

# Préserver les premiers papiers industriels

## Un (in)soluble casse-tête ?

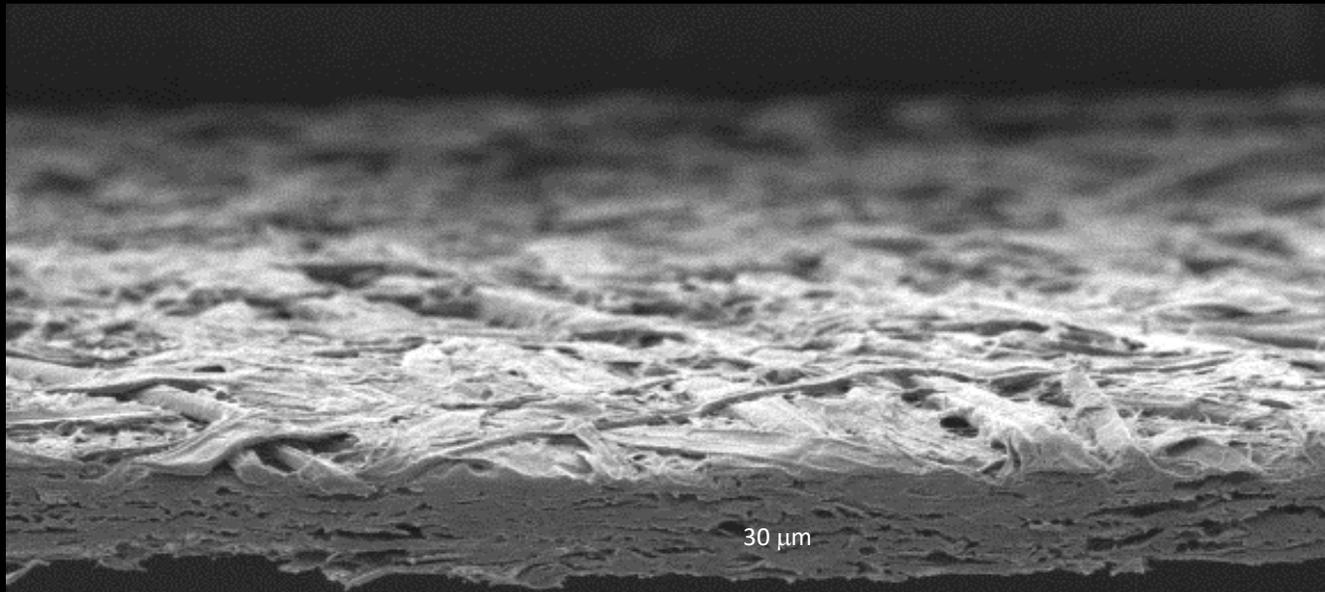
Anne-Laurence Dupont

Zied Souguir, Camille Piovesan, Nathan Ferrandin-Schoffel,  
Julien Retailleau, Camille Barbier

Odile Fichet, Isabelle Fabre-Francke (Univ. Cergy-Pontoise)

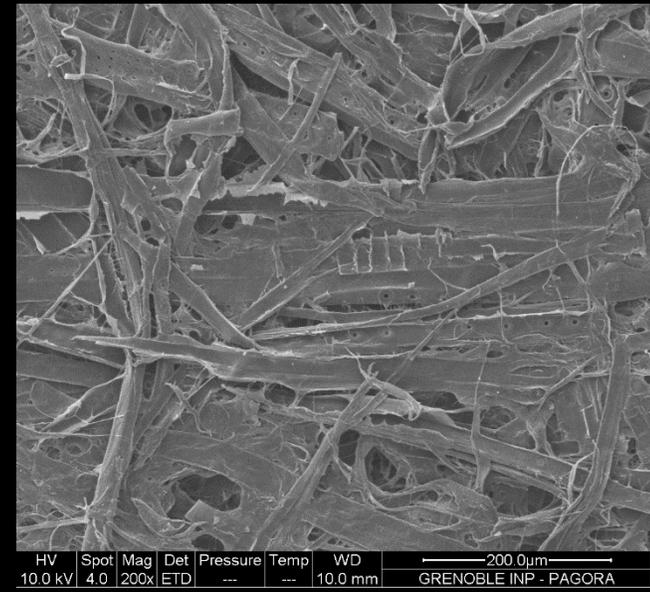
Gérard Mortha (INP Grenoble Pagora)

Hervé Cheradame (Univ. Evry, Polytheragene)



MEB pâte TM (ou PCTM) datant de 1946

HV	Spot	Mag	Det	Pressure	Temp	WD	← 300.0μm →	
10.0 kV	4.0	150x	ETD	---	---	10.0 mm	GRENOBLE INP - PAGORA	



HV	Spot	Mag	Det	Pressure	Temp	WD	← 200.0μm →	
10.0 kV	4.0	200x	ETD	---	---	10.0 mm	GRENOBLE INP - PAGORA	



10.0 kV	x500	50 μm	001188
---------	------	-------	--------

MEB Whatman no.1, coton, 2002 (@ CRCC)



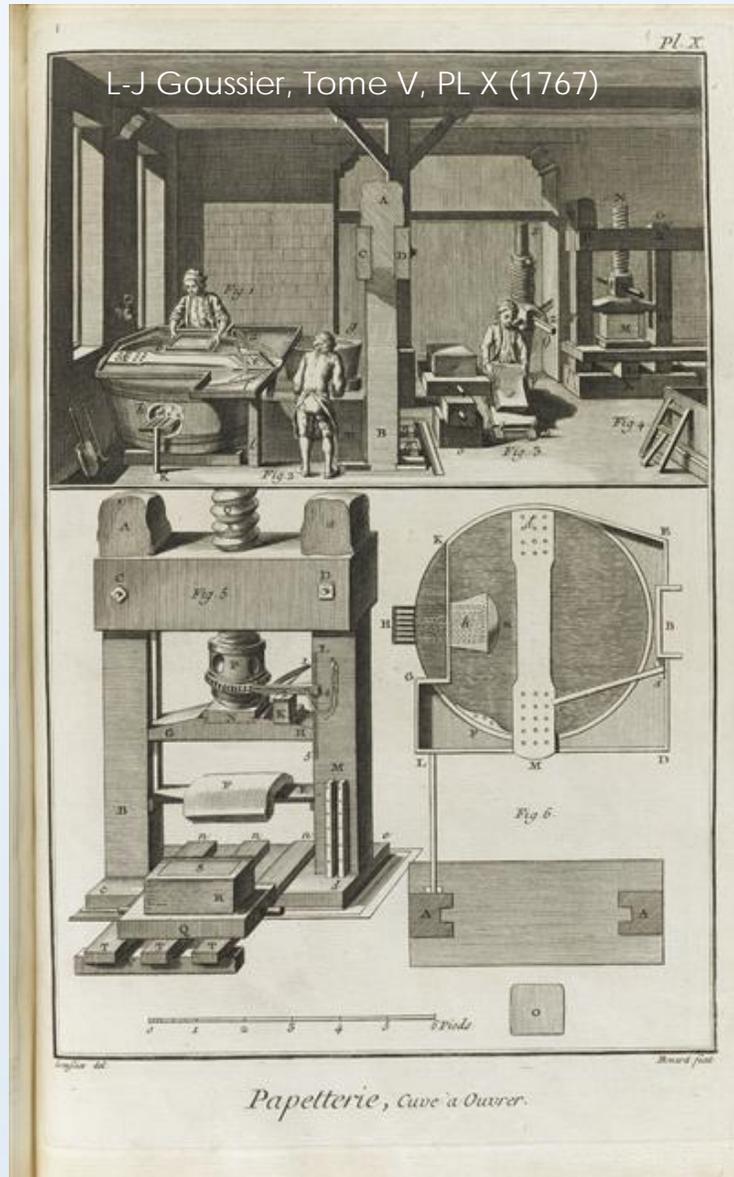
Mongolie, les Xiongnu de l'Arkhangai.  
Eds. J.P Desroches & G. André (2007)

Papier archéologique retrouvé à Gol-Mod  
dans un embout de baleine en bronze  
Char d'apparat  
Tombe T20  
civilisation Xiongnu (Mongolie)  
daté 1<sup>er</sup> s. avant - 1<sup>er</sup> s. de notre ère





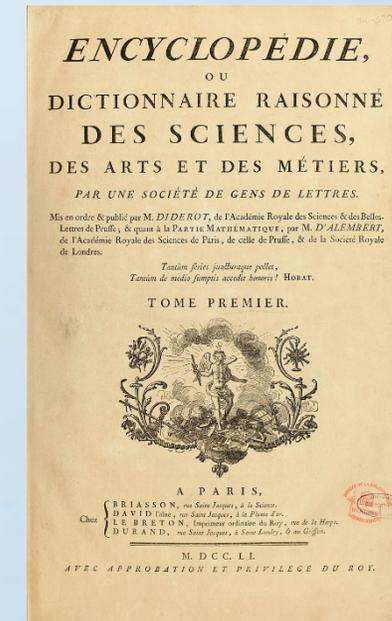
# papier en Europe XI-XVIIIè s.



- Fabrication artisanale

1. Feuille à feuille (à la forme)
2. Matière première : chiffon
3. Additif d'usage : encollage gélatine/alun

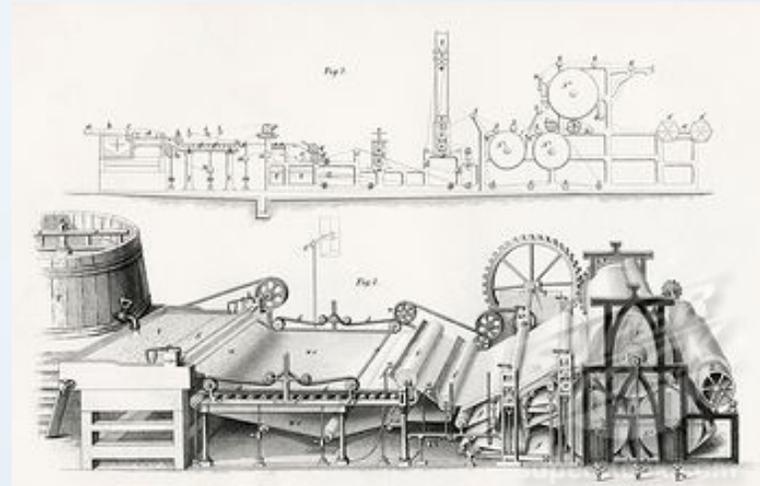
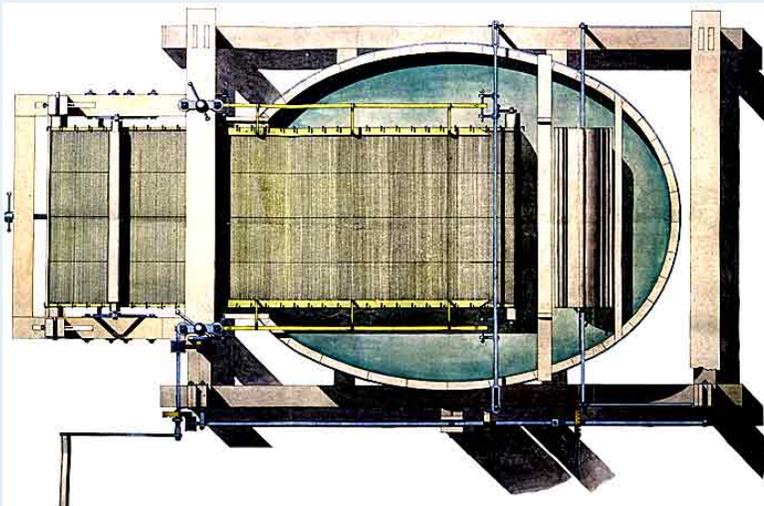
→ Stabilité, permanence



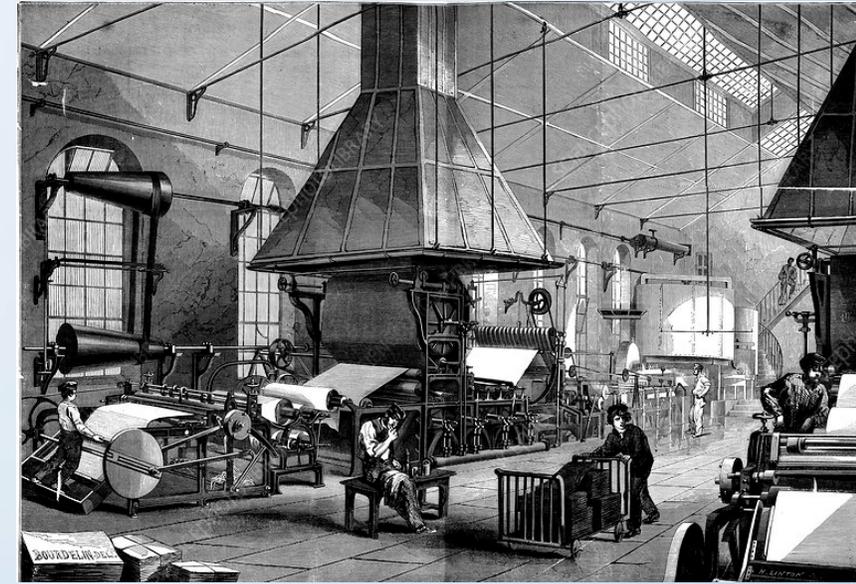
# production papetière au XIX<sup>e</sup> s.

- Fabrication industrielle
  1. Production en continu

1799, Nicolas Louis Robert : première machine à papier en continu "à grande étendue"



Fourdrinier. Cyclopaedia of Useful Arts and Manufactures. C Tomlinson (1852)



Fabrique de papier XIX<sup>e</sup> s. Corbeil-Essonnes. Les Grandes Usines. J Turgan, vol 1 (1875)



usine Nordregio, Värmland (Suède)

# production papetière au XIX<sup>e</sup> s.

- **Fabrication industrielle**

2. Matière première fibreuse : bois

3 . Additifs d'usage :

- encollage colophane-alun (acides résiniques)

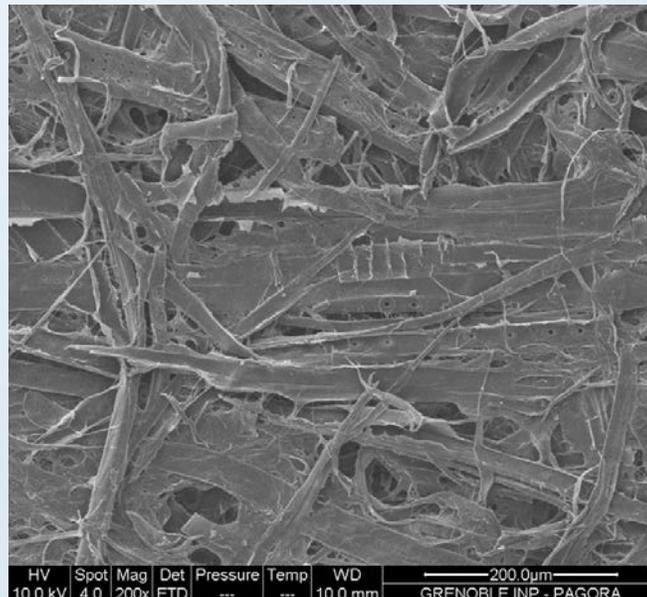
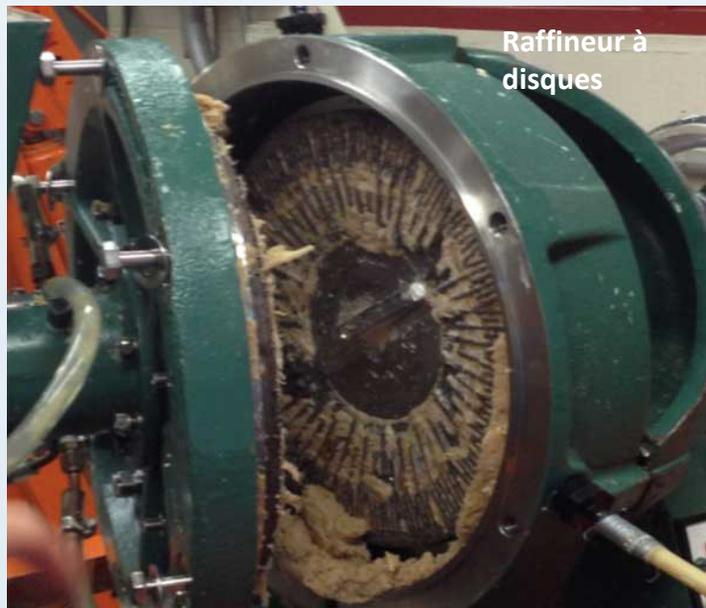
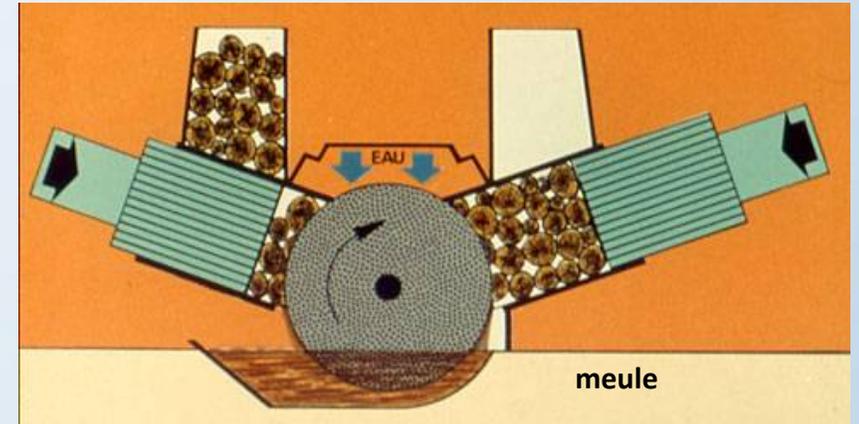
- charges minérales (souvent silicate d'aluminium : kaolin)



Albrecht Dürer

# production papetière au XIX<sup>e</sup> s.

- Procédés de mise en pâte
    - **Mécaniques** par broyage des rondins écorcés ou de billes sur meules ou par raffinage des copeaux sur disques (1845)
- pas de purification de la lignine du bois

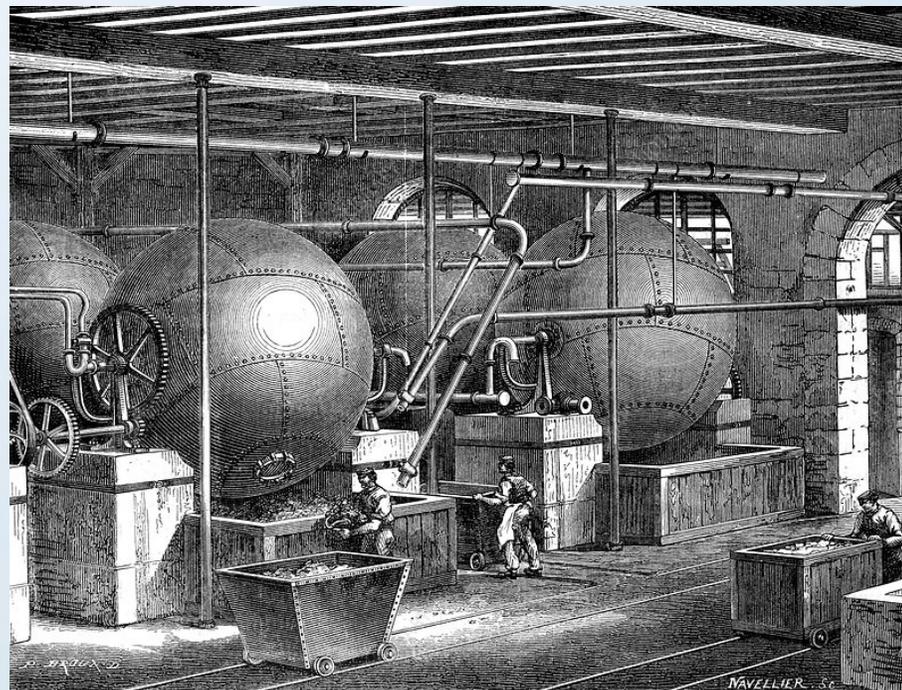


# production papetière au XIX<sup>e</sup> s.

- Procédés de mise en pâte
  - Mécaniques
  - Chimiques par ajout d'alcali (procédé à la soude, 1854 et procédé au sulfate puis kraft, 1884) ou par ajout d'acide (procédé au bisulfite, 1867) → purification de la lignine, partielle (pâtes écrués) ou totale (pâtes blanchies)

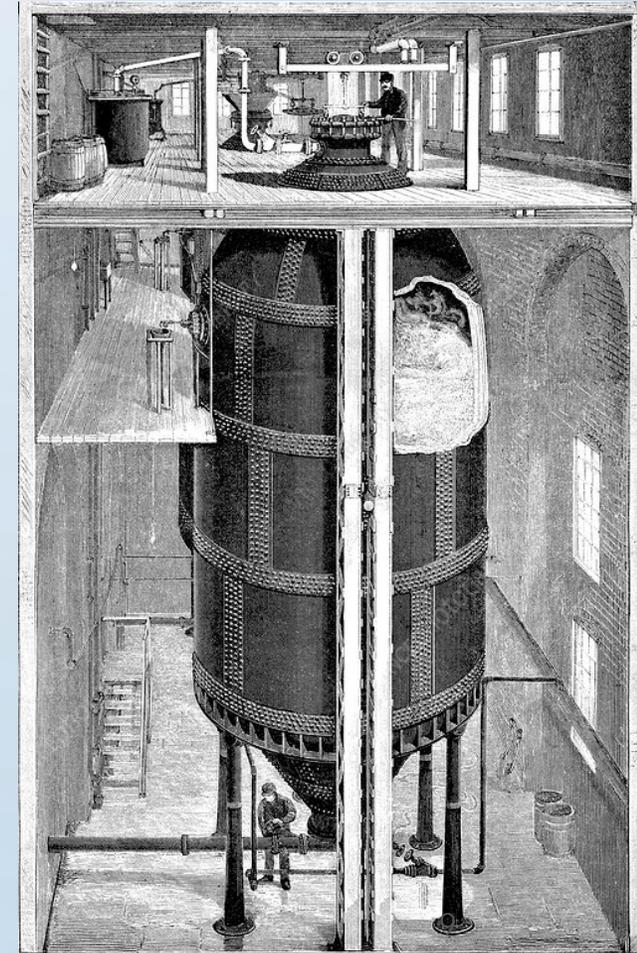


Machinerie de production de pâte Kraft en 2020  
CNBM



Lessiveurs 1867

Fabrique de papier 19<sup>e</sup> s. Procédé au bisulfite.  
'La Science Illustrée', Vol 22 (1898)



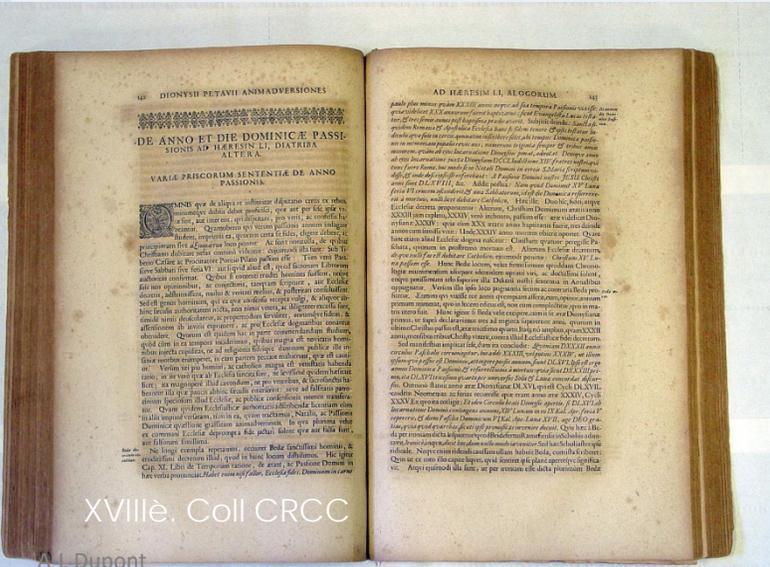


Archives Nationales, Bâtiment Napoléon III, salle 117 (juillet 2010)



Réserve BnF

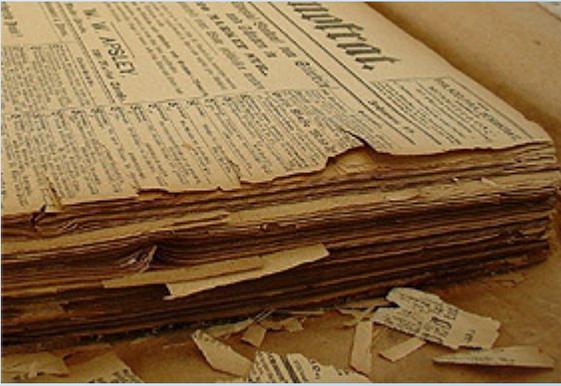
Lignine et colophane-alun sont les causes principales du jaunissement et de l'acidité des premiers papiers industriels



XVIIIè. Coll CRCC

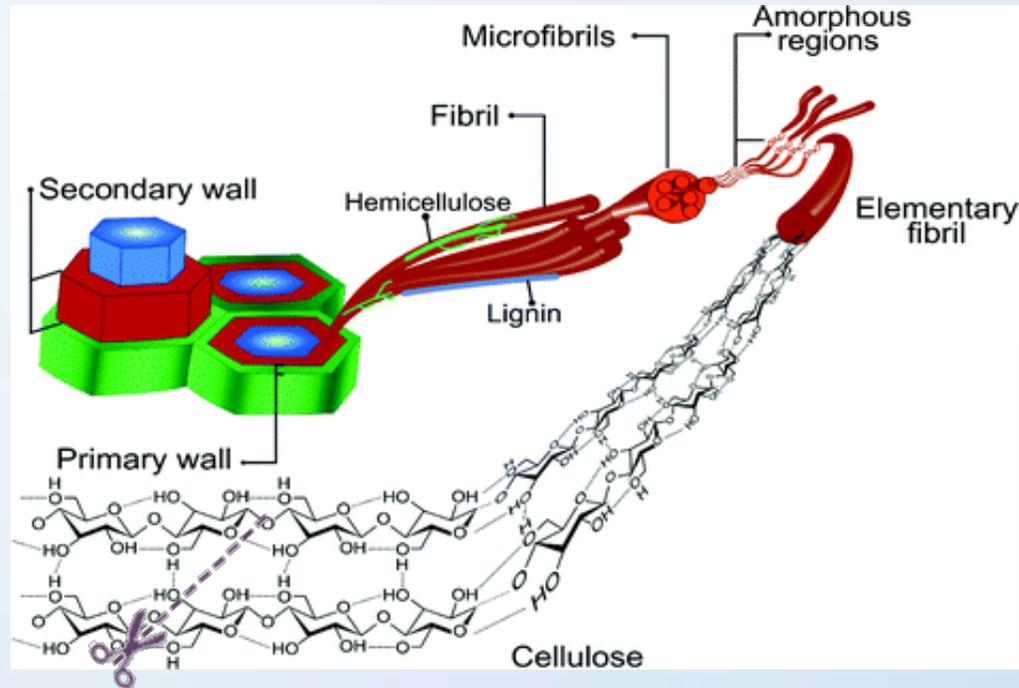


Herbier Buffon XVIIIè, MNHN



# Vieillessement du papier

## Acidité



 = acides / H<sup>+</sup>

Hydrolyse "acide"

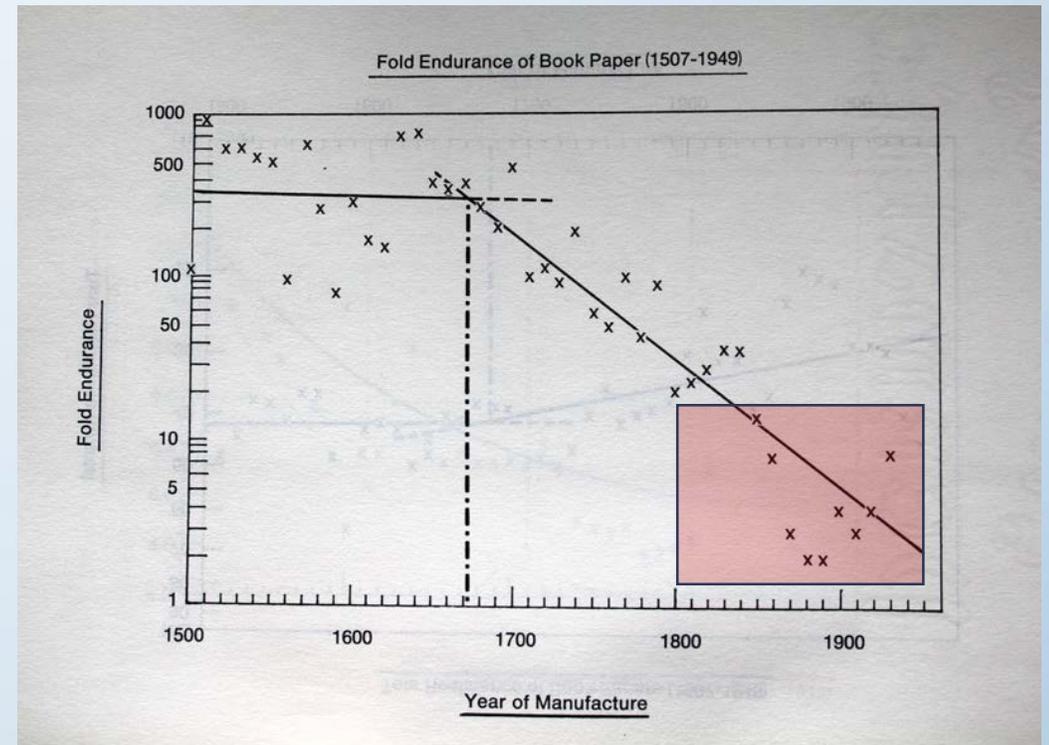
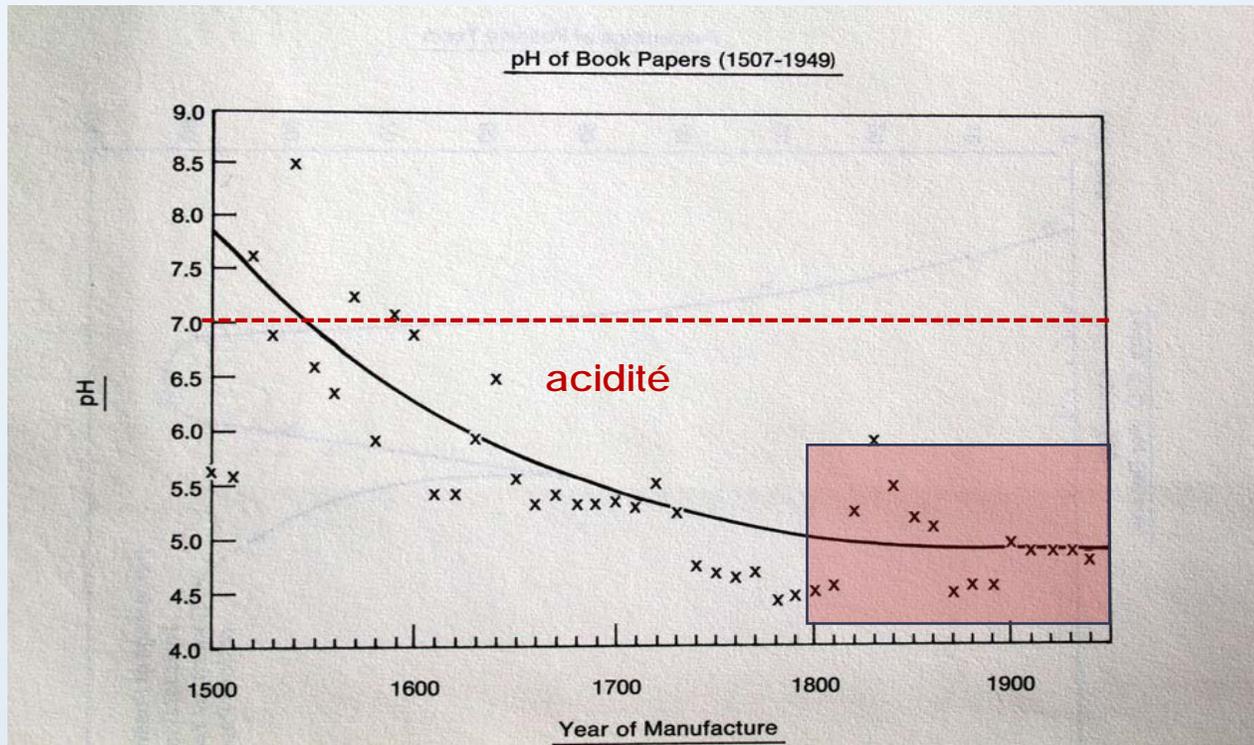
Nombre moyen de monomères de glucose des chaînes de cellulose dans les fibres constitutives d'un papier de bonne qualité

≈ 2000-3000 (degré de polymérisation, DP)

# Vieillesse du papier

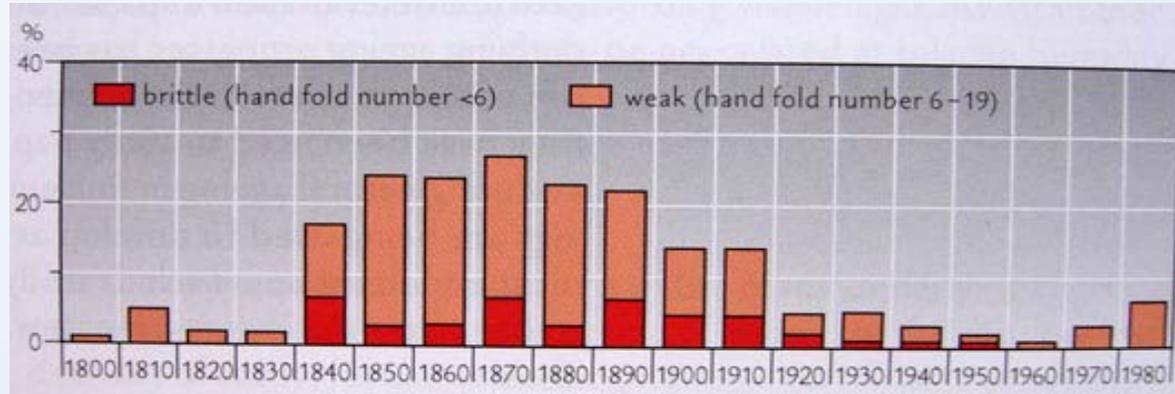
## Acidité / Fragilité - L'étendue du problème

W. Barrow  
Bibliothèque du Congrès (US)  
Coll. 1500-1949

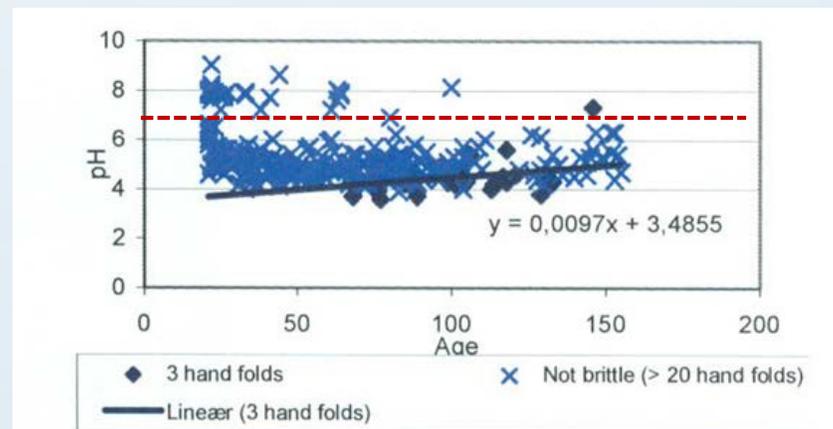


# Vieillesse du papier

## Acidité / Fragilité - L'étendue du problème



Porck *et al.*, 1988  
Archives La Haye  
Coll. 1800-1980



“brittle” : dépassement de la durée de vie « utile » du papier

→ « **incommunicabilité** »

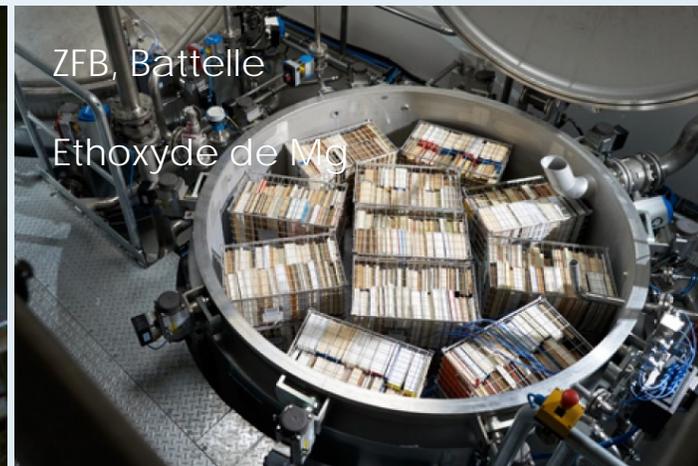
Hansen & Vest, 2008  
Bibliothèque Royale du Danemark  
Coll. 1800-1985

# La désacidification

Une méthode utilisée de longue date

Un des premiers traitements d'atténuation de l'état de dégradation des documents et œuvres sur papier

- Additif alcalin en solution
  - Extrait l'acidité soluble et **neutralise**
  - Dépose une **réserve alcaline**
  - A l'échelle de l'atelier de restauration : **sels alcalins en solution aqueuse** (hydroxyde de calcium, bicarbonate de magnésium)
  - A l'échelle des collections de bibliothèques et d'archives : traitements industriels à grande échelle, "**désacidification de masse**" (composés organo-magnésiens dans des solvants non aqueux)



# Autres actions de préservation / atténuation

- Régulation et contrôle climatique des vitrines, salles d'exposition, réserves et magasins

Température, humidité relative,  
Polluants atmosphériques, COV,  
O<sub>2</sub> : anoxie, hypoxie

- Transfert de support et numérisation



© TownsWeb Archiving



Waldseemüller 1507 World Map, Bibliothèque du Congrès

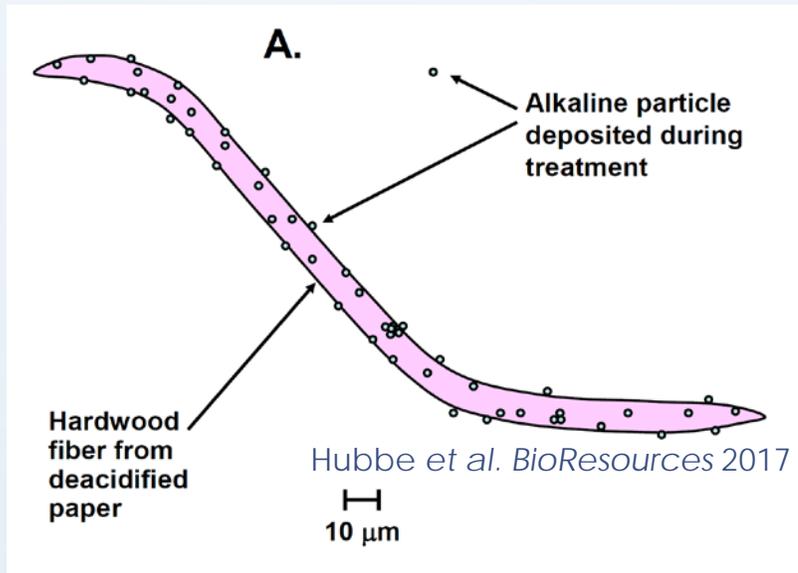
Buell Map 1784, Bibliothèque du Congrès



# Efficacité de la désacidification de masse

+ ...

+/- ... selon le procédé



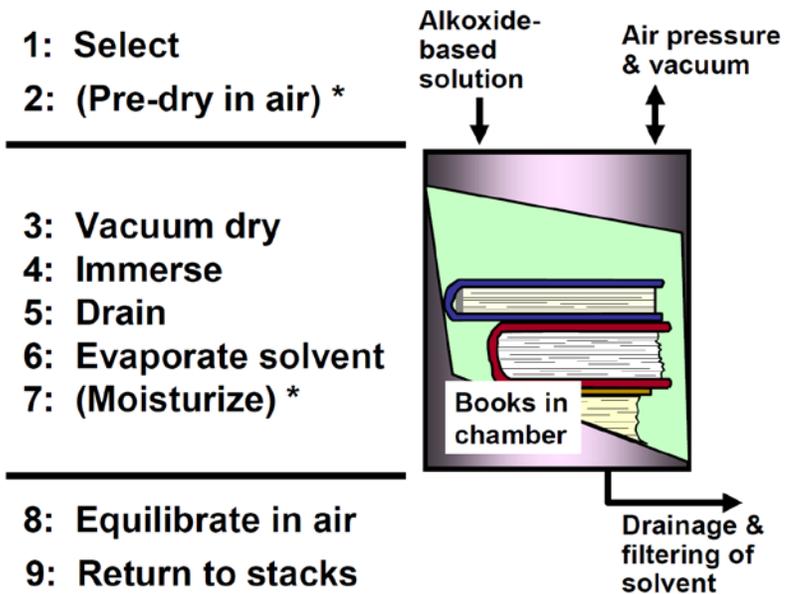
- 😊 pH du papier entre 7,5 et 10
- 😊 Réserve alcaline
- 😊 Stabilisation du papier
- 😊 Compatibilité avec la plupart des médias graphiques (solvants organiques)

- 😊 😞 Distribution des particules
- 😊 😞 Composés organo-magnésiens réputés favoriser le jaunissement de certains papiers

**La désacidification est une mesure de préservation largement validée et acceptée pour stabiliser le papier**

- durée de vie utile  $\times 3.5$  (PaperTreat – projet EC )
- à utiliser en synergie avec d'autres stratégies de préservation

# Efficacité de la désacidification de masse



**Fig. 1.** Sequence of established and possible optional steps in a typical nonaqueous solution-based deacidification system. "\*" = non-standard step, as discussed.

Hubbe *et al.* 2018

- ...



Procédé long en plusieurs étapes :

1. Pré-séchage (48 h)
2. Traitement (1-2 h)
3. Post-séchage (24 h)
4. Reconditionnement (3-4 semaines)



Aucun procédé actuel de désacidification de masse n'apporte de renforcement au papier

La désacidification de masse n'est plus utilisée en mode **curatif** mais en mode **préventif**

# Quelles collections sont le plus à risque ?

## Collections hors-jeu

- Papiers lignocellulosiques devenus fragiles : **collections premiers papiers industriels**
- Pourcentage toujours croissant de documents en danger
- Quelles solutions pour leur conservation matérielle ?
- Quelles solutions pour pouvoir les manipuler ? (accès, numérisation)

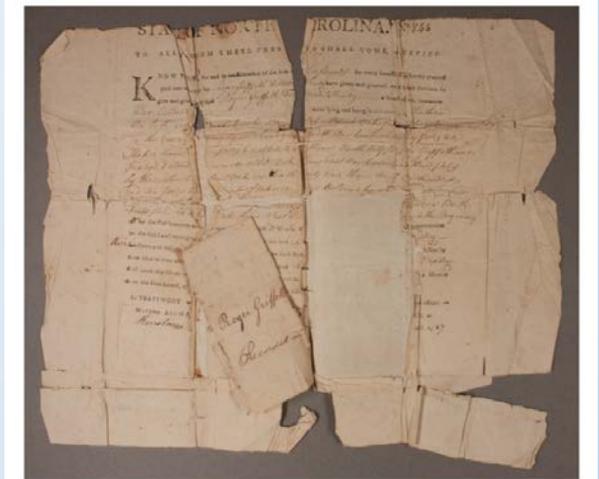


Fig. 1. Before Treatment: 18th century indenture



Fig. 2. After Treatment: Indenture stabilized for digitization

Réel besoin d'un procédé efficace de soutien ou de renforcement des fibres cellulosesiques et applicable en masse

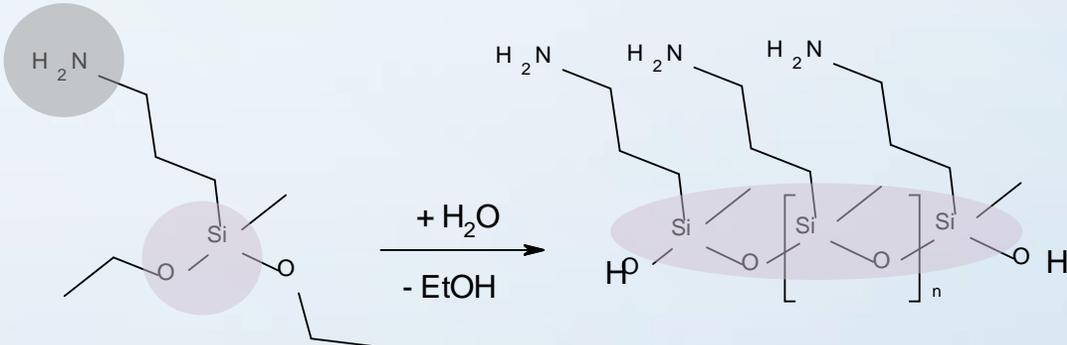
Miller & Tedone, 2011

# Renforcement / désacidification

Traitement **one-pot** de **renforcement/désacidification simultanés** des documents acides et fragiles utilisant la chimie des siloxanes



Neutralisation  
Réserve alcaline  
Adsorption



**AM**  
3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane

**poly-AM**  
Polymérisation  
Soutien mécanique

**Aminoalkylalcoxysilanes  
AAAS (3AS)**

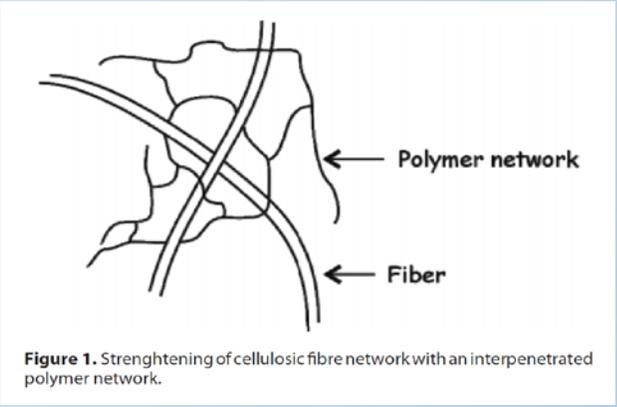
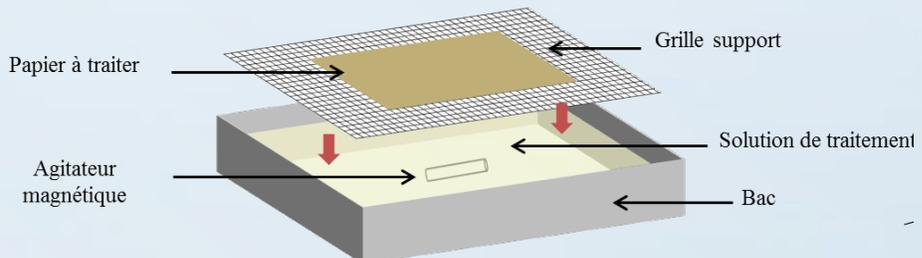
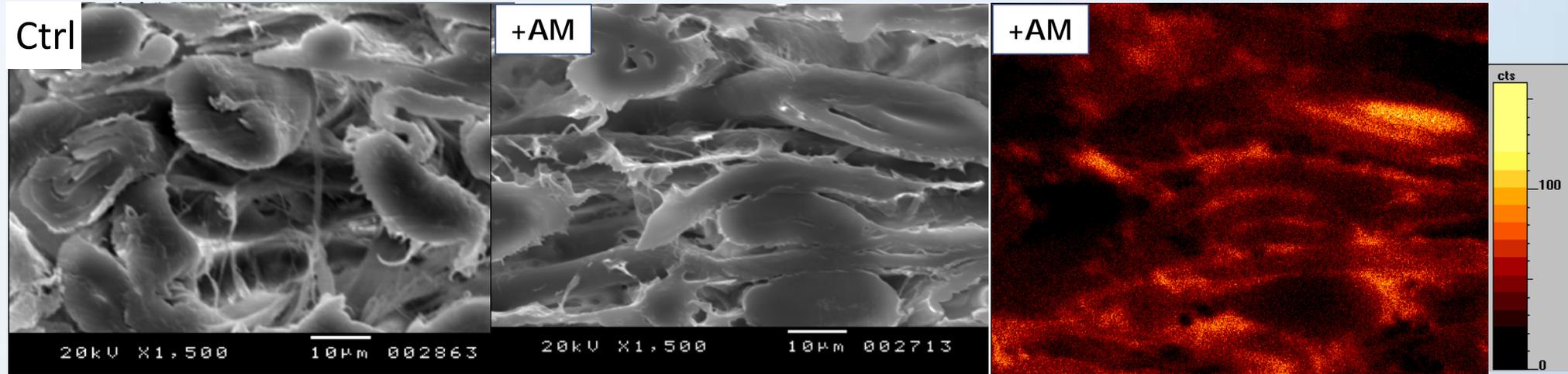


Figure 1. Strengthening of cellulosic fibre network with an interpenetrated polymer network.

# Pénétration dans le papier

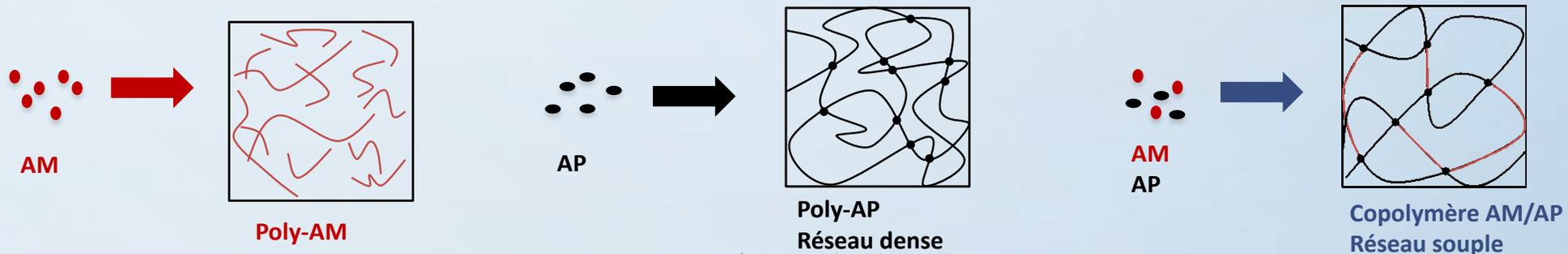


MEB/EDS (cartographie du silicium)

Souguir *et al* 2011

Papier coton trempé 30 min dans une solution à 10% AM

**Diffusion** des siloxanes via les pores et les espaces entre les fibres  
Pénétration à cœur

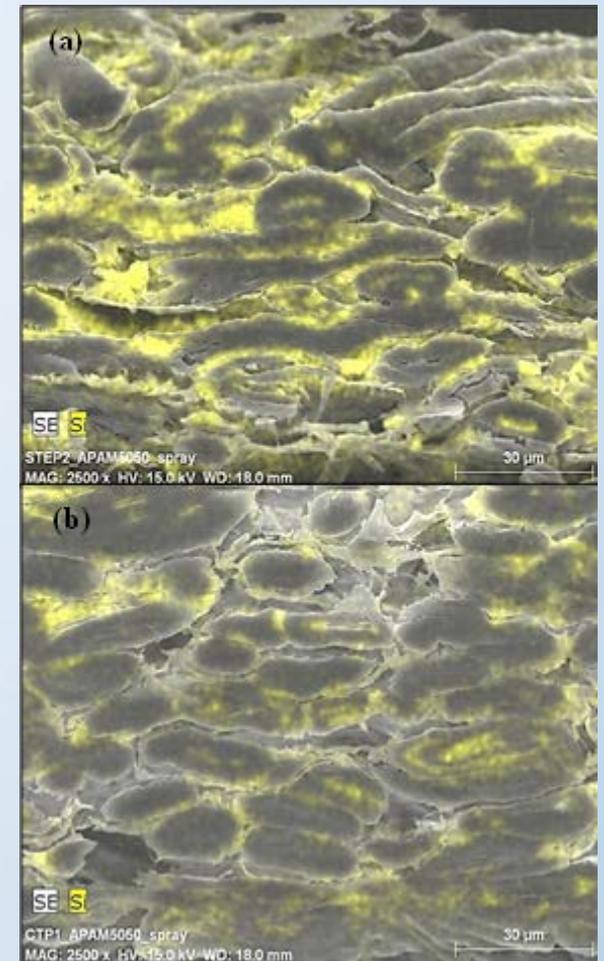


# Les AAAS et le papier

## Quelques résultats obtenus avec des papiers modèles

1. Répartition homogène dans l'épaisseur du papier
2. Alcalinité : pH = 8 - 9
3. Réserve alcaline adéquate [0,35 - 0,45] mol/kg  
✓ norme ISO 9706 - Prescriptions pour la permanence
4. Amélioration conséquente de la **résistance en traction** et de la **résistance au pliage**

papier	"neuf"	vieillesse accéléré → 15 doubles plis
Coton non encollé / encollé C/A	14 x / 3 x	3 x
pâte mécanique résineux non encollé	2,5 x	0,8 x
PM et pâte bisulfite résineux encollé colophane/alun	4 x	0 x

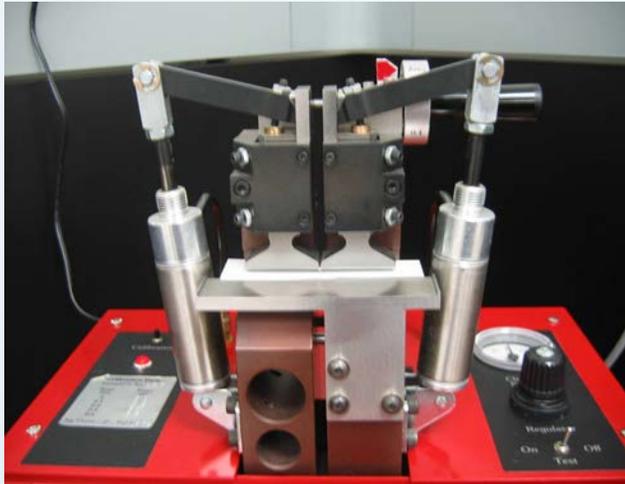


papier coton traité  
SEM-EDS cartographie du silicium  
Piovesan *et al.* 2014, 2017 & 2018



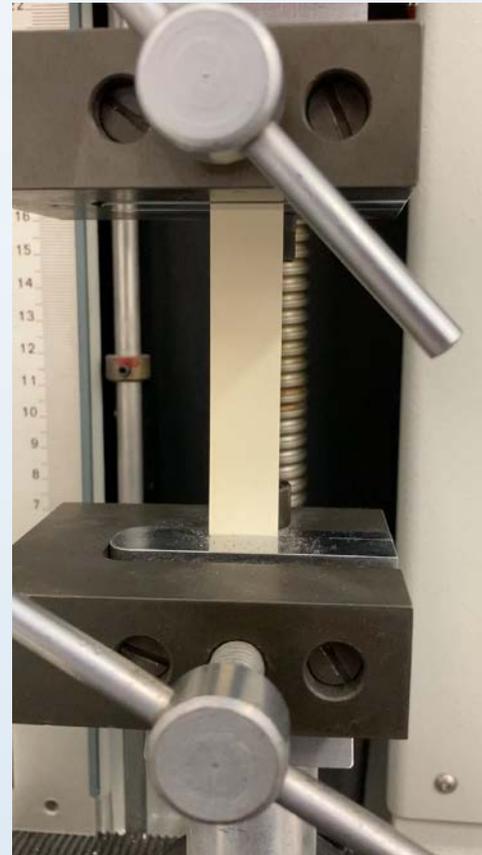
Et les papiers anciens ?

# Comment mesure t'on l'efficacité de renforcement du traitement ?



## Résistance en traction à mors disjoints

Résistance des fibres et des liaisons interfibres



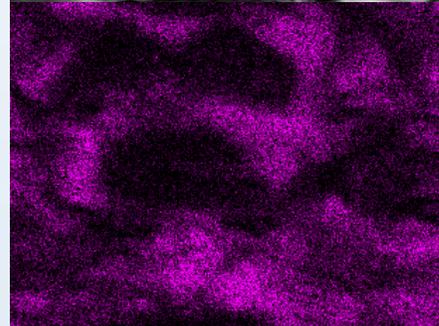
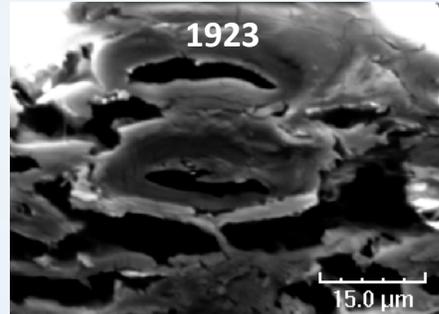
## Résistance au pliage

Contrainte d'usure, combinaison des propriétés de flexibilité et de résistance en traction du papier

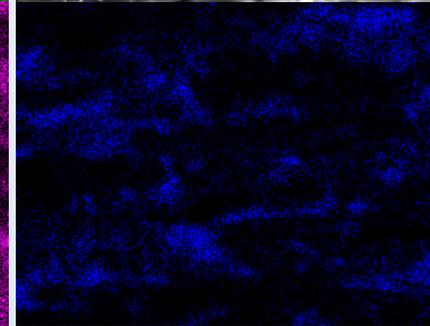
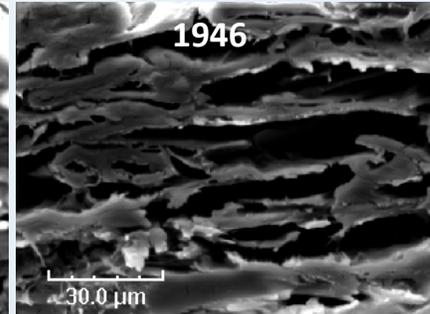
# Facteurs limitants

## Papiers anciens (acides) et +/- riches en lignine

livre 1923  
Mélange de  
pâte mécanique de meule  
et pâte bisulfite blanchie  
pH = 5,3

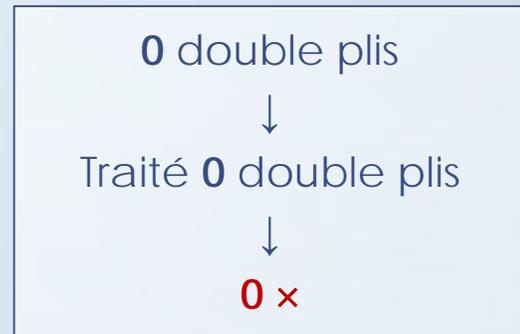


Lignine +



Lignine +++

livre 1946  
pâte thermomécanique  
pH = 4,7



Souguir *et al.* 2012

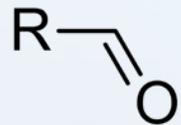
**Répondent favorablement au traitement** : papiers lignocellulosiques acides qui ont encore une tenue mécanique, même faible

**Récalcitrants au traitement** : Papiers lignocellulosiques acides de **pâte mécanique et en fin de vie**

# Voies d'optimisation

**Entrave** : réactions indésirables entre les AAAS et les groupes oxydés dans le papier

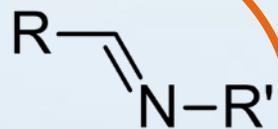
Exemple : réaction avec les *carbonyles*



papier



AAAS



imine



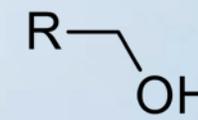
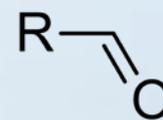
- Coloration
- Moins de réserve alcaline
- Moins d'interactions avec la cellulose

→ *inhiber cette réaction !*



Étape de réduction avant traitement AAAS

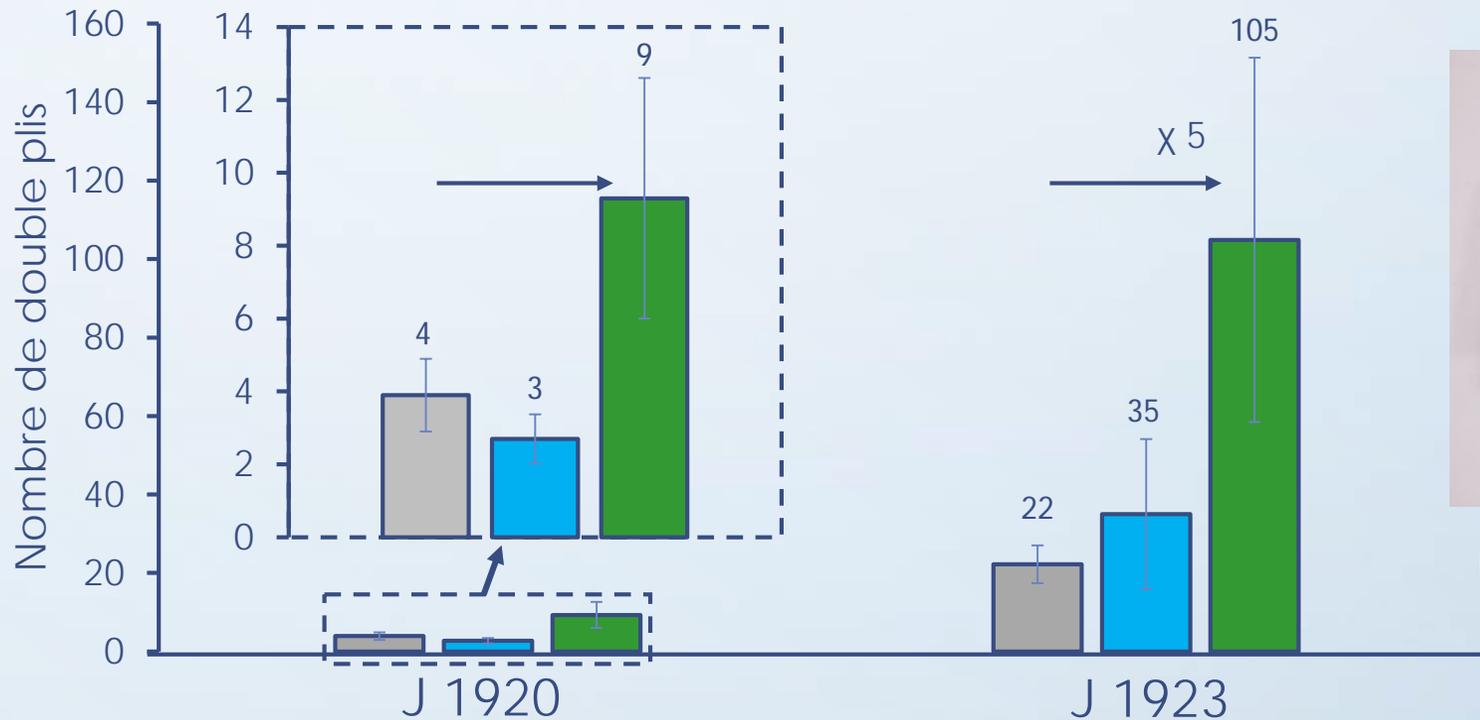
$\text{NaBH}_4$  (borohydrure de sodium)



Pas de production d'imes

# Voies d'optimisation

Réduction de deux papiers journaux (moyennement et très fragile)



Ferrandin-Schoffel et al., 2021 & 2022



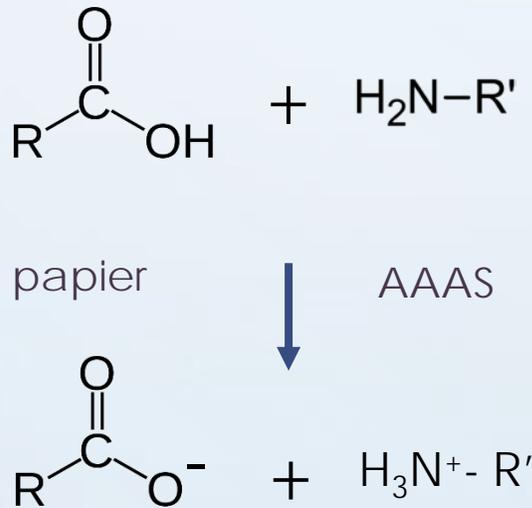
La pré-réduction permet de renforcer les papiers récalcitrants

# Voies d'optimisation

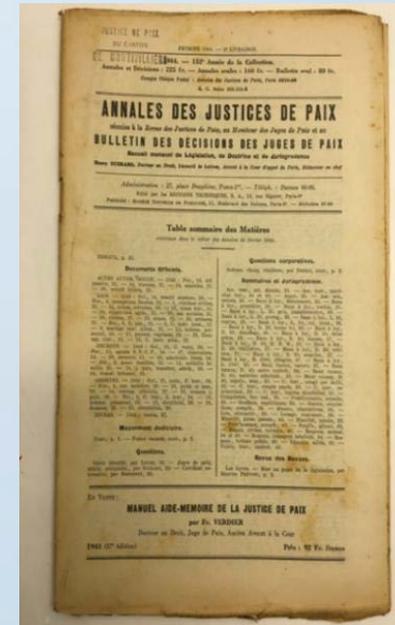
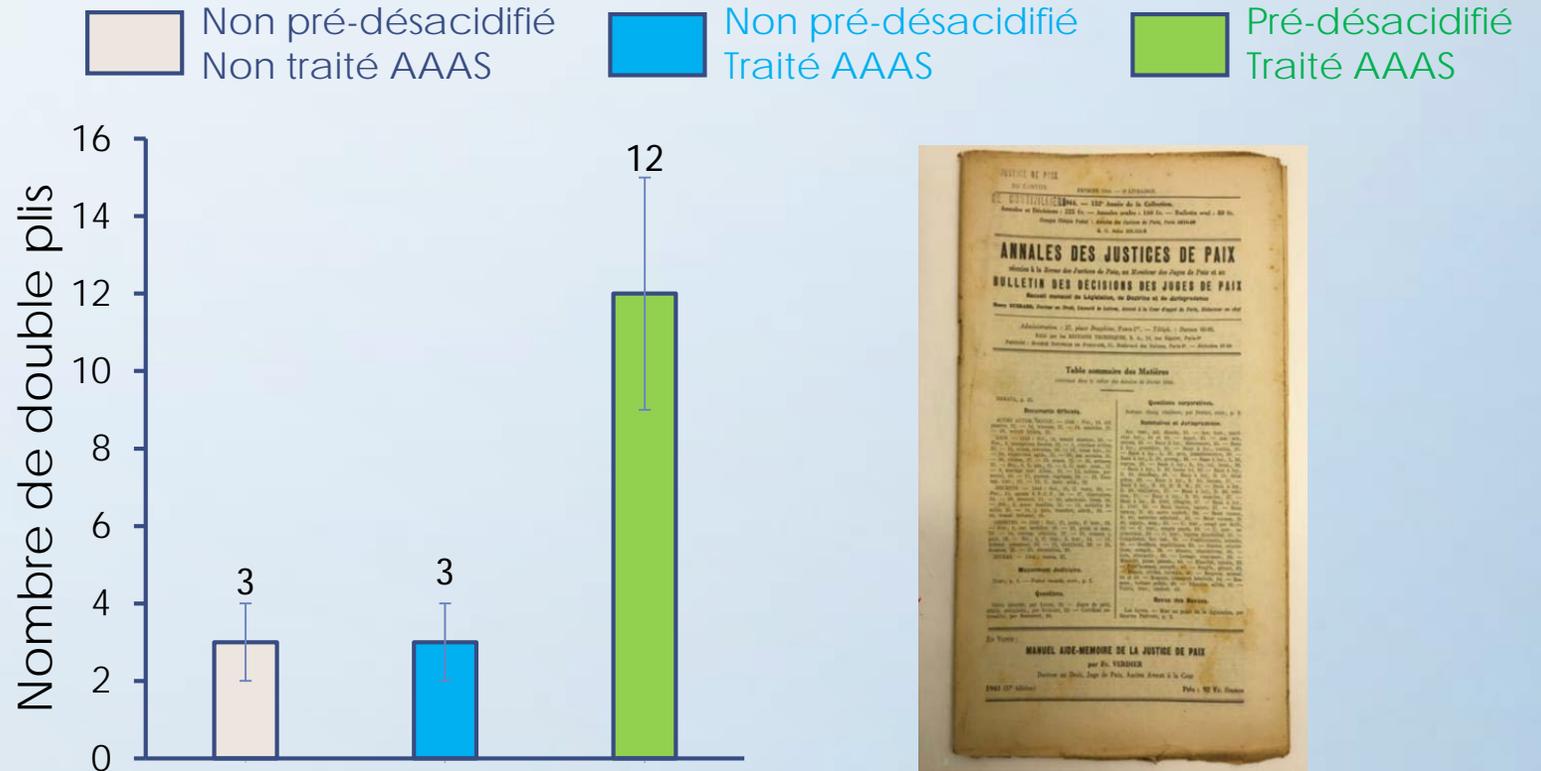
**Entrave** : réactions indésirables entre les AAAS et les groupes oxydés dans le papier

Exemple : réaction avec les **carboxyles**  $\longrightarrow$  étape de lavage / pré-désacidification

Formation de sels d'ammonium



La pré-désacidification permet aussi de mieux renforcer des papiers récalcitrants



# Propriétés fongistatiques des AAAS

Magasin des AD de la Vendée  
inondé mai 2016  
300 m l archives  
contemporaines (1939-2007)

assèchement de  
l'atmosphère, dégâts  
maîtrisés



AD du Var  
3500 registres inondés  
Juin 2010

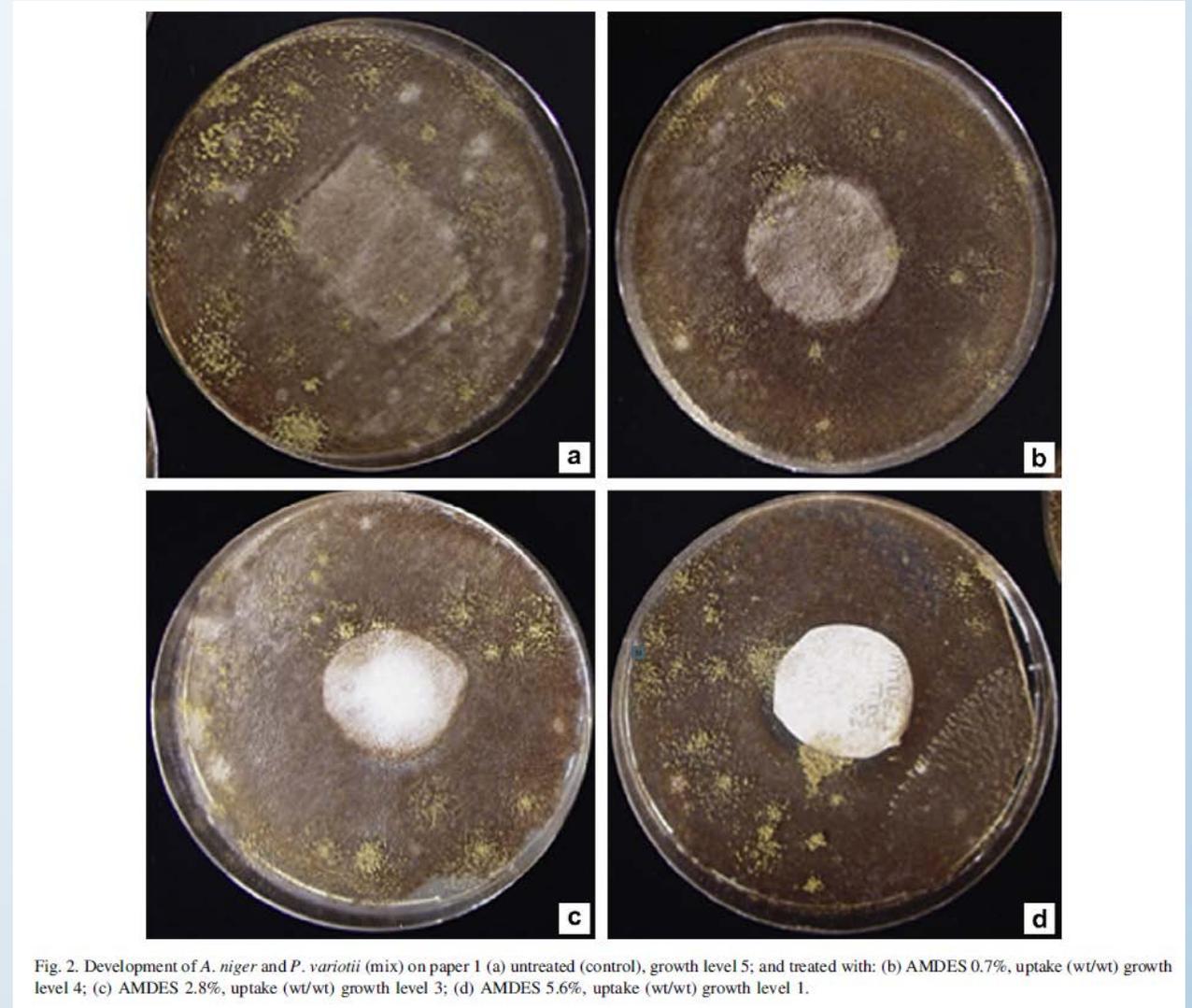


Fig. 2. Development of *A. niger* and *P. variotii* (mix) on paper 1 (a) untreated (control), growth level 5; and treated with: (b) AMDES 0.7%, uptake (wt/wt) growth level 4; (c) AMDES 2.8%, uptake (wt/wt) growth level 3; (d) AMDES 5.6%, uptake (wt/wt) growth level 1.

# Nous remercions

P Vallas, S Bouvet, E Le Bourg, E Pellizzi (BnF)

K Fatyeyeva (Univ Rouen)

J-B d'Espinose de Lacaillerie (ESPCI)

T-P Nguyen, C Sibille-de Grimoüard (SIAF)

C Martineau-Corcos, M Haouas (IVL, UVSQ)

*CNRS (Progr Matériaux)*

*Ministère de la culture (Progr Nat Recherche Conservation  
Mat. Patr. Culturel)*

*Fondation des Sciences du Patrimoine*

Publications : <https://crc.mnhn.fr/fr/annuaire/anne-laurence-dupont-9048>

