

Article

## Quelle(s) alternative(s) au phytate pour le traitement des encres ferrogalliques ?

### Un bref point sur la question

Which options besides phytate for treating iron-gall inks ? A brief overview

Alain Lefebvre <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ingénieur physico-chimiste, responsable du secteur chimie, centre technique Joël-le-Theule à Sablé-sur-Sarthe, BnF

**Mots-clés :** encre ferrogallique, papier, traitement non aqueux, phytate de calcium, antioxydant, nanoparticule, hydroxyde de calcium

**Key Words :** iron-gall ink, non-aqueous treatment, calcium phytate, antioxydant, nanoparticles, calcium hydroxide

La stabilisation des encres ferrogalliques, acides et corrosives pour leur support, nécessite un traitement antioxydant suivi d'une **désacidification**<sup>1\*</sup>.

Le traitement au **phytate de calcium**<sup>\*</sup>, le seul actuellement mis en œuvre et le seul qui ait fait l'objet de nombreuses évaluations positives par différents laboratoires, est un traitement aqueux. Or, manipuler des documents très fragilisés dans l'eau est risqué, délicat à réaliser et relève parfois de la prouesse. L'eau fait gonfler la cellulose et crée des tensions lors du séchage si bien que les fissures présentes sur les zones fragilisées s'agrandissent et souvent de nouvelles fissures apparaissent.

Comme ce traitement est également chronophage, nécessitant 3 à 4 bains de 15 à 30 min chacun, il reste, dans les faits, réservé à des opérations ponctuelles sur quelques feuillets, et à condition d'être mis en œuvre par des restaurateurs expérimentés.

Enfin, cette technique, dont l'efficacité a été démontrée, reste imparfaite car elle est moins efficace contre d'autres métaux minoritaires souvent présents dans ces encres, tel le cuivre.

Il y a enfin un certain nombre de cas où sa mise en œuvre est impossible. Comment accepter le traitement d'une œuvre graphique, tel un dessin à l'encre ferrogallique que certains artistes ont utilisé (Van Gogh, Rembrandt...) alors que les tonalités du dessin, sensibles à l'eau, vont être modifiées ? Autre cas : comment traiter quelques zones dégradées dispersées dans un manuscrit sans le démonter entièrement ?

Compte tenu du grand nombre de documents concernés, il est donc nécessaire, dans le cadre d'une politique de conservation ambitieuse, d'étudier les méthodes non-aqueuses. Méthodes qui ont moins d'impact sur les papiers fragilisés, permettent des temps de traitement beaucoup plus courts et une mise en œuvre plus aisée.

Le Fe<sup>2+</sup> libre (ion ferreux) se rencontre dans les encres ferrogalliques corrosives et acides, riches en sulfate de fer, précurseur d'acide sulfurique. Ces ions s'oxydent au contact de l'oxygène de l'air pour donner du Fe<sup>3+</sup> (ion ferrique) et des radicaux libres (étape 1).

Ces radicaux libres réagissent à nouveau avec du Fe<sup>2+</sup> pour former du Fe<sup>3+</sup> et du peroxyde d'hydrogène (qui forme l'eau oxygénée en solution aqueuse) qui est un oxydant puissant. Cette eau oxygénée fournira elle aussi des radicaux libres. C'est le début d'une réaction en cascade (étape 2).

Les radicaux libres sont des formes chimiques ultra réactives qui attaquent, entre autres, la cellulose et y provoquent des coupures de chaînes, entraînant ainsi une fragilisation du papier au niveau des zones encrées. Pour stopper ce processus de dégradation, deux possibilités existent :

**1)** Bloquer le Fe<sup>2+</sup> pour l'empêcher de réagir avec l'oxygène de l'air comme le fait le phytate de calcium (**agent séquestrant**) pour former un complexe stable et inoffensif. Ce dernier est spécifique du fer et n'agit que dans une moindre mesure sur d'autres métaux comme le cuivre qui est souvent présent. Cet agent séquestrant n'est malheureusement soluble que dans l'eau ;

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

2) Ou alors, utiliser des **capteurs de radicaux libres** qui stoppent le processus de dégradation à son début (étape 1). Plusieurs antioxydants peuvent le faire, et certains en **milieu alcoolique**, ce qui présente le grand avantage de s'affranchir d'un traitement aqueux très problématique et risqué sur des documents fragiles. L'alcool (éthanol) ne provoque pas un gonflement de la cellulose comme le ferait l'eau, et cela d'autant plus si on le mélange avec un solvant fluoré ou siliconé. Le séchage est rapide et n'induit que peu de tension dans le papier. Quelques antioxydants étudiés par J. Kolar entre 2003 et 2008 (**Kolar, J., Možir, A., Balažic, A., et al., 2008**), dans le cadre du projet de recherche européen « InkCor », semblaient efficaces en milieu alcoolique. On peut citer entre autres, 2 sels bromés d'antioxydants : le **bromure de tetrabutylammonium** (souvent abrégé en TBAB) et le **bromure de 1-Ethyl-3-imidazole** (EMIMBr). Ces antioxydants, inhibiteurs de corrosion se fixent sur le fer et le protègent de l'oxygène, ils ne sont pas spécifiques d'un métal particulier.

Le traitement de désacidification qui complète le traitement antioxydant peut être effectué lui aussi en milieu non-aqueux. Plusieurs solutions commerciales existent, par exemple, la bombe Bookeeper® ou le Spray PTDA.

Dans une autre étude, plus récente, réalisée dans le cadre du projet de recherche européen « Nanoforart », une équipe de l'université de Florence conclut que des **nanoparticules d'hydroxyde de calcium en suspension dans des alcools** peuvent stabiliser les encres à un pH proche de 7, zone où l'ion ferreux est le moins actif. Ce traitement se ferait en une seule étape. Cette dispersion, peu onéreuse, peut s'appliquer au pinceau ou par spray et est très facile à mettre en œuvre.

En conclusion, on constate que des alternatives au traitement lourd en phase aqueuse que nécessite l'emploi du phytate de calcium émergent, ou tout du moins que de nouvelles pistes se dégagent qu'il serait urgent d'explorer, car elles sont prometteuses. En effet, elles sont susceptibles de simplifier les procédures, d'être moins traumatisantes pour les documents et donc plus adaptées à la masse des collections à traiter.

En dernier lieu, il n'est peut-être pas inutile de rappeler que la présence d'oxygène et d'humidité accélère les processus de dégradation. Une mesure de conservation préventive consisterait donc à stocker ou encapsuler les documents en atmosphère inerte (sans oxygène) avec un niveau d'humidité relative modéré.

## Glossaire

**Acide gallique** : unité de base d'un tannin

**Phytate de calcium** : Le phytate de calcium est un antioxydant 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 antioxydant est disponible sur PubChem : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24495>

**Désacidification** : La désacidification consiste à introduire dans le papier, une charge minérale alcaline en excès qui neutralise tous les acides contenus dans le papier ; la partie excédante formera une réserve alcaline qui protégera le papier de l'action d'acides qui pourraient se former ou être captés dans l'avenir. Cette opération a pour but de prolonger la durée de vie de façon importante sans améliorer en général la résistance mécanique du papier.

## Références

**Baglioni, P.; Chelazzi, D.; Giorgi, R.** "Deacidification of Paper, Canvas and Wood" in Nanotechnologies in the conservation heritage. Springer, (2015), Chap.5, p. 117-144. DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-9303-2> (consulté le 4 décembre 2017)

**InkCor.** Non-aqueous stabilisation of iron gall ink containing paper (2002-2005), Europe research project supported by the European Commission under the Fifth Framework Programme and contributing to the implementation of the Key Action The City of Tomorrow and Culture Heritage within the Energy, Environment and Sustainable Development. <[http://cordis.europa.eu/project/rcn/61298\\_fr.html](http://cordis.europa.eu/project/rcn/61298_fr.html)> (consulté le 4 décembre 2017)

**Kolar, J., Možir, A., Balažic, A., et al. (2008).** New Antioxidants for Treatment of Transition Metal Containing Inks and Pigments. *Restaurator*, 29(3), pp. 184-198. Retrieved 15 Nov. 2017, from doi:[10.1515/rest.2008.013](https://doi.org/10.1515/rest.2008.013) (consulté le 4 décembre 2017)

**NANOFORART** (European Commission – CORDIS). Nano-materials for the conservation and preservation of movable and immovable artworks. <[http://cordis.europa.eu/project/rcn/101376\\_en.html](http://cordis.europa.eu/project/rcn/101376_en.html)> (consulté le 4 décembre 2017)

**Séminaire européen sur la corrosion des encres ferro-galliques.** Rotterdam, Pays-Bas, 16-17 juin 1997 [Résumé]. In *Actualités de la conservation*, n° 4, juillet 1997. <[http://multimedia.bnf.fr/actus\\_conservation/cn\\_act\\_num04\\_art5.htm](http://multimedia.bnf.fr/actus_conservation/cn_act_num04_art5.htm)> (consulté le 4 décembre 2017)