

## Compte-rendu de séminaire

Analyses physico-chimiques des encres ferrogalliques  
Thèse de Cédric Burgaud  
Science des matériaux. Université de La Rochelle  
C2RMF

25 avril 2007

Mots clés : conservation, encres ferrogalliques, dégradation, histoire des matériaux

Dans le cadre des vendredis du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) organisés par Natalie Coural responsable de la section documents graphiques, Cédric Burgaud est venu présenter le travail en cours sur la compréhension des phénomènes de dégradation des encres ferrogalliques. Cette thèse réalisée à l'Université de La Rochelle est le fruit d'un partenariat entre Véronique Rouchon du Centre de Recherche sur la Conservation des Documents Graphiques (CRCDG) et Alain Wattiaux de l'ICMCB.

Je remercie Véronique Rouchon pour sa relecture attentive.

### Résumé

« Les encres ferrogalliques étaient fabriquées à base de sulfate de fer, de tannin et de gomme arabique. L'action néfaste du fer dans le processus de dégradation de la cellulose est connue. Mais celle des autres constituants des encres et du papier est encore mal connue. Pour pouvoir étudier de façon ciblée l'influence de tel ou tel ingrédient, il est nécessaire de fabriquer des échantillons en laboratoire »<sup>1</sup> puis d'étudier leur altération en cours de vieillissement artificiel afin de comprendre le rôle de chacun des constituants dans la dégradation des encres et des papiers. La mise au point de méthodes d'analyses permet de détecter les composés présents : spectrométrie Mössbauer (étude des mécanismes d'oxydoréduction en étudiant les proportions fer II et fer III), analyses Raman et infra rouge (spectre des constituants des encres bien différenciés)... Cette étude permettra de mieux appréhender les phénomènes de dégradation constatés sur les documents anciens.

Une recherche complémentaire porte sur l'application des méthodes électrochimiques pour évaluer la solubilité des encres et des produits de dégradation. Une cellule expérimentale basée sur des mesures électrochimiques (différence de potentiel) permet d'analyser sans destruction du papier les composés qui partent en solution lors des bains de lavage ou de désacidification soit 15 à 60% du fer selon les particularités des mélanges effectués pour obtenir de l'encre.

### Commentaire

Cette étude devrait inciter à la prudence quant à l'utilisation de méthodes d'immersion des documents contenant des encres ferrogalliques. Dans le cas d'encre dont la couleur est restée assez claire, un palissement de l'encre peut être constaté ce qui illustre bien ce phénomène. La désacidification devrait être réservée aux papiers très altérés (présence de lacunes).

---

<sup>1</sup> Site internet du C2RMF

## Composition des encres ferrogalliques

« Bien qu'elles soient permanentes et stables, les encres au noir de carbone pouvaient être effacées avec un tampon humide notamment sur du parchemin ou du vélin. Pour remédier à ce défaut, on a inventé l'encre aux sels de fer et à la noix de galle pour écrire sur ces matériaux »<sup>2</sup>. Son utilisation a perduré sur tous les supports d'écriture du Moyen Age à la moitié du XXème siècle. De nombreux ingrédients sont rajoutés ce qui rend difficile l'analyse des matériaux et la compréhension des phénomènes de dégradation : noir de fumée, indigo, vin, vinaigre, urine, cervoise, miel, sel, verre pilé, sucre, mélasse, colorants (bois de campêche, indigo, aniline...) etc. Mais les trois constituants majeurs sont toujours présents : des tanins constitués d'extraits végétaux (noix de galle), le vitriol (sulfate de fer) et un liant.

La connaissance de ces matériaux permet de mieux comprendre les problèmes de conservation inhérents aux encres ferrogalliques.

### Les tannins : la noix de galle

La galle est une tumeur du monde végétal provoquée par des piqûres d'insectes parasites qui y déposent leurs œufs. La noix de galle est une excroissance formée sur le chêne pour se protéger de la larve d'insectes hyménoptères. Les meilleures noix viennent de Tripoli, d'Alep, du Tibre mais aussi d'Occident.

Les tannins sont extraits à chaud, dans de l'eau et parfois dans le vin ou la bière. La couleur dépend de la noix de galle utilisée, elle va d'un brun très clair au brun très foncé. Les molécules carboxypolyphénoliques s'hydrolysent à chaud en molécules plus petites, comme par exemple l'acide gallique.

### Le vitriol

Il s'agit de sulfates métalliques dont la nature chimique diffère selon le métal utilisé :

- sulfate de fer : sel vert bleu, vitriol de Mars, martial ou couperose verte
- sulfate de cuivre : sel bleu ou vitriol de Vénus
- sulfate de zinc : sel blanc

Le vitriol natif provient de la décomposition des pyrites. Il est directement recueilli dans les mines. Le vitriol synthétique est formé à partir du lessivage de pyrite préalablement calcinée qui forme des cristaux ou par la cuisson dans une chaudière en plomb (procédé dû à John Roebuck en 1746) qui permet d'obtenir du sulfate de fer commercialisé aisément dans des tonneaux.

Le vitriol (sulfate de fer) + tannins (noix de galle) vont donner sa couleur à l'encre. L'acide gallique réagit avec les ions ferreux pour donner en présence d'oxygène un précipité d'ions ferriques. La couleur dépend :

- du sel utilisé (fer, cuivre ...)
- de la noix de galle (Alep, occidentale +/- noir)
- du papier (pH, charges, encollages)

---

<sup>2</sup> Yash Pal Kathpalia. Conservation et restauration des documents d'archives. 1973. Unesco. p 47

### **Le liant**

Il donne de l'épaisseur au mélange et maintient le précipité formé en suspension. On utilise principalement la gomme arabique qui provient d'acacias principalement ceux d'Afrique (Sénégal, Soudan), la gomme adragante qui provient du sud-est de l'Europe, du sud-ouest de l'Asie principalement d'Iran mais aussi de Turquie et de Syrie, la gomme de cerisier ou de prunier. Les gommes s'obtiennent en créant des entailles sur les arbres (« tapping »). En Afrique, elles se récoltent pendant la saison sèche de décembre à juin.

Les gommes sont des polysaccharides dont les sucres les plus courants sont le galactose, l'arabinose et le rhamnose. On trouve aussi des ions calcium, manganèse, potassium en impuretés. Ils jouent un rôle non négligeable dans la dégradation des encres comme la formation de gypse à partir des impuretés de calcium réagissant avec le sulfate de fer  $\Rightarrow$  CaSO<sub>4</sub> (gypse).

La gomme arabique favorise l'oxydation du fer.

### **Dégradation du papier et des encres**

La description des constituants permet de comprendre les problèmes rencontrés en conservation.

Les encres ferrogalliques sont susceptibles d'avoir une action néfaste sur le papier pour deux raisons : elles sont tout d'abord très acides (pH compris entre 2 et 3), ce qui engendre des mécanismes d'hydrolyse acide de la cellulose. De plus, la présence de fer accélère considérablement les mécanismes d'oxydation de la cellulose. Ainsi, dans certaines conditions et tout particulièrement lorsqu'elles sont exposées à la chaleur et à l'humidité, ces encres « percent » le papier sur plusieurs couches jusqu'à sa disparition partielle à complète contaminant d'autres supports par contact.

Les manuscrits sur vélin ne sont pas endommagés probablement en raison de leur nature alcaline (forte teneur en chaux).

L'utilisation de charges alcalines dans le papier contribue aussi à retarder les altérations.