

Séance poster

Phytate Treatment : From Study to Practice

Stéphane Bouvet ^a, Olivier Joly ^b et Emilie Le Bourg ^c

^a Ingénieur d'études en physique chimie, laboratoire, département de la Conservation, BnF

^b Technicien d'art, service Restauration, département de la Conservation, BnF

^c Ingénieure d'études en physique chimie, département de la Conservation, BnF

Les documents graphiques comportant des encres ferrogalliques sont des documents particulièrement difficiles à restaurer et très nombreux dans les collections de la BnF.

Ces encres ont été utilisées pendant une longue période allant du Moyen-Âge à la fin du XIX^e siècle, aussi bien pour l'écriture manuscrite que pour les dessins.

Les encres ferrogalliques sont des encres noires à base de fer fabriquées à partir de trois produits : les tanins, provenant de la noix de galle (acide gallique); un sel ferreux, le sulfate de fer, qui forme un complexe de couleur noire avec l'acide gallique ; et un liant, le plus souvent la gomme arabique.

Connues pour leur mauvaise conservation dans le temps, ces encres se dégradent du fait de leur composition selon deux mécanismes principaux entraînant des dégâts irréversibles pour le papier support : leur caractère acide favorise l'hydrolyse de la cellulose, tandis que les ions ferreux libres catalysent les réactions d'oxydation de la cellulose.

Les premiers stades de corrosion des encres se traduisent par la formation d'un halo brun sur le papier, au verso et autour du tracé d'encre. Lorsque la dégradation s'intensifie, le halo s'étend et le tracé devient cassant jusqu'à engendrer des pertes de matière irréversibles dans les zones de texte. Le papier perd sa résistance mécanique et les manipulations deviennent difficiles. En présence d'eau, les ions ferreux sont transportés par l'eau et migrent simultanément en profondeur du papier et en périphérie du tracé d'encre, amorçant de cette manière de futures zones de dégradation. Ce problème est d'autant plus gênant que cette migration est, tout d'abord, totalement invisible à l'œil et ne devient visible que lorsque la dégradation est déjà amorcée.

Parmi les rares traitements de stabilisation proposés pour ce type de documents, le traitement au **phytate de calcium**^{1*} est l'un des plus prometteurs.

Les études de ces deux dernières décennies menées en laboratoire sur des papiers-tests vieilliss artificiellement ont permis de conclure à l'efficacité du traitement au phytate de calcium et à son innocuité pour la cellulose du papier. Malgré tout, ce traitement n'est pas encore utilisé en France à titre curatif sur les documents altérés ni même sur des documents devant subir des traitements aqueux lors de leur restauration. Cette réticence est sans doute liée aux éventuels changements d'aspect des documents mais aussi à une appréhension quasi culturelle face aux techniques nouvelles.

¹ Les termes signalés par un (*) sont définis dans le glossaire en fin d'article.

Le but de l'étude présentée sur le poster est, d'une part, d'estimer les bénéfices d'un traitement au phytate sur le long terme dans le cadre d'un vieillissement naturel, et, d'autre part, de conforter et développer son utilisation dans les ateliers de restauration de la Bibliothèque nationale de France.

Nous avons choisi de travailler sur une reproduction manuscrite d'une partition de la bibliothèque de Vienne. Les partitions sont parmi les rares documents manuscrits dont on trouve, sans trop de difficulté, des copies (partitions d'orchestre) réalisées à la même époque avec les mêmes constituants.

Les tracés (portées et notes) sont larges et épais ; la quantité d'encre est plus importante et ces zones fortement encrées sont des zones particulièrement exposées à la corrosion, ce qui facilitera les observations futures de dégradations.

Les feuillets du volume étudié ont été traités selon trois protocoles (lavage à l'eau, **désacidification*** et traitement phytate complet) afin d'estimer les bénéfices directement liés à l'apport de phytate. Le livre après restauration a réintégré les collections du département de la Musique.

L'évolution du document est suivie par des prises de vues photographiques en lumière naturelle et des analyses physico-chimiques (mesure de pH, mesures de couleur) à raison d'une campagne de mesure tous les quatre ans.

Cette étude, qui a débuté en 2011 à la Bibliothèque nationale de France, est menée en collaboration entre le département de la Musique, le laboratoire et les ateliers de restauration du département de la Conservation.

Glossaire

Phytate de calcium : Le phytate de calcium est un anti-oxydant naturel qui stabilise l'oxydation de la cellulose par le fer(II) en formant des complexes stables avec les ions métalliques. La fiche d'identité complète de cet anti-oxydant est disponible sur PubChem : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24495>

Désacidification : Neutralisation des acides contenus dans le papier. Manuelle ou mécanisée, cette méthode consiste à introduire dans le papier une base, par exemple, du carbonate de calcium ou de magnésium, qui neutralisera l'acide fort ou faible contenu dans le papier. La dégradation est ainsi ralentie. (Source : *La restauration à la Bibliothèque nationale de France : manuscrits, monnaies, photographies, estampes*. Sous la direction d'Odile Walrave. Paris : BnF, 2003)

Phytate treatment: From study to practice

(BnF) Bibliothèque
nationale de France

Stéphane BOUVET, Laboratoire scientifique et technique, Bibliothèque nationale de France

Olivier JOLY, Atelier de restauration, Bibliothèque nationale de France



Iron gall inks are dark inks made from a complex formation between nut galls (gallic acid) and iron salts (iron sulphate) mixed to a binding media (gum arabic) and a solvent (water or wine). These inks have been used during a long period from the Middle Age to the end of the nineteenth century for writing or drawing. They are known for being unstable and to become harmful to their support as they age. The causes of iron gall ink corrosion are due to its high acidity which participate to hydrolyze cellulose and transition metal ions which catalyze cellulose oxidation. The first sign of ink degradation on a document is a light brown discoloration around the ink lines or, on the verso, under the lines. This sign marks the beginning of long degradation process that will continue until a mechanical decay which will make impossible to handle the document. Thankfully not all iron gall inks will start to degrade but all are water sensitive, even a little moisture can be the triggering factor. Knowing that you must avoid using water on iron gall ink-based graphic documents. The statement above explains why these documents are especially difficult to restore. Among the rare stabilization treatments proposed, calcium phytate treatment is one of the most promising. During the last two decades, the different laboratory studies on artificially-aged test papers allowed to conclude that calcium phytate treatment is efficient and is innocuous on paper cellulose. However in France, this treatment is still not used as a curative on altered documents, even on documents undergoing aqueous treatments during their restoration. This hesitation is probably related to possible changes in appearance of the documents but also to an almost cultural fear of new practices.

The first aim of this study, started in 2011, is to assess the benefits of calcium phytate treatments in the long term when a document is naturally aged. But behind the obvious necessity to validate a technical protocol, there is the will to give an impulse to the use of phytate treatment in the restoration lab of the Bibliothèque nationale de France (BnF).



Before treatment

The selected document (Collection B. de Toulon, T.12. BnF; Music Department Rés F 39) is a handwritten reproduction of a score manuscript from the Library of Vienna. Music scores are amongst the rare manuscripts which can be easily found in multiple copies (orchestral scores) made at the same time with the same components.

Lines (scores and notes) are wide and thick and the amount of ink is higher. These strongly inked areas are favored areas of corrosion, which will facilitate future observations of damage caused.

Before doing anything the document has been digitized (Notice n° FRBNF42447787IFN- 55002043) and uploaded on Gallica.

The studied volume has been divided in three parts to allow us to treat the leaves with three different protocols in order to estimate the benefits directly related to calcium phytate treatment:

- Water wash (2 baths of 15 min)
- Deacidification with calcium bicarbonate solution (3 baths of 15 min)
- Phytate treatment and deacidification (4 baths of 15 min)

Every part is separated by an untreated section. Among each part, only some leaves were resized with gelatin; the idea this time was to evaluate how much gelatin can be a protection against air oxidant.

The book after restoration is returned to the Department of Music collections to be stacked.

In order to measure the efficiency of phytate treatment, during a natural aging in a storage, we planned to track the document evolution every 4 years. This control consists in a visual examination, a photographic record (with a camera and a microscope in a light controlled environment) and analysis (pH measurements, color measurements).



After treatment



Bath preparation



Phytate bath

Experiment:

- **Ink:** A visual survey is conducted under magnification to identify ink losses, ink bleeding, change in ink appearance like brown discoloration around ink lines or, on the verso, under ink lines. Some selected letters or lines are recorded with a digital microscope 3D HIROX-8700.
- **Color:** The color of treated and untreated pages is measured in paper blank areas. Measurements are made with a Minolta CM-2600D diffuse reflectance spectrophotometer and recorded in CIELAB L*a*b* system. A place for each measurement has been decided once and for all.
- **Acidity:** A surface pH is taken on selected blank areas with a contact electrode (Mettler Toledo Inlab 426) in 2 different places.

Ink

In order to monitor with a maximum of accuracy how ink might evolved, we started in 2015 to use microphotography in addition to macrophotography. Different magnifications (x20, x60, x160) allow us to observe every subtle change on ink appearance (halo, migration, color aspect). On macrophotographs we took between 2011 and 2015, we didn't see any visible change.



Our digital microscope in situation



Head letter's detail 20x magnified



Head letter's detail 60x magnified

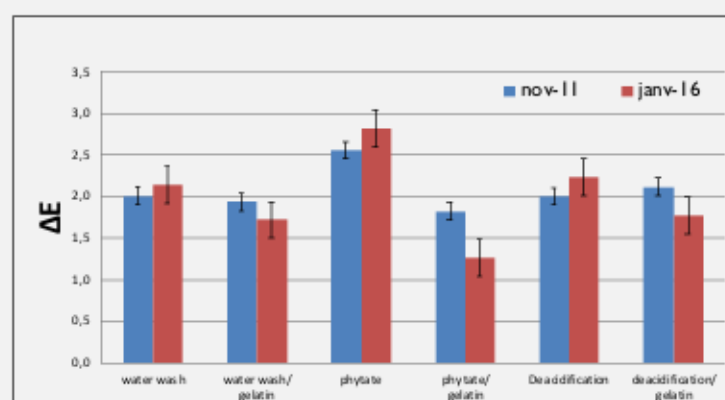


Head letter's detail 160x magnified

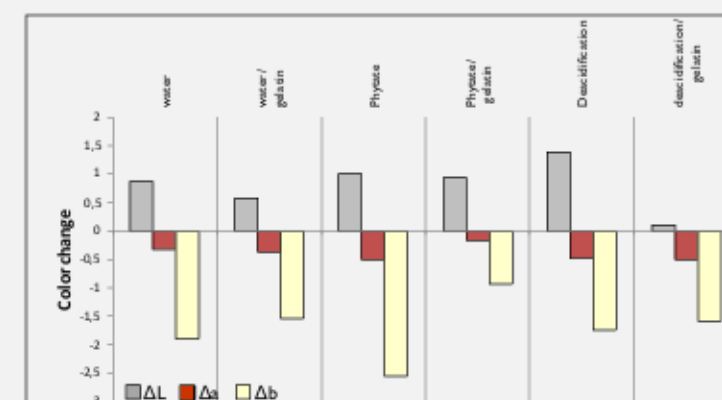


Verso of the head letter's detail 20x magnified

Color



The color paper difference (ΔE) is induced by the different treatments, our reference is an untreated paper (T0). Error bars show the standard deviation from an average ΔE .

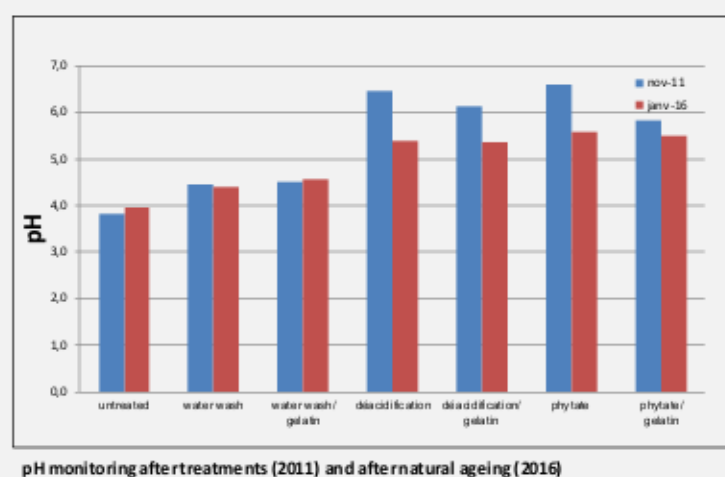


The effect of treatments on paper color changes (ΔL , Δa , Δb) measured in 2011 and compared to an untreated paper

A shift in paper color occurs after every treatment. The total color difference (ΔE^*_{ab}) is close to 2; this value is calculated with regard to untreated reference. Leaves appear slightly brighter (increase of ΔL^* value), greener (decrease of Δa^* value) and bluer (decrease of Δb^* value). The decrease of Δb^* and Δa^* values is mainly due to a removal of degradation products from paper during bath. The ΔE^*_{ab} value of phytate treatment is the highest ($\Delta E^*_{ab} > 2.5$) because of a higher yellowness decrease.

After 5 years we didn't observe a significant change in values even if we note a slight decrease of the ΔE^*_{ab} value on paper sheets resized with gelatin, this change is due to a little yellowing probably linked to tone of gelatin.

Acidity



pH monitoring after treatments (2011) and after natural ageing (2016)

For both deacidification and phytate treatment we can observe a real improvement in pH values (+ 2 points). In 2015 these values are always higher than untreated and water washed papers but they lost around 1 value compare to 2011.

The calcium-phytate /calcium-bicarbonate method is an effective aqueous method to extend the lifespan of ink corroded writing materials with minimal side effects.

These satisfying results pushed the Restoration Workshop to make a move forward by proposing to concerned BnF's Departments to stabilize iron gall ink-based graphic documents before or during paper restoration. We started with a manuscript document (Correspondance et papiers d'Étienne, Michel et Claude-Louis Fourmont. BnF; Manuscripts Department NAF 6555) from Eighteenth Century constituted of letters mounted in a guard book. Guards are made of acid paper and iron gall ink began to show some signs of corrosion. We decided to take advantage of the different baths used in a phytate treatment to remove guards. After treatment letters will be mounted in a new guard book.

The authors would like to thank Véronique ROUCHON for her kind and useful help and Émilie LE BOURG for her collaboration during the project.