



**HAL**  
open science

## Un nouvel outil pour évaluer le risque de migration d'encres ferrogalliques : possibilités et limites

Oulfa Belhadj, Claire Phan Tan Luu, Eliza Jacobi, Birgit Reissland,  
Véronique Rouchon

### ► To cite this version:

Oulfa Belhadj, Claire Phan Tan Luu, Eliza Jacobi, Birgit Reissland, Véronique Rouchon. Un nouvel outil pour évaluer le risque de migration d'encres ferrogalliques : possibilités et limites. Support Tracé, 2014, 14. hal-01434789

**HAL Id: hal-01434789**

**<https://hal.science/hal-01434789>**

Submitted on 13 Jan 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Un nouvel outil pour évaluer le risque de migration d'encre ferrogalliques : possibilités et limites

Oulfa Belhadj\*, Claire Phan Tan Luu\*\*, Eliza Jacobi\*\*, Birgit Reissland\*\*\*, Véronique Rouchon\*

Études

## Contexte de l'étude

Les techniques utilisées en atelier pour restaurer des œuvres graphiques (mise à plat, renforcement, réintégration de parties manquantes, etc.) utilisent à des degrés divers un apport d'eau ou d'alcool [Reissland B., 1999 ; Reissland B., de Groot S., 1999]. Dans le cas où les tracés s'apparentent à des encres ferrogalliques, l'apport de ces solvants n'est généralement pas anodin [Reissland B., 2000], y compris lorsque le support papier est peu endommagé par l'encre. En effet, les encres fer-

rogalliques sont généralement sensibles à l'eau et certains traitements de restauration ont pour effet de provoquer autour du trait de petits halos bruns, généralement peu perceptibles au moment de la restauration. Ces halos correspondent à des composés solubles, associés au trait d'encre avant restauration, et qui ont migré autour du trait sous l'effet de l'apport d'eau. Ces produits, bien que peu définis, comprennent généralement des composés ferreux ou ferriques, ce qui est préjudiciable à la conservation du support [Rouchon V. *et al.*, 2007a, 2009a, 2009b]. Après quelques décennies, les halos

\* Centre de recherche sur la conservation des collections – CRC, USR 3224 MNHN/CNRS/MCC, Paris, France

\*\* Practice in Conservation, Amsterdam, Pays-Bas

\*\*\* Cultural Heritage Agency, Amsterdam, Pays-Bas

formés deviennent de plus en plus bruns, probablement du fait d'un endommagement du papier par le fer, comme le présente la figure 1. Ainsi, des documents en relativement bon état sont potentiellement endommagés par des traitements de restauration inappropriés. Ce problème est d'autant plus crucial que les tests de solubilité pratiqués par les restaurateurs sont peu fiables [Rouchon V. *et al.*, 2009c]. Ces phénomènes de migration sont donc difficilement prédictibles.

Il existe depuis quelques années un test alternatif pour mettre en évidence la présence de Fe(II). Il s'agit d'un papier imprégné au préalable de bathophénanthroline et qui porte une inscription à l'encre ferrogallique [Jacobi E. *et al.*, 2011]. Ce test a été mis au point pour évaluer les risques de migration de Fe(II) lorsque qu'une colle contenant un certain pourcentage d'eau est appliquée sur un document. Il vise à évaluer, non pas la sensibilité d'une encre, mais le traitement lui-même et donne des résultats satisfaisants dans le cas d'opérations de renforcement. Nous avons donc cherché à l'utiliser de manière plus large pour évaluer différents solvants et différentes procédures de restauration.

## Papiers imprégnés de bathophénanthroline et encrés (PIBE) : un nouvel outil pour évaluer la fiabilité d'un geste de restauration ?

Les PIBE sont constitués de feuilles de papier Whatman n°41 qui sont préalablement imprégnées d'une solution

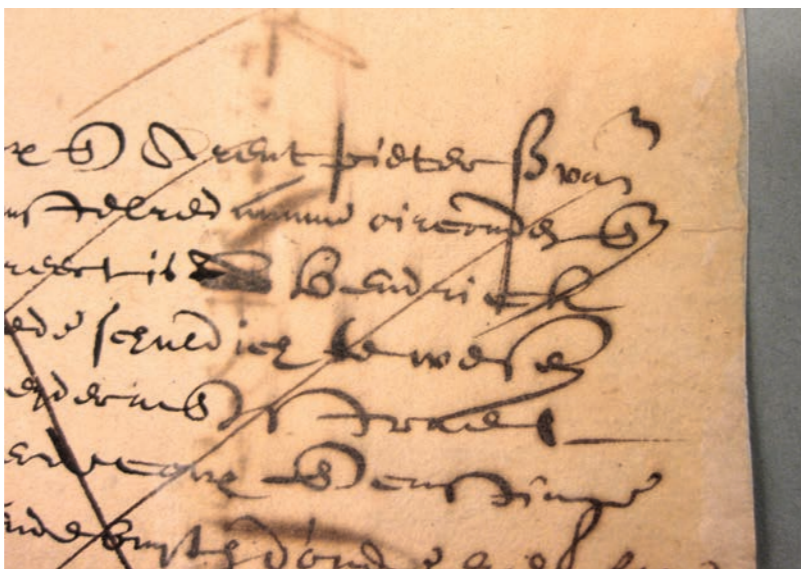


Figure 1. Exemple d'un document renforcé localement (partie droite) dans les années 1970 par une bande de papier japonais à l'aide d'une colle à l'eau. Le passage du pinceau, mais aussi l'eau apportée ont engendré des migrations, peu perceptibles à l'époque, mais qui ont provoqué une dégradation du papier aujourd'hui flagrante. © B. Reissland.

alcoolique de bathophénanthroline à 1,6 g/L et qui portent l'inscription « Iron Gall Ink » réalisée à l'encre ferrogallique à l'aide d'un tampon encreur (voir figure 2). Tous les aspects expérimentaux liés à la confection de ce test ont été publiés [Jacobi E. *et al.*, 2011].

La bathophénanthroline est un composé initialement incolore qui réagit avec les ions Fe(II) et Fe(III) pour former plusieurs types de molécules composées, appelées « chélates ». Le chélate 1:3 Fe(II)-bathophénanthroline est le plus connu d'entre eux car, à la différence des autres qui sont incolores, il présente une couleur caractéristique rose fuchsia qui correspond à une forte absorption à 533 nm [Cluley H.J., Newman E.J., 1963 ; Clark L.J., 1962] et qui permet un dosage spectrophotométrique du Fe(II) dans un large domaine de pH (pH 2-9). Des bandelettes de papier pré-imprégnées de ce réactif sont disponibles dans le commerce depuis quelques années et sont largement utilisées pour mettre en évidence la présence de Fe(II) dans les encres [Neevel J.G., Reissland B., 2005 ; Rouchon V. *et al.*, 2007b].

Les PIBE s'inspirent de ces papiers tests, mais avec un objectif différent. Ils sont réalisés pour servir de « cobayes » et évaluer, de manière rapide et efficace, le risque de migration d'une encre ferrogallique (en l'occurrence celle de l'inscription « Iron Gall Ink ») provoqué par l'apport plus ou moins contrôlé d'eau au cours d'une opération de renforcement local. Lorsque le papier de doublage est apposé, l'apparition, au verso et autour de l'inscription, d'un halo rose fuchsia indique que l'apport de solvant est trop important et qu'il a provoqué une migration de fer.

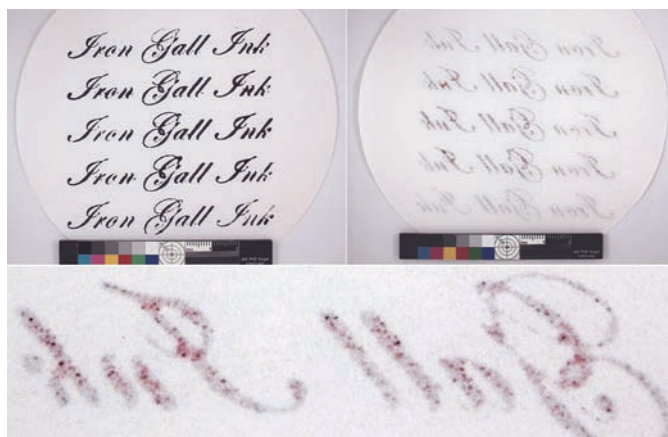


Figure 2. Aspect des papiers imprégnés de bathophénanthroline et encrés (PIBE). Recto (en haut à gauche) et verso (en haut à droite). Les petites traces roses au verso des feuilles témoignent d'une réaction entre la bathophénanthroline et le Fe(II) présent dans l'encre au moment de son application (en bas). © CRC.

Ce test est extrêmement sensible pour deux raisons : la première tient au fait que le papier Whatman n'est pas encollé et donc très propice à la migration des composés solubles. La seconde tient à la sensibilité du réactif coloré : il a été montré [Rouchon V. *et al.*, 2011a, 2011b] que la couleur rose apparaît pour des teneurs en Fe(II) aussi faibles que 1 µmol/g (soit environ 60 ppm). Pour ces deux raisons, lorsqu'un traitement ne conduit à aucun halo rose sur les PIBE, il est raisonnable de considérer qu'il n'induit pas de risque majeur de migration de fer sur des documents originaux.

Ce test a dans un premier temps été utilisé pour sélectionner le procédé de renforcement qui minimiserait le risque de migration. Il a permis de montrer que l'application, au pinceau, d'une colle aqueuse engendrait sur le tracé un risque substantiel de migration quelle que soit la nature de la colle utilisée (amidon, gélatine, méthylcellulose, etc.) [Jacobi, E. *et al.*, 2011]. La réactivation d'un adhésif appliqué au préalable sur le papier de doublage offre alors une alternative séduisante mise à profit pour proposer une procédure d'imprégnation reproductible des papiers de doublage [Van Velzen B., Jacobi E., 2011a] et de leur application sur le papier d'œuvre [Van Velzen B., Jacobi E., 2011b]. Des renforcements extrêmement résistants sont ainsi obtenus sans provoquer de migration de fer au sein du papier d'œuvre<sup>2</sup>. Cette procédure, quoique simple, est sujette à une certaine variabilité, inhérente à l'aspect manuel du geste de restauration. Il est possible de dépasser la limite au-delà de laquelle des migrations ont lieu sans en prendre conscience. C'est pourquoi il est conseillé d'utiliser le PIBE pour s'autotester régulièrement, en particulier au début d'une série de réparations. Par ailleurs, toute procédure, si intéressante soit-elle, ne saurait être considérée comme la solution unique et universelle, et il est probablement possible d'imaginer d'autres méthodes de renforcement

qui n'engendrent pas de migration. Le PIBE constitue alors un outil efficace pour évaluer ces méthodes.

Le PIBE donnant des résultats fiables pour évaluer des méthodes de renforcement, il nous a paru intéressant de chercher à l'utiliser pour tout traitement qui expose le papier à un solvant. Nous avons donc soumis les PIBE à différents traitements « type » et avons comparé les résultats obtenus avec des observations réalisées sur des documents originaux [Belhadj O. *et al.*, 2014 ; Rouchon V. *et al.*, 2007a, 2009a, 2009b].

## Mise en œuvre du test dans différents contextes

### Précaution de mise en œuvre

Les PIBE sont de fabrication artisanale, si bien que les inscriptions ne présentent pas toujours le même aspect visuel : le papier Whatman n'étant pas encollé, l'encre est plus ou moins visible au verso de la feuille, et certaines parties au niveau de l'encre apparaissent parfois rose (voir figure 2). Cela est dû au fait qu'au moment de son application, l'encre contient une certaine proportion d'ions Fe(II) qui réagit avec la bathophénanthroline. Pour contourner les difficultés liées à cette hétérogénéité d'aspect, nous avons systématiquement photographié les PIBE avant et après intervention dans des conditions d'éclairage reproductibles. De plus, les papiers ont toujours été découpés au milieu des inscriptions, de manière à en traiter une partie et à conserver l'autre comme témoin. En utilisant de manière complémentaire ces deux approches, les migrations de fer sont perceptibles sans ambiguïté que ce soit par comparaison des photographies « avant-après » ou par l'examen de la jonction des deux parties juxtaposées après traitement (voir figure 3)

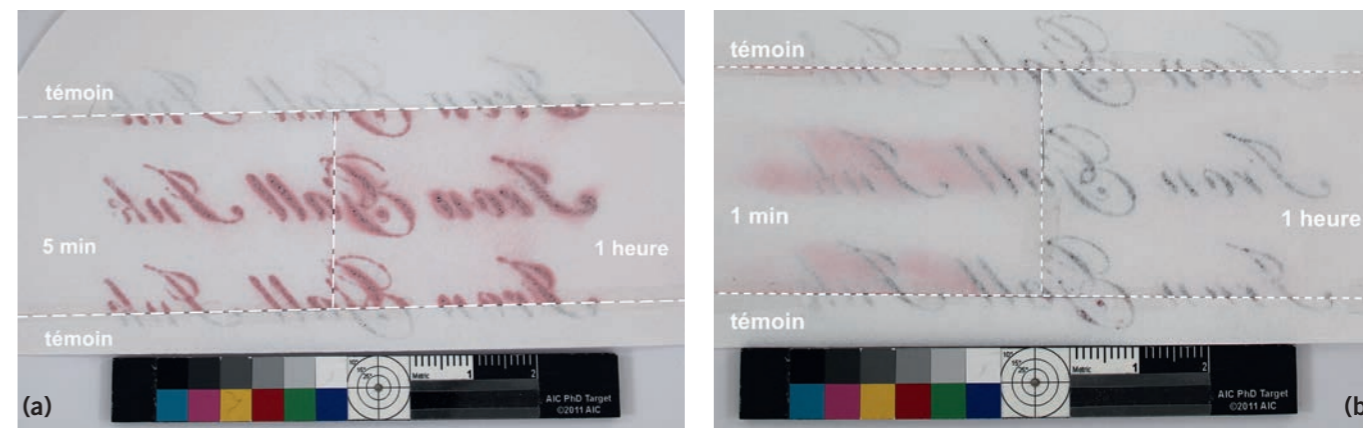


Figure 3. Artefact lié au traitement par immersion. (a) PIBE ; (b) papier encré et imprégné de bathophénanthroline après le traitement. Les parties hautes et basses sont réservées comme témoin et n'ont pas été traitées. La partie centrale de droite correspond à une immersion longue. Celle de gauche à une immersion brève. © CRC.

## L'emploi de solvants organiques

La bathophénanthroline est un composé soluble dans de nombreux solvants organiques et en particulier dans l'alcool et l'acétone. Il en va de même du chélate 1:3 Fe(II) – bathophénanthroline, ce qui biaise considérablement l'utilisation du test pour évaluer les traitements avec des solvants organiques. Ainsi, lorsque les PIBE sont utilisés pour évaluer des immersions, l'essentiel de la bathophénanthroline part en solution en une dizaine de minutes, ce qui rend le test inefficace. Lorsque les PIBE sont utilisés pour évaluer des immersions de très courte durée (de l'ordre de quelques secondes), un faible halo rose apparaît parfois, mais de manière peu reproductible. Il est bien difficile alors de savoir si ces halos roses correspondent à une migration de Fe(II) ou à un artefact provoqué par la migration du chélate 1:3 Fe(II) – bathophénanthroline déjà présent avant l'immersion.

Lorsqu'on cherche à évaluer le risque de migration provoqué par une colle soluble dans l'éthanol, comme par exemple la Klucel G, on se heurte à la même difficulté : l'apport d'alcool peut conduire à une solubilisation du chélate 1:3 Fe(II) – bathophénanthroline déjà présent et le halo rose observé peut correspondre davantage à la sensibilité de la bathophénanthroline qu'à celle du Fe(II).

Il nous semble plus judicieux, pour évaluer les risques de migration par l'éthanol, de pratiquer le test à la bathophénanthroline directement sur des documents originaux. Ceci se fait de manière assez similaire à ce qui peut être fait pour identifier des encres ferrogalliques [Neevel J.G., Reissland B., 2005 ; Neevel J.G., 2009 ; Rouchon V., 2007b], à la différence toutefois que l'eau est remplacée par l'éthanol. En pratiquant ce test sur plusieurs manuscrits originaux, nous avons constaté que la couleur rose du papier test apparaissait très souvent avec l'eau, et non avec l'alcool. Or cette couleur rose témoigne d'une migration de Fe(II) entre l'encre originale et le papier test sous l'effet du solvant. En sus d'un test d'identification, il peut aussi être considéré comme un test de solubilité. Il ressort alors de nos essais que le risque de migration du Fe(II) dans les encres anciennes est beaucoup plus important pour l'eau que pour l'éthanol, ce qui est cohérent avec l'observation de documents originaux après traitement [Martin A. *et al.*, 2011].

## Immersion dans des solutions aqueuses

Les études réalisées précédemment sur des documents originaux immergés dans des bains d'eau distillée ont montré que les risques de migration de fer autour du trait et dans le papier sont d'autant plus importants que le temps d'immersion est court [Rouchon V. *et al.*,

2007a, 2009a, 2009b]. Cela tient au fait qu'il faut un certain temps pour que l'eau accède au cœur du papier et pour que les espèces solubles passent en solution. Si le temps d'immersion est long, les espèces solubilisées sont évacuées dans la solution. En revanche, si le temps d'immersion est court, les espèces solubilisées migrent dans le milieu qui leur est accessible après la sortie du bain, à savoir le papier lui-même.

Lorsque l'on immerge les PIBE dans de l'eau distillée, l'aspect des papiers après traitement est très similaire que l'immersion soit brève (5 minutes) ou au contraire longue (1 heure). Dans les deux cas, on observe la formation de larges halos rose (voir figure 3a) qui pourraient suggérer que les phénomènes de migration sont les mêmes quelle que soit la durée du bain. Un examen plus attentif permet de constater que ces halos se forment majoritairement en début de bain, s'élargissent lorsqu'on remue légèrement le papier et ne s'estompent pas par la suite. Cette observation trouve une explication dans le fait que la bathophénanthroline, mais aussi le chélate rose Fe(II) / bathophénanthroline ne sont pas solubles à l'eau. La bathophénanthroline agit donc comme un piègeur et la couleur rose qui apparaît autour du trait témoigne davantage d'une fixation du Fe(II) que de sa migration. Ainsi la présence de bathophénanthroline biaise l'extraction du fer au cours du bain et le résultat final n'est pas représentatif d'une migration de Fe(II) qui aurait lieu sur un papier non imprégné.

Pour s'en convaincre, il suffit de dupliquer les tests sur des papiers encrés de manière similaire, mais exempts de bathophénanthroline. Après traitement, ces papiers sont imprégnés par pulvérisation d'une solution de bathophénanthroline (1,6 g/L dans l'éthanol 99,9 %) de manière à mettre en évidence la présence de Fe(II). Ces tests montrent que Fe(II) migre très rapidement autour du trait (voir figure 3b, immersion 1 minute) et qu'il est totalement évacué lorsque le papier est baigné sur une longue période (voir figure 3b, immersion 1 heure).

## Exposition à un taux élevé d'humidité relative

*Un outil efficace pour évaluer les risques liés à l'humidité*  
L'observation de manuscrits originaux a montré que les risques de formation de halos bruns et de migration de fer sont substantiels au-delà de 90 % HR et largement minimisés en dessous de 85 % HR [Rouchon V. *et al.*, 2009b, 2013]. Les tests que nous avons pratiqués avec les PIBE nous ont confirmé ces résultats et nous ont permis de déterminer avec plus de précision le seuil limite à ne pas dépasser. Toutes les expositions pratiquées à température ambiante et à 80 % HR n'ont donné lieu à aucune migration à l'échelle d'une dizaine de jours. Lorsqu'on augmente l'humidité relative et que l'on res-

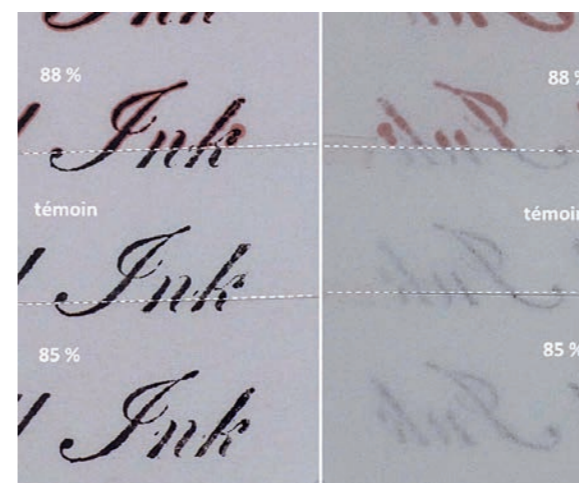


Figure 4. Aspect des PIBE après exposition à 85 % et 88 % HR pendant 24 heures. Ces seuils d'humidité relative ont été obtenus avec des enceintes fermées contenant des solutions salines saturées (KNO3 pour 88 % HR, et KCl pour 85 % HR) [NF EN ISO 483, 1999]. © CRC.

treint l'échelle de temps à 24 heures, on observe à 23 °C, que le seuil d'humidité relative à ne pas dépasser se situe entre 85 % et 88 % HR (voir figure 4).

Compte tenu de la précision limitée des hygromètres, il est raisonnable de ne pas dépasser un taux d'humidité relative de 80 %<sup>3</sup>. Ce taux reste relativement faible et exclut la réalisation d'opérations qui nécessitent un certain apport d'eau, comme par exemple les décollages. En revanche, il peut être utile pour les procédures de mise à plat de documents. Dans le cas de liasses dont les bords sont écornés et repliés sur eux même, l'application de ce taux d'humidité a conduit à des résultats satisfaisants [Meslet-Struyve S., 2013].

## Évaluation des risques de migration liés aux chocs thermiques

Dans de nombreuses institutions, les magasins sont maintenus à des températures sensiblement plus fraîches que celle des salles de lecture ou d'exposition et de nombreux responsables de collections s'interrogent sur l'impact que peuvent avoir ces différences de température lorsque ces objets sont transportés d'un endroit à l'autre. Il n'est nullement question ici d'aborder les risques de contraintes mécaniques qui pourraient s'appliquer aux reliures les plus fragiles, ou les risques de déformation de supports sensibles comme le parchemin, mais simplement de se concentrer sur le problème de migration des encres. En effet, on ne peut pas, a priori, exclure que ces décalages de température et d'hygrométrie ne provoquent au niveau du papier des phénomènes de condensation supplémentaires.

Nous avons utilisé les PIBE pour évaluer ce risque de la manière suivante : les papiers ont été pré-conditionnés pendant 4 heures à 5 °C dans des tubes en verre

étanches avec du gel de silice à 50 % HR pour simuler l'atmosphère d'un entrepôt froid. Ils ont ensuite été placés dans une enceinte climatique à 30 °C et 80 % HR pour simuler une salle de lecture chaude et humide. L'enregistrement de la température et de l'humidité montre que le passage d'une condition à l'autre a été opéré en 2 minutes environ. Ces tests ont été réalisés tout d'abord avec des échantillons libres de toute contrainte pour simuler le cas d'un document à plat, puis avec des échantillons placés dans une liasse d'une centaine de feuilles de papier Whatman maintenues ensemble sur un côté par une large pince. Dans tous les cas de figure, aucune migration de fer n'a été relevée, que ce soit sur la partie libre ou pressée du PIBE.

Ces observations suggèrent que les transitions d'un environnement froid et sec à chaud et humide ne s'accompagnent pas d'un risque substantiel de condensation supplémentaire lorsque l'humidité relative reste inférieure ou égale à 80 %. Il convient toutefois de considérer ces résultats avec prudence : aucune expérience de laboratoire ne saurait remplacer un relevé de terrain. Pour lever toute ambiguïté, il est donc fortement conseillé d'utiliser le test *in situ* pour vérifier l'innocuité des changements de conditions climatiques, que ce soit au cours de la consultation ou du prêt de documents ou d'œuvres sensibles.

## Synthèse

Ces travaux permettent de dresser succinctement l'inventaire des domaines applicatifs du PIBE (voir tableau 1). Ces tests n'ont pas été conçus et ne sont pas adaptés pour évaluer le risque de migration de Fe(II) au cours de procédures d'immersion, et ceci quel que soit le solvant utilisé (voir tableau 1, lignes 2 et 3). Il en va de même dès lors que l'on considère un traitement où il peut y avoir extraction des produits solubles, comme par exemple les traitements par flottaison ou sur table aspirante (voir tableau 1, lignes 2 et 3).

	Fiabilité du test (oui/non)
Traitements aqueux par immersion, flottaison ou sur table aspirante	non
Traitements à base de solvants organiques	non
Réparations/renforcement avec une colle contenant un certain pourcentage d'eau	oui
Traitements d'humidification	oui
Contrôle de l'innocuité des conditions environnementales	oui

Tableau 1. Récapitulatif des applications possibles du PIBE.

Dans tous ces cas de figure, il est plus approprié de se référer à l'observation de documents originaux pour estimer un risque éventuel de migration. Cette démarche consiste à comparer des macrophotographies de qualité prises avant et après intervention. Elle nécessite de définir au préalable un corpus d'échantillons qui puisse être « sacrifiés » pour l'évaluation. Une telle démarche a été réalisée dans un contexte d'étude approfondie [Rouchon V. *et al.*, 2007a, 2009a, 2009b ; Martin A. *et al.*, 2011]. Elle est toutefois laborieuse à mettre en œuvre et ne saurait être envisagée de manière ponctuelle pour répondre à une question particulière dans un contexte de réalisation de commande en atelier.

Il n'en demeure pas moins qu'il existe un large champ d'application possible pour les PIBE : ils ont été conçus et sont parfaitement adaptés pour évaluer, dans un contexte de restauration, les risques de migration provoqués par un apport d'eau mesuré, comme dans le cas d'une humidification légère par l'application d'une colle à l'eau, par vaporisation, par brumisation ou par exposition à de la vapeur d'eau (voir tableau 1, lignes 4 et 5). Dans un contexte de conservation, ils peuvent également être utilisés comme « mouchard » pour évaluer la qualité d'un environnement ou l'impact de variations d'hygrométrie et de température lorsque l'environnement n'est pas parfaitement maîtrisé. C'est le cas en particulier d'objets qui voyagent entre des locaux différents, par exemple pour une consultation ou un prêt (voir tableau 1, ligne 6).

## Conclusion

Ces travaux ont montré quel était le champ applicatif du PIBE, dont les résultats sont en bon accord avec les études de laboratoire menées sur des documents originaux. Ont également été abordées les limites de ce test et les mauvaises interprétations auxquelles il pouvait conduire en dehors de ce champ applicatif. Il pourrait être utile, à l'avenir, de développer une variante du test consistant à appliquer la bathophénanthroline après traitement. Cette variante requiert des tests complémentaires mais permettrait probablement d'élargir le champ applicatif du PIBE.

## Remerciements

Ce travail a été en partie inspiré par une visite effectuée au département de la Conservation des archives municipales de la ville d'Amsterdam et nous remercions Madame Cristina Duran, restauratrice, pour nous avoir permis l'accès à des documents anciennement restaurés.

## Note

1. Il est possible d'acheter ce test auprès de Practice in Conservation, Afrikanerplain 15, 1091 PN Amsterdam, Pays Bas, tél +31 644 659303, [www.practice-in-conservation.com](http://www.practice-in-conservation.com).
2. Des papiers pré-encollés à la Klucel G (diluée à l'éthanol) peuvent se préparer de manière analogue. La colle est alors aisément réactivable au pinceau directement sur le papier de doublage. Nous avons constaté que les renforcements ainsi obtenus offrent une belle adhérence en dépit du fait que la Klucel G soit considérée comme une colle assez faible.
3. Certains gels de silice donnent une bonne réponse autour de 80 % HR. Par exemple, silica gel type M, Long Life for Art, Haupstr. 47, 79356 Eichstetten, Allemagne, tél +44 7663 608990, [www.cwaller.de](http://www.cwaller.de). Une discussion plus détaillée sur les différentes manières d'obtenir une humidité élevée est par ailleurs disponible [Belhadj O. *et al.*, 2014].

## Références bibliographiques

Belhadj, O., Phan Tan Luu, C., Jacobi, E., Meslet-Struyve, S., Vez, S., Reissland, B., Rouchon, V., « The Dutch Fe-migration mending test, exploring further areas of use », *Journal of PaperConservation*, vol. 15, n° 1, p. 9-15.

Clark, L.J., « Iron(II) determination in the presence of Iron(III) using 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline », *Analytical chemistry*, vol. 34, n° 3, 1962, p. 348-352.

Cluley, H.J., Newman, E.J., « Determination of small amounts of iron: some aspects of new colorimetric methods », *Analyst*, vol. 88, n° 104, 1963, p. 3-17.

Jacobi, E., Reissland, B., Phan Tan Luu, C., Van Velzen, B., Ligterink, F., « Rendering the invisible visible », *Journal of PaperConservation*, vol. 12, n° 2, 2011, p. 25-34.

Martin, A., Rouchon, V., Aubry, T., Cauliez, N., Desroches, M., Marguez, M., « Local strenghtening of mould-damaged manuscripts », *Journal of PaperConservation*, vol. 12, n° 1, 2011, p. 21-29.

Meslet-Struyve, S., *La mise à plat des documents en papier manuscrits à l'encre métallo-gallique : la restauration du register MSAU 201 de la Bibliothèque de la Sorbonne*, Mémoire de master 2, *Conservation-restauration des biens culturels*, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, 2013, 117 p.

Neevel, J.G., Reissland, B., « Bathophenanthroline indicator paper », *PapierRestauration*, vol. 6, n° 1, 2005, p. 28-36.

Neevel, J.G., « Application issues of the bathophenanthroline test for Iron(II) ions », *Restaurator*, vol. 30, n° 1/2, 2009, p. 3-15.

NF EN ISO 483, *Plastiques – Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses pour maintenir l'humidité relative à une valeur constante*. Paris-La Défense : AFNOR, 1999, 6 p.

Reissland, B., « Ink corrosion aqueous and non aqueous treatment of paper objects: state of the art », *Restaurator*, vol. 20, n° 3-4, 1999, p. 167-180.

Reissland, B., « Ink corrosion: side effects caused by aqueous treatments for paper objects ». In Brown, J.A.E., ed. *The Iron gall ink meeting. The postprints of the Iron gall ink meeting first triannual conservation conference*, 2000. Newcastle upon Tyne : University of Northumbria, 2001, p. 109-114.

Reissland, B., de Groot, S., « Ink corrosion: comparison of currently used aqueous treatments for paper objects ». In Koch M.S., ed. *IADA preprints 1999, 9th IADA congress, Copenhagen, August 16-21, 1999*. Copenhagen : The Royal Academy of fine arts, The School of conservation, 1999, p. 121-129.

Rouchon, V., Durocher, B., Letouzey, M., Stordiau-Pallot, J., « 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*, n° 26, 2007a, p. 1-5.

Rouchon, V. « Identification d'une encre ferrogallique : le test du fer II », 2007b, fiche technique téléchargeable avec le lien suivant : <http://crc.mnhn.fr/IMG/pdf/testdufer-2.pdf>

Rouchon, V., Durocher, B., Pellizzi, E., Stordiau-Pallot, J., « The water sensitivity of iron gall ink and its risk assessment », *Studies in conservation*, vol. 54, n° 4, 2009a, p. 236-254.

Rouchon, V., Pellizzi, E., Durocher, B., Letouzey, M., Stordiau-Pallot, J., « Restauration de manuscrits comportant des encres ferrogalliques : les risques liés à l'apport d'eau », *Support/Tracé*, n° 9, 2009b, p. 90-100.

Rouchon, V., Pellizzi, E., Stordiau-Pallot, J., « 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*, n° 28, 2009c, p. 1-4.

Rouchon, V., Duranton, M., Belhadj, O., Bastier Desroches, M., Duplat, V., Walbert, C., Vinther Hansen, B., « The use of halide charged interleaves for treatment of iron gall ink damaged papers », *Polymer degradation and stability*, vol. 98, 2013, p. 1339-1347.

Van Velzen, B., Jacobi, E., « Remoistable tissue », *Journal of PaperConservation*, vol. 12, n° 1, 2011a, p. 36.

Van Velzen, B., Jacobi, E., « Repair on iron gall ink with remoistable tissue », *Journal of PaperConservation*, vol. 12, n° 2, 2011b, p. 37.

## Résumé

Les encres ferrogalliques sont sensibles à l'eau et certains traitements de restauration provoquent, autour des traits, des halos bruns, plus ou moins perceptibles, qui s'accompagnent d'une migration de fer préjudiciable à la conservation du support. Ces migrations sont difficiles à éviter car les tests de solubilité pratiqués par les restaurateurs sont peu fiables.

Un test colorimétrique a été récemment proposé pour évaluer les risques de migrations au cours d'un renforcement avec une colle à base d'eau. Il consiste à tester la procédure de renforcement elle-même qui doit être appliquée sur un papier portant une inscription d'encre ferrogallique et préalablement imprégné de bathophénanthroline, un réactif qui se colore en rose en présence de traces de Fe(II). L'absence de couleur rose (test négatif) permet de conclure à l'innocuité de la procédure. Ce test fonctionne bien pour évaluer l'impact des colles aqueuses et nous avons cherché à l'utiliser sur d'autres types de traitement, en rapprochant au besoin les résultats obtenus avec l'examen de documents originaux. Ce test s'avère inadapté pour évaluer les traitements par immersion et les traitements à base de solvants organiques. Il permet en revanche une évaluation fiable des traitements aqueux où l'apport d'eau est modéré, sans extraction possible.

## Abstract

Iron gall inks are sensitive to water and some restoration treatments involving water cause brown halos around the lines. These are accompanied by iron migration which is detrimental for the conservation of the support. These phenomena remain difficult to predict: solubility tests performed by paper conservators remain unreliable. A colorimetric test has recently been proposed for assessing the act of treatment itself, which is applied to a paper impregnated with bathophenanthroline and stamped with an iron gall ink. Migrations of Fe(II) out of the ink line are visually assessed through the occurrence of pink halos. This test is particularly sensitive. If no pink halo appears, the treatment process can be implemented with confidence on original objects.

As this test ensures a satisfactory procedure when repairing originals, it is tempting to use it more generally for any solvent-based treatment. To this end, several treatments were evaluated and the results compared with the examination of original manuscripts. This test appears poorly reliable to evaluate organic solvent-based treatments. It is not suitable for assessing water immersion treatments but gave convincing results when evaluating treatments using a moderate addition of water and where there is no possible extraction of soluble components.