	 Huron-Wendats  Hunza  Inuites rouges	 Tlingits  Tchouktches  Argentine	 Bénin
Partie jambe	Propositions de supports			
	Supports réalisés			
	Chaussures	 Tlingits  Tchouktches  Hunza  Huron-Wendats  Argentine  Inuites rouges	 Inuites enfant	 Bénin

Tableau 12-Différentes formes internes effectuées pour les chaussures du corpus d'étude

4.4. Estimation du temps de traitement

L'estimation du temps des traitements est indiquée dans le Tableau 13. Elle ne prend pas en compte les phases d'analyses et de tests. Il est important de considérer que les temps de traitement ne sont pas nécessairement plus rapides pour la deuxième chaussure.

Traitements	Moyenne par paire de chaussures (2 chaussures)
Dépoussiérage/Nettoyage	1 jours (x8)
Humidification localisée Membrane SympaTex®	2 jours (x5)
Humidification en enceinte humide	5 jours (x2 : Traitements bottes Tlingits et Tchouktches en même temps puis bottes d'Argentine)
Supports de stockage	1 jours (x8)
TOTAL	36 jours

Tableau 13- Estimation du temps de traitement

4.5. Recommandations de conservation et d'exposition

4.5.1. Conditions de stockage

Les réserves du quai Branly-Jacques Chirac sont stabilisées à 18 °C et 50 % d'humidité relative. Ces conditions sont adaptées pour la conservation des cuirs.

Une humidité relative supérieure à 65 % couplée avec une température supérieure à 22 °C favorisent la croissance de microorganisme et les processus de dénaturation du cuir¹⁵⁷. Au contraire, une humidité relative inférieure à 40 % entraîne la rétraction et la perte de flexibilité du cuir pouvant initier des fractures ou des déchirures. Le plus important est d'éviter les variations thermo-hygrométriques brutales. Comme nous l'avons vu, le phénomène d'hystérésis lors de nombreux cycles adsorption/désorption implique la rigidification irréversible du cuir (cf. : Processus de rigidification des cuirs p.46).

¹⁵⁷ Kite et Thomson, 2006, p.115

Sauf dans le cas des mocassins Huron-Wendats, nous conseillons de stocker les chaussures horizontalement afin d'éviter qu'elles ne basculent. Des petites cales en mousse peuvent être placées sous la tige afin d'éviter de contraindre les extrémités, notamment dans le cas des bottes d'Argentine où la tige s'évase beaucoup.

Nous encourageons une veille sanitaire régulière afin de contrôler le soutien adapté du stockage et l'absence de contraintes pouvant entraîner de nouvelles déformations. En cas d'infestation dans les réserves, il est important de vérifier le comportement des objets en cuir et des piquants de porc-épine qui peuvent être ravagés en quelques jours par les insectes¹⁵⁸.

4.5.2. Manipulations

Dans la mesure du possible, les supports internes ne doivent pas être retirés car les chaussures risqueraient de se déformer de nouveau. Les supports internes sont adaptés à chaque chaussure, ils ne peuvent donc pas être échangés ou utilisés pour d'autres usages. Pour éviter les frottements lors de la mise, la partie pied peut être aplatie (Fig.63).



Figure 63-Mise en place du support interne de la partie pied d'un mocassin Huron-Wendats en aplatissant la partie de soutien de l'empègne

En raison des potentiels résidus toxiques et de la relative propreté des mains, il est préférable de porter des gants jetables lors de manipulations. Bien que les chaussures soient par paire, nous préconisons de les manipuler une chaussure par une chaussure, maintenue à deux mains.

¹⁵⁸ Dignard et Mason, 2016, [en ligne]

4.5.3. Conditions d'exposition

Dans la mesure du possible, les supports de stockage seront conservés lors de l'exposition. Pour des raisons de discrétion, la partie jambe est volontairement en retrait par rapport au bord de la tige, et les parties potentiellement visibles sont recouvertes de jersey noir. Si cela n'est pas suffisant et que les supports sont retirés, nous conseillons de les réintroduire dès la fin de la période d'exposition.

Lors de leur exposition, les chaussures peuvent être maintenues verticalement par l'insertion de poids à l'intérieur de la chaussure. Cela peut être effectué sans le retrait des supports internes lorsque la partie jambe est creuse. Il ne faudra bien sûr pas oublier de les retirer en fin d'exposition, avant de soulever la chaussure.

Pour éviter la formation de radicaux libres du collagène par photo-oxydation, il est important de proscrire les éclairages avec des rayonnements U.V. et de limiter l'apport en lux. La sensibilité à la lumière des piquants de porc-épic de couleur orange et jaune et du cuir des mocassins Huron-Wendats, ainsi que les pigments rouges des bottes Hunza, ont été caractérisés par micro-décolorimètre (cf. : Micro-décolorimètre p.123). Les pigments des piquants de porc-épic sont souvent caractérisés comme très sensibles à la lumière¹⁵⁹. Dans le cas des mocassins Huron-Wendats, ils se sont effectivement révélés plus sensibles que le cuir et peuvent être exposés 700 000 lux avant qu'une légère décoloration soit visible à l'œil nu, soit 5,5 ans en temps complet dans les conditions d'exposition du musée du quai Branly-Jacques Chirac. Le cuir pourrait quant à lui être exposé 24 ans¹⁶⁰. Les pigments rouges des bottes Hunza peuvent être exposés 1 000 000 lux avant une première modification de couleur visible à l'œil nu, soit 8 ans. Nous pouvons en conclure que la sensibilité des matériaux d'une seule chaussure peut être hétérogène et aucune généralité ne peut être étendue sur tout le corpus. Pour avoir une estimation correcte, il est donc nécessaire de tester les objets un à un. Il est également important de considérer que les polluants, la température et l'humidité relative peuvent accentuer la sensibilité des matériaux à la lumière¹⁶¹.

5. Bilan et discussions

Ce travail de diplôme a été effectué dans le but d'expérimenter des méthodes de remise en forme et d'en caractériser les conditions de reproductibilité. Cette partie bilan discussion a pour but d'apporter un regard critique des traitements effectués et des pistes pour leur reproductibilité.

¹⁵⁹ Stone *et al.*, 2010 [en ligne]

¹⁶⁰ 50 lux (sans U.V.), 8 h d'exposition par jours, 6 jours par semaines.

¹⁶¹ Hoyo-Meléndez et Mecklenburg, 2010, p.498

5.1. Étude et traitement

L'identification des espèces animales d'origine et le mode de tannage ont mis en évidence que les technologies de fabrication dépendent d'une part de l'accessibilité des matériaux, et d'autre part des propriétés physico-chimiques désirées pour l'objet fini. Les connaissances, souvent empiriques, des populations ayant produit ces chaussures, peuvent utiliser une peau plutôt qu'une autre pour ses propriétés mécaniques, utiliser un type de point de couture pour des questions d'étanchéité, ou encore effectuer des décorations par repousse du cuir en sachant que le mode de tannage les conservera.

La caractérisation de l'état de conservation a démontré qu'il existe des corrélations entre le degré de rigidité, le type d'altérations, la température de dénaturation et le pH. La valeur la plus fiable est la température de dénaturation car elle est représentative de l'état physico-chimique des fibres de cuir : la valeur ne peut pas être faussée par d'autres facteurs d'altération et ne dépend pas d'une appréciation subjective.

L'identification du type de déformation et des sensibilités particulières de certains éléments constitutifs ont déterminé le choix de la méthode d'humidification : local avec membrane SympaTex[®] ou global en enceinte humide. L'utilisation de solution d'eau saturée de sel alimentaire a montré des résultats satisfaisants pour stabiliser l'humidité relative d'une enceinte humide de 162 dm² à 75 % d'humidité relative. L'humidification en enceinte humide a permis une remise en forme de la morphologie générale d'objets très déformés. Pour un résultat satisfaisant, il peut être nécessaire de réhumidifier localement certaines zones avec une membrane SympaTex[®] après un premier séchage.

L'utilisation de structures gonflables a permis une réouverture progressive des plis les plus rabattus ainsi que la remise en forme locale de zones fragilisées mécaniquement par des altérations. Cette méthode est utilisable autant lors d'humidification par membrane SympaTex[®] qu'en enceinte humide. Les cuirs avec les températures de dénaturation les plus faibles ont semblé réagir plus rapidement et soudainement à l'eau. Une tendance à la friabilité a été constatée pour le mocassin 1 Huron-Wendat le plus altéré (température de dénaturation la plus faible de toutes les chaussures du corpus.). Les cuirs les moins épais et d'aspect les plus poreux ont nécessité moins de temps d'humidification pour atteindre la flexibilité suffisante pour une remise en forme.

La remise en forme des objets correspond aux objectifs de remise en forme préalablement établis, en tant qu'objets stables structurellement et représentatifs de leur état en fonctionnement. Cependant, nous avons été confrontés à des limites de traitement pour le haut de la tige du mocassin 1 Huron-Wendat et l'enfoncement des talons des bottes d'enfant Inuites. Des traitements plus invasifs seraient à envisager pour les remettre en forme, mais l'état général après traitement a tout de même été jugé satisfaisant sans cela.

Après séchage, les chaussures ont retrouvé le même degré de rigidité préalablement observé. Les pesées avant et après traitement montrent des masses identiques. Cela laisse supposer que l'humidité relative d'équilibre n'a pas été modifiée par les traitements.

Le schéma décisionnel a pu être suivi pour la confection des supports de stockage. Les formes creuses donnent un aspect « moins gonflé » que les formes pleines et sont particulièrement adaptées pour les cuirs les plus souples. Les supports ont été confectionnés dans une logique de discrétion pour être conservés en cas d'exposition. Lorsque la partie jambe est creuse, un poids peut être placé à l'intérieur afin de maintenir la chaussure verticalement sans autre système d'accrochage.

De manière générale, les traitements ont permis de donner aux paires de chaussures un aspect plus proche de celui d'utilisation. Les particularismes technologiques et l'esthétique sont également plus facilement appréciables. La remise en forme et la stabilisation de ces huit paires de chaussures rendent désormais envisageables leur exposition et leur étude. Ceci est particulièrement intéressant pour les bottes d'Argentine et les mocassins Huron-Wendats, dont peu de modèles similaires sont conservés dans les collections européennes, et les deux paires de bottes inuites ramenées d'expédition par Paul-Emile Victor, figure française emblématique de l'Arctique.

La stabilité structurelle et l'esthétique du mocassin 1 Huron-Wendats pourraient être améliorées par le remplacement des doublages intérieurs de la partie haute de la tige (Fig.64, gauche). Une réintégration colorée de la lacune de surface de la botte 2 de Hunza permettrait également d'en minimiser l'impact visuel (Fig.64, droite).



Figure 64- Doublages à l'intérieur de la tige du mocassin 1 Huron-Wendat (à gauche) et la lacune superficielle de la botte 2 de Hunza (à droite)

5.2. Reproductibilité

Avant tout traitement de remise en forme, il est nécessaire d'avoir caractérisé les différentes dégradations de l'objet à traiter. Les chaussures sont généralement par paire, mais l'état de préservation peut être très différent ; chaque chaussure doit donc être considérée individuellement. Il convient également de prévoir un temps de traitement pour deux objets.

Du fait qu'un traitement est généralement conditionné par des contraintes d'atelier, de temps, de budget et d'accès à des analyses, nous suggérons de privilégier l'évaluation du degré de rigidité et la mesure de température de dénaturation pour évaluer l'état de dégradation d'un cuir : ces analyses en donnent déjà une idée assez précise. Dans notre cas, les mesure pH et les analyses IRTF ne se sont en effet pas révélées être des données déterminantes pour la caractérisation des altérations dans l'optique d'un traitement de remise en forme.

En cas de coût excessif ou d'inaccessibilité à un DSC, les mesures de température de dénaturation peuvent être effectuées par Micro Hot Table dont analyse est basée sur l'observation microscopique de fibres de cuir lors de leur chauffe en milieu humide. Cette méthode moins coûteuse nécessite une loupe binoculaire et une table chauffante. Elle peut donc être mise en place plus facilement dans un atelier de restauration et nous conseillons d'effectuer systématiquement ces mesures avant chaque traitement d'objet en cuir. Attention : Les mesures de température de dénaturation sont à considérer en fonction du tannage. Il est donc important de l'avoir identifié préalablement.

Avant un traitement humide, il est nécessaire de caractériser la sensibilité à l'eau de tous les matériaux constitutifs, notamment des pigments. En fonction de cette sensibilité et du type de déformation, des traitements locaux avec membrane SympaTex®, ou intégraux en enceinte humide, peuvent être envisagés. Lorsqu'un objet est très déformé et que sa composition le permet, nous préconisons de le traiter préférentiellement en enceinte humide. Cela évite de générer des tensions importantes entre les zones traitées et non traitées.

Il est impératif d'effectuer une veille plusieurs fois par jour lorsqu'un objet est en enceinte humide afin de vérifier l'absence de départ de moisissure et de commencer la remise en forme dès que la flexibilité le permet. Cela génère des « temps-morts » importants au sein d'une journée, à l'intérieur desquels le traitement d'autres objets peut être effectué. Un traitement en enceinte humide demande une logistique plus complexe, mais peut être facilité par une enceinte démontable et réutilisable. D'autre part, l'humidification par solution d'eau saturée de sel alimentaire est aisée à mettre en place, ne demande pas une logistique importante de préparation, est facile d'accès et de coût dérisoire. Il est important de couvrir le bac de la solution saline avec un tulle afin d'éviter tout contact accidentel avec l'objet.

La remise en forme par des structures gonflables demande d'investir dans une pince à thermosouder à température réglable, une pompe à main et un manomètre*. Ces appareils sont réutilisables pour chaque traitement. Également, les structures gonflables peuvent être conservées d'un traitement à un autre.

Les supports de stockage sont longs à confectionner, mais ne doivent pas être négligés car ils sont déterminants dans la conservation de la remise en forme. Pour faciliter la formation des volumes, notamment des formes pleines, un conformateur « fait main » peut être utilisé (Fig.65). Si le cuir en contact avec la forme interne ne craint pas les abrasions légères, les supports internes peuvent ne pas être recouverts à condition que la mousse utilisée soit lisse et souple.

Les conditions de stockage sont importantes à considérer afin de placer les objets après traitement dans des conditions optimales de conservation et éviter qu'il ne se redéforme.

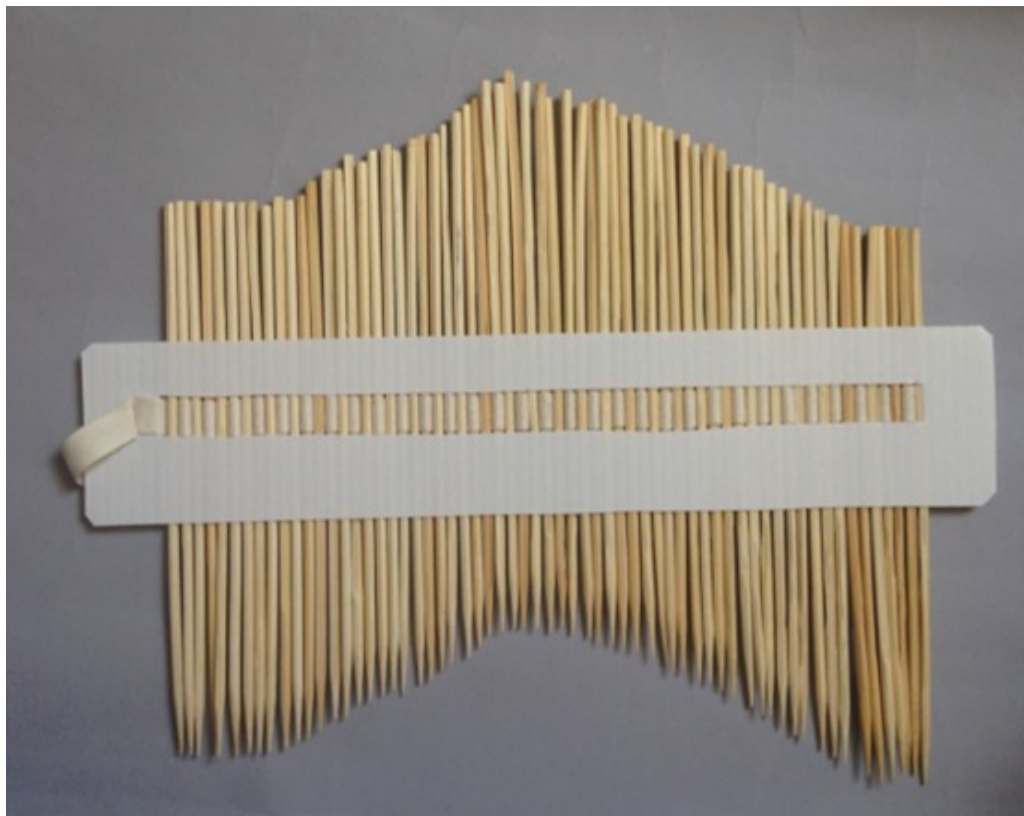


Figure 65- Conformateur fabriqué avec des bâtonnets et du polypropylène cannelé

6. Conclusion générale

Les huit paires de chaussures du quai Branly ont démontré que ces objets, pourtant si triviaux, nécessitent de réels partis pris quant aux choix de traitements de remise en forme. D'un côté, il est relativement aisé de s'accorder sur le fait que les déformations, la plupart du temps initiées par les conditions de stockages, desservent le rôle potentiel des chaussures dans les collections. D'un autre côté, les degrés de remise en forme peuvent être source de débats... En effet, d'un point de vue de la conservation, il est préférable de remettre en forme une chaussure en suivant les volumes induits par le patron afin de ne pas générer de plis. Cependant, le patron d'une chaussure, et plus généralement d'un vêtement, n'est pas toujours représentatif du volume pris lorsqu'ils sont portés. Différents projets de remise en forme peuvent être envisagés selon l'importance qui est accordée au contexte socioculturel de fabrication et d'utilisation, les raisons de l'entrée en collection et les valeurs qui sont aujourd'hui accordées à ces chaussures.

Mis à part les objets phares de la collection, ce travail de mémoire a mis en évidence une perte d'intérêt et l'absence de protocoles de traitement des objets déformés et rigides au sein des collections du Musée du Quai Branly-Jacques Chirac. Les raisons principales sont que les déformations affectent les potentiels didactiques et d'études en raison de l'inaccessibilité à la morphologie ou à certains éléments d'un objet. Sans un traitement de remise en forme, ces objets peuvent donc difficilement être exposés ou susciter l'intérêt d'un chercheur. Ainsi, ce présent travail effectué sur un corpus représentatif des différentes problématiques rencontrées dans les collections tend à remédier à cette perte d'intérêt d'objets déformés par la mise en place de protocoles aisément reproductibles en termes d'accessibilité du matériel, du coût et de la facilité de mise en œuvre.

L'étude et le traitement du corpus ont démontré l'importance de la caractérisation de l'état de dégradation, notamment le degré de rigidité et la température de dénaturation, avant un traitement de remise en forme par voie humide. Afin de faciliter l'appréciation de la rigidité d'un cuir, nous avons établi un protocole basé sur l'estimation des possibilités de déformations des objets par manipulations avec les mains. La mesure de dénaturation implique quant à elle une infrastructure d'analyse, notamment pour des mesures par Differential Scanning Calorimetry effectuées pour ce travail. La méthode Micro Hot Table (MHT), basée sur l'observation des fibres sous microscope lors de leur chauffe en milieu humide, peut s'avérer plus facilement envisageable dans le cadre d'un atelier de restauration. Bien que cela représente un investissement de base, cette méthode permet des mesures systématiques, facile à mettre en œuvre, pour chaque objet en cuir traité. Les résultats peuvent être joints avec la documentation de l'objet permettant un suivi de l'évolution de l'état de conservation lors de mesures complémentaires.

Parallèlement, la détermination du type de déformation et de la sensibilité à l'eau des différents éléments permettent d'envisager une humidification de la totalité de l'objet en enceinte humide ou localisée avec une membrane SympaTex® par exemple. La solution d'eau saturée de 3 kg de sel alimentaire s'est révélée efficace pour augmenter et tamponner l'humidité relative à 75 % d'une enceinte humide de 162 dm³. Ce système d'humidification a permis de remettre en forme des bottes très déformées, contenant d'importantes quantités de corps gras et avec une température de dénaturation relativement faible (40 °C). D'un autre côté, il a été possible de redonner du volume à des chaussures complètement aplaties et remettre en forme des plis rabattus et fortement marqués par l'humidification avec membrane SympaTex®.

Les traitements ont permis de constater des limites d'applications lorsque l'objet est composé de plusieurs couches de cuir de degrés de rigidité VI et que l'accès aux zones de déformations est restreint. Également, un cuir avec une faible température de dénaturation (à partir de ~35 °C) semble réagir plus rapidement et subitement à l'eau et montre une tendance à la friabilité. Lors de traitements d'objets similaires, d'autres méthodes d'apport en eau pourraient être testées, telles que l'eau nébulisée ou un gel d'eau rigide, si tant est que les risques encourus par ce traitement soient considérés comme inférieurs au gain d'une remise en forme. Nous déconseillons l'apport d'autres matières plastifiantes qui peuvent modifier l'aspect du cuir ou initier des processus de dégradation à plus ou moins long terme.

Lors d'humidification localisée ou de la totalité de l'objet, l'utilisation de structures gonflables en PVC thermosoudé a été fructueuse pour la remise en forme localisée et progressive de zones fragilisées structurellement, ainsi que pour la pré-ouverture de plis rabattus et marqués. Cette méthode permet de repousser délicatement de l'intérieur des zones inatteignables à la main. La confection préalable de formes types laisse envisager des tests facilement mis en œuvre lors de traitement de remise en forme d'objets en cuir en trois dimensions.

Enfin, les bonnes conditions de stockage sont à la base de la conservation des traitements de remise en forme. Dans cette optique, ce travail a permis de définir des supports internes types en fonction des caractéristiques morphologiques et structurelles. Ils ont également été réfléchis en termes de discrétion afin d'être conservés lors d'une exposition.

Ce travail de mémoire pourrait être approfondi par des tests complémentaires de fabrication et d'utilisation de structures gonflables pour la remise en forme d'objets en cuir. En effet, lors des tests préalables, nous avons constaté des difficultés à fabriquer des formes courbes, ce qui peut être problématique pour la remise en forme d'objets adaptés à la morphologie du corps. D'autres méthodes de chauffe pourraient être testées, telles qu'avec une spatule chauffante, ou également utiliser un autre polymère que le PVC. Le système pourrait également être amélioré en facilitant l'ergonomie.

D'autre part, il serait intéressant de quantifier le volume minimum de solution d'eau saturée en sel de cuisine nécessaire pour augmenter et tamponner l'humidité relative à 75 % en fonction du volume de l'enceinte. Cela permettrait d'optimiser l'espace à l'intérieur de l'enceinte humide et de minimiser le risque de contact accidentel entre la solution et l'objet. L'accessibilité, le faible coût et l'*a priori* absence de maintenance en fait un protocole très prometteur.

L'étude et le traitement d'autres objets similaires permettraient de vérifier l'applicabilité du protocole d'appréciation du degré de rigidité ainsi que de confirmer la validité des traitements de remise en forme et du schéma décisionnel des supports de stockage. Il serait également intéressant d'étendre les protocoles à d'autres typologies d'objet en cuir et d'en caractériser les conditions d'adaptabilités.

Pour conclure, les objectifs de remise en forme et de caractérisation des paramètres de reproductibilité des traitements semblent avoir été atteints. D'autre part, ces traitements peuvent susciter un regain d'intérêt pour ces huit paires de chaussures maintenant exposables et étudiables. Ce travail ouvre la perspective de traitements plus systématique de remise en forme de chaussures au sein du musée du quai Branly-Jacques Chirac. Cela donnerait un nouveau souffle à ses objets quotidiens qui ont beaucoup à nous transmettre sur les contextes sociaux-culturels, de technologies de fabrication et de critères esthétiques de différentes populations. D'autre part, la quantité d'objets en cuir déformés dans les collections ouvrent d'intéressantes perspectives d'applicabilité des protocoles.

7. Liste Références bibliographiques

7.1. Documentation générale sur le cuir et les chaussures

Chahine, 2013 :

Chahine, C., *Cuir & parchemin ou la métamorphose de la peau*. CNRS Editions, Paris, France, 2013.

Covington, 2009 :

Covington, A.D., *Tanning Chemistry: The Science of Leather*. Edition Royal Society of Chemistry, Cambridge, Angleterre, 2009.

Dignard et Mason, 2016, [en ligne] :

Dignard, C., et Mason, J., « Le soin des cuirs, des peaux, et des fourrures ». In *Gouvernement du Canada* [en ligne]. Mise à jour le 21.09.2017 [Consulté le 19.06.2018]. URL : <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/soin-objets/cuir-plumes-os/soin-cuirs-peaux-fourrures.html>

Dupré, 1982 :

Dupré, C., *Vocabulaire de la chaussure*. Cahiers de l'Office de la langue française. Editeur officiel du Québec, Québec, 1982.

Halasz-Csiba, 2001 :

Halasz-Csiba, E., *Le cuir à fleur de peau*. Adam Biro, Paris, France, 2001.

Kite et Thomson, 2006

Kite, M., et Thomson, R., *Conservation of leather and related materials*. Routledge, Londres, Angleterre, 2006.

Izquierdo, 2015 :

Izquierdo, E., « Caractérisation des effets de la chaleur sur des cuirs de tannage végétal et développement d'une stratégie de restauration par voie enzymatique. Biochimie, Biologie Moléculaire. ». Thèse de doctorat présenté pour l'obtention du grade de docteur dans le Domaine de la Science de la Vie et de la Santé, spécialité biochimie, école doctorale sciences et ingénierie de l'Université de Cergy Pontoise, France, 2015.

Jullien et Gavend, 2002 :

Jullien, I., et Gavend, G., *Le cuir : Origine et fabrication*. Centre Technique du Cuir, Lyon, France, 2002.

Lalande, 1764 :

Lalande, J. de, « Art du tanneur ». In *description des Arts et Métiers*, Vol.34, Guérin et Delatour, Paris, France, 1764.

Reed, 1972 :

Reed, R., *Ancient skins, parchments and leather*. London: Seminar press, Londres, Angleterre, 1972.

7.2. Littérature associée aux contexte socio-culturelles et à la technologie de fabrication des chaussures du corpus

Assunção, 1963 :

Assunção, F.O., *El gaucho*. Impression nationale, Montevideo, Uruguay, 1963.

Gasser, 1951 :

Gasser, A., « L'évolution du tannage primitif », In *Les cahiers Ciba*, n°34, vol.III, Bâle, Suisse, 1951, p.1154-1175.

Gessain, 2007 :

Gessain, R., *Inuit : images d'Ammassalik, Groenland, 1934-1936*. Martinière, Paris, France, 2002.

Heidenreich, 2011, [en ligne]

Heidenreich, C.E., "Huron-Wendat". In *Historica Canada*, Canada, 2011. [Consulté le 19.03.2018]. URL : <http://www.encyclopediecanadienne.ca/fr/article/hurons/>

Hickman, 1988 :

Hickman, P., *Innerskin/Outerskins : Gut and Fishskin*. San Francisco Craft and Folk Art Museum, San Francisco, USA, 1988.

Hillman, J., 2013 :

Hillman, J., « Inuit clothig and shelter », In *Inuit people of the Arctic*, Vol.III, Brandon University, Brandon, Canada, 2013.

King et al., 2005 :

King, A.J.C., et *al.*, *Arctic clothing of North America : Alaska, Canada, Greenland*. McGill-Queen's University press, Montreal, 2005

Mons, 1959 :

Mons, B., *High Road to Hunza*. Hardcover, Londres, Angleterre, 1958.

Musée Canadien de l'Histoire, [en ligne]

Musée Canadien de l'histoire, site officiel [En ligne]. Entrée : Mocasin Huron. [Consulté le 19.03.2018].

URL:https://www.museedelhistoire.ca/collections/artifact/36943/?q=huron+mocassin&page_num=1&item_num=4&media_irn=1043235

Oakes et al., 1998 :

Oakes, J., et *al.*, *Spirit of Siberia: Traditional Native Life, clothing, and footwear*. Douglas & McIntyre, Vancouver, Canada, 1998.

O'Neil, 1995 :

O'Neil, J.F., *Their Bearing is Noble and Proud. A collection of trade lists and narratives regarding the appearance of Native Americans from 1740-1815*, J.T.G.S., Ohio, USA, 1995.

Robbe, 1975 :

Robbe, B., « Le traitement des peaux de phoque chez les Ammassalimiut observé en 1972 dans le village de Tilegilaq ». In : *Objets et mondes*, tome XV, Fasc.2, Paris, France, 1975, p.199-208.

Robert, 1958 :

Robert, F., "Etude sur des chaussures indiennes d'Amérique du Nord, Collections du Musée de l'Homme". In *Journal de la Société des Américanistes*, n°47, Paris, France, 1958, p. 67-110.

7.3. Caractérisation de l'état de dégradation

Florian, 2007 :

Florian, M.-L., Protein Facts. *Fibrous proteins in cultural and natural history artifacts*.
Archetype Publications, Londres, Angleterre, 2007.

Gouvernement français, 2010, [en ligne] :

Gouvernement Français, Décret n° 2010-1250 relatif à la qualité de l'air, In *LégiFrance* [en ligne], 2010, [consulté le 29 juin 2018]. URL :
<https://www.legifrance.gouv.fr/eli/decret/2010/10/21/DEVE1016116D/jo/texte>

Larsen, 1994 :

Larsen, R., et al., « Materials », In *STEP leather project: Evaluation of the correlation between natural and artificial ageing of vegetable tanned leather and determination of parameters for standardization of an artificial ageing method*, European commission, General science, research and development, Bjarnholt Repro, Copenhague, Danemark, 1994 , p.11-30

Larsen, 2012 :

Larsen, R., « Transformation of Collagen into Gelatine in Historical Leather and Parchment Caused by Natural Deterioration and Moist Treatment ». In *Postprints of the 10th Interim Meeting of the ICOM-CC Leather & Related Materials Working Group*, Bonnot-Diconne et al. édition ICOM-CC, ICOM-CC, Offenbach, Allemagne, 2012. 2012, p.61-68.

Masschelein-Kleiner, 1981 :

Masschelein-Kleiner, L., *Les solvants*, Institut royal du patrimoine artistique, Bruxelles, Belgique, 1981.

Selwyn, 2004 :

Selwyn, L., *Métaux et corrosion, un manuel pour le professionnel de la conservation*. ICC-CCI, Ottawa, Canada, 2004.

7.4. Analyses

Badea et al., 2012 :

Badea, E., et al., « Damage Ranking of Historic Parchment From Microscopic Studies of Fibre Structure to Collagen Denaturation Assessment by Micro DSC ». In *Damage Ranking of historic parchment*, e-Preservation Science, Ljubljana, Slovenia, 2012.

Chahine et Rottier, 1994 :

Chahine, C., et Rottier, C., « DSC Analyses ». In *STEP leather project: evaluation of the correlation between natural and artificial ageing of vegetable tanned leather and determination of parameters for standardization of an ageing method*, European commission science, research and development, Bjarnholt Repro, Copenhagen, Danemark, 1994.

Derrick, 1991 [en ligne] :

Derrick, M., « Evaluation of the State of Degradation of Dead Sea Scroll Samples Using FT-IR Spectroscopy ». In *Conservation OnLine* [En ligne], The American Institute for Conservation, 1991 [consulté le 11 mai 2018]. URL : <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v10/bp10-06.html>

Derrick et al., 1999 :

Derrick, M, et al., « Infrared spectroscopy in conservation science ». In *Scientific tools for conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, 1999.

Falcão et Araujo, 2011 :

Falcaão, L., Araujo, M.E., « Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leather fibres by spot tests ». In *journal of culture heritage*, n°12, Conservation Institute, Smithsonian Institution, Suitland, USA, 2011, p.149-156.

Henry, 1996 :

Henry, E., « The Merckoquant 10026 Arsenic Test for Natural History Collections ». In *WAAC Newsletter*, vol.18, n°1, USA, 1996.

Hoyo-Melénez et Mecklenburg, 2010 :

Hoyo-Melénez, J.M., et Mecklenburg, M.F., « A survey on the light-fastness properties of organic-based Alaska Native artifacts ». In *Journal of Cultural Heritage*, n°11, Museum Conservation Institute, Smithsonian Institution, Suitland, USA, 2010, p.493-499.

Kirby et al., 2013 :

Kirby, D.P., et al., « Identification of collagen-based materials in cultural Heritage ». In *The Royal Society of Chemistry, Analyst*, n°138, RSC Publishing, 2013, Cambridge, Angleterre, p.4849–4858.

Michalski, 1987 :

Michalski, S., "Damage to museum objects by visible radiation (light) and ultraviolet radiation (UV). In *Lighting in Museums, Galleries and Historic Houses. Conference Postprints*, Bristol Angleterre, 1987.

Michalski, 2011 :

Michalski, S., "Caring for collections : Light, ultraviolet and infrared " : In *Gouvernement du Canada* [en ligne]. [Consulté le 2.07.2018]. URL : <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation.html>

Odegaard et al., 2005 :

Odegaard, N., et al., « Material characterization tests for objects of art and archaeology. ». In *Archetype Publications*, Londres, Angleterre, 2005, p.40-41.

Stone et al., 2010 [en ligne] :

Stone, T., et al., « Le soin des objets ornés de piquants de porc-épic - Notes de l'Institut canadien de conservation (ICC) 6/5 ». In *Gouvernement du Canada* [en ligne]. [Consulté le 29.06.2018]. URL : <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/publications-conservation-preservation/notes-institut-canadien-conservation/soin-piquants-porc-epic.html>

Tse, 2007 [en ligne] :

Tse, S., C Bulletin technique n°28 : Lignes directrices pour la mesure du pH en conservation ». In *Institut canadien de conservation* [En ligne], Institut canadien de conservation, 2007 [consulté le 28 mai 2016]. URL : <http://www.cci-icc.gc.ca/resources-ressources/publications/downloads/technicalbulletins/Fra/bt28-Lignes-directrices-pour-la-mesure-du-pH-en-conservation.pdf>

Victor, 1934 :

Victor, P.-E., Notes de Paul-Emile Victor lors de l'expédition en terre Ammassalik de 1934, Paris, France, 1934, *non publié*.

7.5. Traitements

Astrup, 1990 :

Astrup, K., *et al*, « Saturated Salt Solutions for Humidity Control of Showcases--Conditions for a Successful System», In *ICOM Committee for Conservation*, 8th Triennial , K.Grimstad, Dresden, Allemagne, 1990.

Corfield, 1988 :

Corfield, M., " The reshaping of archeological metal objects: Some ethical considerations". In *Antiquity* 82, volume 62, n°235, Cambridge core press, Cambridge, Angleterre, 1988, p.261-265

Crehan, 1991 :

Crehan, J., « Controlling relative humidity with saturated salts solution ». In *West association Art Conservation*, newsletter n°13, Seattle Art Museum, Seattle, USA, 1997, p17-18.

Grant, 1985 :

Grant, J., « Techniques for reshaping ethnographic skin and leather objects ». In *Recent advances in leather conservation. Proceedings of a refresher course*, Foundation of the American Institute for conservation, Fogle S. editor, Washington, USA, 1985, p.61-62.

Hennion, 2013 :

Hennion, G., « Se vêtir du divin ». Conservation-restauration d'une tunique talismanique à écriture, Iran XIXe XXe siècles (Collection Krishnâ Riboud, Musée Guimet). Mise en place d'un traitement d'humidification adapté à la sensibilité à l'eau d'un textile amidonné et son décor. Mémoire de fin d'études présenté pour l'obtention du diplôme de restaurateur du patrimoine dans la spécialité Arts textiles, Institut national du patrimoine, Paris, France, 2013, non publié.

Hartog, 2017 :

Hartog, F., « The power of microfibre cloth». In *ICON Textile Group Forum 2017*, Bath, Angleterre, 2017.

ISO 483, 2005 :

Plastiques - Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses pour maintenir l'humidité à une valeur constante, 2005

Quincot et al., 2011 :

Quincot, G., « Use of salt solutions for assuring constant relative humidity », In *projetos de investigação científica e desenvolvimento tecnológico*, FCT, Guimarães, Portugal, 2011, p.1-32.

Plottu, 2012, p. 126 :

Plottu, M., conservation-restauration d'un costume d'oiseau du film *les enfants du paradis* de Marcel Carné (la cinémathèque Française, Paris), Evaluation de l'état de surface d'un textile après gommage : Étude de gommes et éponges. Mémoire de fin d'études présenté pour l'obtention du diplôme de restaurateur du patrimoine dans la spécialité Arts textiles, Institut national du patrimoine, Paris, France, 2012, non publié.

Trotignon et al., 2006

Trotignon, J.-P., et al., *Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, AFNOR, Nathan, Paris, France, 2006 (Réédition).

Sully, 1992 :

Sully, D.M., « Humidification : The Reshaping of leather, Skin and Gut Object for display ». In *Conservation of leathercraft and related objects*, interim symposium at the V&A Museum, ICOM committee for conservation, Hallebeek, Kite, Calan editors, 1992, p.50-53.

7.6. Communications orales :

Madame Daria Cevoli, conservatrice attachée à la conservation de l'unité patrimoniale Asie au musée du quai Branly-Jacques Chirac. Personne de contact pour les paires de bottes Tchouktches et les paires de bottes de Hunza.

Madame Stéphanie Elarbi, chargée de la restauration au Musée du quai Branly-Jacques Chirac. Également maître de stage dans le cadre de ce travail de diplôme.

Madame Paz Núñez-Regueiro, Conservatrice responsable de l'Unité patrimoniale des collections des Amériques. Personnes de contact pour les bottes Tlingits, les deux paires de bottes Inuites, les bottes d'Argentine et les mocassins Huron-Wendats.

8. Liste des figures

Figure 1- Corpus de chaussures avant traitement	10
Figure 2- Localisation des chaussures du corpus.....	12
Figure 3-Frise chronologique avec dates d'intégrations des chaussures du corpus dans les collections.	14
Figure 4- Détail de la mosaïque de cuir des bottes rouges Inuites.....	15
Figure 5- Stratigraphie type d'une peau de mammifère. ©Jullien et Gavend, 2002.	18
Figure 6- Structure du collagène de la fibre aux acides aminés. © Majlergaard, 2016	19
Figure 7- Structure générale d'un acide aminé (à gauche) et des principaux acides aminés constitutifs de la molécule de collagène.	19
Figure 8- Schéma de la liaison hydrogène (H) au niveau de deux d'acides aminés (à gauche) et liaisons hydrogène entre les molécules de collagène et celles d'eau. En jaune : groupement acide carboxylique ; en vert : groupement amide, et en bleu : molécule d'eau. © Izquierdo, 2015....	20
Figure 9-Terminologie de la chaussure.....	21
Figure 10- Bottes Tchouktches (à gauche) et Tlingits (à droite).....	22
Figure 11- Schéma du pontage effectué par le tanin représenté par les hexagones. © Izquierdo, 2015	23
Figure 12- Différentes sources de tanins végétaux. © Chahine, 2013.....	26
Figure 13- Liaisons hydrogène entre les fonctions phénoliques du tanin végétal avec les atomes d'oxygène d'une protéine de collagène © Kite et Thomson, 2013, p.27	27
Figure 14- Synthèse des interactions lors d'un tannage à l'alun	29
Figure 15- Détail passe-poil botte Tchouktche	29
Figure 16-Spectre MFX indiquant la présence de plomb sur les cotons de nettoyage des bottes rouges Inuites	31
Figure 17- Détails de motifs en cuir repoussé sur les chaussures du Bénin	31

Figure 18- Journal de 1970, retrouvé à l'intérieur des bottes Tlingits. Conservé en sachet minigrip [®] avec les chaussures	46
Figure 19- Courbe de l'hystérésis de sorption de la vapeur par du cuir	47
Figure 20- Processus d'altération du cuir lors de fluctuation d'humidité relative	48
Figure 21- Mocassin 1 Huron-Wendat (à gauche) et mocassin 2 Huron-Wendat (à droite). Le mocassin 2 est dans un meilleur état de conservation	49
Figure 22- Fracture associée à la rigidité et à la déformation du cuir de la semelle de la chaussure 1 du Bénin	51
Figure 23- Rupture de la tige du mocassin 1 Huron-Wendat à la limite du rembourrage de papier de soie	52
Figure 24- Couture en tension à cause de la rétraction du cuir des bottes d'enfant Inuites	52
Figure 25- Savons de cuivre, mocassin 1 Huron-Wendat	54
Figure 26- Bottes rouges Inuites plus facilement lisibles que les bottes d'Argentine	57
Figure 27- Sensibilité à l'eau des pigments rouges des bottes de Hunza	58
Figure 28- Schémas du système d'humidification avec membrane SympaTex [®]	59
Figure 29- Schéma du modèle d'enceinte humide	60
Figure 30- Courbes thermo-hygrométriques visant à constater l'étanchéité des enceintes	61
Figure 31- Tests d'humidification d'objets non patrimonialisés avec un nébuliseur à ultrasons (à gauche) et une solution d'eau saturée en sel alimentaire (à droite)	62
Figure 32- Test de l'augmentation de l'humidité relative des enceintes avec un nébuliseur à ultrasons et avec une solution d'eau saturée de sel alimentaire.....	63
Figure 33- Thermosoudure du film PVC	64
Figure 34- Exemple de structure gonflable (à droite), et différents formats de bandes de mousses polyéthylène plastazote [®]	64
Figure 35- Système de gonflage des structures.....	65

Figure 36- Schéma décisionnel pour la confection de supports internes de stockage.	67
Figure 37- Dépoussiérage d'un mocassin Huron-Wendat avec ponceau et aspiration (à droite, © Garrett, 2018) et restes d'infestation conservés en minigrip®	69
Figure 38- Zone de l'empaigne d'une botte Tchouktche avant (à gauche) et après dépoussiérage (à droite)	69
Figure 39- Tests de nettoyage mécanique des bottes d'Argentine avec chiffon microfibras très haute densité Atlantis®, chiffon Ultra microfibras, Stouls® et Smoke Eraser, PEL®	70
Figure 40- Avant (à gauche) et après (à droite) nettoyage mécanique des bottes d'Argentine (en haut) et des bottes rouges Inuites (en bas).....	71
Figure 41- Découpe de l'éponge Smoke Eraser PEL®	71
Figure 42- Avant (à gauche) et après (à droite) nettoyage physico-chimique avec des fragments d'éponges Sponge Eraser PEL®	72
Figure 44- Différentes étapes de remise en forme progressive par gonflement d'une structure gonflable de la zone fragilisée de la semelle de la chaussure 1 du Bénin.....	73
Figure 43- Maintien du système d'humidification par une mise sous poids à l'intérieur des bottes rouges Inuites (à gauche) et par des aimants placés des deux côtés du cuir d'un mocassin Huron-Wendat (le système d'humidification est à l'intérieur du mocassin) (à droite).....	73
Figure 45- Support externe lors du séchage des bottes d'enfant Inuites (à gauche) et maintien de la semelle d'une botte rouge Inuite avec un serre-joint lors de son séchage (à droite).....	73
Figure 46- Chaussure du Bénin avant (à gauche) et après traitement (à droite).....	74
Figure 47- Bottes de Hunza avant (à gauche) et après traitement (à droite).....	74
Figure 48- Mocassins Huron-Wendats avant (à gauche) et après traitement (à droite)	75
Figure 49- Bottes d'enfant Inuites avant (à gauche) et après traitement (à droite)	75
Figure 50- Bottes rouges Inuites avant (à gauche) et après traitement (à droite)	76
Figure 51- Déformations après traitement du mocassin 1 Huron-Wendat (à gauche) et des bottes d'enfant Inuites.	77

Figure 52- Humidifications simultanées des bottes Tchouktches (enceinte de gauche) et des bottes Tlingits (enceinte de droite)	78
Figure 53- Différentes étapes de gonflement d'une structure placée dans un pli à l'extérieur d'une botte Tchouktche lors de son humidification en enceinte humide	79
Figure 54- Insertion d'une bande de mousse enroulée à l'intérieur d'une botte Tlingit	79
Figure 55- Bottes Tchouktches avant (à gauche), à la sortie d'enceinte (au centre), et après traitement (à droite)	80
Figure 56- Bottes Tlingits avant (à gauche), à la sortie d'enceinte (au centre), et après traitement (à droite)	81
Figure 57- Bottes d'Argentine avant (à gauche), à la sortie d'enceinte (au centre), et après traitement (à droite)	82
Figure 58- Thermosoudure des mousses avec un pistolet à air chaud	83
Figure 59- Différentes étapes de confection de supports pleins par thermosoudages progressifs de plusieurs formes	83
Figure 60- Insertion des extrémités d'intissé polyéthylène Tyvek® dans l'entaille de la mousse (à gauche) et couture de deux extrémités d'intissé polyéthylène Tyvek® (à droite)	83
Figure 61- Support interne en trois formes de la partie jambe d'une chaussure du Bénin ; la partie centrale est légèrement plus élevée pour faciliter le retrait (à gauche) et les faces en contacts sont recouvertes d'intissé polyéthylène Tyvek® pour faciliter les glissements (à droite)	84
Figure 62- Support de stockage des mocassins Huron-Wendats pour les maintenir verticalement	84
Figure 63- Mise en place du support interne de la partie pied d'un mocassin Huron-Wendats en aplatissant la partie de soutien de l'empêgne	87
Figure 64- Doublages à l'intérieur de la tige du mocassin 1 Huron-Wendat (à gauche) et la lacune superficielle de la botte 2 de Hunza (à droite)	90
Figure 65- Conformateur fabriqué avec des bâtonnets et du polypropylène cannelé	92
Figure 66- Prélèvement pour IFTR, pH et DSC (à gauche), et pour analyse protéomique (à droite)	113
Figure 67- Micro-fading tester portable de contact du Musée du quai Branly-Jacques Chirac	124

Figure 68- Résultats des tests micro-décolorimètre	125
Figure 69- Mécanisme d'hydrolyse acide : l'ion H_3O^+ rompt les liaisons peptidiques entre les acides aminés de la chaîne de collagène. © STEP et environnement, 2015	127
Figure 70- Processus de rupture de la chaîne polypeptidique par oxydation. © Kennedy et Wess, 2003	128
Figure 71- Mesure de la concentration de dioxyde de soufre dans l'air national Français (en bleu) et Parisien (en rouge). © AASQA, 2010	129
Figure 72- Réalisation de huit spot tests arsenic	131
Figure 73- Résultat de la première série de spot tests arsenic.....	132
Figure 74- Spot tests mercure dont les légèrement bleutés (supposés positifs) sont entourés en rouge.	133
Figure 75- Mise en place des prélèvements (à gauche) et analyse en cours (à droite).....	135

9. Liste des tableaux

Tableau 1-Critères de sélection du corpus de chaussure.....	11
Tableau 2- Classement P.P.R.I des chaussures de l'étude.....	13
Tableau 3- Synthèse de l'observation binoculaire de la fleur, de la détermination de l'espèce animale par analyses protéomique et la détermination du type de tannage.....	33
Tableau 4- Caractérisation de l'état de la structure des huit paires de chaussures.....	35
Tableau 5- Caractérisation de l'état de la surface des huit paires de chaussures	36
Tableau 6- Caractérisation des modifications des propriétés optiques des huit paires de chaussures .	37
Tableau 7-Estimation du degré de rigidité du cuir des huit paires de chaussures.....	38
Tableau 8-Caractérisation des déformations constatées sur les huit paires de chaussures	39
Tableau 9-Synthèse du degré de rigidité, de la température de dénaturation, du pH, de l'étude des spectres IRTF-ATR et les éléments remarquables IRTF	41
Tableau 10- Températures de dénaturation en fonction du type de tannage	42
Tableau 11-Synthèse des traitements préalables, des méthodes d'humidification et des supports de stockages pour chaque paire de chaussures	68
Tableau 12-Différentes formes internes effectuées pour les chaussures du corpus d'étude.....	85
Tableau 13- Estimation du temps de traitement.....	86
Tableau 14- Critères d'évaluation de l'hydrolyse acide, de la dénaturation et de l'oxydation du collagène par l'étude des bandes Amide I et Amide II selon Derrick, 1991	116
Tableau 15- H.R.E des sels en fonction de la température. © ISO 483, 2005	136

10. Liste des abréviations

Liste des abréviations	
BWS	Blue Wool Standard
CRC	Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, Paris, France.
DSC	Differential Scanning Calorimetry
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
JPC	Juste Perceptible Change
MCH	Musée Canadien de l'Histoire, Gatineau, Canada.
MFT	Micro-fading test
MFx	Microfluorescence X
MET	Musée d'ethnographie du Trocadéro de Paris, France. Le palais du Trocadéro et démoli en 1935, le palais de Chaillot y sera alors construit pour accueillir le Musée de l'Homme dès 1937.
MH	Musée de l'Homme de Paris, France.
MHT	Micro Hot Table
MqB-J.C	Musée du quai Branly-Jacques Chirac de Paris, France.
NMAI	National Museum of the American Indian de New York, Etat-Unis.
P.P.R.I	Plan de Prévention des Risques Inondation

11. Lexique/glossaire

Acide gras : Acide carboxylique à chaîne aliphatique, comprenant 4 à 36 atomes de carbone. Les acides gras sont dits saturés lorsque tous les carbones sont liés par liaisons simples et saturés en hydrogène, tandis qu'ils sont dits insaturés lorsque deux carbones ou plus sont liés par des liaisons doubles.

Adsorption : Rétention à la surface d'un solide des molécules d'un gaz ou d'une substance en solution ou en suspension.

Désorption : Émission de molécules de gaz ou de liquide préalablement adsorbées par la surface d'un solide.

Acide faible : Acide qui ne se dissocie pas totalement dans l'eau.

Chamoisage : Processus de tannage à base d'huile rendant les cuirs très souples.

Dalton : Unité de masse des atomes.

Dioxyde de soufre (SO₂) : Gaz issu de la combustion industrielle, des centrales thermiques ou bien du chauffage plus généralement. La valeur limite journalière française pour la protection de la santé humaine a été établie à 125 µg/m³ trois fois par an maximum et l'objectif qualité est de 50 µg/m³/an (décret 2010-1250 relatif à la qualité de l'air) <http://www.linternaute.com/actualite/pollution/p-lexique>

Empeigne : Dessus d'une chaussure, du cou-de-pied jusqu'à la pointe.

Enzyme : Protéine fabriquée par l'organisme qui permet l'activation ou l'accélération de réactions chimiques.

Humidité relative d'équilibre (H.R.E.) : Taux d'humidité relative auquel un matériau est à l'équilibre à une température donnée. Il ne peut plus échanger d'eau avec son environnement.

Hystérésis du cuir : La quantité d'eau au sein d'un cuir en phase d'adsorption ou de désorption à une même humidité relative.

Liaison covalente : Liaison de deux atomes qui partagent deux électrons.

Liaison hydrogène ou pont hydrogène : Force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de Van der Waals.

Liaison ionique : Liaison entre deux atomes de grande différence d'électronégativité.

Manomètre : Appareil servant à mesurer la pression d'un fluide dans un espace fermé.

Masque FFP3 : Le masque le plus filtrant des masques FFP (Filtering Facepiece Particles) : il protège des très fines particules.

Matériau tampon : Matériau capable de conserver un paramètre stable lors de variations d'autres paramètres.

Réticulation : Transformation d'un polymère linéaire en polymère tridimensionnel par création de liaisons transversales.

Sel : Espèce ionique neutre de cations et d'anions. Il se caractérise par sa H.R.E :

- en dessous le sel se trouve dans un état déshydraté et cristallise
- en dessus il est dans un état déliquescent

Silicates : Ensemble des minéraux caractérisés par le motif élémentaire tétraédrique comportant un atome Si au centre, des atomes O aux quatre sommets, et constituants essentiels des roches magmatiques et métamorphiques.

Tige : Partie de la chaussure qui couvre la jambe.

Tissu conjonctif : Tissu commun à tous les organes, constitué de fibres, de liquides et de cellules.

Tropocollagène : Particule élémentaire de collagène, formée de trois chaînes peptidiques disposées hélicoïdalement les unes à côté des autres et dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

12. Annexes

12.1. Protocoles d'analyses

12.1.1. Prise d'échantillons

Les mêmes prélèvements ont été utilisés pour effectuer les analyses IRTF, les mesures de températures de dénaturation et de pH au CRC (Centre de Recherche pour la Conservation) de Paris. Pour avoir la quantité nécessaire d'extraits aqueux (60 µL) lors de la mesure de pH, 3 mg d'échantillon sont nécessaires. Lorsque l'état de dégradation des deux paires de chaussures semblait identique, un seul prélèvement a été effectué sur une chaussure. Deux exceptions :

- Les mocassins Huron-Wendats d'aspect très différents ont été tous les deux prélevés comme deux objets d'instincts.
- 3 mg ont été prélevés sur la chaussure 2 du Bénin, et un plus petit échantillon (0.5 mg) a été prélevé dans la fracture de la semelle de la chaussure 1. Le but était d'effectuer une mesure de température de dénaturation supplémentaire d'une zone fragilisée pour la comparer avec les trois autres mesures de température de dénaturation.

Quelques fibres d'échantillons ont également été prélevées dans les zones similaires pour identifier l'espèce animale par analyse protéomique.

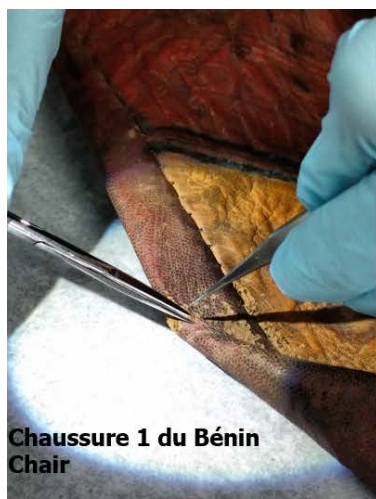
Le prélèvement des objets s'est effectué en deux fois :

- Le 10 avril 2018 par Madame Laurianne Robinet, ingénieure de recherche du pôle cuir et parchemin du CRC et en présence des conservateurs attachés aux unités patrimoniales des objets étudiés, et Madame Sylvie Heu-Thao, technicienne de la recherche, du pôle cuir et parchemin de du CRC.
- Le 13 avril 2018 individuellement, suivant les recommandations des conservateurs et les conseils de Madame Laurianne Robinet et Madame Sylvie Heu-Thao.



Figure 66- Prélèvement pour IFTR, pH et DSC (à gauche), et pour analyse protéomique (à droite)

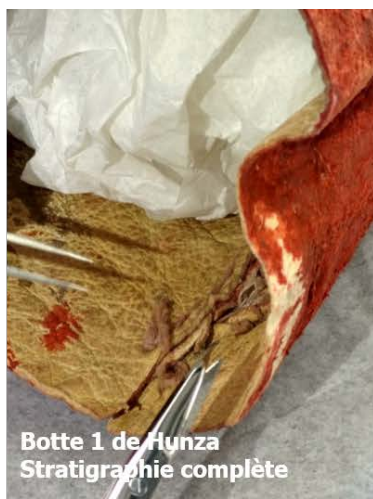
Le choix de l'emplacement des prélèvements a été discuté avec les conservateurs dans le but qu'ils soient les plus discrets possible tout en étant accessibles. Pour ces raisons, ils ont été effectués à l'intérieur des chaussures sur les bords de couture ou sur la couche superficielle de la chair, ainsi qu'en bordure de lacunes. Ainsi, certains prélèvements contiennent toute la stratigraphie, et d'autres seulement une partie.



Chaussure 1 du Bénin
Chair



Chaussure 2 du Bénin
Stratigraphie complète



Botte 1 de Hunza
Stratigraphie complète



Botte 2 Tchouktche
Chair



Botte 1 Tlingit
Chair



Botte 1 d'Argentine
Stratigraphie complète



Mocassin 1 Huron-Wendat
Chair



Mocassin 2 Huron-Wendat
Chair



Botte 1 enfant Inuite
Chair



Botte 1 rouge Inuite
Chair

La première analyse effectuée est la spectroscopie infrarouge (IRTF) sur les prélèvements secs. Les prélèvements ont ensuite été séparés en trois échantillons pour effectuer trois mesures de température de dénaturation pour un même prélèvement, puis placés en excès d'eau suivant la proportion 100mL d'eau distillée pour 5 g d'échantillon (proportion nécessaire pour la mesure du pH). Après un minimum de deux heures, les échantillons de cuir humide ont été scellés dans des capsules aluminium pour les mesures de température de dénaturation par DSC, et les extraits aqueux des mêmes prélèvements d'origine ont été rassemblés pour effectuer une mesure de pH.

12.1.2. IRTF-ATR

o Principe

L'analyse IRTF (Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier) permet d'obtenir des spectres d'absorption d'échantillons solides, liquides, ou gazeux dans l'infrarouge¹⁶². Sous rayons infrarouges, certaines molécules réagissent par des vibrations internes, principalement d'élongations et de déformations traduites par des pics et des bandes d'absorption caractéristiques. Le spectre infrarouge est obtenu par une opération mathématique ; la transformation de Fourier. L'identification de composés est effectuée par comparaison avec des bases de données de spectres de composés de référence. Les fonctions principalement détectables par l'IRTF sont les alcools, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, les esters, les amines et les amides.

L'analyse a été réalisée en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée) qui permet de faire une mesure rapide et non destructive directement sur l'objet ou sur moins de 1 mg d'échantillon. Il est cependant important de garder à l'esprit que ce mode de mesure permet une analyse principalement en surface du matériau et par conséquent sera sensible à tous résidus ou contamination en présence.

Dans le domaine du cuir, les analyses IRTF peuvent identifier le type de tannage telles que l'alun, les tanins végétaux et les corps gras. Également, l'analyse IRTF-ATR permet, dans certains cas, l'estimation du degré de dégradation du collagène par l'étude de l'intensité et de la position des bandes d'absorption des Amide I et Amide II¹⁶³ (Tableau 13).

¹⁶² Derrick et al., 1999, p.69.

¹⁶³ Derrick, 1991 [en ligne]

Processus d'altération	Conséquences spectrales	Caractérisation
Hydrolyse Acide	- Augmentation des fréquences γ et δ des liaisons O-H à 3400 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} avec comme conséquence une augmentation de l'intensité d'absorption ou de la hauteur de la bande amide I	- Calcul du rapport de la hauteur du pic l'Amide I sur celle de l'Amide II (AI/AII) - Comparaison du ratio obtenu avec le ratio de référence du collagène frais
Dénaturation	- Augmentation de la séparation des bandes Amide I et Amide II à 1650 et 1550 cm^{-1} , par déplacement de la bande Amide II de 1550 à 1530 cm^{-1}	- L'étude de la différence entre le σ_{AI} et σ_{AII} , tel que $\Delta\nu = \sigma_{AI} - \sigma_{AII}$, et la comparaison du résultat avec le $\Delta\nu$ de référence du collagène frais
Oxydation	- Formation de composés carbonyle (C=O), absorbant à 1700 et 1750 cm^{-1}	- Augmentation de l'aire du pic de l'Amide I - Formation d'une légère épaulement sur sa bande carbonyle

Tableau 14- Critères d'évaluation de l'hydrolyse acide, de la dénaturation et de l'oxydation du collagène par l'étude des bandes Amide I et Amide II selon Derrick, 1991

- Équipement
 - Spectromètre infrarouge Thermo Nicolet®, mode ATR diamant, conditions d'acquisition : résolution 4 cm^{-1} et 64 scans. Examen des spectres avec le logiciel Omnic®
 - Pincettes
 - Éthanol et papier absorbant jetable

- Condition opératoire

Les analyses IRTF-ATR ont été effectuées le 19 avril au CRC par Laurianne Robinet.

Au moins deux mesures par échantillon ont été effectuées.

- Protocole

- 1) Allumer le spectromètre IRTF et l'étalonner.
- 2) Nettoyage à l'éthanol du diamant et de l'emplacement de l'échantillon.
- 3) Mise en place de l'échantillon avec une pince de façon que le contact soit plan.
- 4) Récupération et comparaison des spectres.
- 5) Nettoyage à l'éthanol entre chaque mesure et étalonnage si nécessaire.

- Spectres

Les spectres sont en annexes complémentaires

12.1.3. Mesures de la température de dénaturation par DSC

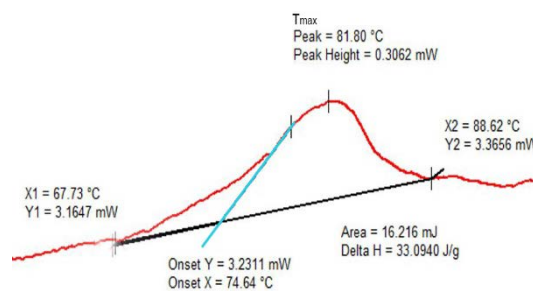
○ Principe

La température de dénaturation (T_d), Shrinkage Temperature (T_s) en anglais, correspond à la température à laquelle la structure hélicoïdale du collagène s'effondre de manière irréversible sous l'effet de la chaleur et de l'eau.

La température de dénaturation est liée aux liaisons inter et intramoléculaires qui maintiennent les trois chaînes peptidiques de la molécule de tropocollagène¹⁶⁴. Le tannage, par la réticulation, augmente la température de dénaturation et, en revanche, certaines altérations brisent ces liaisons et l'abaissent¹⁶⁵. D'autres facteurs modifient la température de dénaturation, tels l'espèce animale, ses conditions de vie et son âge lors de son abatage, ainsi que la présence de sels et de tensioactifs¹⁶⁶. Lorsque la dénaturation est très avancée avec des chaînes polypeptidiques rompues dans un mélange complexe, le cuir se transforme en gélatine¹⁶⁷.

Lorsqu'un matériau subit un changement d'état physique (dans notre cas une dénaturation du collagène), de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) détermine les enthalpies de ces processus par les mesures du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température¹⁶⁸. Le thermo-dépliage du collagène génère un pic endothermique qui permet de considérer :

- X_1 et X_2 : Les températures correspondant au début et à la fin du pic.
- ΔH : L'aire du pic (J/g)
- T_{max} : la température correspondant au point culminant du pic.
- T_{onset} : La tangente à la plus grande pente du pic. Il s'agit de la température de dénaturation.



Plus la détérioration du collagène est importante, plus T_{onset} est faible et plus l'écart est important entre X_1 et X_2 .

Plus ΔH et T_{max} sont bas, moins le collagène est stable et plus il est susceptible de se détériorer en raison de la scission des liaisons hydrogène et des liaisons transversales, ainsi que de la perturbation des interactions hydrophobes¹⁶⁹.

¹⁶⁴ Chahine, 2013, p.41

¹⁶⁵ Chahine et Rottier, 1994, p.117

¹⁶⁶ Chahine, 2013, p.42

¹⁶⁷ Badea et al., 2012, p.102

¹⁶⁸ Chahine et Rottier, 1994, p.117

¹⁶⁹ Badea et al., 2012, p.101

- Équipements
- Échantillon en excès d'eau distillée
- Calorimètre différentiel à balayage, Perkin-Elmer DSC 8 000® muni de deux fours. Données traitées avec le logiciel Pyris Series DSC 8 000®.
- Capsules DSC en aluminium de 30 µl
- Sertisseuse de capsules
- Pince

- Condition opératoire

Les analyses ont été effectuées au CRC, sous la supervision Sylvie Heu-Thao et Laurianne Robinet du pôle cuir et parchemin, les 24 et 27 avril 2018.

Les mesures ont été effectuées de 5 °C à 120 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, dans un milieu inerte par flux d'azote.

La capsule de référence était une capsule vide sertie.

- Protocole
- 1) Séparation des échantillons en trois parties d'environ 1 g pour effectuer trois mesures d'un même prélèvement (sauf pour la chaussure 1 du Bénin où une seule mesure a été effectuée dans la déchirure de la semelle afin d'être comparée avec les trois autres mesures de la chaussure 2).
 - 2) Échantillons placés en excès d'eau déminéralisée pendant un minimum de deux heures à température ambiante. Les proportions d'eau de 100 ml pour 5 g d'échantillon ont été préservées afin que les extraits aqueux puissent servir de mesure du pH.
 - 3) Prélèvement des échantillons de l'extrait aqueux et dépôt dans la capsule avec la surface de cuir la plus grande en contact avec la capsule.
 - 4) Sertissage des couvercles des capsules.
 - 5) Étalonnage et paramétrage de la DSC par commande depuis l'ordinateur. Mesures de 5 °C à 120 °C à la vitesse de 10 °C/min.
 - 6) Mise en place de la capsule avec l'échantillon et de la référence (capsule vide) dans les deux fours à l'aide du micro-aspirateur de la DSC.
 - 7) Démarrage des mesures depuis la commande de l'ordinateur.
 - 8) Interprétation des courbes.

○ Résultats

Echantillon	Température de dénaturation	Td Moyenne	Tmax	Tmax Moyenne	Remarque
Chaussure du Bénin 1	74.64 °C	74.64 °C	81.80 °C	81.80 °C	
Chaussure du Bénin 2	74.76 °C 73.89 °C 73.71 °C	74.12 °C	82.08 °C 80.49 °C 80.77 °C	57.09 °C	
Bottes de Hunza	54.28 °C 54.55 °C Inexploitable	54.41 °C	57.34 °C 57.36 °C Inexploitable	57.35 °C	
Bottes Tchouktches	59.71 °C 57.70 °C 57.27 °C	58.23 °C	62.03 °C 60.10 °C 60.76 °C	60.96 °C	
Bottes d'Argentine	42.30 °C 37.30 °C 42.97 °C	40.86 °C	52.63 °C 53.34 °C 52.65 °C	52.87 °C	
Mocassin Huron-Wendat 1	36.35 °C 35.12 °C 36.51 °C	35.98 °C	45.12 °C 44.23 °C 44.94 °C	44.76 °C	
Mocassin Huron-Wendat 2	46.05 °C 36.99 °C 37.08 °C	40.04	50.30 °C 43.79 °C 41.44 °C	45.17 °C	Différence importante entre la première et les autres mesures
Bottes tlingits	Inexploitable 48.81 °C Inexploitable	48.81 °C	Inexploitable 57.98 °C Inexploitable	57.98 °C	
Bottes d'enfant Inuites	60.52 °C 61.08 °C 60.96 °C	60.85 °C	63.37 °C 63.66 °C 63.51 °C	63.51 °C	
Bottes rouges Inuites	58.80 °C 62.77 °C 61.61 °C	61.08 °C	59.42 °C 65.67 °C 64.08 °C	63.05 °C	

○ Thermogrammes :

Les thermogrammes sont en annexes complémentaires

12.1.4. Analyses protéomiques par MALDI-TOF

○ Principe

L'empreinte de masse peptique permet l'identification de l'espèce animale d'origine de matériaux à base de collagène par la présence de séquences protéomiques marqueurs caractéristiques. L'analyse protéomique mise en place par Kirby et *al.*¹⁷⁰ consiste en la digestion enzymatique des protéines visant à rompre des sites spécifiques d'acides aminés et former une combinaison peptidique spécifique. L'analyse par un spectromètre de masse Le MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation–Time Of Flight) permet ensuite d'identifier l'espèce par comparaison de base de données de spectres de référence et de marqueurs peptidiques caractéristiques.

¹⁷⁰ Kirby et *al.*, 2013, p.4850

○ Équipement

- Spectromètre de masse MALDI-TOF/TOF (5800, AB SCIEX)[®]. Examen des spectres avec le logiciel mMass 5.5.0 après conversion des fichiers d'origine en fichier ASCII.
- Réactifs : Trypsin ; Tris(2-carboxyethyl)phosphine hydrochloride (TCEP) ; Iodoacetamide (IAA) ; Ammonium bicarbonate (AMBI) ; Trifluoroacetic acid (TFA) ; Acetonitrile (ACN) ; Alpha-cyano-4- ; hydroxycinnamic acid (α -CHCA) ; C18 ZipTip 10 μ l

○ Condition opératoire

Les analyses ont été effectuées par Madame Sylvie Heu-Thao en juin 2018.

Laser pulsé Nd:YLF (Neodymium-doped yttrium lithium fluoride) 345nm, en mode positif et mode réflectron.

Acquisition des spectres entre 700 et 400 Da, avec accumulation de 2000 tirs.

Puissance laser moyen= 3500

Peptides étalons pour étalonnage externe : Bradykinin 1- 7(757.39), Angiotensin II (1046.54), P14R (1533.85), ACTH 18-39 (2465.19), Insulin oxidized B (3494.65).

La précision des m/z détectés est de 50ppm suivant protocole ESPCI.

○ Protocole © Sylvie Heu-Thao, 2018

1) Extraction et digestion tryptique

1	Echantillon + 60μL (50mM AMBI)
2	80°C pendant 1h + agitation ponctuelle (s'assurer visuellement que l'échantillon reste dans le liquide)
3	Refroidissement à T ambiante
4	10 minutes ultra-sons dans bains eau glacé
5	80°C pendant 60min
6	Refroidissement à T ambiante
7	Ajout de 3 μ L (20mM TCEP dans 50mM de AMBI)
8	Incubation 37°C pendant 20min
9	Refroidissement à T ambiante
10	Ajout de 3 μ L (40mM de IAA dans 50mM AMBI)
11	Incubation 37°C dans le noir pendant 30min
12	Ajout de l'enzyme Trypsine 8 μ L (0.02 μ g μ L ⁻¹ dans 50mM AMBI)
13	Incubation 37°C dans le noir pendant une nuit
14	Fin digestion en ajoutant 1 μ L 10% (v/v) TFA

2) Dessalage et concentration sur ziptip

Etape		Solution	Vol μl	Nbr cycle	Où jeter
1	Réhydratation	solution ACN / TFA 0.1%, 50 :50 (V/V)	10	3	Poubelle
2	Equilibration	Solution H ₂ O MQ/TFA 0.1% (V/V)	10	3	poubelle
3	Fixation échantillon		10	20	Tube échantillon digéré
4	Lavage	Solution H ₂ O MQ/TFA 0.1% (V/V)	10	3	Poubelle
5	élution	solution ACN / TFA 0.1%, 50 :50 (V/V)	2	2	Tube neuf

3) Dépôts sur plaque MALDI

	Volume (μl)	Volume (μl) matrice α -CHCA	
Echantillon	0.3	0.6	
Etalon	0.46		13 dépôts obligatoires

o Résultats

Les spectres sont en annexes complémentaires

12.1.5. Mesure du pH

Le pH (potentiel hydrogène) est la mesure de l'activité chimique des ions hydrogène H⁺ en solution aqueuse¹⁷¹. Le pH s'exprime par valeur de pH sur une échelle de 1 à 14 et il est égal au négatif du logarithme décimal de la concentration en [H⁺] exprimé en mol/L : $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$. L'échelle est établie par le produit ionique de l'eau égale à 10⁻¹⁴ mol/L¹⁷².

En milieu aqueux et à 25 °C, les pH sont considérés :

- Acide si pH < 7
- Neutre si pH = 7
- Basique si pH > 7

Un pH-mètre est composé de deux électrodes combinées dans un seul corps : une électrode de verre (potentiel variable en fonction de la solution étudiée) et une électrode de référence (potentiel constant et connu) reliée à un boîtier numérique. La mesure est basée sur le rapport de concentration en [H⁺] et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre les deux électrodes.

¹⁷¹ Tse, 2007 [en ligne].

¹⁷² Kite et Thomson, 2006, p.61

Le pH de l'extrait aqueux de cuir peut être interprété¹⁷³ :

- Si $\text{pH} \geq 4.5$: Le cuir est considéré comme ne possédant pas une acidité nuisible.
- Si $3.5 < \text{pH} < 4.5$: procéder à la détermination de l'indice de référence pour identifier si la quantité d'acide fort est néfaste pour le cuir. Pour cela, diluer par 10 l'extrait aqueux et effectuer une nouvelle mesure de pH¹⁷⁴. Si l'indice de différence (écart entre la première et la deuxième valeur de pH) est supérieur à 0.7, cela signifie que des quantités néfastes d'acide fort sont présentes. Si l'indice de référence est inférieur à 0.6, absence d'acides forts dangereux.
- Si $\text{pH} < 3.5$: Le cuir est considéré comme possédant une acidité excessive et nuisible.

- Équipement

- pH-mètre Mettler Toledo Five easy F20[®] microélectrode
- Solutions tampons pH=4, pH=7, pH=10
- Pipette d'eau distillée, papier absorbant jetable

- Conditions opératoires

Les analyses ont été effectuées au CRC, sous la supervision de Madame Sylvie Heu-Thao et Madame Laurianne Robinet du pôle cuir et parchemin, le 24 avril 2018.

La précision du pH est à 0.01.

Pour que la micro-sonde de mesure soit couverte, 60 μL d'extrait aqueux sont nécessaires. Les prélèvements ayant préalablement été séparés, et mis en excès d'eau en trois échantillons pour les mesures de température de dénaturation, les extraits aqueux ont été regroupés pour avoir une quantité suffisante.

- Protocole

- 1) Les échantillons de cuirs sont mis en excès d'eau, pendant au moins deux heures, suivant la proportion préconisée par la norme NF G 52-214 : 5 g de cuir pour 100 ml d'eau distillée. Pour obtenir 60 μL d'extrait aqueux et respecter la proportion, un minimum de 3 mg d'échantillon est nécessaire.

¹⁷³ Kite et Thomson, 2006, p.62

¹⁷⁴ Cette dilution est basée sur le fait qu'une solution d'acide fort de pH 3.5 à 4.5 diluée au dixième verra sa valeur de pH augmentée d'une unité. En présence d'acide faible, la variation de pH est plus faible car les acides ne sont pas complètement dissociés. Dans ce cas, l'indice de différence est inférieur à une unité.

- 2) Allumage et étalonnage du pH-mètre avec les trois solutions tampons. Nettoyage de la sonde à l'eau distillée après chaque mesure.
- 3) Les échantillons de cuir sont retirés à l'aide d'une pince non métallique.
- 4) La sonde est plongée dans l'extrait aqueux le temps de la mesure.
- 5) La sonde est nettoyée à l'eau déminéralisée puis essuyée avec un papier absorbant jetable entre chaque mesure.

12.1.6. Micro-décolorimètre

o Principe

Le micro-décolorimètre, ou micro-fading tester (MFT) en anglais, permet de mesurer la sensibilité des couleurs d'un objet à la lumière visible. Une source lumineuse de grande intensité Xénon ou LED privée d'U.V et I.R, de moins de 0.5 mm de diamètre, est orientée à 90° sur une couleur d'un objet. Une lentille capte la lumière réfléchie à 45° et la dirige vers un spectromètre via des fibres optiques. La variation de la lumière réfléchie en fonction de la micro-décoloration est ensuite comparée à des standards de laine bleue BWS (blue wool standard) de seuil de décoloration connu. L'attribution de BWS à une couleur détermine son seuil de JPC (juste perceptible change) correspondant à l'exposition maximum de lux à laquelle une moyenne de 50% de la population perçoit un léger changement colorimétrique. Cette analyse est destructive sur une micro-zone invisible à l'œil nu et s'arrête avant qu'un changement colorimétrique soit perceptible.

o Équipement

- Micro-fading tester portable de contact avec LED 405 nm
- Logiciel spec32 d'acquisition des données et logiciel Spectral viewer (version 2) de visualisation des données
- Spectromètre Control Development® PDA 512 USB UV-Vis

o Conditions opératoires

Les tests ont été effectués le 4 juin 2018 individuellement après une formation des fondamentaux dispensée par Madame Éléonore Kissel, responsable du pôle conservation-restauration du Musée du quai Branly-Jacques Chirac.

Temps d'intégration : 15 minutes avec une mesure toutes les 30 secondes. Trois mesures minimum ont été effectuées pour chaque couleur.

Les tests ont été effectués sur les piquants de porc épique rouge et jaune et sur le cuir du mocassin 1 Huron-Wendat, ainsi que sur les pigments rouges de la botte 2 de Hunza.

- Protocole

- 1) La mise en route est à effectuer minimum une 1 heure avant les premières mesures.
Branchement et allumage du spectromètre, du générateur des LEDs et du logiciel spec32.
- 2) Préréglages : Calibration sur blanc de référence et réglage du système d'acquisition.
- 3) Disposer l'objet lorsque la source lumineuse est éteinte.
- 4) Ouvrir la source lumineuse et enclencher les mesures sur le logiciel spec32. Bien penser à éteindre la source lumineuse à la fin du test.
- 5) Sauvegarder l'acquisition des données du logiciel spec32 et les visualiser, comparer et mettre en forme avec le logiciel Spectral viewer. Déterminer le BWS de chaque couleur.

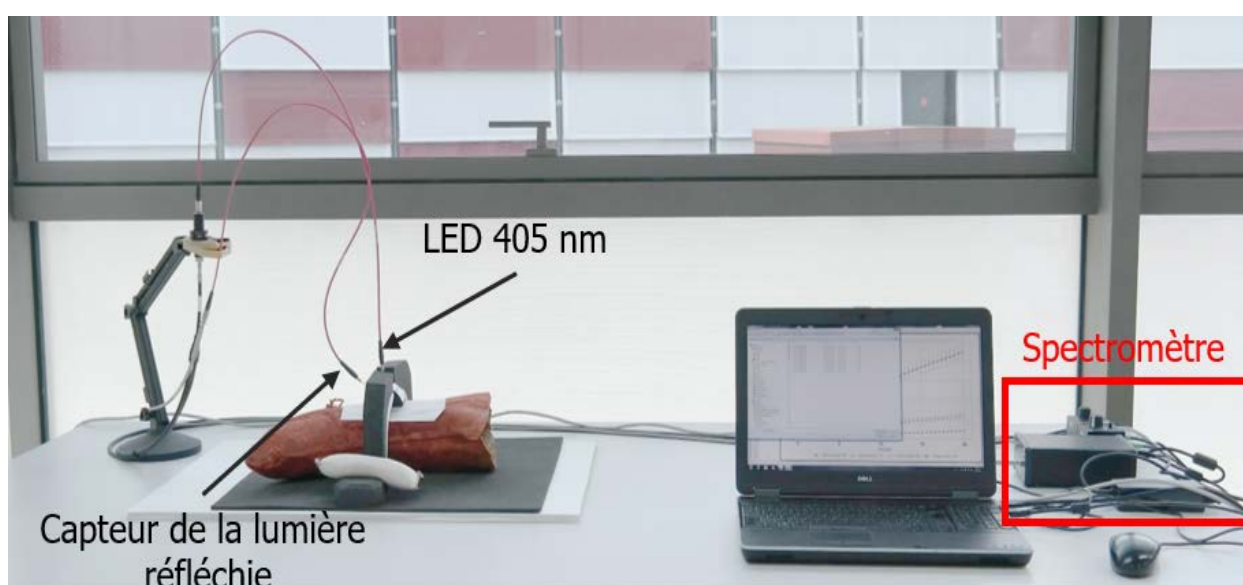


Figure 67-Micro-fading tester portable de contact du Musée du quai Branly-Jacques Chirac

- Résultats

Les spectres sont en annexes complémentaires et les résultats sont indiqués dans la Fig.60

Au Musée du quai Branly-Jacques Chirac, il est considéré qu'un JPC ne doit pas être dépassé en 100 ans. Les valeurs de référence sont issues de Michalski 1987, 2011 ainsi que les résultats obtenus par le Getty, et l'estimation propre au Musée du quai Branly-Jacques Chirac (notamment pour les demis-paliers).





Localisation des tests			Moyenne des résultats BWS JPC (lux)
Mocassins Huron-Wendats	Piquants oranges		BWS 2 700 000 lux
	Piquants jaunes		BWS 2.5 1 000 000 lux
	Cuir		BWS 3 3 000 000 lux
Bottes de Hunza	Pigments rouges		BWS 2.5 1 000 000 lux

Figure 68- Résultats des tests micro-décolorimètre

12.1.7. Spot Tests tannage végétal

○ Principe

Les spots tests sont basés sur l'article de Falcão et Araujo¹⁷⁵ qui consiste à révéler un tannage végétal dans un premier temps. Puis, de déterminer s'il s'agit d'un tannage végétal hydrolysable ou condensé.

- Le test au sulfate de fer réagit avec les polyphénols des tanins végétaux et se caractérise par une coloration noir/bleuté parfois vert.
- Le test à la vanilline réagit avec les tanins condensés et se caractérise par une coloration rouge. En contact de tanins hydrolysables, une légère coloration jaune peut être observée.

¹⁷⁵ Falcão et Araujo, 2011, p.149-156

- Équipement

- Solution de sulfate de fer à 2 % (m/V) : 0.5 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dans 25 ml d'eau distillée.
- Solution vanilline à 4 % (m/V) dans l'éthanol à 99 % : 0.4 g de vanilline dans 10 ml d'éthanol
- Acide chlorhydrique à 6 % (port de gants, lunette et blouse)
- Eau distillée
- Pipette
- Godet porte-échantillon en céramique
- Loupe binoculaire
- Pincettes
- Papier absorbant jetable

- Conditions opératoires

Les spots tests ont été réalisés au CRC, sous la supervision Sylvie Heu-Thao et Laurianne Robinet du pôle cuir et parchemin, le 24 avril 2018.

Des photographies binoculaires ont été effectuées avant et après l'ajout des réactifs, ce qui a permis de ne pas prélever des fibres de cuir supplémentaires pour la référence.

- Protocole

- Test sulfate de fer

- 1) Préparation du réactif.
- 2) Déposer des fibres de cuir dans un godet (ou deux si besoin d'une référence) à l'aide d'une pince.
- 3) Humidifier les fibres de cuir avec une goutte d'eau distillée.
- 4) Quand les fibres sont imprégnées, enlever l'excès d'eau avec du papier absorbant jetable.
- 5) Ajouter une goutte de la solution de sulfate de fer.
- 6) Regarder, éventuellement sous loupe binoculaire, si une coloration noire/bleutée ou vert apparaît.

- Test vanilline

- 1) Mettre à disposition la solution de vanilline, et l'acide chlorhydrique.
- 2) Déposer des fibres de cuir dans un godet (ou deux si besoin d'une référence) à l'aide d'une pince.
- 3) Ajouter une goutte de vanilline.
- 4) Quand les fibres sont imprégnées, enlever l'excès avec du papier absorbant jetable.
- 5) Ajouter une goutte d'acide chlorhydrique.
- 6) Regarder, éventuellement sous loupe binoculaire, si une coloration rouge apparaît pour les tanins condensés ou éventuellement légèrement jaune pour les tanins hydrolysables.

12.2. Processus d'altérations chimiques impliquant la dénaturation du collagène.

Les principaux processus chimiques générant la dénaturation du collagène sont l'oxydation, l'hydrolyse acide et enfin la gélatinisation. Ces trois phénomènes mènent à la dénaturation irréversible de la triple hélice du collagène ; dans le cas de l'hydrolyse, les liaisons polypeptidiques sont rompues et dans le cas de l'oxydation la rupture a lieu en aval de l'amine¹⁷⁶. La gélatine est le produit final de la dénaturation lorsque les chaînes polypeptidiques sont fractionnées en un mélange complexe sans organisation¹⁷⁷.

○ Hydrolyse acide

L'hydrolyse acide est générée par l'ion hydronium H_3O^+ qui provient généralement de la réaction d'un polluant atmosphérique « acide » et le cuir. Le plus couramment du dioxyde de soufre* SO_2 est absorbé par le cuir et transformé en trioxyde de soufre (SO_3). L'humidité présente dans le cuir transforme le trioxyde de soufre en acide sulfurique (H_2SO_4), capable de libérer l'hydronium¹⁷⁸. Les ions hydroniums rompent les liaisons peptidiques entre les acides aminés de la chaîne de collagènes (Fig.69). L'acide sulfurique peut également être issu du processus de tannage tel que le tannage végétal avec des tanins condensés dont le stade d'altération avancé est connu sous le nom de pourriture rouge¹⁷⁹.

Les fragments de chaînes de collagène auront ensuite tendance à se combiner avec l'eau et à se gélatiniser¹⁸⁰.

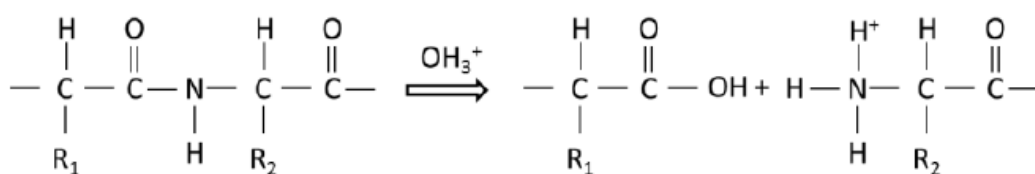


Figure 69- Mécanisme d'hydrolyse acide : l'ion H_3O^+ rompt les liaisons peptidiques entre les acides aminés de la chaîne de collagène. © STEP et environnement, 2015

¹⁷⁶ Izquierdo, 2015, p.62

¹⁷⁷ Larsen, 2012, p.62

¹⁷⁸ Izquierdo, 2015, p.61

¹⁷⁹ Kite et Thomson, 2006, p.62

¹⁸⁰ Florian, 2007, p.55

○ Oxydation

L'oxydation du cuir se caractérise par la formation de radicaux libres sous l'effet de la chaleur, la lumière (notamment les UV), et les polluants (dioxyde de soufre, ozones et peroxydes)¹⁸¹. L'oxydation provoque une rupture des liaisons covalentes N-C entre le groupement aminé et le groupement carboxylique de l'acide aminé (Fig.70). L'oxydation entraîne une transformation de la protéine en aval de l'amine dont la réaction de certains acides aminés peut mener à la production d'ammoniac et de gaz carbonique.

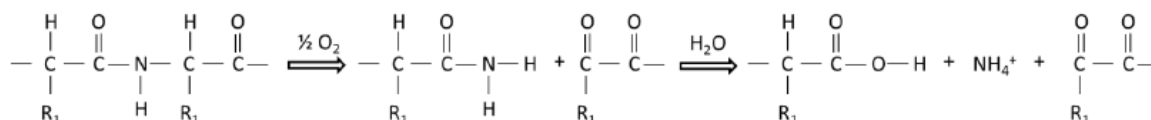


Figure 70- Processus de rupture de la chaîne polypeptidique par oxydation. © Kennedy et Wess, 2003

L'oxydation du collagène peut être accentuée par le phénomène d'auto-oxydation des graisses présentes dans le cuir et la photo-oxydation. En plus des graisses qui peuvent être ajoutées, les peaux contiennent naturellement des graisses constituées notamment de triglycérides en quantité variable d'acides gras saturés et insaturés¹⁸². Les acides gras insaturés et instables s'auto-oxydent en chaînes plus courtes, saturées et donc plus stables. La réaction d'oxydation des graisses forme des acides faibles, des radicaux libres et des peroxydes pouvant favoriser l'oxydation des protéines adjacentes¹⁸³. Les variétés d'acides gras qui composent la peau et les graisses sont très grandes et de qualités variables, notamment en termes d'oxydabilité¹⁸⁴.

La photo-oxydation provoque la rupture des chaînes peptidiques et la production de radicaux libres du collagène et des corps gras. Elle accentue ainsi le phénomène d'auto-oxydation des graisses et du collagène¹⁸⁵. Les radicaux auront tendance à se recombiner et à fragiliser mécaniquement le cuir et favoriser son raidissement¹⁸⁶. D'autre part, la lumière peut être la cause de décoloration, de jaunissement ou brunissement.

Les polluants atmosphériques sont donc des facteurs aggravants de l'hydrolyse acide et de l'oxydation, notamment le dioxyde de soufre (SO₂). Le musée du quai Branly-Jacques Chirac, situé en centre-ville, est donc théoriquement davantage soumis à un environnement pollué¹⁸⁷. Les relevés parisiens de

¹⁸¹ Kite et Thomson, 2006, p.38

¹⁸² Kite et Thomson, 2006, p.39

¹⁸³ Kite et Thomson, 2006, p.39

¹⁸⁴ Chahine, 2013, p.86

¹⁸⁵ Thomson et Kite, 2006, p.52

¹⁸⁶ Chahine, 2013, p.268

¹⁸⁷ Izquierdo, 2015, p.61

dioxyde de soufre ne semblent pas alarmants (Fig.71), l'acceptation pour l'homme étant de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{an}$ ¹⁸⁸. D'autre part, les quantités de dioxyde de soufre sont généralement inférieures à l'intérieur du bâtiment car la source est principalement issue de l'infiltration de l'air extérieur¹⁸⁹. Le dioxyde de soufre ne semble donc pas une source de pollution importante des collections du musée du quai Branly-Jacques Chirac et n'aurait donc pas affecté les pH – relativement élevés – des cuirs des objets du corpus étudié.

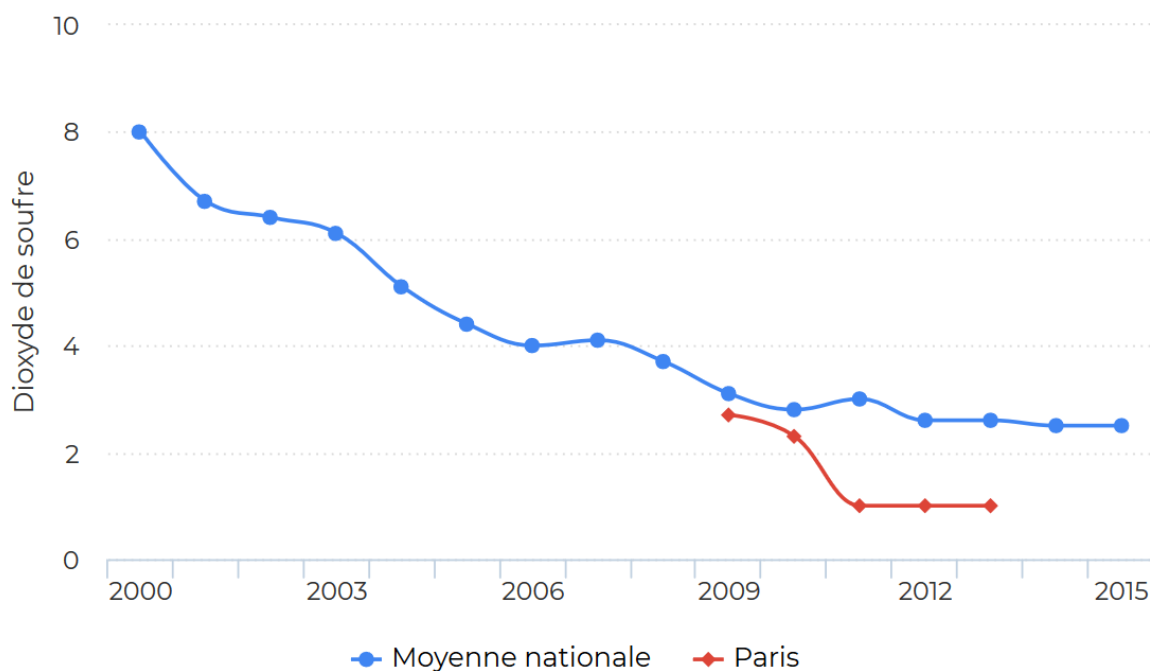


Figure 71- Mesure de la concentration de dioxyde de soufre dans l'air national Français (en bleu) et Parisien (en rouge). © AASQA, 2010

¹⁸⁸ Gouvernement français, 2010, [en ligne]

¹⁸⁹ Chahine, 2013, p.277.

12.3. Résidus toxiques issus d'anciens traitements biocides ?

12.3.1. Spot tests

Dans le but de la gestion des risques chimiques liés à des résidus de pesticides, une campagne de spot tests mercure et arsenic a été initiée en 2014 dans les collections du musée du quai Branly-Jacques Chirac. Dans un premier temps, les protocoles ont été testés, et au besoin ajustés, sur les réserves des instruments de musique visible au public, puis étendus sur le reste de la collection. En vue de la quantité colossale d'objets, l'un des buts est notamment d'entreprendre des « tests de routine » dès qu'un objet entre dans les collections. Initialement des spot tests pour la détection du plomb et le chlore ont été également effectués, avant d'être finalement abandonnés pour l'absence répétée du plomb et les résultats non probants pour le chlore. Le principe d'un spot test est de facilement, rapidement, et souvent à faible coût, mettre en évidence un élément par une réaction généralement colorée.

○ **Prélèvements et conditions opératoires**

Deux demi-bâtonnets ouatés (un pour le mercure, un pour l'arsenic) sont légèrement humidifiés d'eau déminéralisée puis roulée en surface de l'objet, préférentiellement dans les zones repliées davantage susceptibles d'emprisonner des résidus toxiques. Les bâtonnets sont ensuite conservés dans un sachet minigrip® préalablement préparé avec l'inscription du numéro d'inventaire de l'objet. Dans le cadre de ce travail, les prélèvements ont été effectués avant dépoussiérage et nettoyage.

Deux séries de tests ont été effectuées. Le 28 mars, sous la supervision de Fabrice Sauvagnargues, chargé de conservation préventive, puis le 27 avril, sous la supervision de Marie de Beaulieu, restauratrice de sculptures et d'objets d'histoire naturelle et prestataire en conservation préventive au Musée du quai Branly-Jacques Chirac. La première fois, deux prélèvements (un arsenic, un mercure) ont été effectués sur chaque chaussure (soit quatre par paire). En raison de l'hétérogénéité des résultats (notamment des deux chaussures d'une même paire), six prélèvements supplémentaires (trois arsenics, trois mercures) ont été effectués sur chaque chaussure, soit 12 par paire. Les prélèvements ont été effectués dans les mêmes zones.

Les protocoles de spot tests ont été établis d'après Odegaard et *al.*, et Henry¹⁹⁰.

○ **Spot test Arsenic**

Les biocides à base d'arsenic ont principalement été utilisés au 19^e siècle jusqu'à la Seconde Guerre mondiale. Le plus courant était le trioxyde d'arsenic (As₂O₃) appliqué à la surface des objets sous forme de poudre ou de baume. L'arsenic est un élément stable, il ne s'évapore et ne se sublime pas. Sa toxicité ne diminue donc pas avec le temps.

¹⁹⁰ Odegaard et *al.*, 2005, p. 40-41 et Henry, 1996

- Équipement
 - Tubes à essai en verre de 30 ml avec bouchons à vis permettant l'insertion de bandelettes.
 - Hotte aspirante
 - Gants en nitrile
 - 1 kit Test Arsenic MQuant®
 - Un bécher ou petit contenant d'eau déminéralisée
 - Un récipient poubelle hermétique les réactifs consommés
- Protocole
 - 1) Transfert du prélèvement dans un tube à essai à l'aide d'une pince.
 - 2) Ajouter 5 ml d'eau déminéralisée sur l'échantillon.
 - 3) Ajouter le réactif As-1 (acide chlorhydrique, HCl). Attendre quelques minutes pour permettre l'hydrolyse de l'échantillon. Pendant ce temps, les bandelettes réactives peuvent être coupées en 2 dans le sens de la longueur : cette astuce permet de faire coïncider la quantité des réactifs avec celle des bandelettes. Les bandelettes sont ensuite pliées à mi-hauteur de façon à faciliter leur insertion au bord du tube à essai.
 - 4) Ajouter le réactif As-2 (poudre de zinc, Zn) et insérer rapidement la bandelette dans le bouchon. Effectuer cette étape rapidement et sous hotte aspirante, car en présence d'arsenic il se forme de l'arsine (gaz toxique).
 - 5) Remuer doucement le tube à essai sans créer de projections qui souilleraient la bandelette test. Laisser agir 15 minutes.
 - 6) Contrôler la partie réactive de la bandelette : en cas de présence d'arsine, elle se colore en jaune.



Figure 72- Réalisation de huit spot tests arsenic

○ Résultats

Les tests ont mis en évidence de faibles quantités ; 0.05 mg/L pour la paire de bottes Tlingits et 0.02 mg/L pour le mocassin 2 Huron-Wendat, la botte 1 Tchouktche, la botte de Hunza et la botte 1 d'enfant Inuites (Fig.73). Cependant, l'usage initial du kit est détourné pour s'adapter à l'analyse des collections patrimoniales, la quantification est donc peu fiable.

La seconde série de tests n'a révélé aucun test positif. Différentes raisons sont envisageables :

- Le premier prélèvement a retiré trop de résidus d'arsenic pour que celui-ci soit en quantité suffisante pour être détecté lors des autres tests.
- Une mauvaise appréciation du résultat, notamment lorsque les concentrations étaient de 0,02 mg/L et que la coloration était très faible.
- Une présence très ponctuelle, probablement par contamination croisée (issu d'un autre objet).

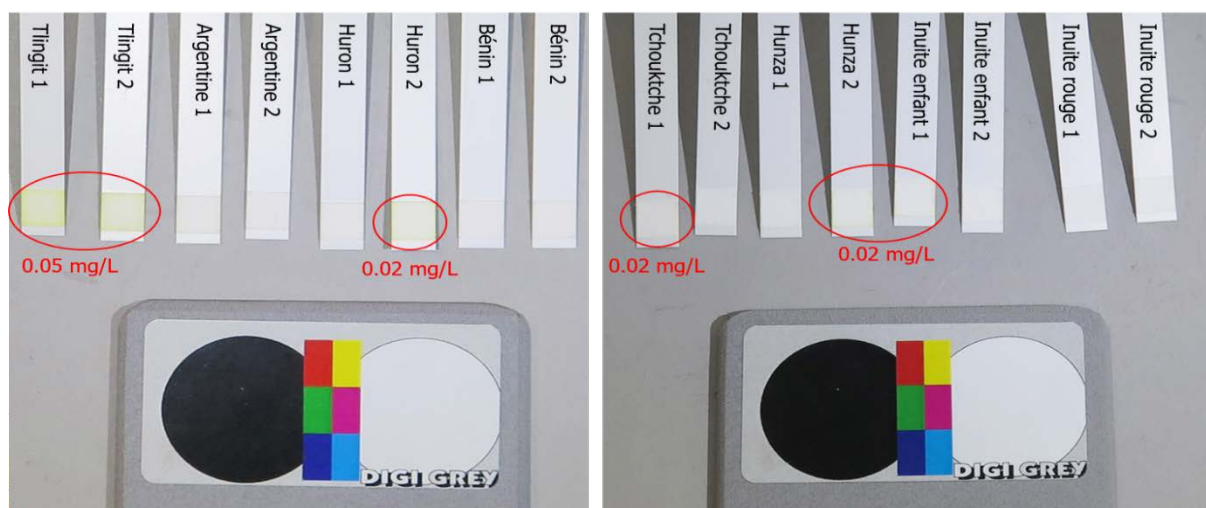


Figure 73- Résultat de la première série de spot tests arsenic

○ Spots Tests Mercure

Les sels de mercure, particulièrement toxiques, ont été utilisés comme pesticides au cours du 19^e siècle. Le plus courant est le sublimé corrosif (chlorure de mercure (HgCl_2)) soluble dans l'eau. Il était appliqué sous forme liquide par imprégnation ou par bain. Le mercure natif est un métal sous forme liquide, il est volatil et s'évapore à température ambiante sans que le pouvoir toxique soit affaibli.

○ Équipement

- Réactif : 0.1 g de diphenylcarbazone, 10 ml d'éthanol absolu
- Une balance de précision à 0.01 g
- Seringue de 10 ml
- Un flacon compte-goutte
- Support d'analyse alvéolé
- Un récipient poubelle hermétique

- Protocole

Réactif :

- 1) Peser 0.1 g de diphénylcarbazone (poudre orange). Réactif non toxique mais salissant (port de gants et blouse conseillés).
- 2) Mesurer 10 ml d'éthanol absolu à la seringue.
- 3) Mélanger dans le flacon compte-goutte.

Spot Test :

- 1) Disposer les prélèvements dans les alvéoles du support d'analyse à l'aide d'une pince.
- 2) Verser 2 à 3 gouttes de réactif sur chaque échantillon.
- 3) Constater la coloration du coton. En cas de mercure, un précipité bleu se forme.

- Résultats

Aucun prélèvement n'a démontré une coloration bleue franche. Cependant, des nuances bleutées ont pu être constatées sur les prélèvements de la botte 2 Tlingit, la botte 1 d'Argentine, les deux mocassins Huron-Wendats, et la botte 1 Tchouktche. Il est difficile de déterminer si la coloration bleutée est liée à un précipité dû à la présence de mercure ou si elle provient de l'encrassement prélevé. Nous avons fait le même constat lors de la seconde série de spot tests.

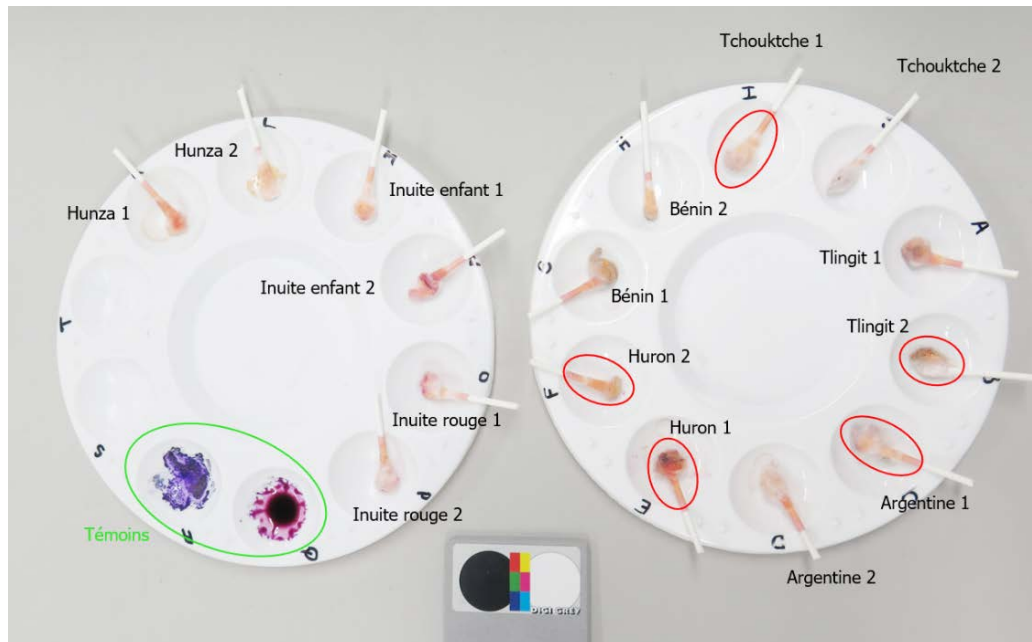


Figure 74- Spot tests mercure dont les légèrement bleutés (supposés positifs) sont entourés en rouge.

- **Analyses MFX sur bâtonnets ouatés**

Pour compléter les données obtenues par les spot tests, nous avons pu analyser de nouveaux cotons de nettoyage par MFX (micro fluorescence X)¹⁹¹. Les cotons ont été préalablement humidifiés à l'eau déminéralisée.

- Principe

Les rayonnements X émis par l'appareil excitent les électrons de la matière et délogent les électrons des couches internes des atomes. L'atome retrouve sa stabilité lorsque des électrons des couches plus externes se déplacent au niveau d'énergie supérieure et combler la lacune électronique. Le déplacement induit la rémission de radiations X secondaire caractéristique de chaque élément chimique convertie en raies de spectre.

- Équipement

- microfluorescence X (MFX) avec l'ARTAX 800® Bruker
- Logiciel de ARTAX Control® pour le déclenchement d'analyses et l'étude des spectres

- Conditions opératoires

Les analyses ont été effectuées le 25 mai par Madame Anne Genachte-Le Bail, Physico-chimiste au laboratoire de l'institut national du patrimoine de Paris, et l'étudiante (master He-Arc CR) stagiaire Madame Élodie Granget. Le but était de détecter l'éventuelle présence de résidus toxique (arsenic, mercure, chlore) sur des prélèvements en coton. Les analyses ont été effectuées pour les bottes Tlingits, Tchouktches, d'Argentine, les deux paires de bottes Inuites et les mocassins Huron-Wendats dont les spot tests laissaient supposer l'éventuelle présence d'arsenic et/ou de mercure.

- Paramètres :

Tube Molybdène avec lentille polycapillaire de 0.06 mm, aucun filtre

Tension : 600 μ A ; Énergie : 50 kV ; Temps de mesure : 60 s

Validation des paramètres : Test de détection Hg(II)Cl sur coton humide --> Hg et Cl détectés

- Protocole :

- 1) Placer les bâtonnets ouatés sous la buse d'analyse
- 2) Fermer le périmètre de sécurité
- 3) Déclencher l'analyse depuis le logiciel
- 4) Étudier les raies caractéristiques des spectres

¹⁹¹ Les analyses n'ont pas été effectuées directement sur les objets car elles n'ont pu être réalisées qu'après dépoussiérage et nettoyage des objets. Il aurait alors été impossible de savoir si les objets été préalablement contaminés. La MFX était au musée pour un autre projet, les dates étaient donc inflexibles.



Figure 75- Mise en place des prélèvements (à gauche) et analyse en cours (à droite)

- Résultats

Les spectres sont en annexes complémentaires

Les analyses n'ont pas détecté la présence d'arsenic, de mercure et de chlore. L'absence de ces éléments sur les cotons peut s'expliquer par une réelle absence de ces éléments sur les zones prélevées ou d'une méthode de prélèvement inadaptée. En revanche, la présence de plomb détecté sur les bottes rouges Inuites, probablement issue des pigments, indique que si des résidus biocides étaient présents en surface, ils auraient probablement été détectés.

- **Bilan**

Les analyses MFX sont théoriquement plus fiables que les spot tests et tendraient à indiquer que les objets n'ont pas de résidus d'arsenic, de mercure et de chlore. Cependant, l'analyse n'ayant pas été effectuée sur les objets directement, mais par l'intermédiaire de bâtonnets ouatés, implique que la méthode de prélèvement n'est peut-être pas fiable, ou que les zones prélevées n'étaient pas contaminées. Cela n'exclut donc pas catégoriquement l'absence de ces éléments sur tous les objets, notamment par contamination croisée. De plus, les nettoyages ayant débuté avant la seconde série de spot tests et les analyses MFX, des protections individuelles et pour la collectivité ont été préventivement mises en place.

12.4. Principales méthodes d'humidification en CR

Les méthodes d'humidification sont tirées des ouvrages de référence répertoriés 7.1 Documentation générale sur le cuir et les chaussures p.96.

Procéssus d'humidification	Matériaux tampons	Membrane SympaTex®	Nébuliseur à ultrasons	Brumisation	Buvards Humides
Principe	Matériaux hygroscopique à capacité tampon	Diffusion à travers une membrane intermédiaire	Diffusion microgoutellettes	Pulvérisation	Application sur l'objet
Forme de l'eau	Vapeur	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Type d'humidification	Enceinte	Local	Enceinte/Local	Local	Local
Avantages	Vapeur d'eau Contrôle de l'HR	Diffusion lente et progressive	Diffusion ponctuel	Rapidité	Rapidité et accessibilité
Inconvénients	Surveillance	Pas de visibilité	Condensation Trop d'apport en eau	Trop d'apport en eau	Trop d'apport en eau Pas de visibilité

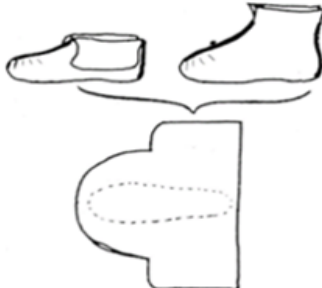
12.5. H.R.E des sels

Solutions salines aqueuses saturées		Humidité relative (%) à la température θ										
		5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
1	Hydroxyde de potassium (KOH) ^a	14	12	11	9	8	7	7	6	6	6	
2	Chlorure de lithium (LiCl, xH ₂ O) ^b	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	
3	Acétate de potassium (CH ₃ COOK)		23	23	23	23	22					
4	Chlorure de magnésium hexahydraté (MgCl ₂ , 6H ₂ O) ^b	34	34	33	33	33	32	32	32	31	29	
5	Carbonate de potassium dihydraté (K ₂ CO ₃ , 2H ₂ O) ^b	43	43	43	43	43	43					
6	Nitrate de magnésium hexahydraté [Mg(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O] ^b	59	57	56	54	53	51	50	48	45		
7	Bromure de sodium (NaBr)	64	62	61	59	58	56	55	53	51	50	
8	Potassium iodide (KI)	73	72	71	70	69	68	67	66	65	63	62
9	Chlorure de sodium (NaCl) ^b	76	76	76	75	75	75	75	75	74	75	
10	Sulfate d'ammonium [(NH ₄) ₂ SO ₄] ^{b, c}	82	82	82	81	81	81	80	80	79		
11	Chlorure de potassium (KCl)	88	87	86	85	84	84	83	82	81	80	
12	Nitrate de potassium (KNO ₃) ^b	96	96	95	95	94	92	91	89	85		
13	Sulfate de potassium (K ₂ SO ₄)	99	98	98	98	97	97	97	96	96		
^a La solution d'hydroxyde de potassium est corrosive et il convient d'éviter le contact avec la peau.												
^b Ces sels sont recommandés pour des niveaux d'humidité relative particulière parce que les variations en fonction de la température sont très faibles entre 20 °C et 30 °C.												
^c Les sels d'ammonium peuvent provoquer la corrosion des pièces en cuivre.												

Tableau 15- H.R.E des sels en fonction de la température. © ISO 483, 2005

12.6. Fiches objets

Les autres fiches objet sont présentées en annexes complémentaires.

	N° inventaire : 71.1878.32.138.1-2									
	Désignation : Mocassins Huron-Wendats									
	UP et personne de réf. : Amérique, P.Núñez-Regueiro									
	Culture : Huron									
	Datation : XVIIIe s.									
	Contexte d'acquisition : Inconnu									
	Anciennes collections : BNF ? ; MET ? ; MH									
	Dimensions hors tout : (LxIxh cm)									
	<table><tr><th></th><th>Av.</th><th>Ap.</th></tr><tr><td>1</td><td>22.4x20.5x4.6</td><td>22.5x21.5x12</td></tr><tr><td>2</td><td>25.2x25.6x4.2</td><td>25x23x6.5</td></tr></table>		Av.	Ap.	1	22.4x20.5x4.6	22.5x21.5x12	2	25.2x25.6x4.2	25x23x6.5
		Av.	Ap.							
1	22.4x20.5x4.6	22.5x21.5x12								
2	25.2x25.6x4.2	25x23x6.5								
Estimation de la pointure : 34										
Masse : (g)										
<table><tr><th>1</th><th>2</th></tr><tr><td>102.7</td><td>110.6</td></tr></table>	1	2	102.7	110.6						
1	2									
102.7	110.6									
Description										
<p>Les mocassins sont formés d'une seule pièce de peau repliée sur elle-même et assemblés par une couture longitudinale au coup de pied et une couture du talon au haut de la tige (Fig.2). L'arrondi du bout du pied est formé par un froncement de la peau. Les mocassins présentent ainsi une symétrie verticale parfaite, sans distinction d'une partie formant la semelle. La présence de décors non traversants sur la partie haute des tiges indique qu'elles n'étaient pas destinées à être retournées comme d'autres mocassins de la culture Huron¹.</p> <p>Les coutures sont masquées par des décors linéaires en piquants de porc-épic rouges et jaunes cousus en pliage inversé et rehaussé par des lignes torsadées de couleurs opposées. Ces mêmes motifs sont répétés sur la partie haute de la tige (Fig.3). Le bord supérieur est souligné par des piquants de porc-épic rouges. Une ligne de pendants métalliques cuivreux remplis de poils roux est fixée en dessous des broderies de piquants de la tige. Ils sont maintenus par paire avec des lanières de cuir cousues à la tige. Les quartiers présentent des motifs circulaires et curvilignes (à proximité des coutures) de piquants de porc-épic blancs et jaunes.</p>										
										
<p>Figure 2- Patron type de mocassins Huron. © Robert, 1979</p>										
										
<p>Figure 3- Exemple de différentes broderies du haut de tige. © Robert, 1979</p>										

¹ Robert, 1958, p.69



Figure 4- Différents mocassins de la culture Huron avec la tige rabattue (à gauche et au centre) et tige droite. Décors en piquants de porc-épic teintés et pendants métalliques remplis de poils roux. Paire du NMAI (à gauche) du MqB-JC (au centre) et du MCH (à droite). © Smithsonian, MqB-J.C, MCH.

Matériaux et technique

Cette paire de mocassins est représentative de la technologie de fabrication traditionnelle de la culture Huron de par le patron et son assemblage, l'utilisation de peau brune foncée ainsi que les décors brodés en piquants de porc-épic teints².

Les mocassins Hurons sont la plupart du temps fabriqués avec de la peau d'orignal (élan d'Amérique) tannée à la fumée qui lui confère cette coloration brune et les coutures sont effectuées avec des fils de tendons préalablement torsadés³. Les pendants métalliques, bien qu'exogènes à la technologie de fabrication Huron, ont été intégrés anciennement par les Indiens d'Amérique qui avaient d'étroites relations d'échange avec les Européens dès le XVe siècle ; il s'agit donc d'un élément d'acculturation ancien faisant partie intégrante d'élément de décoration Huron⁴. Les pendants sont traditionnellement remplis de poils d'orignal teint en orangé, parfois rouge. Les colorations de piquants de porc-épic et des poils sont effectués avec des teintures à base de produits naturels telles que des ocres⁵.

Petit à petit, les décors en piquants de porc-épic et en poils d'orignal ont été délaissés aux profits de perles en verres échangées avec les Européens, bien que la conception générale soit restée identique⁶.

Culture et fonction

La dénomination « Huron », dérivée de l'ancien français "hure" « tête hérissée », a été donnée par les premiers colons français au XVIIe siècle en référence à la coiffure des hommes du peuple amérindien⁷ (Fig.5). En langage vernaculaire, ils se prénomment les Wendats (« peuple d'île»). Ils sont ainsi souvent définis comme peuple Huron-Wendats. Traditionnellement le peuple Huron est agriculteur et pêcheur dans les régions forestières à proximité des Grands Lacs de l'est de l'Amérique du Nord, notamment du lac éponyme (Fig.6). Ils étaient répartis en une vingtaine de village dont certains regroupaient jusqu'à 3500 habitants. Lorsque toutes les ressources étaient épuisées, soit toutes les décennies environs, les villages se déplaçaient.



Figure 5- Photographie d'un groupe Huron-Wendat de Wendake à Québec, portant leurs coiffes traditionnelles. Collection du MacCord. © Livernois, J.E., 1880

² Robert, 1958, p.72.

³ O'Neil, 1995, p.29.

⁴ Robert, 1958, p.77.

⁵ Robert, 1958, p.76.

⁶ Robert, 1958, p.76.

⁷ Heidenreich, 2011, [en ligne]

Aujourd'hui, environ 3 000 descendant de la culture Huron vivent aux environs de Québec bien que très acculturés. En effet, le peuple Huron s'est fragmenté et dispersé notamment suite à des conflits avec les Haudenosaunee (Iroquois) dès le XVII^e siècle⁸.

Les Hurons, comme tous les peuples Iroquoiens valorisent la rapidité et l'endurance, notamment des porteurs de messages en temps de guerre. Les mocassins sont donc fabriqués pour s'adapter aux sentiers forestiers et mettent en avant leur honneur avec de minutieux décors la musicalité des pendants. Les courbes répétées pourraient représenter le soleil et la voûte céleste, frontière entre l'univers temporel et l'au-delà⁹.



Figure 6-Localisation du peuple Huron-Wendat (flèche jaune) dans la région des Grands-Lacs.
© Smithsonian, 20017

Constat d'état

État de la structure

➤ La peau :

Le mocassin 1 est plus petit que le mocassin 2, et il est de manière générale davantage altéré.

Les mocassins sont à plat avec un pli marqué dans la longueur du dessous du pied. Plissements au niveau de l'emplacement de la semelle (plus marqué pour le mocassin 1). Des plis sont présents sur la tige à proximité de la couture centrale de l'empaigne. Une fracture est associée dans un des plis du mocassin 1.

Les bords sont localement désolidarisés, avec des parties mobiles, à l'emplacement de certaines coutures des décors en piquants de porc-épic.

La peau du mocassin 1 s'est fracturée à l'emplacement de certaines coutures des broderies de piquants de porc-épic du haut de la tige et sur la tige.

Les lanières sont lacunaires et la partie restante du mocassin 2 a été nouée. Deux trous prévus pour passer ces lanières sont présents sur chaque quartier.

Déformations :

Mocassins à plat dans le sens de la longueur avec pli marqué en dessous du pied. Plissements au niveau de l'emplacement de la semelle (plus marqué pour le mocassin 1).

	1	2
Degrés Rigidité	V	III
Td	35.98°C	40.04°C
pH	4.96	4.73

Remarque : Températures de dénaturations non uniformes du mocassin 2.

IRTF-RTA :

Composé non identifié (bande à 1033 cm⁻¹)

Corps gras et de gypse présents de façon non uniforme

⁸ Heidenreich, 2011, [en ligne]

⁹ Musée Canadien de l'Histoire, [en ligne]

➤ Les décors :

Les décors en piquants de porc-épic sont très lacunaires et il ne reste parfois que les fils de tendon.

Il manque au moins trois pendants sur chaque mocassin, la disposition des pendants restants est désordonnée.

Ponctuellement en surface de la peau et à proximité des pendants métalliques du mocassin 1 se trouvent des produits de corrosion verts cireux.

État de la surface :

Les mocassins sont encrassés et empoussiérés, notamment dans les décors de piquant de porc-épic.

Lacunes superficielles à l'emplacement de la semelle et de la peau sous-jacente les piquant de porc-épic du mocassin 2 conférant une hétérogénéité de la coloration brune.

Propriétés optiques :

La coloration brune de la peau est hétérogène, notamment lorsque la surface est lacunaire, la peau est plus claire.

Numéros d'inventaire et anciennes restaurations :

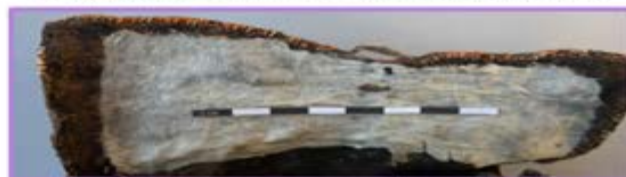
Les anciens numéros d'inventaire (MH) sont inscrits en blanc sur du vernis en haut de l'intérieur de la tige de chaque mocassin. Une petite étiquette dactylographiée « 9994 » est également collée à l'intérieur du haut de la tige du mocassin 1.

Les deux mocassins ont d'anciens doublages à l'intérieur. Le mocassin 1 est doublé à l'arrière des décors du haut de la tige fracturée et le mocassin 2 présente deux petits doublages pour maintenir les bords désolidarisés. Les doublages ont partiellement perdu leur fonction : ils se décollent.

Mocassin 1



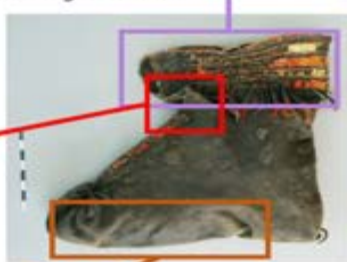
Décors lacunaires, déchirures et partie mobile (flèche)



Ancien doublage interne



Pli et fracture



Plis et plissement



Décors lacunaires, fractures et doublage (rectangle)



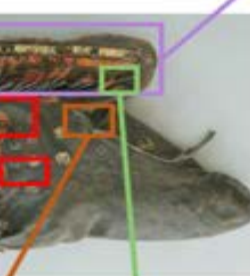
Ancien doublage interne et numéros d'inventaire



Fractures



Pli



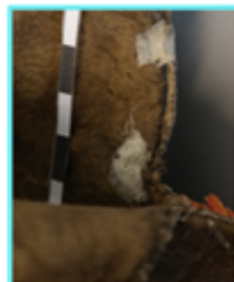
Savon de cuivre

Mocassin 2 :

Décors lacunaires, lacunes superficielles



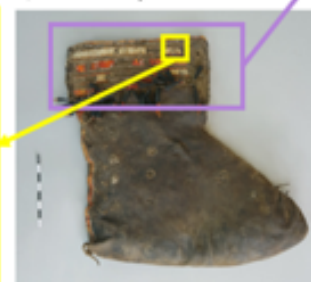
Décors lacunaires, lacunes superficielles



Ancien doublage interne



Ancien numéro d'inventaire



Altérations	Diagnostic	Pronostic
Différence de taille	Altérations différenciées, deux parcours différents ?	Mocassin 1 fragilisé.
Colorations hétérogènes	Abrasion liée à l'usage (partie du dessous du pied) et ancienne infestation	-
Décors lacunaires et lacunes superficielles	Ancienne infestation	Pas de traces d'activité active, zones fragilisées avec risques de pertes d'éléments
Manque de pendants et lanières	Utilisation et condition de conservation	-
Désolidarisation des bords	Zone fragilisée par les coutures	Amplification du phénomène et perte d'éléments
Fractures	Peau rigidifiée soumise à des tensions (internes ou externes)	Propagation des fractures
Savon cuivreux	Peau et métal en contact	Propagation du phénomène, taches et fragilisation
Ancien doublage	Ancienne restauration	Perte totale de fonction, perte d'éléments, déchirures.

Traitements :

- Dépoussiérage : Micro-aspiration avec un pinceau doux
- Remise en forme par humidification localisée avec membrane SympaTex® des plis en dessous du pied des deux mocassins (Fig.7). Ainsi que des plis de la tige du mocassin 1.
- Support interne de stockage en deux parties creuses.
- Support externe pour un stockage en position verticale.



Figure 7- Humidification de la partie interne avec membrane SympaTex maintenue par des aimants



Figure 9- Avant (à gauche) et après (à droite) traitements

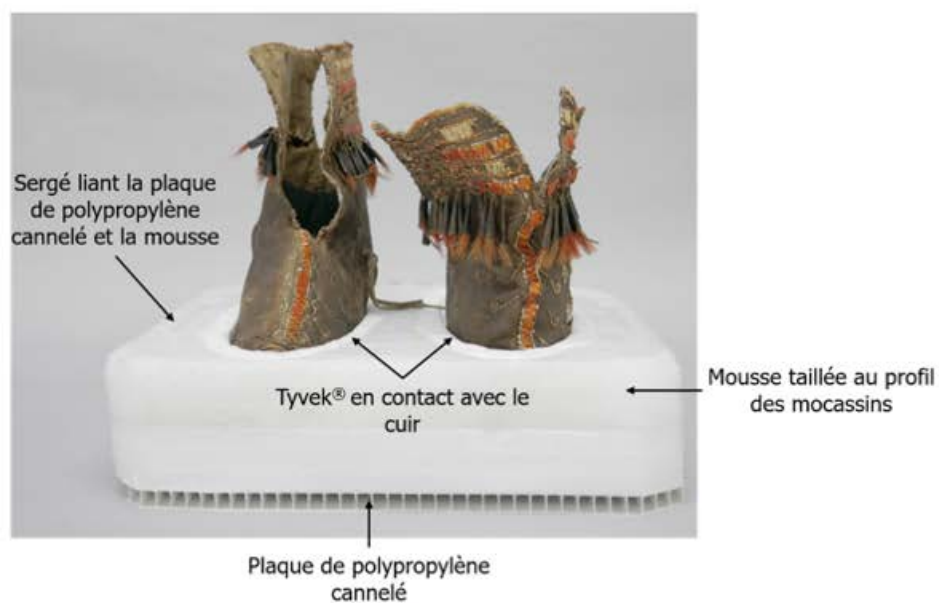


Figure 8- Support externe de stockage

13. Liste des produits et des fournisseurs

Eau osmosée : L'eau utilisée pour le traitement est osmosée. L'atelier du musée du quai Branly-Jacques Chirac bénéficie d'un osmoseur branché sur le réseau d'eau de ville. La filtration de l'eau permet de retirer le maximum de sels et donne une eau pure à environ 99 %.

- Nettoyage

Chiffon microfibres très haute densité®

Distributeur : CXD, Atlantis France®

Prix : 54 € (lot de 125)

<http://www.atlantis-france.com/fr/preservation/60-chiffons-microfibre.html>

Chiffon Ultra Microfibres®

Distributeur : CXD, Stouls®

Prix : 7 €

stouls (voir catalogue ^{ultra} microfibre)

Foam eraser

Distributeur : PEL®

Prix : 5.24 €

Smoke eraser

Distributeur : PEL®

Prix : 2.95 €

- Enceinte humide

Montants et connexions : Structure d'une maisonnette de jouet pour enfant.

Distributeur : La grande recrée®

Prix : 24.5 €

<https://www.lagranderecre.fr/ma-maisonnette.html>

Film Escal®

Distributeur : CXD

Prix : 40 €/m²

Gants : Gants en nitrile Ultranitil 491®

Distributeur : MAPA®

Prix : 5.95 €

Capteur thermo-hygrométrique : Testo 174H set®. Mini-enregistreur de données pour la température et l'humidité relative.

Distributeur : Testo®

Prix : 168 CHF

<https://www.testo.com/fr-CH/testo-174-h-set/p/0572-0566>

Sel fin raffiné La Baleine®

Distributeur : La Baleine

Prix : 0.97 € le kilo

- Humidification localisée

Membrane SympaTex®

Distributeur : Promuseum

Prix : 245 € (1.47m x 5m)

Lingettes Sontara®

Distributeur : CXD®

Prix : 55 € (paquet de 200)

- Structure gonflable

Film PVC

Distributeur : Hornschuch®

Prix : 7 CHF/m²

Pompe à main : HWS 245v®

Distributeur : Ochsner sport®

Prix : 27 CHF

Manomètre : DHL 0-2bar®

Distributeur : Distrilabo®

Prix : 13.45 €

14. Liste annexes complémentaires

1. Spectres IRTF-ATR	3
2. Thermogrammes DSC	7
3. Spectres Analyses protéomiques par MALDI-TOF	16
4. Spectres MFX (sur bâtonnets ouatés)	25
5. Spectres micro-décolorimètre	31

**Remise en forme et élaboration de supports de conservation de
huit paires de chaussures en cuir semi-tanné.**

**Caractérisation de l'état de dégradation, choix et protocoles de
traitement et de mise en conservation.**

Musée du quai Branly-Jacques Chirac de Paris, France.

Annexes Complémentaires

Mémoire présenté par :

Lucile Ruynat

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration
Orientation objets archéologiques et ethnographiques

Année académique 2017-2018

Remise du travail : *16.07.2018*

Jury : 31.08.2018

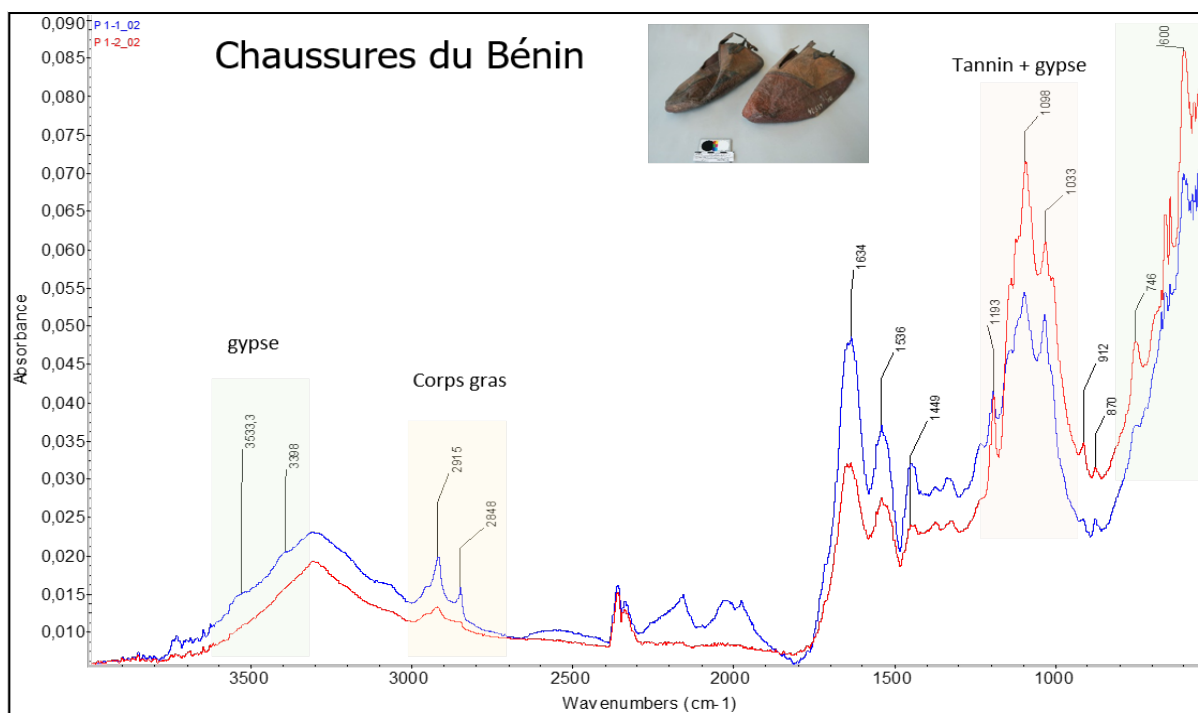
Version corrigée et réimprimée : 22.10.2018

Nombre de pages : 32

Table des matières

1. Spectres IRTF-ATR	3
2. Thermogrammes DSC	7
3. Spectres Analyses protéomiques par MALDI-TOF	16
4. Spectres MFX (sur bâtonnets ouatés)	25
5. Spectres micro-décolorimètre	31

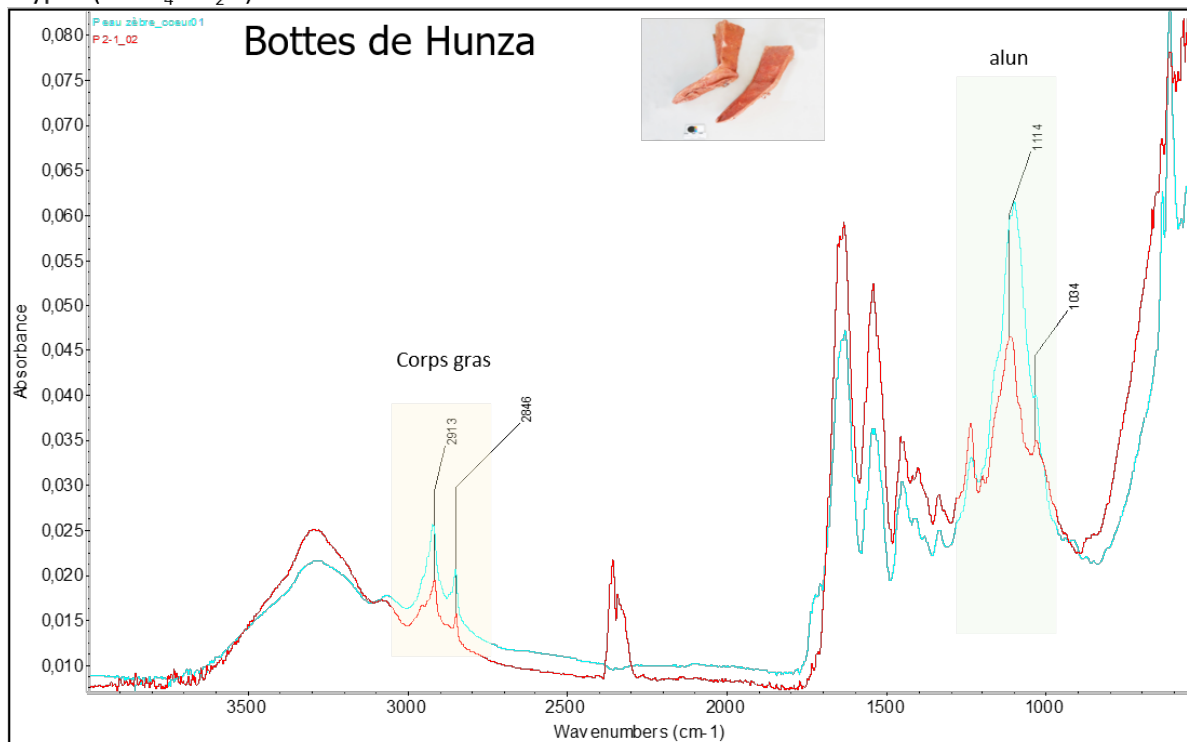
1. Spectres IRTF-ATR



Tannage végétal

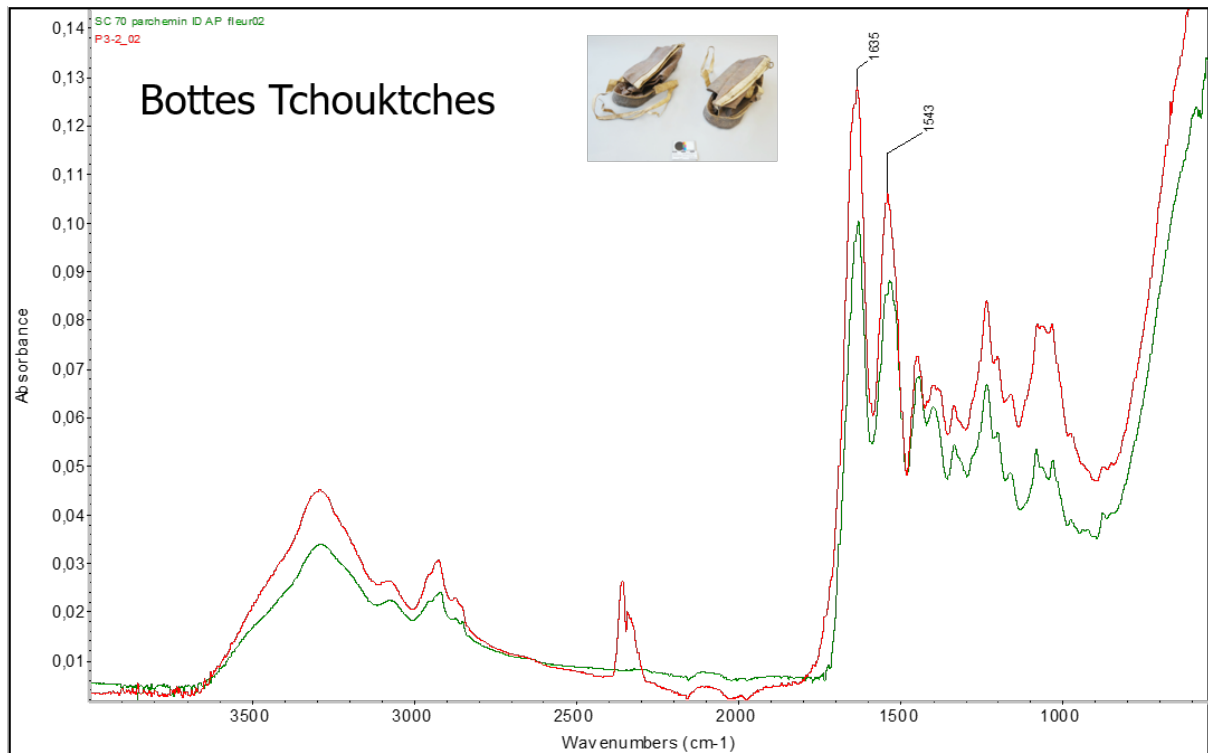
Corps gras

Gypse (CaSO₄·2H₂O) Chaussure 1

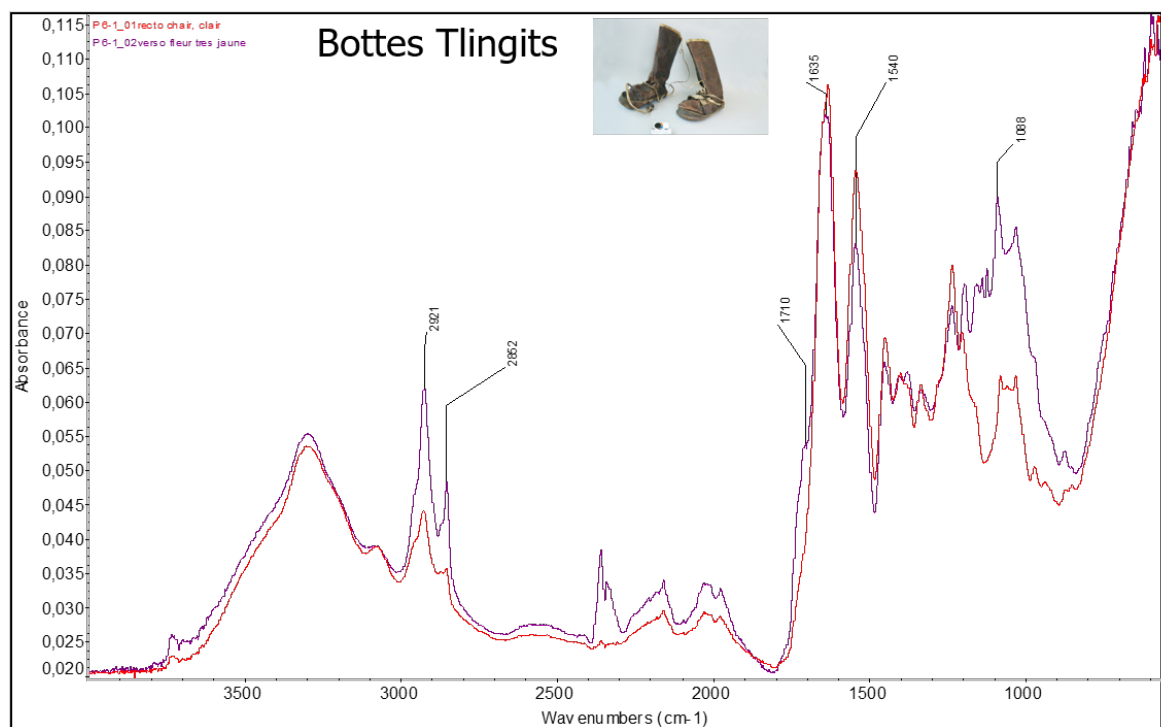


Tannage à l'alun

Corps gras

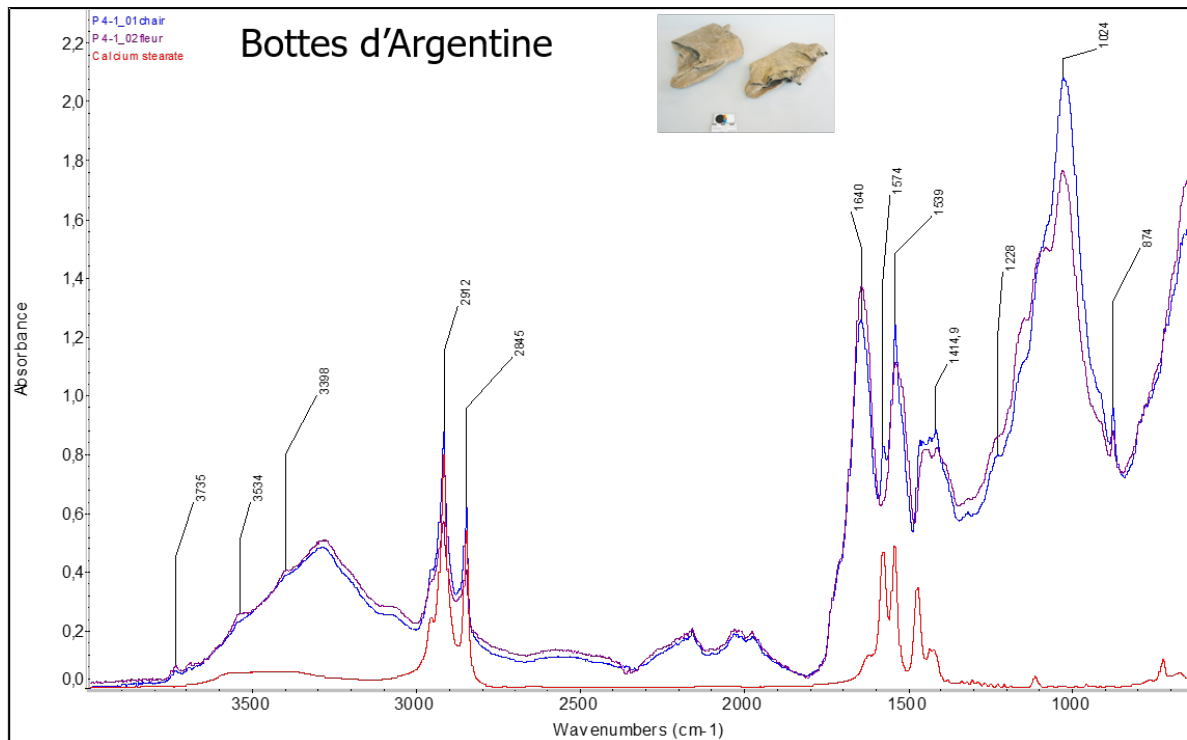


Spéctres similaires au spectre d'une peau non tannée



Corps gras côté cœur de la peau

Un ou des composé(s) non identifiés (bandes autour de 1000 cm⁻¹) côté cœur de la peau

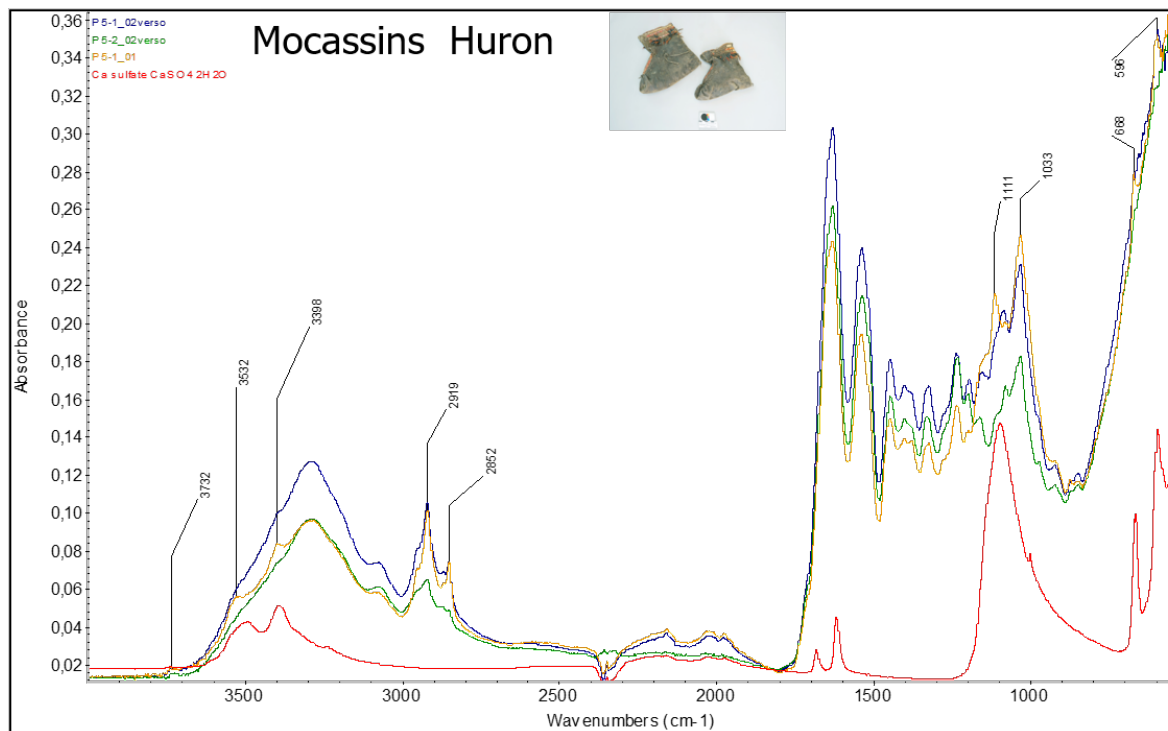


Corps gras

Sulfate de calcium

Composé non identifié à 1024 cm⁻¹ (silicate ou phosphate ?).

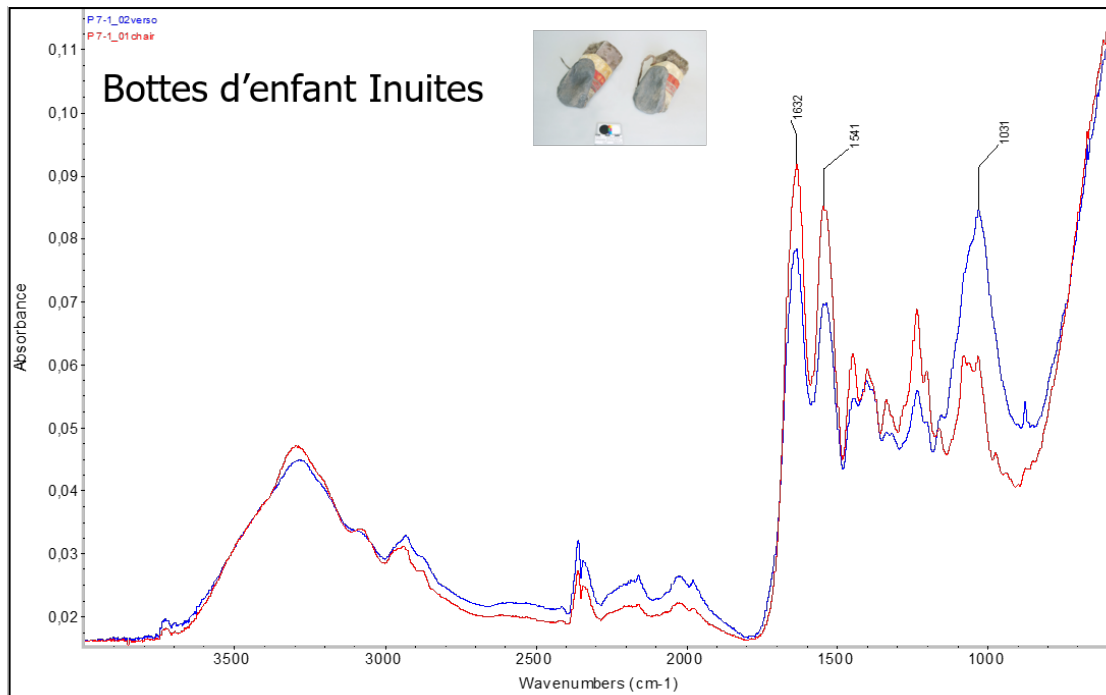
Stéarate de calcium (face chair) : probable réaction des corps gras avec le sulfate de calcium



Spectres similaires à une peau non tannée

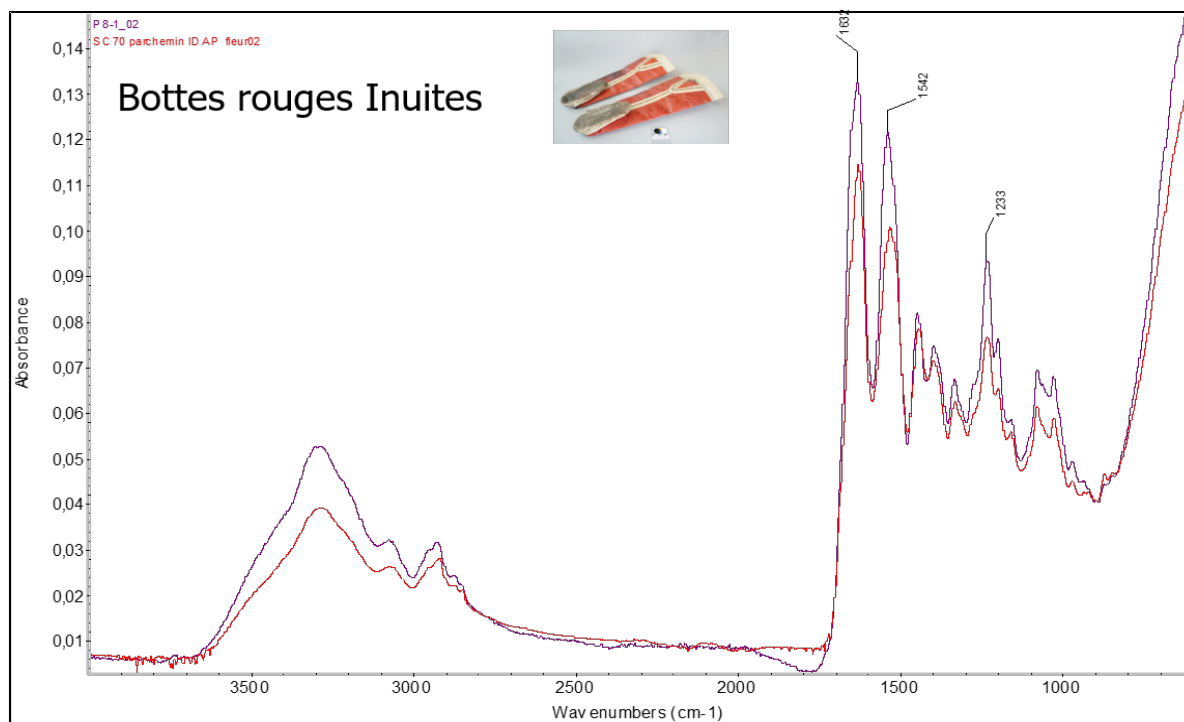
Composé non identifié (bande à 1033 cm⁻¹)

Corps gras et de gypse présents de façon non uniforme



Spectre similaire au spectre d'une peau non tannée

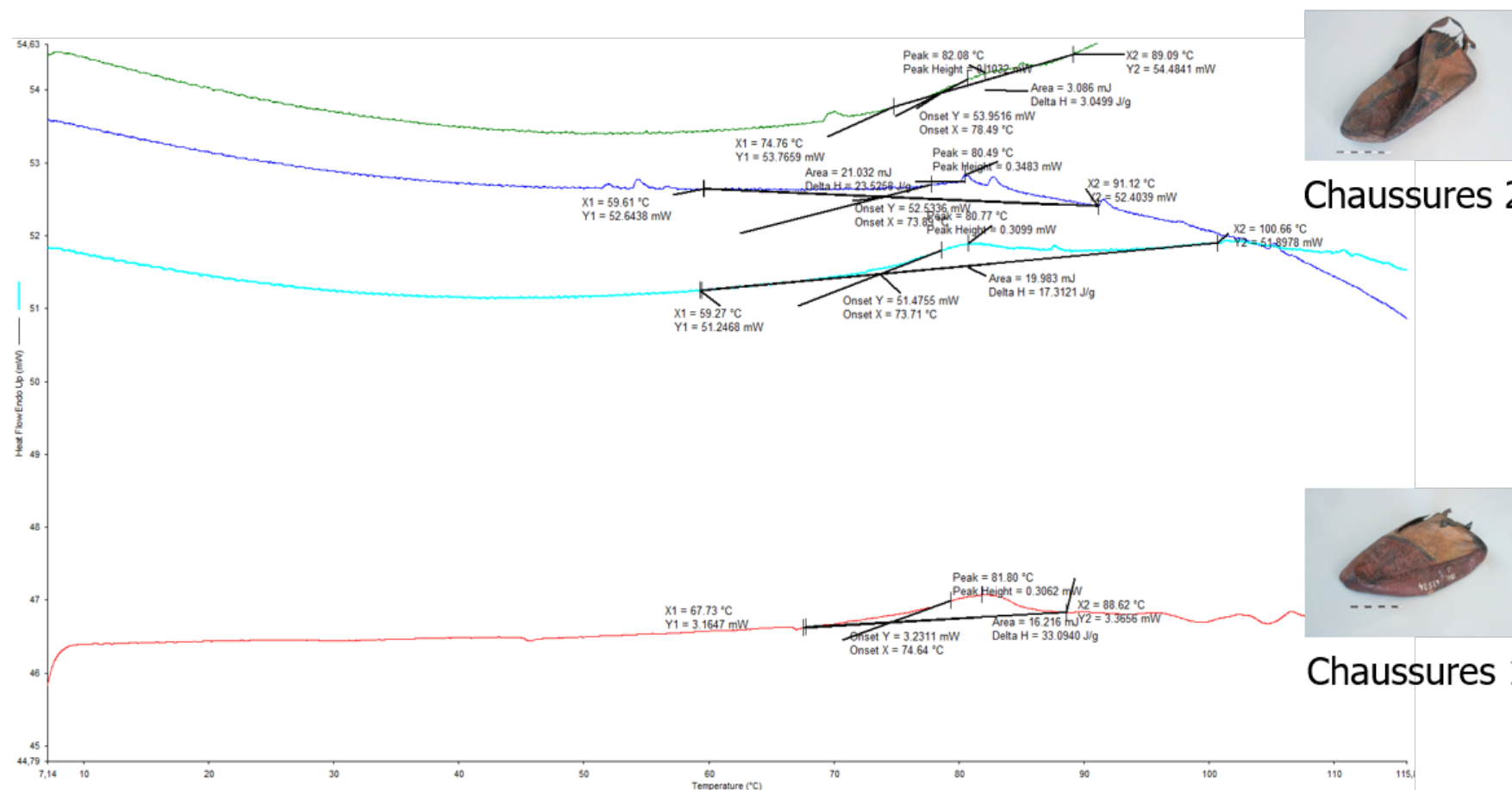
Sulfate / phosphate ? (bande vers 1030 cm^{-1}) du côté en contact avec la fourrure



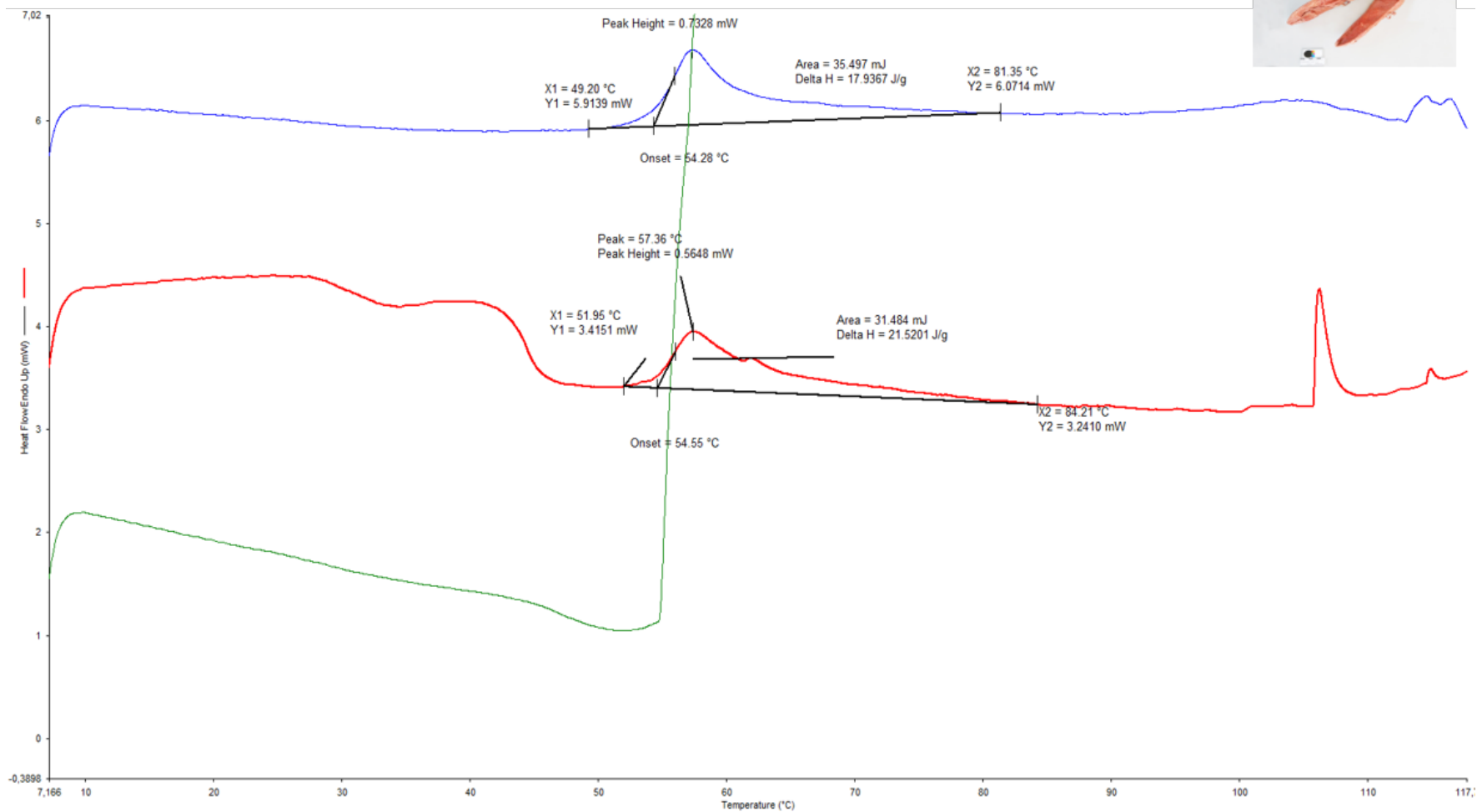
Spectre similaire au spectre d'une peau non tannée

2. Thermogrammes DSC

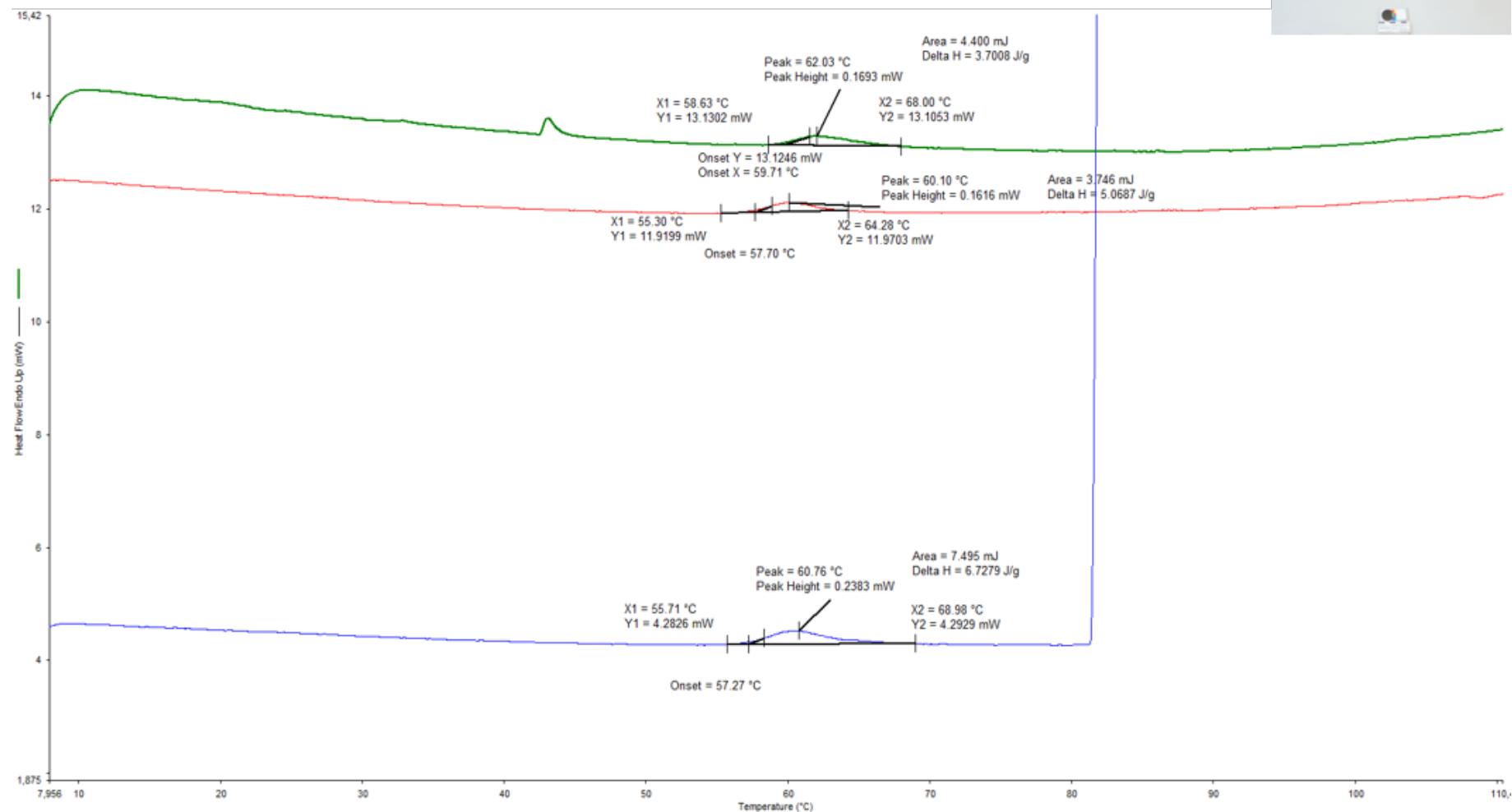
Chaussures du Bénin



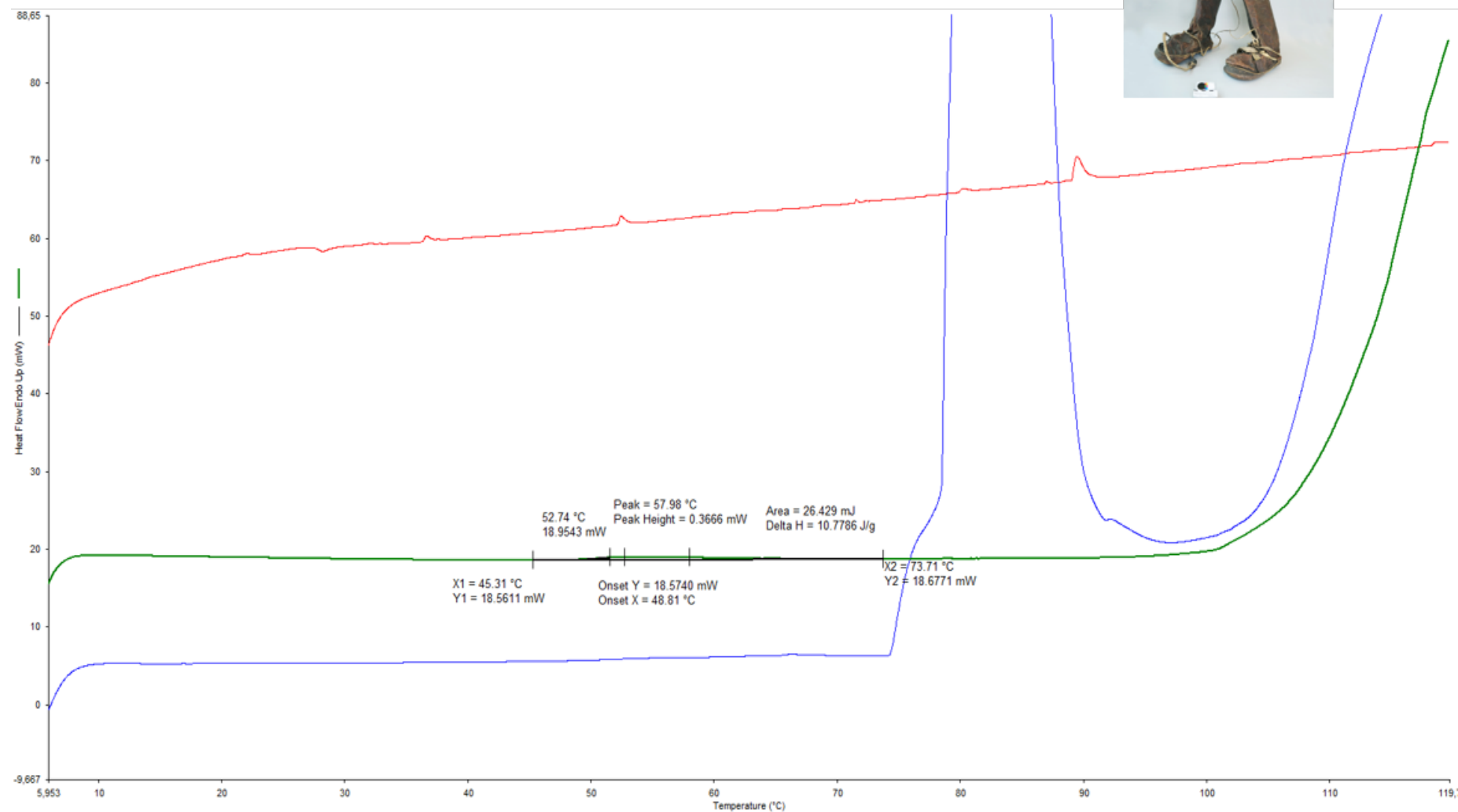
Bottes de Hunza



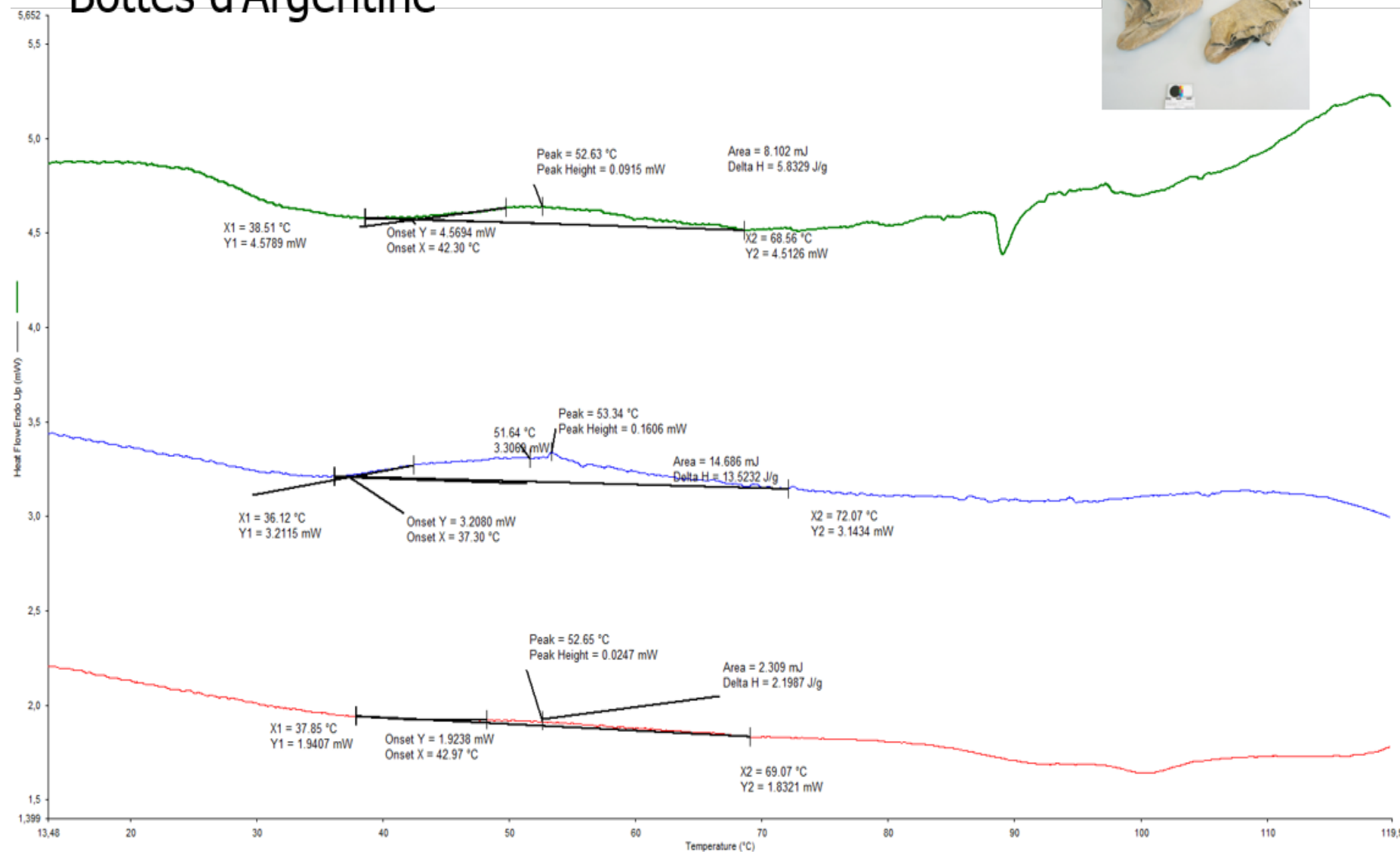
Bottes Tchouktches



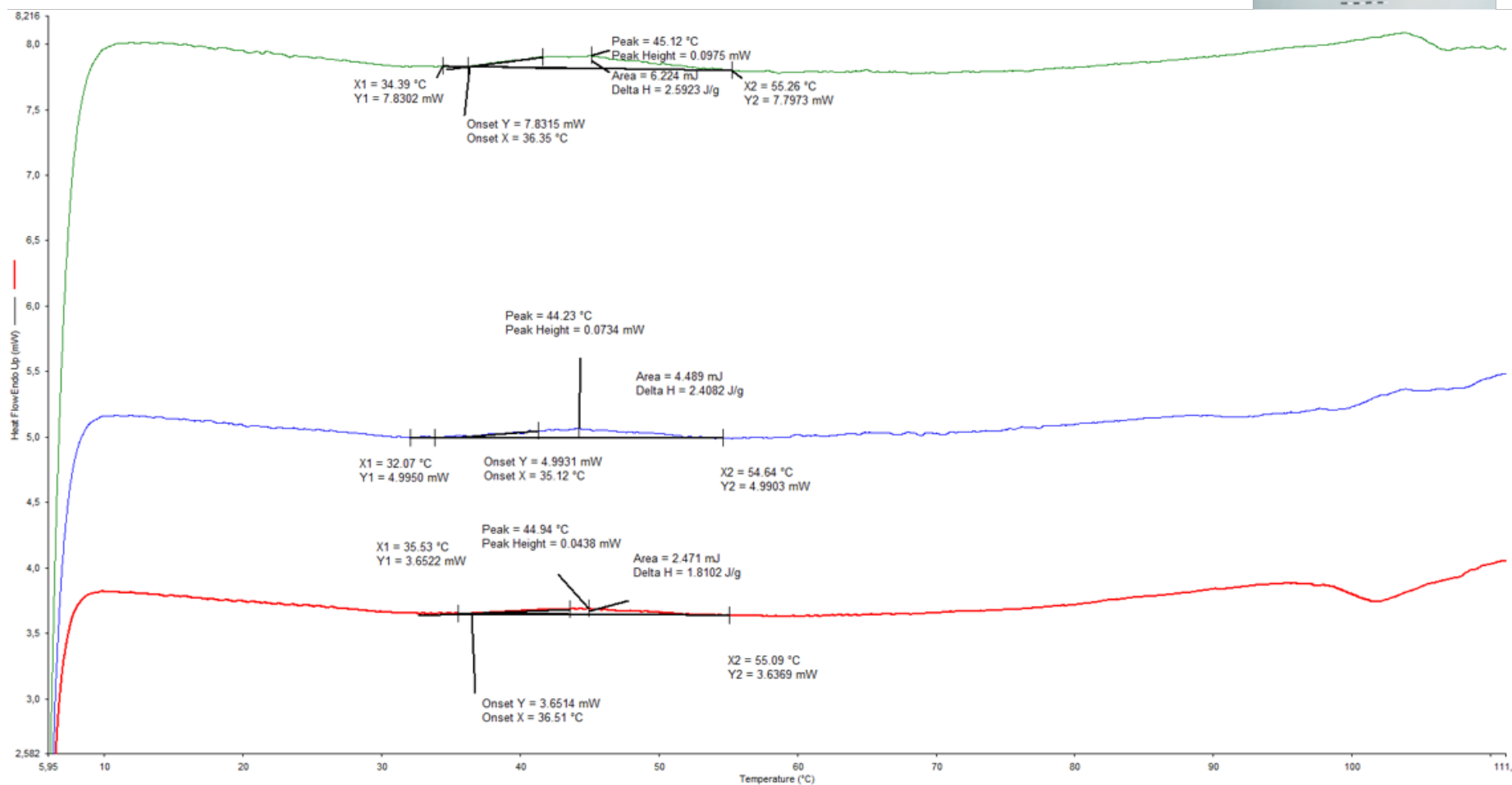
Bottes Tlingits



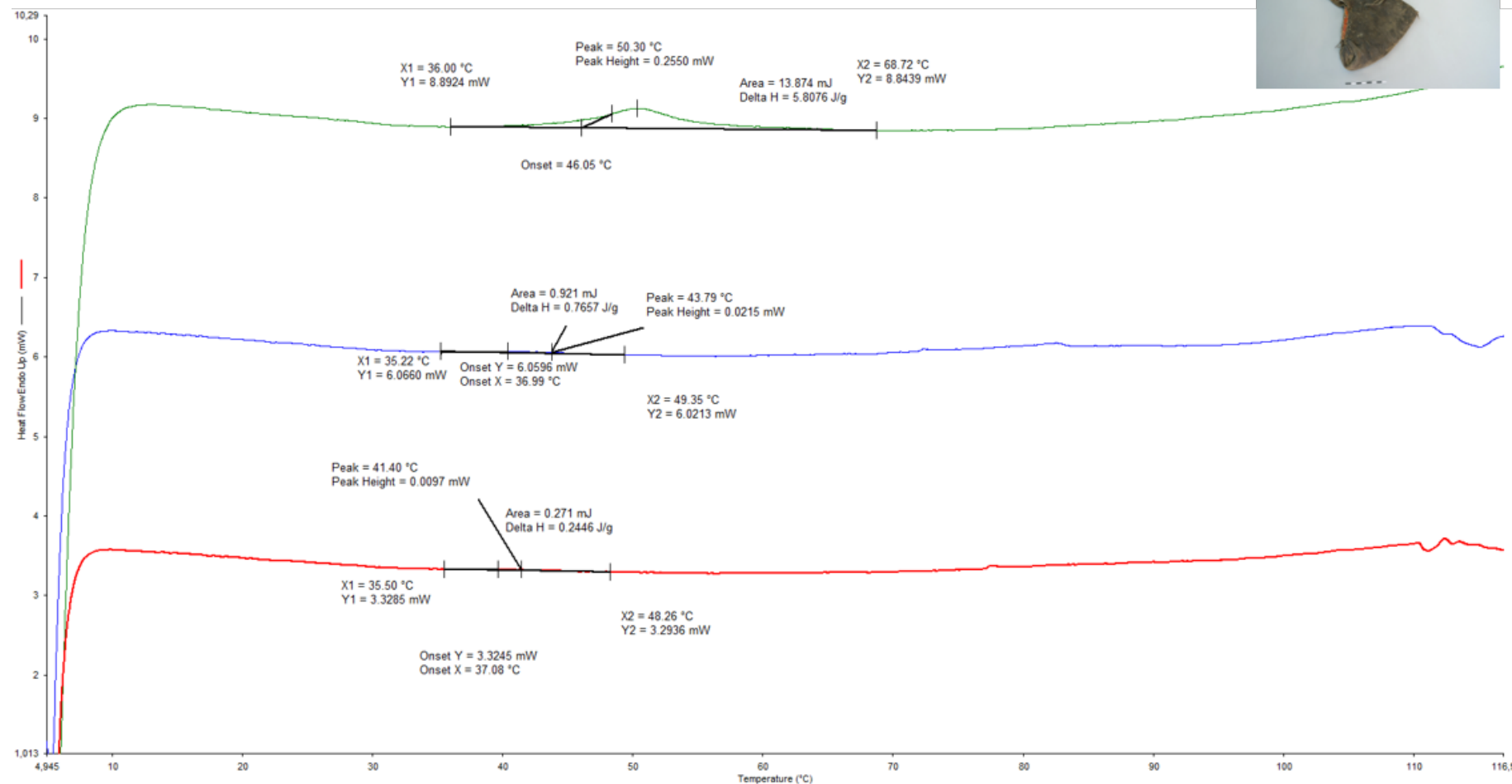
Bottes d'Argentine



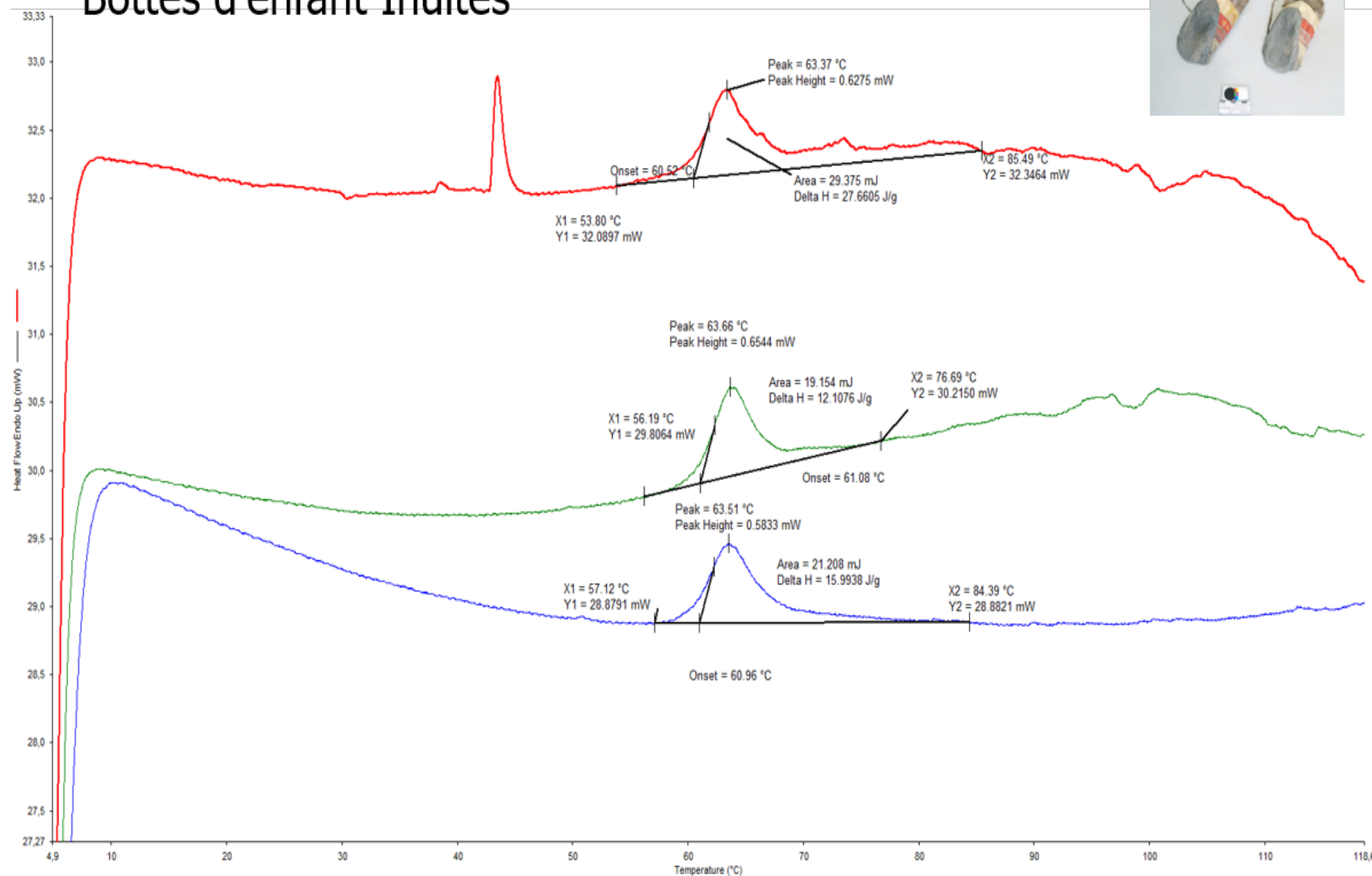
Mocassin 1 Huron



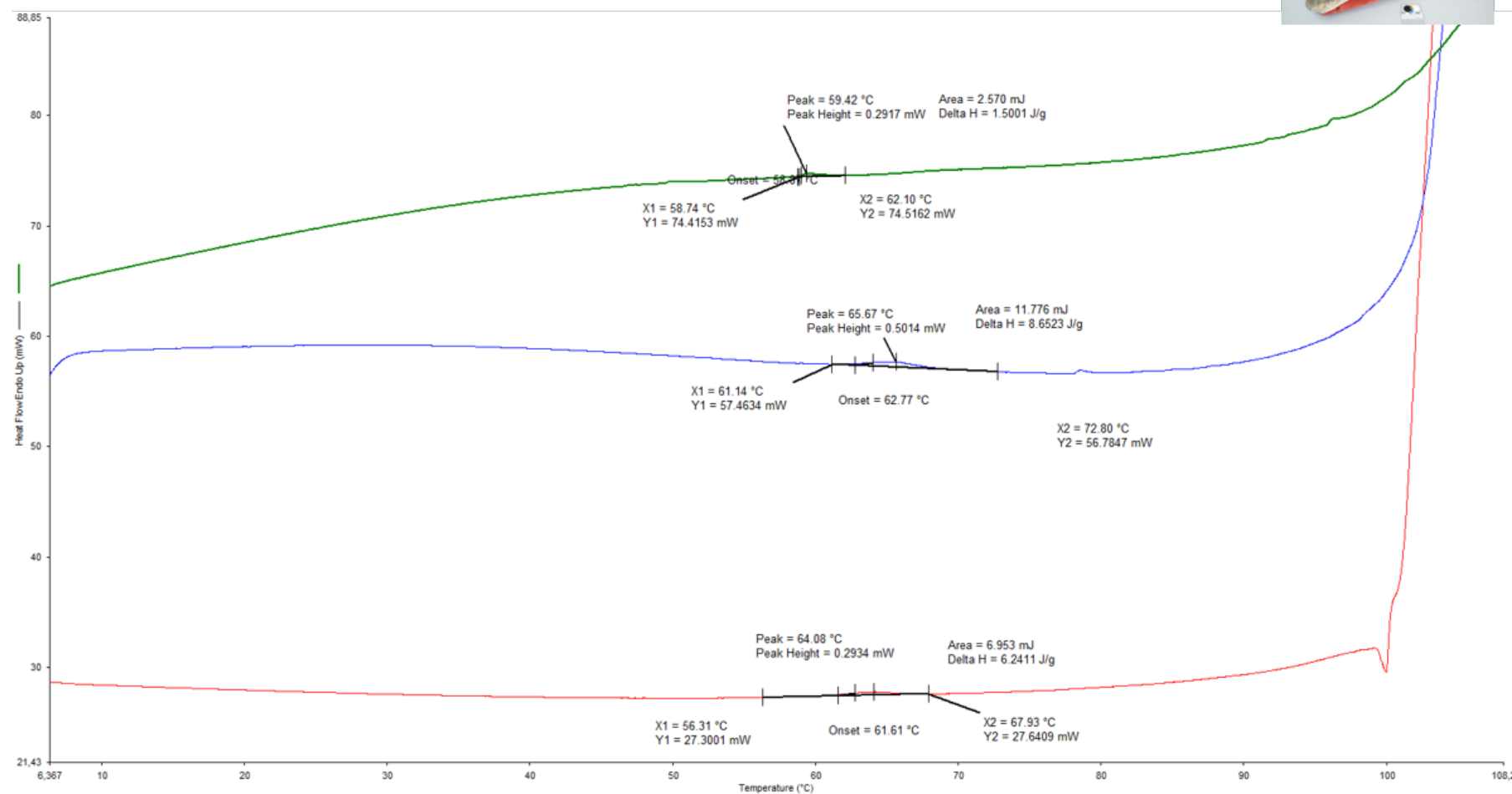
Mocassin 2 Huron



Bottes d'enfant Inuites

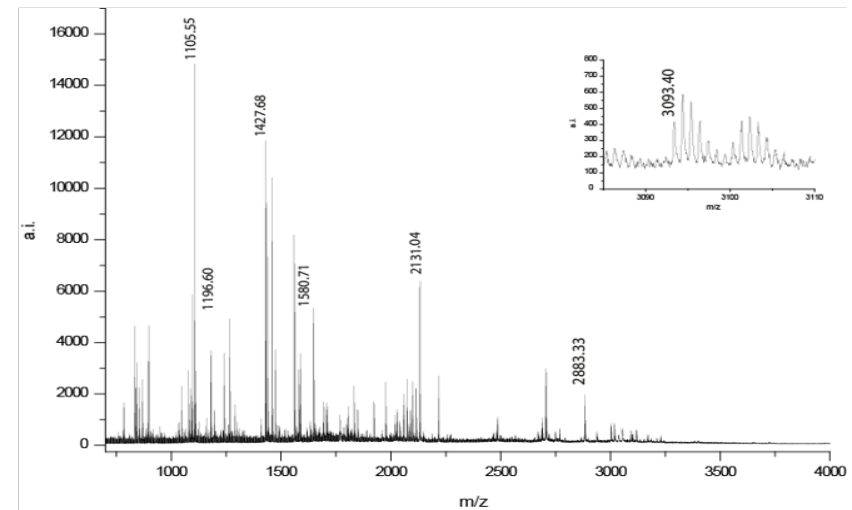
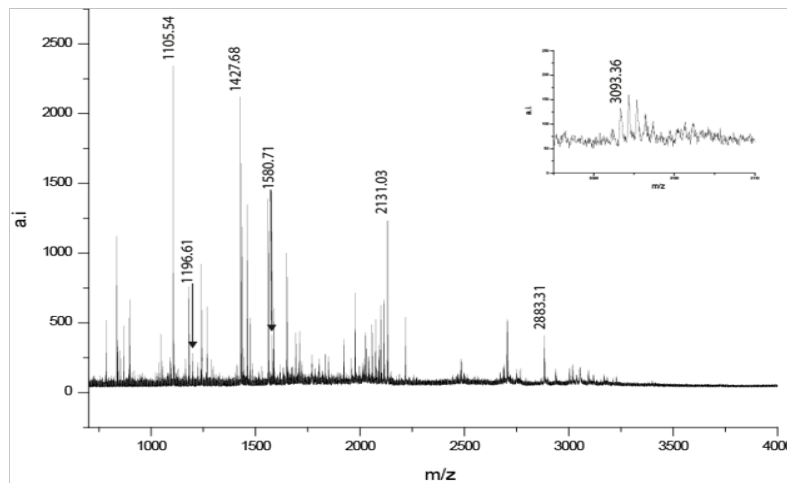


Bottes rouges Inuites



3. Spectres Analyses protéomiques par MALDI-TOF

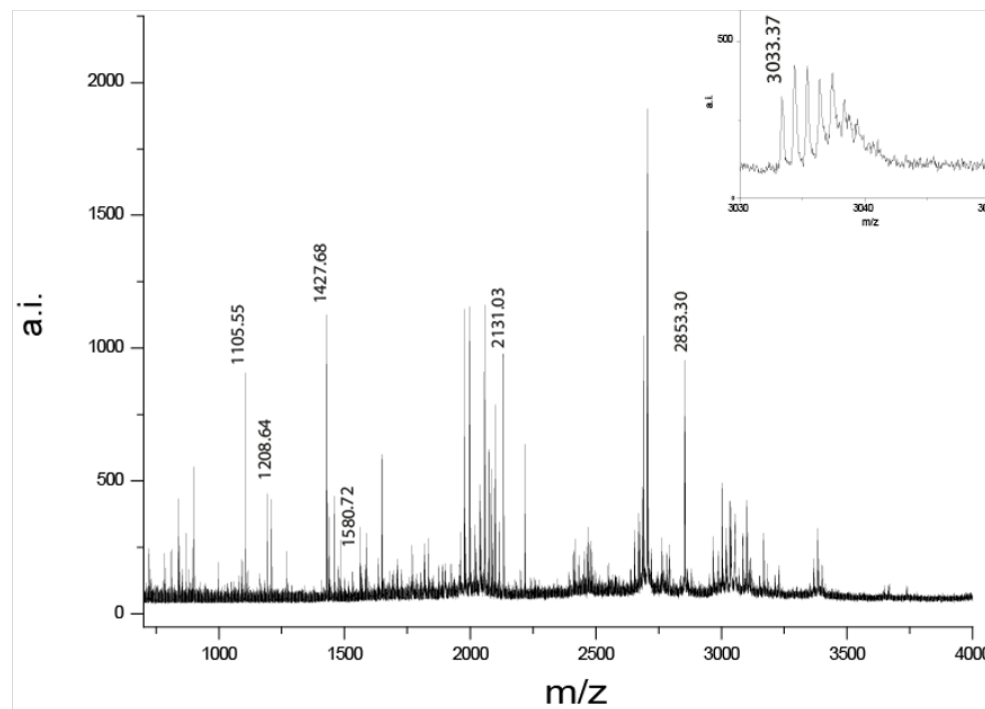
Chaussures du Bénin



Peptides marqueurs détectés (m/z): 1105.54, 1196.61, 1427.68, 2131.03, 2883.31, 3093.36 → **CHEVRE**

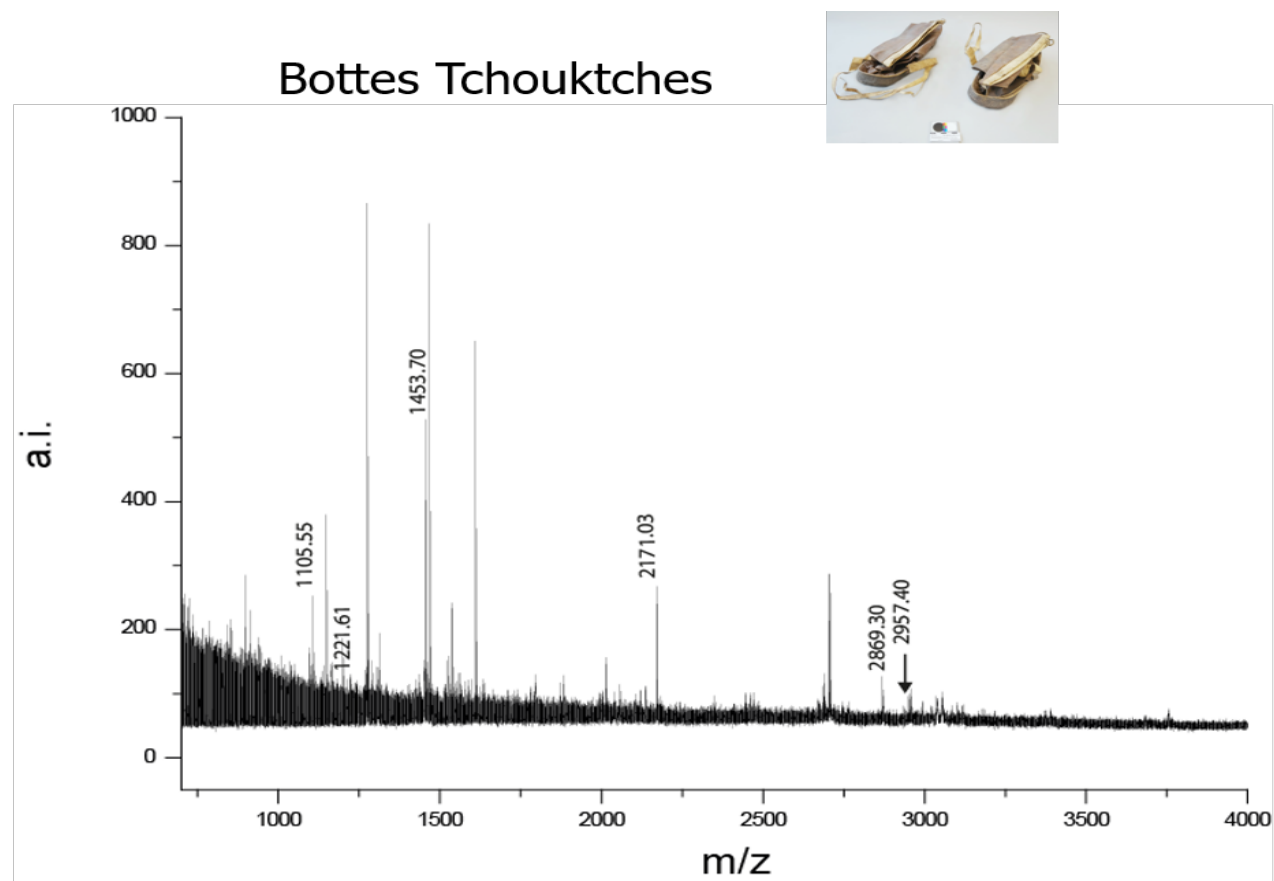
Chèvre ref cnc (m/z)	1105	1196	1427	1580	2131	2883	3093
-------------------------	------	------	------	------	------	------	------

Bottes de Hunza



Peptides marqueurs détectés (m/z): 1105.55, 1208.64, 1427.68, 1580.72, 2131.03, 2853.30, 3033.37 → **VEAU**

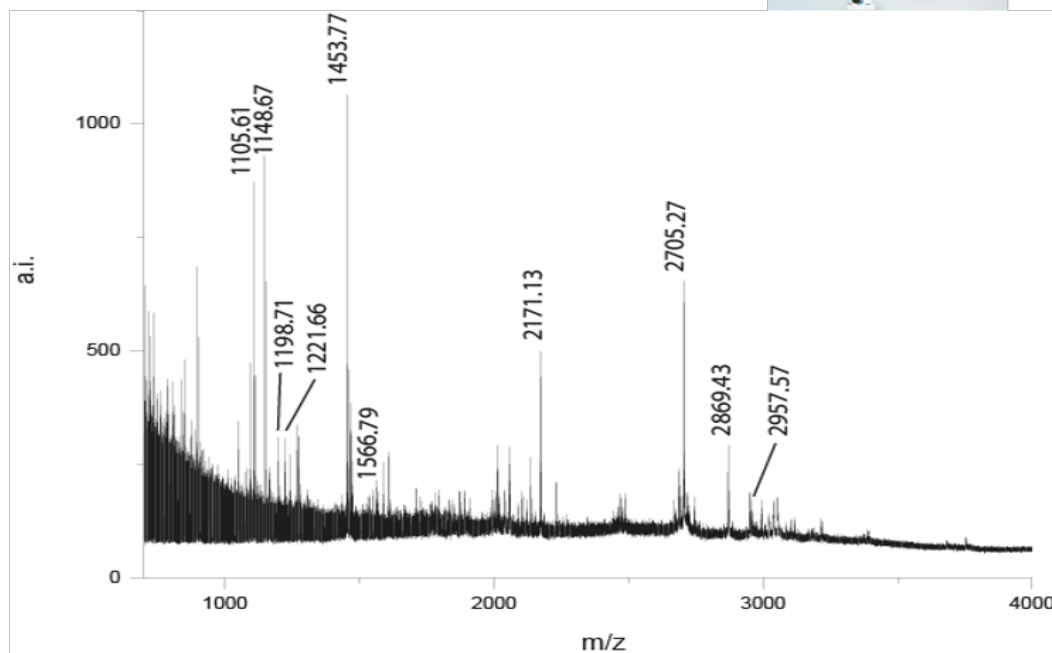
Veau ref cnc (m/z)	1105	1208	1427	1580	2131	2853	3033
-----------------------	------	------	------	------	------	------	------



Peptides marqueurs détectés (m/z): 1105.55, 1221.61, 1453.70, 2171.03, 2869.30, 2957.40 (manque m/z= 1566) **PHOQUE**

Phoque ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2171	2869	2957
Morse ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2121	2853	3003

Bottes Tlingits



Peptides marqueurs détectés (m/z): 1105.61, 1221.66, 1453.77, 1566.79, 2171.13, 2869.43, 2957.57

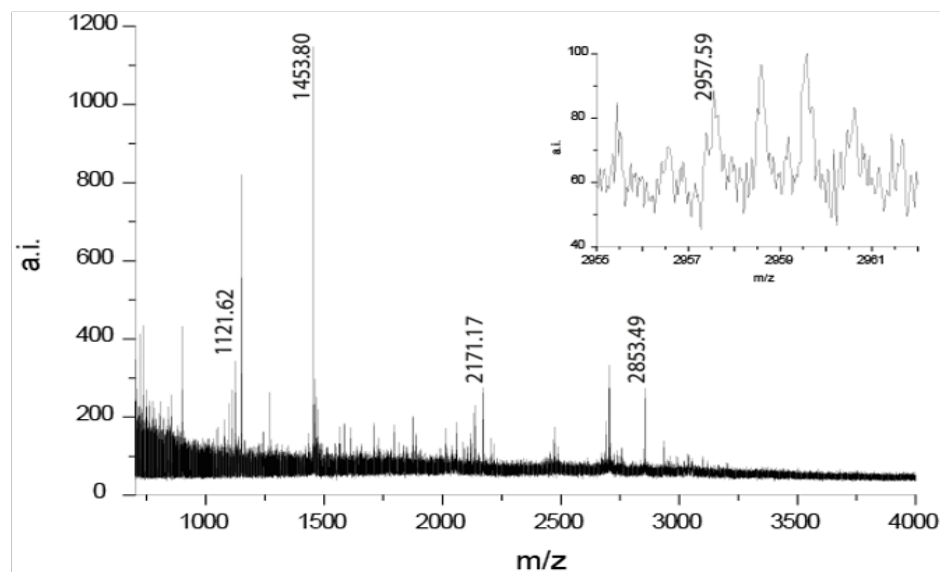


PHOQUE

Phoque ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2171	2869	2957
Morse ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2121	2853	3003

Bottes Tlingits

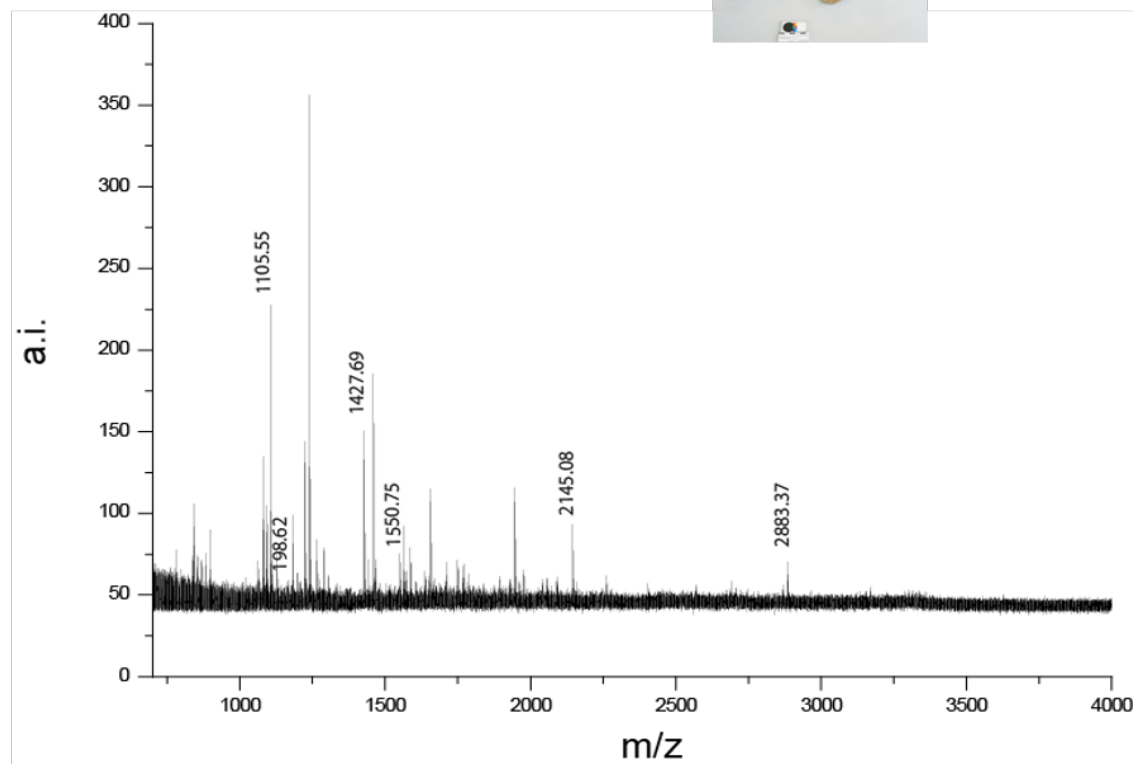
semelle



Peptides marqueurs détectés (m/z): 1121.62, 1453.80, 2171.17, 2853.49, 2957.59 → **Famille des phocidés_phoque barbu**
 Manque m/z= 1221, 1566

Phoque ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2171	2869	2957
Phoque barbu ref Kirby (m/z)	1121	1221	1453	1566	2171	2853	2957

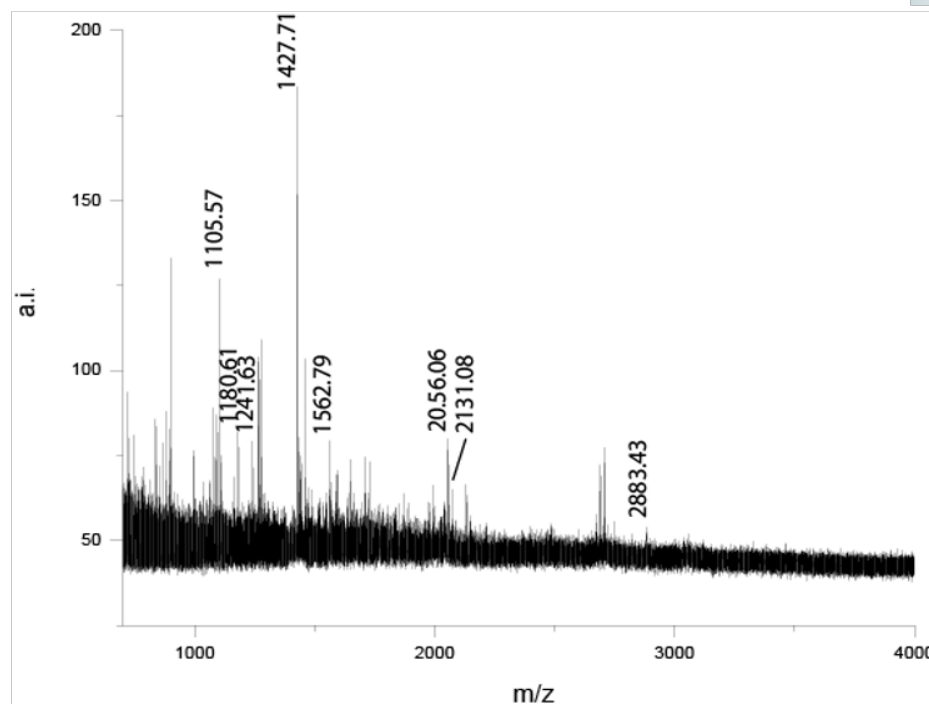
Bottes d'Argentine



Peptides marqueurs détectés (m/z): 1105.55, 1198.62, 1427.69, 1550.75, 2145.08, 2883.37 (manque m/z=1682 et 2999) CHEVAL

Cheval Ref kirby (m/z)	1105	1198	1427	1550	1682	2145	2883	2999
Cerf rouge Ref kirby (m/z)	1105	1196	1427	1550	2131	2883	3033	

Mocassins Huron-Wendats



Signal très faible obtenu sur spectre

- Pb lors digestion avec échantillon?
- Echantillon très dégradé?

Perte de peptides marqueurs

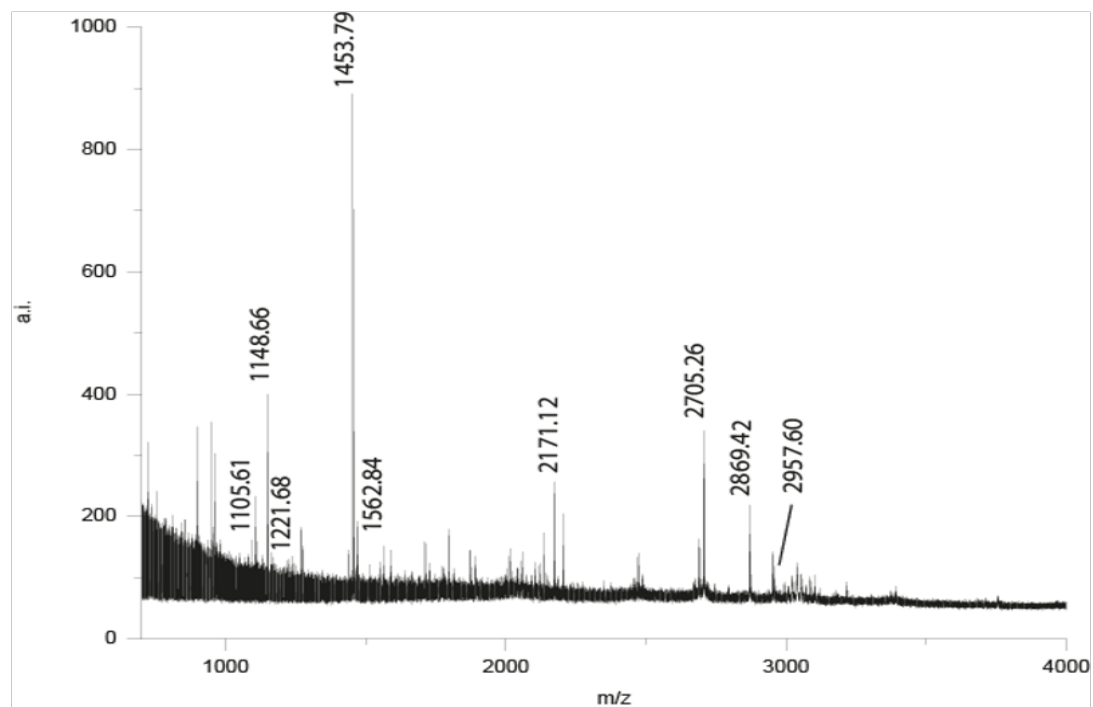
Peptides marqueurs identifiés (m/z): 1105.57, 1427.71, 2131.08, 2883.43


Les peptides présents nous indiquent la présence de collagène typel mais ne sont pas suffisamment discriminants.

Dans la littérature, suivant les recherches bibliographiques de L. Ruynat, cette paire de mocassin aurait été fabriquée à partir de peaux d'orignal ou élan (cervidé).

Veau ref crc (m/z)	1105	1208	1427	1580	2131	2853	3033
Cerf rouge Ref kirby (m/z)	1105	1196	1427	1550	2131	2883	3033

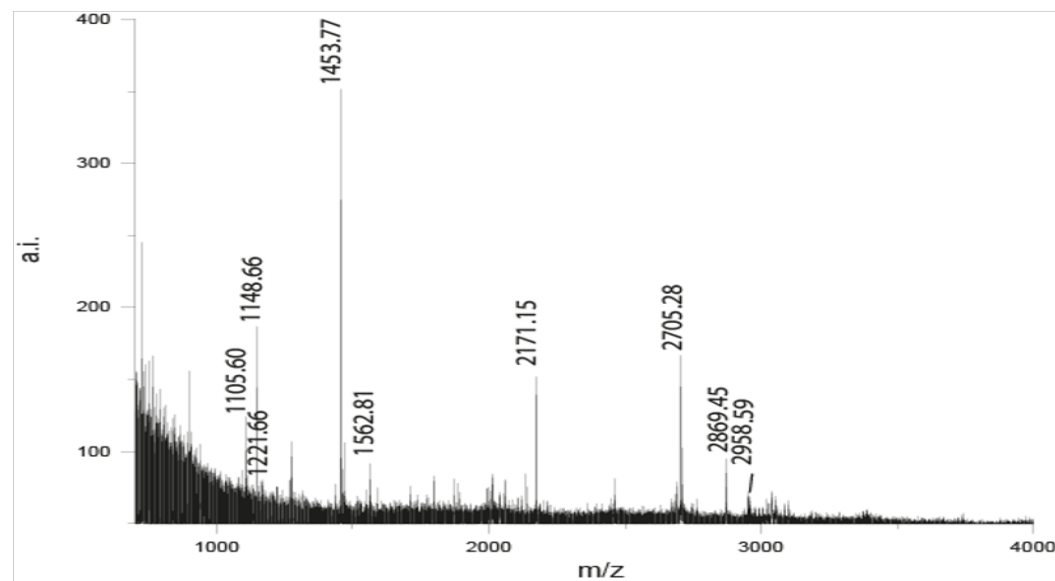
Bottes d'enfant Inuites



Peptides marqueurs détectés (m/z): 1105.61, 1221.68, 1453.79, 2171.12, 2869.42, 2957.60 (manque m/z 1566)  **PHOQUE**

Phoque ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2171	2869	2957
Morse ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2121	2853	3003

Bottes rouges Inuites

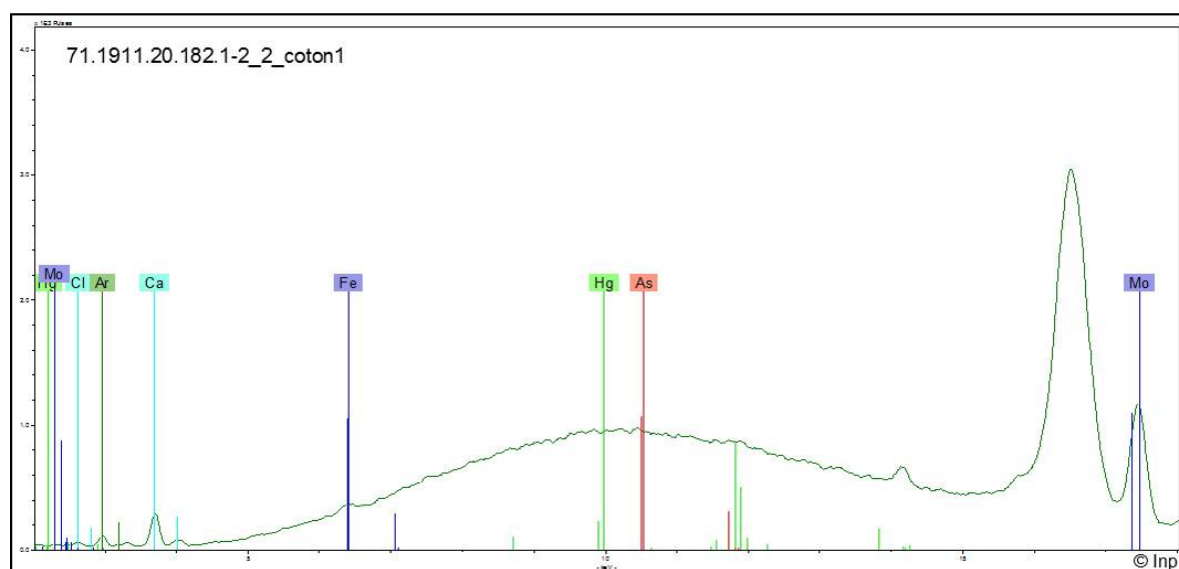
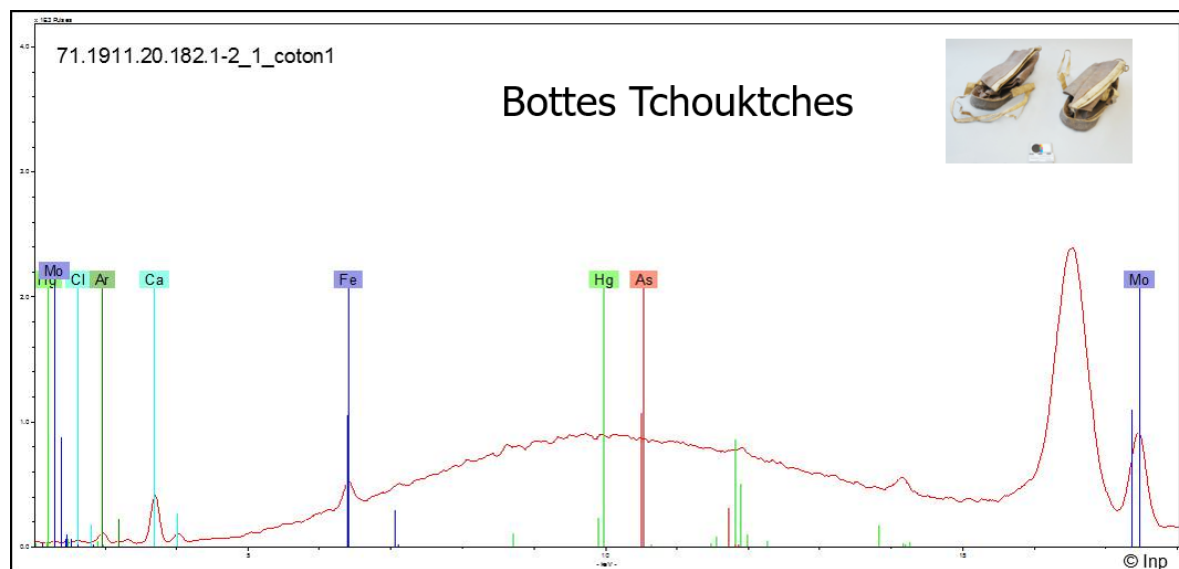


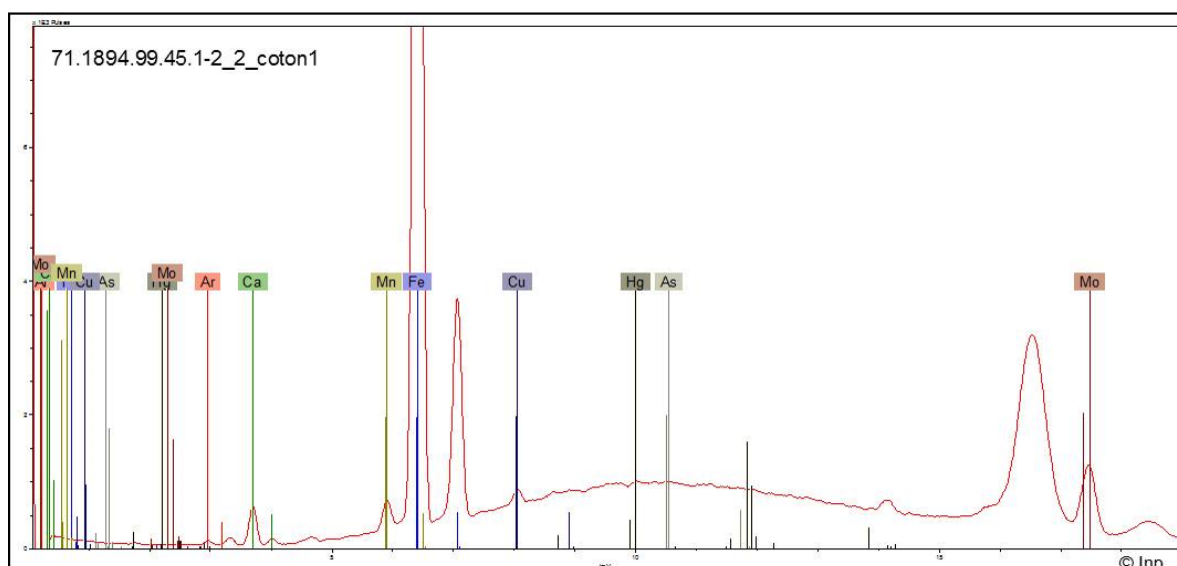
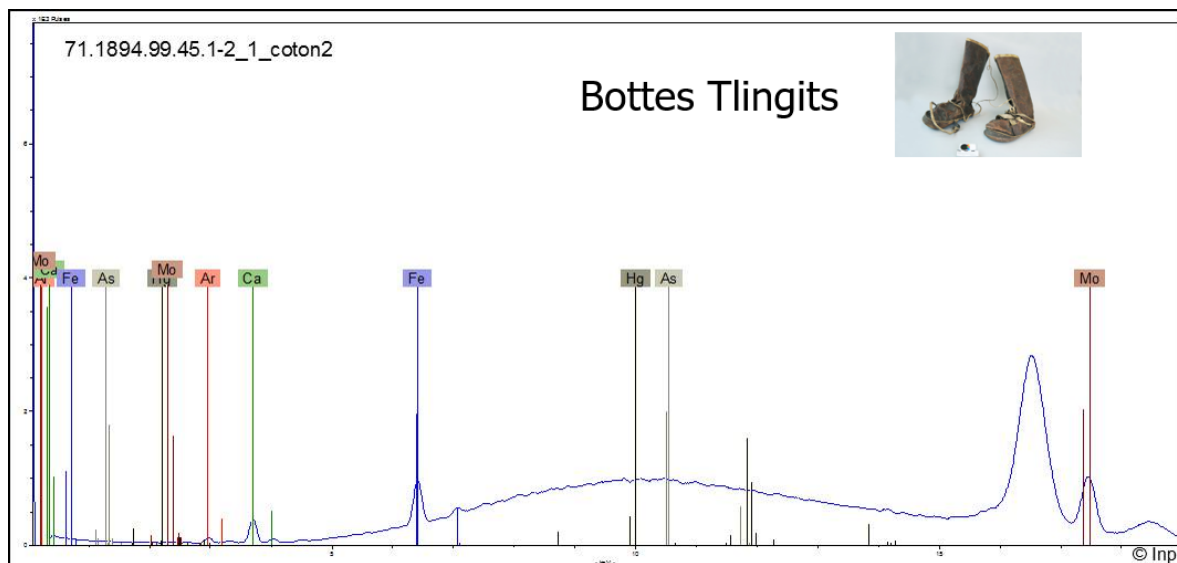
Peptides marqueurs détectés (m/z): 1105.60, 1221.66, 1453.77, 2171.15, 2869.45, 2958.59 (forme déamidée du 2857-éch dégradé) → **PHOQUE**

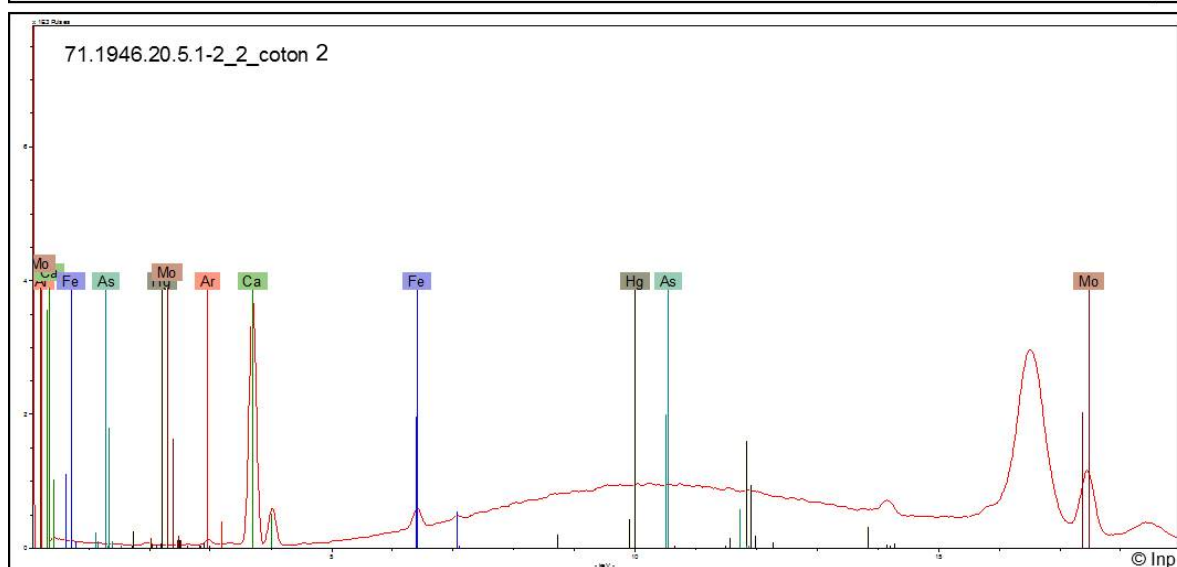
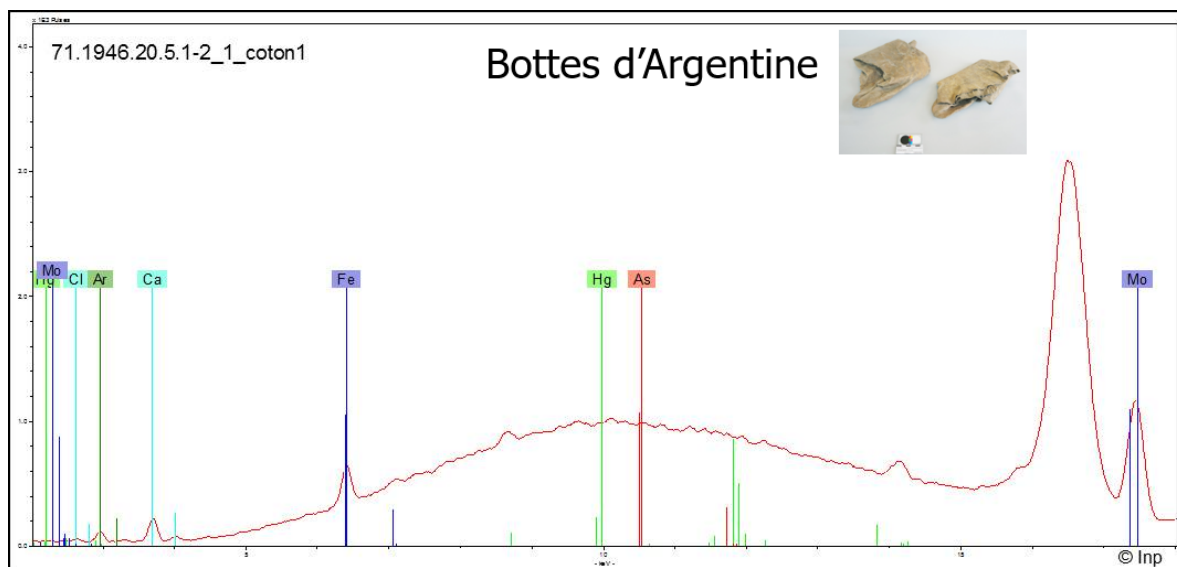
Manque m/z= 1566

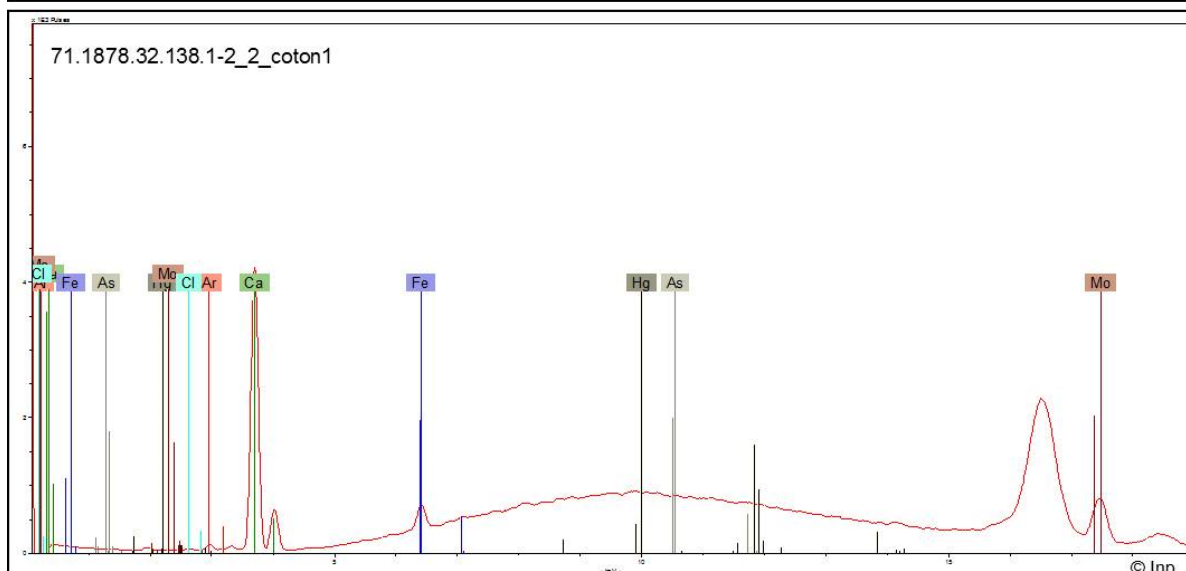
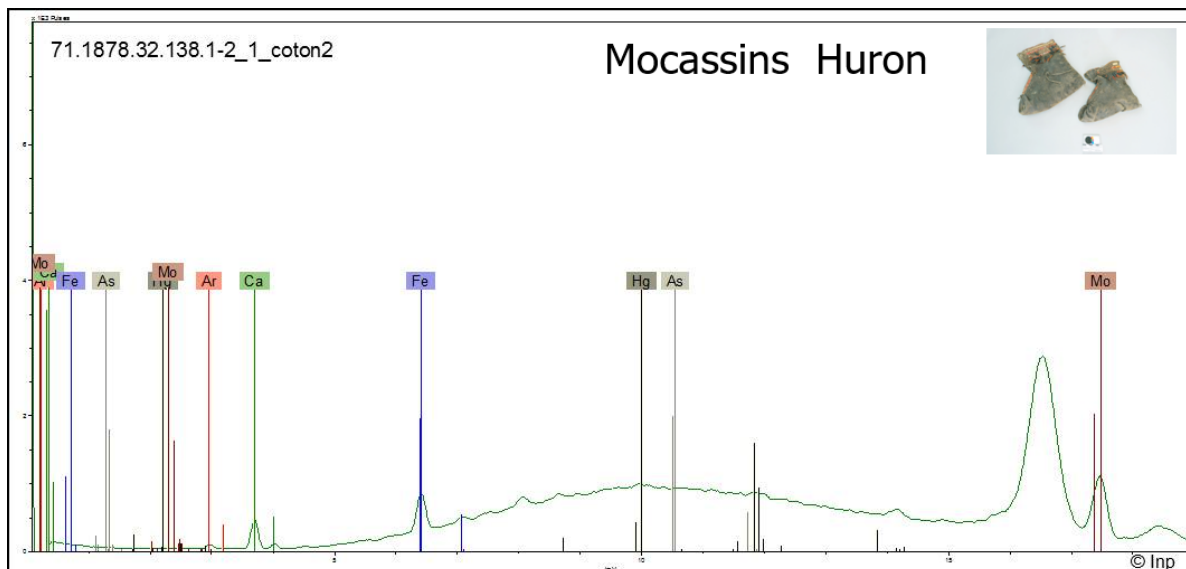
Phoque ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2171	2869	2957
Morse ref Kirby (m/z)	1105	1221	1453	1566	2121	2853	3003

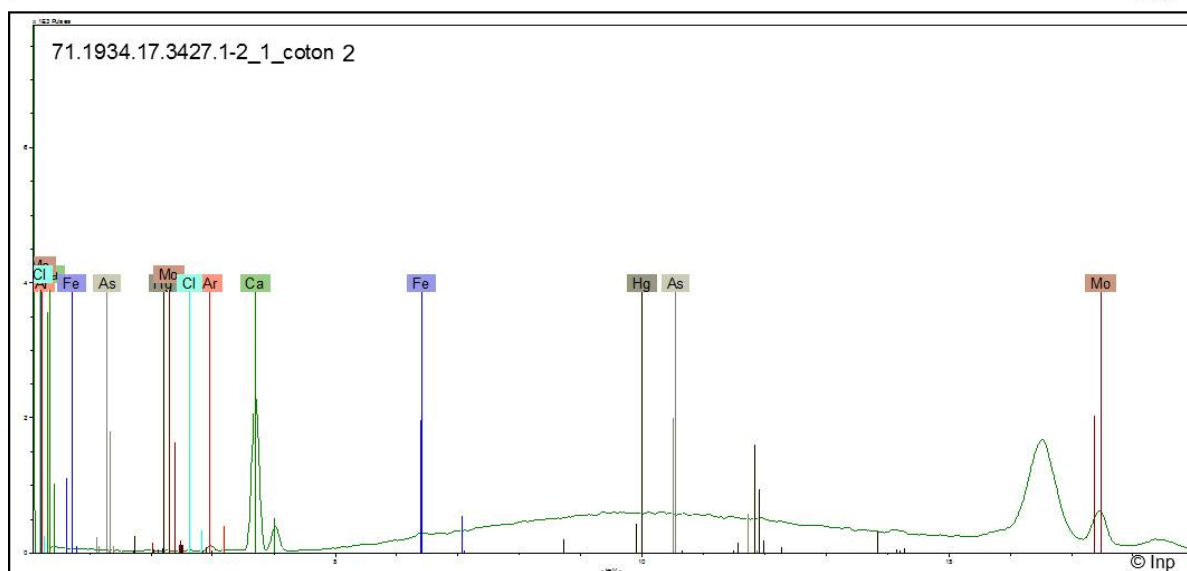
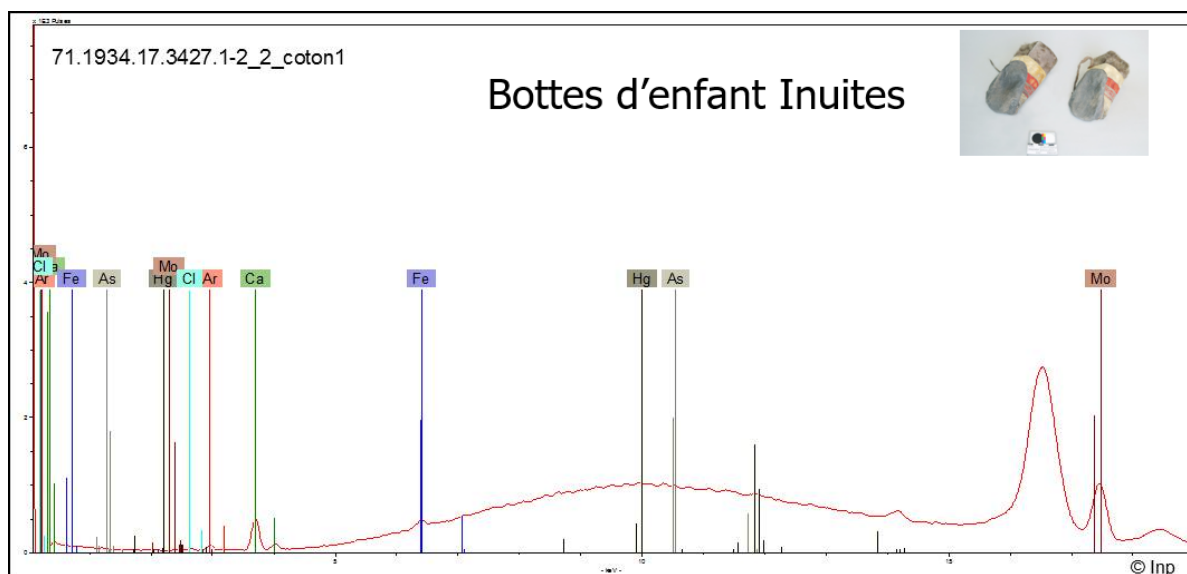
4. Spectres MFX (sur bâtonnets ouatés)

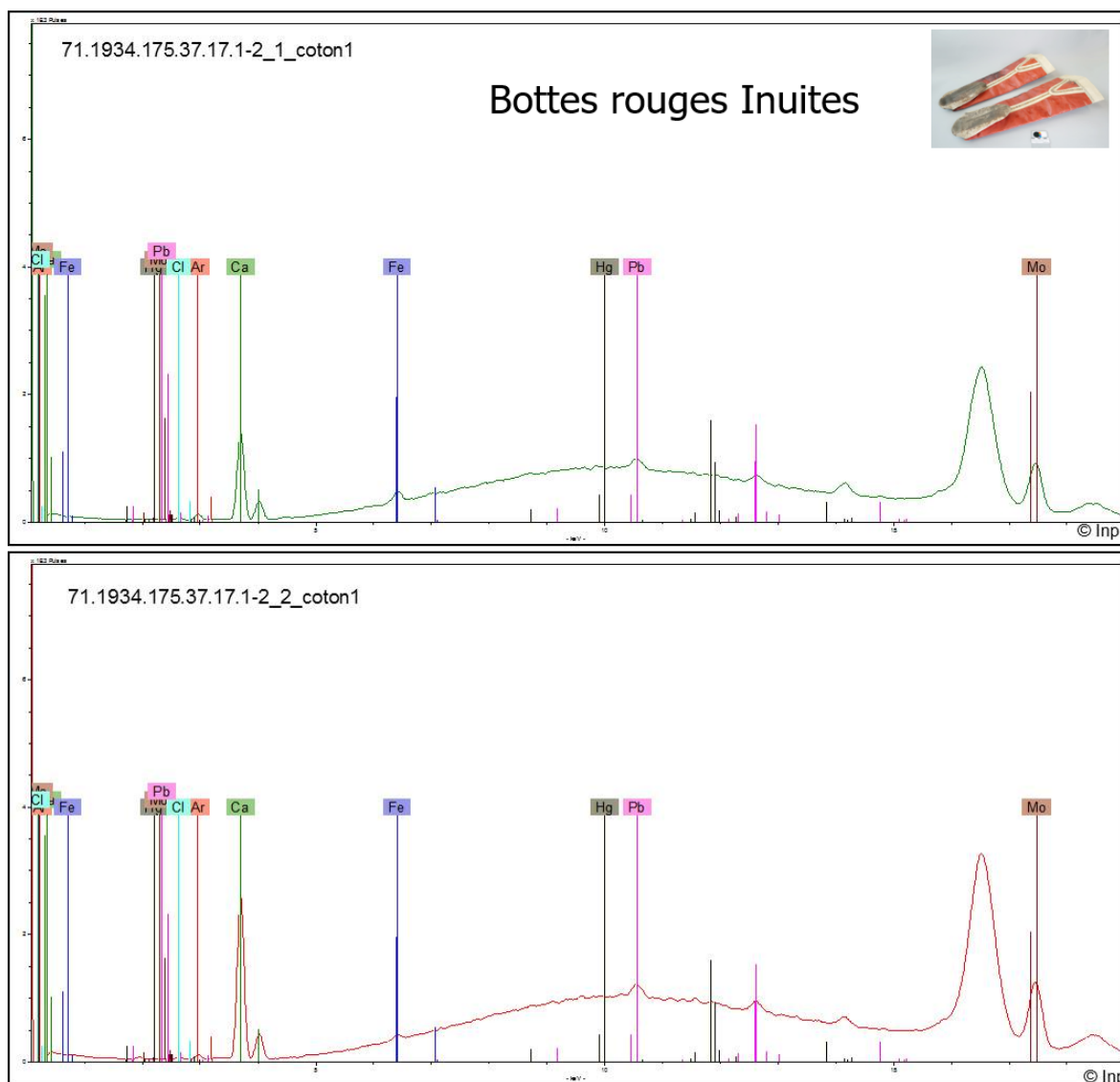






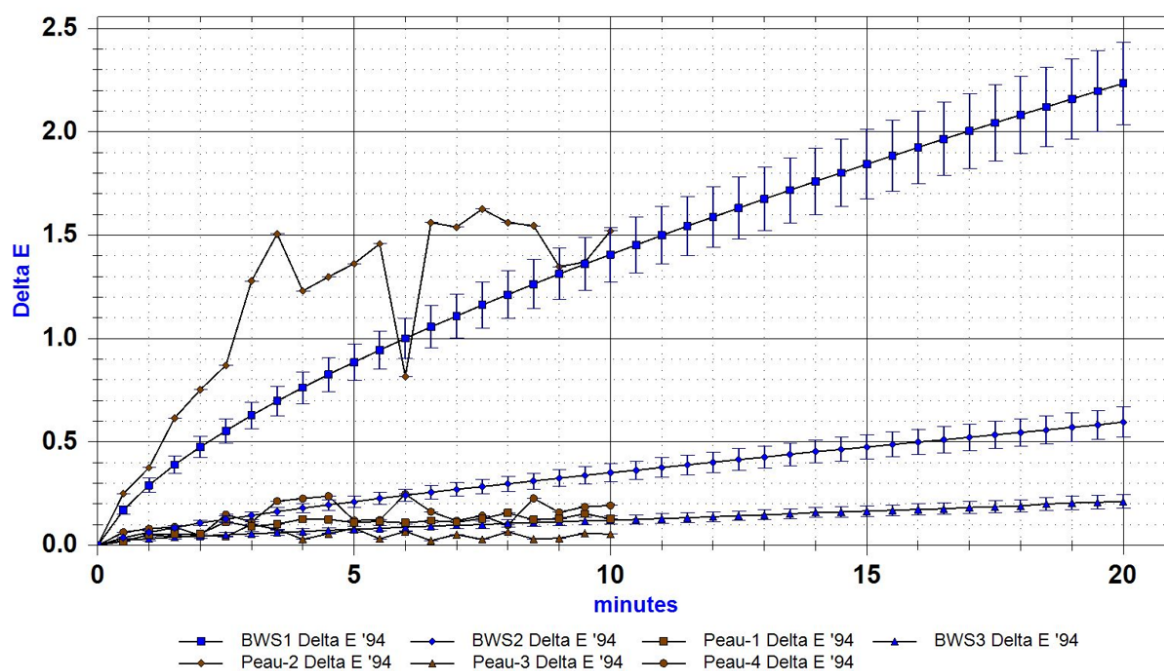




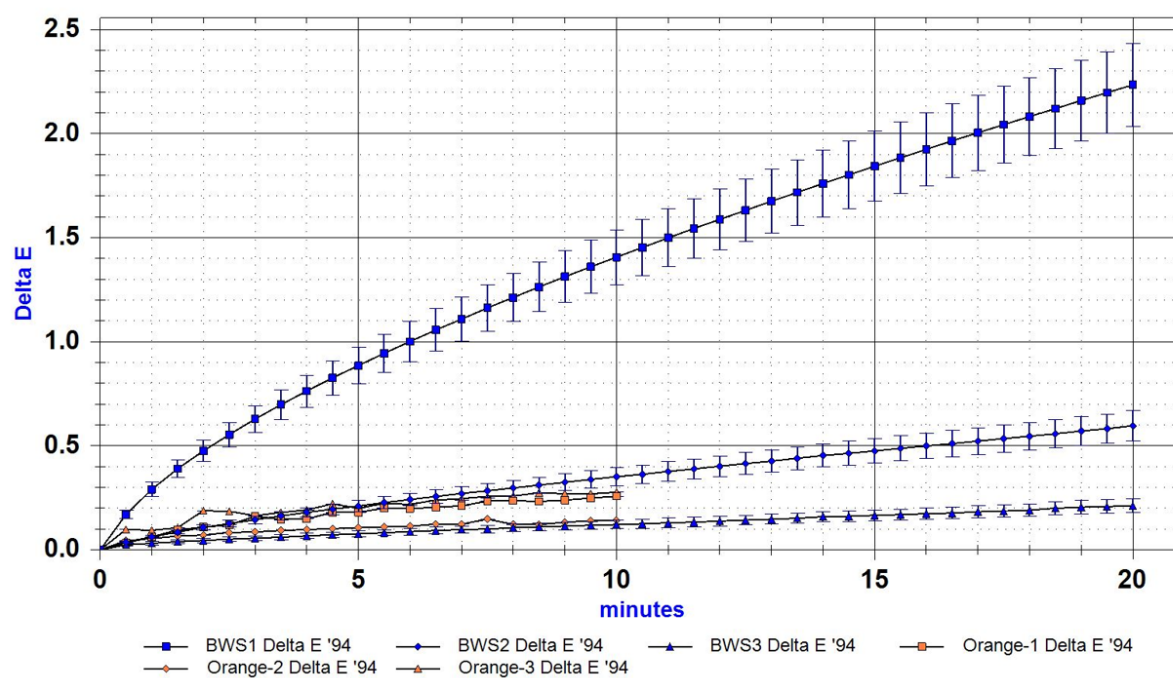


5. Spectres micro-décolorimètre

Mocassins Huron-Wendats
Cuir

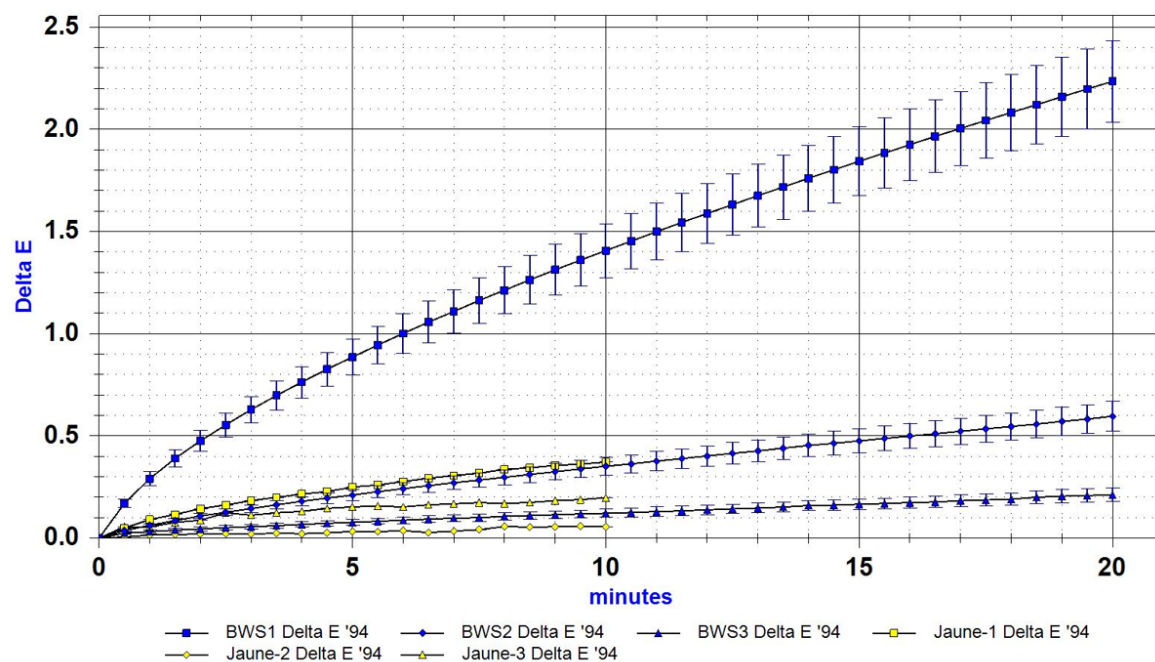


Mocassins Huron-Wendats
Piquants oranges



Mocassins Huron-Wendats

Piquants jaunes



Bottes de Hunza

Pigments rouge

