

Conservation de manuscrits altérés par les encres ferrogalliques : faisabilité d'un traitement antioxydant par contact en milieu humide

Conservation of iron gall ink damaged papers: feasibility of a treatment using moist and interleaves impregnated with anti-oxidants

Véronique Rouchon¹, Maroussia Duranton¹, Oulfa Belhadj¹, Nelly Cauliez², Olivier Joly³, Charlotte Walbert¹, Birgit Vinther Hansen⁴

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR3224 CNRS / MNHN / MCC, CP 21, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris
2. Archives nationales, département de la conservation, 60 rue des Francs-Bourgeois, 75003 Paris
3. Bibliothèque nationale de France, 11 quai François-Mauriac, 75013 Paris
4. The Royal Library, Preservation Department, P.O. Box 2149, 1016 Copenhagen, Danemark

Responsable du projet : Véronique Rouchon, rouchon@mnhn.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

Les traitements actuels proposés pour limiter l'altération des manuscrits par les encres ferrogalliques nécessitent l'immersion du document dans des solutions aqueuses, et produisent de ce fait de nombreux effets secondaires indésirables. Ce projet de recherche aborde la possibilité de remplacer ces immersions par des traitements de contact en milieu humide, en utilisant des intercalaires chargés en produits actifs. Le document est alors pressé entre ces intercalaires, à température ambiante et dans des conditions d'humidité élevée, pour provoquer la migration des composés actifs des intercalaires au document. Ces conditions d'humidité élevées impliquent un risque de migration de l'encre en dehors du tracé, qui est préjudiciable à la bonne conservation future du document. Des tests, réalisés sur un ensemble de 53 manuscrits originaux, nous ont permis d'estimer qu'une humidité relative de 80 % pendant 10 jours n'engendrait pas un risque substantiel. L'efficacité des traitements par contact a ensuite été évaluée sur des échantillons de papier Whatman imprégnés d'encre ferrogallique. Des intercalaires chargés en halogénures (NaCl, NaBr, CaCl₂, CaBr₂) et/ou en carbonate de calcium ont été testés. Une réserve de 2 % de carbonate de calcium s'est avérée n'avoir aucune incidence sur l'efficacité du traitement, qui dépend principalement de la concentration en halogénures, de la pression exercée et de la durée du traitement.

Mots clés : ferrogallique, halogénure, intercalaire, humidité, traitement

Abstract

Current treatments proposed to limit iron gall ink damages require the immersion of the document in aqueous anti-oxidant solutions, and thus present undesirable side effects. This work deals with the possibility of replacing these treatments by interleaving treatments performed with anti-oxidant charged papers. Interleaving treatment consists in pressing the document between two interleaves, at ambient temperature and in high humidity conditions in order to provoke the migration of active components from the interleaves to the document. The use of high humidity conditions may provoke a migration of ink components from the ink line to the paper which is prejudicial to the future conservation of the document. Tests, performed on a set of 53 original manuscripts, led us consider that a relative humidity of 80% was minimizing this risk. The efficiency of interleaving treatment was then evaluated on laboratory samples made of Whatman paper impregnated with iron gall ink. Interleaves charged with halide salts (NaCl, NaBr, CaCl₂, CaBr₂) and/or calcium carbonate were investigated. An alkaline reserve of 2% calcium carbonate in the interleaves does not impact the treatment efficiency, which is mainly dependant upon the concentration of anti-oxidant, the pressure and the duration of the treatment.

Keywords: iron gall, halide, interleave, moist, treatment

Contexte général du projet

La dégradation des manuscrits par les encres ferrogalliques

Depuis le Haut Moyen Âge jusqu'au XX^e siècle, les encres ferrogalliques ont été largement employées pour l'écriture et, dans une moindre mesure, pour le dessin. Elles sont généralement fabriquées en mélangeant un sel de fer, des extraits tannants et de la gomme arabique [1]. Comme ces encres sont riches en fer et présentent de faibles valeurs de pH, (typiquement entre 1,5 et 3), elles engendrent une dégradation importante du support cellulosique qui devient brun, cassant, et s'émiette en fonction des différentes manipulations [2].

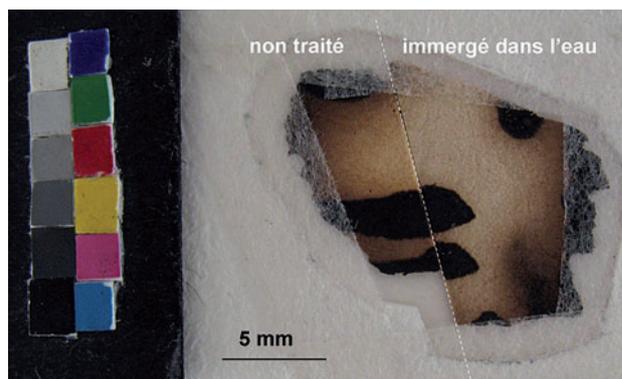
Cette dégradation est due à deux phénomènes. Le premier, de nature physique, correspond à la migration des composés acides et riches en fer, du trait d'encre au cœur du papier. Il est, entre autres, provoqué par une exposition prolongée à des conditions d'humidité élevée [3 à 6]. Le second, de nature chimique, a lieu dans les fibres de papier qui sont en contact avec ces produits acides et riches en fer. Ces mécanismes chimiques d'altération correspondent à une hydrolyse acide de la cellulose et à des phénomènes d'oxydation catalysés par la présence de fer, qui pourraient être attribuables à des radicaux hydroxyles produits par des cycles de Haber Weiss [7]. Il a été récemment démontré que l'oxydation était la force motrice de la dépolymérisation de la cellulose induite par des encres ferrogalliques [8, 9]. Il est vraisemblable que la cellulose oxydée se réorganise en donnant lieu à des scissions de chaînes avec une cinétique beaucoup plus rapide que celle de l'hydrolyse acide.

Les limites des traitements aqueux conventionnels

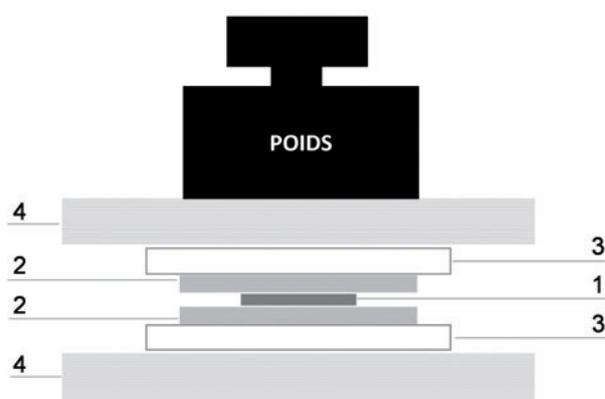
Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches ont été consacrées à la mise au point de traitements curatifs susceptibles de limiter les dommages engendrés par les encres ferrogalliques. Le procédé au phytate de calcium, proposé dans les années 1990 [10], a été le plus largement testé [11]. Bien que son efficacité soit établie, ce traitement reste peu utilisé, principalement parce qu'il nécessite des immersions dans des solutions aqueuses, lesquelles s'accompagnent d'effets secondaires sévères [4, 12, 13] : changements de composition, éclaircissement du papier (figure 1) et risques majeurs d'altérations mécaniques pour les documents les plus endommagés.

Les méthodes de contact en milieu humide

Les traitements par contact en milieu humide consistent à presser le document entre deux intercalaires chargés en produits actifs, l'ensemble étant porté à une humidité relative élevée pendant une période de plusieurs jours (figure 2). Ce traitement vise à provoquer la migration des produits actifs des intercalaires vers le papier d'œuvre, sans provoquer une solubilisation massive des



▲ Figure 1. Exemple de modification d'aspect du papier provoqué par son immersion dans un bain d'eau pendant 30 minutes. La couleur brune du papier (partie gauche non traitée) disparaît en grande partie au cours du traitement (partie droite traitée).



▲ Figure 2. Principe du traitement par contact. Le document (1), les intercalaires (2) et les buvards (3) sont tout d'abord conditionnés à l'humidité relative souhaitée. Puis l'ensemble est pressé entre deux plaques de verre (4) et maintenu à la même humidité relative pendant toute la durée du traitement.

produits de dégradation du papier ou des encres, et donc en évitant les effets secondaires des traitements aqueux par immersion.

Les méthodes de contact ont d'abord été mises en œuvre sur les documents imprimés à des fins de désacidification. Leur efficacité à relever le pH de papiers acides a été démontrée dans le contexte d'un brevet déposé en 1993 [14], qui utilise des intercalaires fortement chargés en carbonate de calcium (10 % m/m). L'efficacité du traitement peut être améliorée par la présence de sels, et elle dépend fortement de la pression et de l'humidité relative appliquées pendant le traitement, les meilleurs résultats étant obtenus avec un taux d'humidité élevé (97 % HR) et une pression supérieure 70 kPa (l'équivalent d'une masse de 420 kg placée sur un format A4). L'utilisation de conditions moins drastiques (3 jours à 92 % HR et sous une pression de 7 kPa) ne permet pas d'obtenir une désacidification à proprement parler, mais conduit toutefois à une remontée sensible du pH de 1 à 2 points [15].

Description du projet

Démarche entreprise

Il n'est pas réaliste d'employer les méthodes de contact ci-dessus mentionnées pour le traitement de manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques car d'une part, les produits présents dans l'encre ont une forte tendance à migrer hors du trait lorsque l'humidité est aussi élevée [3, 12], et d'autre part, la pression exercée est telle qu'elle modifie singulièrement la surface des papiers vergés, filigranés ou des timbres secs. En outre, dans le cas des manuscrits comportant des encres ferrogalliques, il est nécessaire d'ajouter une charge antioxydante dans les intercalaires. À cet égard, les composés halogénés à base de brome ou de chlore semblent prometteurs car leur capacité à limiter l'oxydation des papiers en milieu alcalin a été mise en évidence à plusieurs reprises [16 à 20].

Ce projet, dont une description plus détaillée est disponible par ailleurs [21], évalue la faisabilité des techniques de contact en milieu humide pour le traitement curatif de manuscrits endommagés par des encres ferrogalliques. La première partie de cette recherche porte sur la gestion du risque de migration des encres ferrogalliques sous l'effet d'une forte humidité. La seconde partie vise à optimiser les paramètres de mise en œuvre du traitement en utilisant des intercalaires chargés en sels d'halogénures et en faisant varier le temps d'exposition ainsi que la concentration en sels des intercalaires.

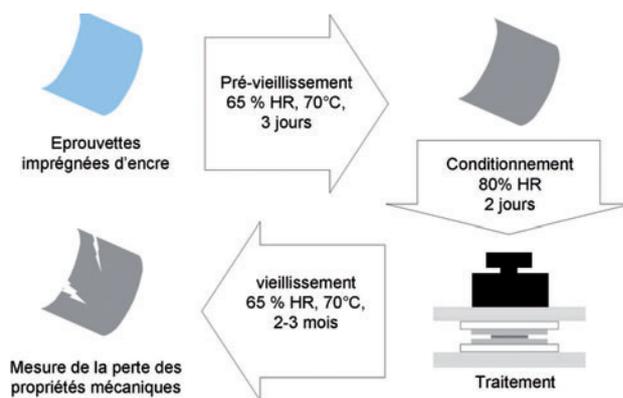
Évaluation des risques de migration

Lorsque les manuscrits sont exposés à des conditions de forte humidité, des composés bruns provenant de l'encre peuvent migrer en dehors du tracé. Cela engendre autour et au verso du trait des halos bruns plus ou moins prononcés qui sont systématiquement accompagnés d'une migration de fer. De ce fait, ces halos sont préjudiciables à la bonne conservation des documents.

Les risques de migration des encres ferrogalliques ont été évalués sur un ensemble de 53 manuscrits originaux selon une méthodologie qui consiste à comparer des macrophotographies réalisées avant et après traitement. Cette démarche, dont le détail est disponible par ailleurs [3 à 6, 21], nous a permis de constater qu'une exposition des manuscrits à 80 % d'humidité relative pendant une durée de 10 jours ne présentait pas un risque substantiel de migration.

Méthode d'évaluation de l'efficacité des traitements

Les intercalaires utilisés ont été fabriqués avec du papier Whatman n° 1 chargé de sels d'halogénures (NaBr, CaBr₂, CaCl₂ et NaCl) et/ou de carbonate de calcium [21]. La méthode expérimentale employée pour évaluer l'efficacité des traitements (figure 3) utilise des échantillons de laboratoire réalisés à partir de papier Whatman n° 1 imprégné d'encre ferrogallique diluée selon un protocole déjà utilisé [9, 21, 22]. Avant traitement, les papiers encrés sont pré-



▲ Figure 3. Schéma général de la méthodologie employée pour évaluer l'efficacité des traitements.

opération provoque une première dégradation du papier, de manière à se rapprocher du cas des manuscrits endommagés qui doivent être traités. Des conditions de vieillissement relativement modérées ont donc été choisies (65 % HR, 70 °C), afin d'obtenir une perte d'environ 15 % des propriétés mécaniques du papier après trois jours de pré-

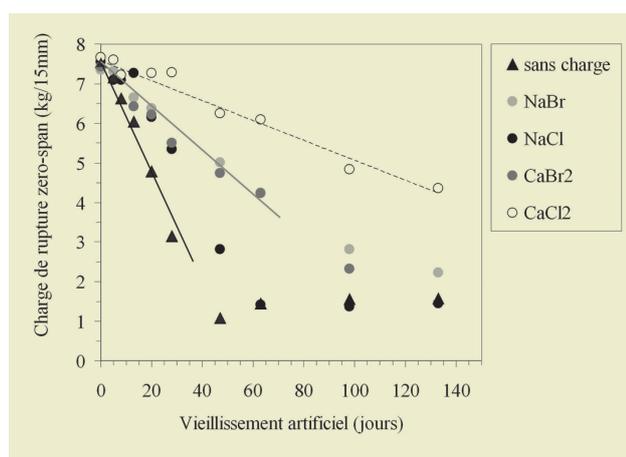
vieillessement. Pour garantir un bon contrôle de l'humidité au cours du traitement, tout le matériel utilisé pour le contact est pré-conditionné pendant au moins 2 jours au taux d'humidité souhaité. Les traitements ont ensuite été mis en œuvre en utilisant des intercalaires plus ou moins concentrés en sels, des durées de contact plus ou moins longues, et des pressions plus ou moins importantes. Après avoir été traités, les échantillons encrés sont à nouveau vieillis artificiellement. Leur comportement mécanique en fonction du temps est évalué par le suivi de la charge de rupture du test zero-span [23].

Évaluations

Les principaux résultats des tests effectués sont récapitulés dans le tableau 1. Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre les traitements dans des conditions similaires à celles d'une précédente étude [24] (tableau 1, essai 1), à la différence près que les échantillons encrés et les intercalaires ont été placés entre deux buvards (figure 2) de manière à assurer un contrôle optimum de l'humidité. Contrairement aux résultats obtenus au cours de l'étude précédente [24], les traitements se sont avérés parfaitement inefficaces. Les buvards constituent un milieu supplémentaire dans lequel les composés halogénés peuvent migrer. Cette migration se fait probablement au détriment de celle qui a lieu dans les échantillons. Nous avons donc réitéré les traitements avec cette fois une pression plus importante de 4 kPa (tableau 1, essai 2). Cette fois, la plupart des échantillons traités se dégradaient un peu plus lentement que ceux qui n'avaient pas été traités, sans que l'on puisse toutefois qualifier les traitements de réellement efficaces. L'utilisation d'une durée de contact plus courte, ou d'intercalaires plus dilués (tableau 1, essais 3 et 4) rend les traite-

Essai	Concentration des solutions salines en halogène	Pression exercée (équivalent poids sur un format A4)	Durée (jours)	Traitement inefficace pour tous les sels	Traitement partiellement efficace pour la plupart des sels	Traitement efficace pour la plupart des sels
1	1 M	2,5 kPa (15 kg)	10	x		
2	1 M	4 kPa (25 kg)	10		x	
3	1 M	4 kPa (25 kg)	2	x		
4	0,2 M	4 kPa (25 kg)	10	x		
5	5 M	4 kPa (25 kg)	10			x
6	2 M	8 kPa (50 kg)	10			x

▲ **Tableau 1.** Synthèse des différents tests réalisés pour évaluer l'efficacité des traitements en fonction des paramètres de mise en œuvre. L'essai n° 1 correspond aux paramètres testés dans une étude antérieure [24]. Les résultats des essais 2 à 5 sont disponibles par ailleurs [21]. Les résultats de l'essai 6 sont représentés figure 4.



▲ **Figure 4.** Évolution des propriétés mécaniques (test zero-span) des papiers traités en fonction du temps. Différents types d'intercalaires ont été testés : non chargé (triangles noirs), chargé en chlorure de sodium (ronds noirs), en bromure de calcium (ronds gris foncé), en bromure de sodium (ronds gris clair) et en chlorure de calcium (ronds blancs).

ments de nouveau totalement inefficaces. En revanche l'utilisation d'intercalaires plus concentrés (tableau 1, essai 5) permet d'améliorer singulièrement l'efficacité des traitements. Cependant, dans ce cas, les charges de rupture zero-span des papiers deviennent différentes avant et après traitement, probablement du fait d'une trop forte concentration en sels qui modifie les propriétés mécaniques du papier. Nous avons donc cherché une alternative en utilisant une concentration saline intermédiaire et en augmentant la pression au cours du contact (tableau 1, essai 6). Ces derniers essais ont donné des résultats satisfaisants (figure 4)

puisque le traitement permet de ralentir la dégradation mécanique d'un facteur proche de 6 dans le cas d'intercalaires chargés en CaCl_2 , et de 3 dans le cas d'intercalaires chargés en NaBr ou CaBr_2 .

Nous avons initialement pensé que l'incorporation dans les intercalaires d'une petite réserve alcaline de 2 % de carbonate de calcium en sus des sels halogénés permettrait d'améliorer l'efficacité des traitements [24]. Il n'en est rien. Dans la grande majorité de nos mesures, les comportements observés sont très similaires, que les intercalaires contiennent ou non du carbonate de calcium. Il est probable que la quantité testée (2 % m/m) n'était pas suffisante pour obtenir un effet notable.

Conclusions

Ce travail offre des perspectives intéressantes pour le traitement de manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques. Toutefois, en dépit des résultats positifs obtenus, il convient de rester prudent quant à l'application de ces traitements dans un contexte d'atelier : il est en particulier nécessaire de procéder à l'évaluation complète des effets secondaires des traitements sur des échantillons originaux. On peut en effet se demander de quelle manière l'incorporation de sels dans le papier d'œuvre modifie son comportement vis-à-vis de l'humidité, s'il y a ou non des petits cristaux qui se forment au cours du traitement, si l'encollage ne limite pas la migration des sels, etc.

Ce travail est donc actuellement poursuivi sur des manuscrits originaux sans valeur patrimoniale de manière à vérifier l'efficacité des traitements et à en mesurer les effets secondaires. ▼

Remerciements

Ce travail a été soutenu par le ministère de la Culture et de la Communication dans le cadre du Programme national de recherche sur la

connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel 2010-2011.

Bibliographie

1. Zerdoun Bat-Yehouda M., 1983, *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*, Paris, CNRS, 437 p.
2. Kolar J., Strlic M., (eds), 2006, *Iron Gall Inks: on Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*, Ljubljana, National and University Library, 252 p.
3. Rouchon V., Durocher B., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., 2009, The Water Sensitivity of Iron Gall Ink and its Risk Assessment, *Studies in Conservation*, 54, 4, p. 236-254.
4. Rouchon V., Pellizzi E., Durocher B., Letouzey M., Stordiau-Pallot J., 2009, Restauration de manuscrits comportant des encres ferrogalliques : les risques liés à l'apport d'eau, *Support Tracé*, 9, p. 90-100.
5. Rouchon V., Durocher B., Letouzey M., Stordiau-Pallot J., 2007, Les traitements de restauration employés sur des manuscrits comportant des encres ferrogalliques. Partie 1 : examen visuel des phénomènes de migration provoqués par l'emploi d'eau, *Actualités de la conservation*, 26, p. 1-5.
6. Rouchon V., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., 2009, Les traitements de restauration employés sur des manuscrits comportant des encres ferrogalliques. Partie 2 : pertinence des tests préliminaires et migrations de fer provoquées par l'apport d'eau, *Actualités de la conservation*, 28, p. 1-4.
7. Strlic M., Kolar J., (eds), 2005, *Ageing and stabilisation of paper*, Ljubljana, National and University Library, 211 p.
8. Duranton M., Burgaud C., Pellizzi E., Rouchon V., 2010, Impact de l'anoxie sur la conservation des manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques, *Support Tracé*, 10, p. 114-121.
9. Rouchon V., Duranton M., Burgaud C., Pellizzi E., Lavédrine B., Janssens K., Nolf W. de, Nuyts G., Vanmeert F., Hellemans K., 2011, Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper Degradation under Various Oxygen and Humidity Conditions: Time-Dependent Monitoring by Viscosity and X-ray Absorption Near-Edge Spectrometry Measurements, *Analytical Chemistry*, 83, 7, p. 2589-2597.
10. Neevel J.G., 1995, Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron Gall Inks, *Restaurator*, 16, 3, p. 143-160.
11. Rouchon V., Pellizzi E., Duranton M., Vanmeert F., Janssens K., 2011, Combining Xanes, ICP-AES and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatments used on iron gall ink damages manuscripts, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, p. 2434-2441.
12. Rouchon V., Letouzey M., Desroches M., Duplat V., Duranton M., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., 2011, Traitement de restauration des manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques : atouts et limites du traitement au phytate de calcium, *Support Tracé*, 11, p. 106-115.
13. Rouchon V., Desroches M., Duplat V., Letouzey M., Stordiau-Pallot J., 2012, Methods of Aqueous Treatments: the last resort for Badly Damaged Iron Gall Ink Manuscripts, *Journal of Paper Conservation*, 13, 3, p. 7-13.
14. Page D.H., Scallan M.A., Middleton S.R., Zou X., 1995, Method for the deacidification of papers and books, U.S. Patent, USA, 5, 433, 827.
15. Hanus J., Minarikova J., 2002, Deacidification without equipment and money – dream or reality? 13th Triennial Meeting, ICOM-CC, Rio de Janeiro, James and James Ltd, II, p. 603-608.
16. Malesic J., Kolar J., Strlic M., Polanc S., 2005, The use of halides for stabilisation of iron gall ink containing paper – the pronounced effect of cation, *e-PRESERVATIONScience*, 2, p. 13-18.
17. Malesic J., Kolar J., Strlic M., Polanc S., 2006, The influence of halide and pseudo-halide antioxidants in Fenton-like reaction systems, *Acta Chimica Slovenica*, 53, 4, p. 450-456.
18. Kolar J., Strlic M., Budnar M., Malesic J., Selih V.S., Simcic J., 2003, Stabilisation of corrosive iron gall inks, *Acta Chimica Slovenica*, 50, 4, p. 763-770.
19. Ceres G., Conte V., Mirruzzo V., Kolar J., Strlic M., 2008, Imidazolium-Based Ionic Liquids for the Efficient Treatment of Iron Gall Inked Papers, *ChemSusChem*, 1, p. 921-926.
20. Kolar J., Mozir A., Balazic A., Strlic M., Ceres G., Conte V., Mirruzzo V., Steemers T., De Bruin G., 2008, New Antioxidants for the Treatment of Transition Metal Containing Inks and Pigments, *Restaurator*, 29, 3, p. 184-198.
21. Rouchon V., Duranton M., Belhadj O., Bastier Desroches M., Duplat V., Walbert C., Vinther Hansen B., 2013, The use of halide charged interleaves for treatment of iron gall ink damaged papers, *Polymer Degradation and Stability*, 98, p. 1339-1347.
22. Rouchon V., Bleton J., Burgaud C., Janssens K., Refait P., Wattiaux A., 2008, Étude du vieillissement naturel de papiers imprégnés d'encres ferrogalliques, in Actes du colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel, 6 et 7 décembre 2007, *Techne*, hors série, p. 60-67.
23. TAPPI T 231, 2007, Zero-span breaking strength of pulp (dry zero-span tensile).
24. Hansen B.V., 2005, Improving Ageing Properties of Paper with Iron Gall Ink by Interleaving with Papers Impregnated with Alkaline Buffer and Antioxidant, *Restaurator*, 26, 3, p. 190-202.