



ETUDE PRELIMINAIRE EN VUE D'AMELIORER LES CONDITIONS OPERATOIRES DU TRAITEMENT DE CLIVAGE

Thi-Phuong Nguyen, Stéphane Bouvet

Laboratoire de la Bibliothèque Nationale de France, Paris

1/ But de l'étude

Cette étude a pour but de proposer un protocole opératoire [au traitement de clivage](#) qui soit le plus simple à mettre en œuvre et le plus favorable pour l'intégrité du document traité.

Il s'agit dans un premier temps de vérifier l'utilité et les effets sur les documents de certaines étapes du traitement proposé par la société ZFB telles que le lavage en solution borée et le lavage enzymatique.

2/ Composition des papiers traités

Les papiers étudiés ont une composition parfaitement contrôlée (voir tableau ci-dessous) et ont été fabriqués par le centre technique du papier. La moitié des échantillons a été pré-vieillie en enceinte climatique pendant 3 semaines à 65% d'humidité relative et 80°C conformément à la norme ISO 5630-3 :1996 ; afin de simuler un traitement effectué sur des documents anciens.

fibres	20% de pâte bisulfite blanchie + 80% de pâte mécanique de meule
charges	10% de kaolin d'Arvor 20B
collage	aucun
grammage	52 g/m ²

tableau 1 : composition des papiers CTP étudiés

3/ Nature des traitements

Sur les 6 lots de papiers CTP pré-vieillis et non pré-vieillis, chacun a été soumis à l'un des traitements suivants :

- bain 40°C 2 heures
- bain 70°C 2 heures
- bain borohydrure de sodium (BH₄) 70°C 2 heures + rinçage 70°C 2 heures
- gélatine + bain 70°C 15 minutes + rinçage 70°C 15 minutes
- gélatine + bain enzymatique 55°C + rinçage 70°C 20 minutes

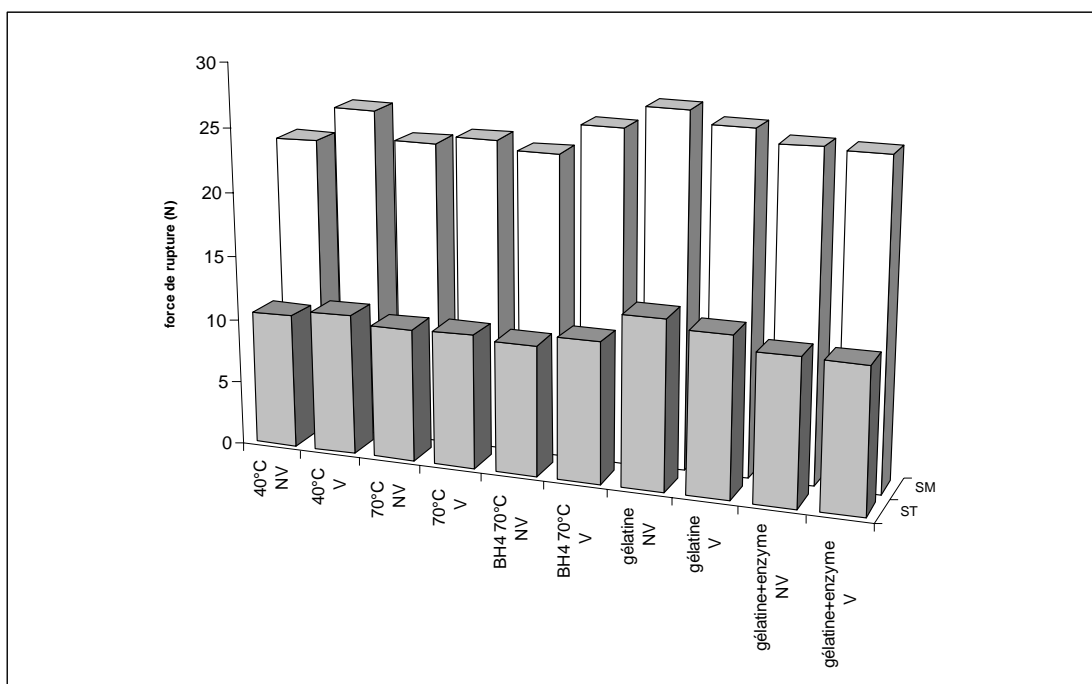
Après séchage sur gore-tex puis en chambre climatisée (23°C, 50% HR) tous les papiers traités pré-vieillis et non pré-vieillis ont été exposés 3 semaines à une température de 80°C et une humidité relative de 65%. A l'issue de ce vieillissement, une série de tests a été effectuée dans le but de comparer les propriétés physiques et chimiques des différents papiers traités : tests mécaniques, mesures du pH, mesures de la couleur, quantification de la gélatine résiduelle.



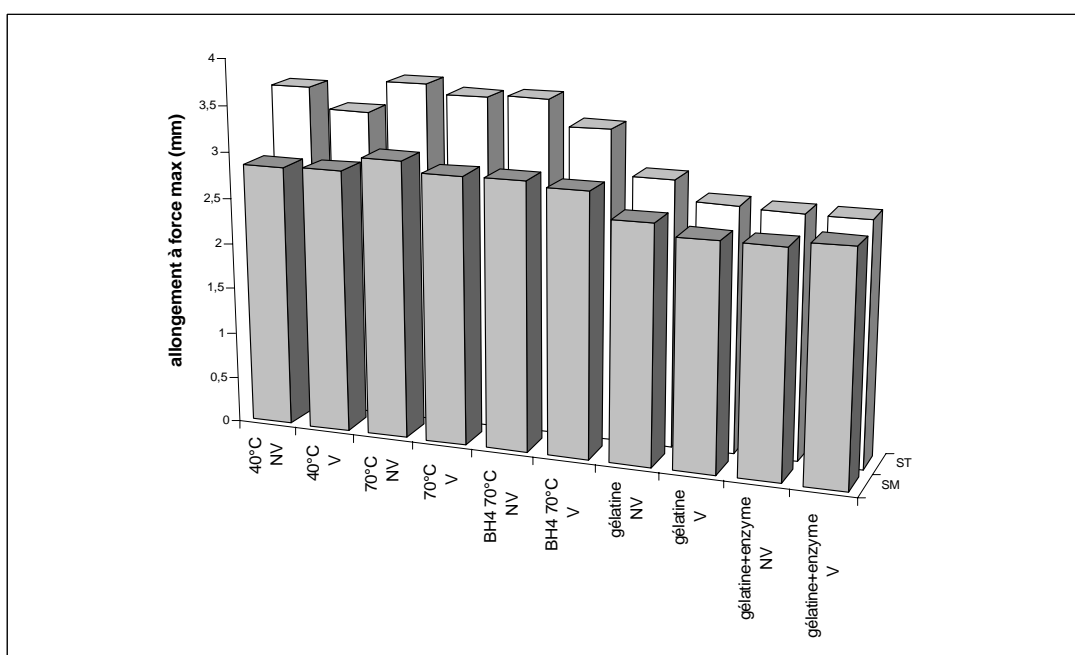
4/ Tests mécaniques

La résistance mécanique des échantillons à la traction a été évaluée grâce à un dynamomètre, appareil constitué de deux mâchoires entre lesquelles on tend l'échantillon. Les mâchoires s'écartent à une vitesse constante et le test s'arrête lorsque l'échantillon se rompt. Les résultats du test s'expriment sous la forme d'une courbe sur laquelle sont reportées les valeurs de résistance à l'étirement (en Newton) et d'allongement (en millimètres).

Les résultats obtenus sont regroupés dans les deux graphes suivants.



Graphe 1 : résistance à la traction d'échantillons de papiers traités



Graphe 2 : allongement à la force maximale d'échantillons de papiers traités



Interprétation des résultats

• *Résistance à l'étirement*

La résistance d'un papier à l'étirement dépend de deux facteurs : la résistance intrinsèque des fibres et le nombre de liaisons fibre à fibre. Lorsqu'un papier est vieilli, la longueur des fibres diminue et sa résistance à la rupture diminue en conséquence. Dans certaines conditions de vieillissement, il arrive toutefois que des liaisons interfibres soient créées. On a alors un phénomène de réticulation qui se traduit par une augmentation de la résistance à l'étirement lorsque les fibres ont encore une certaine tenue.

- les résultats obtenus dans les deux sens (machine et travers) sont comparables
- la résistance à la rupture des échantillons non traités à la gélatine pré-vieillis (V) est supérieure à celle des échantillons non pré-vieillis (NV). Ce résultat paraît étonnant mais pourrait être le résultat d'une réticulation de la cellulose lors du vieillissement
- pour les échantillons non pré-vieillis non traités à la gélatine, la résistance à la rupture est toujours la même quel que soit le bain utilisé. La température et l'ajout de borohydrure n'ont donc pas d'effets notables lorsque les traitements ont été faits sur des échantillons neufs
- sur les échantillons pré-vieillis, la résistance à l'étirement est moindre lorsqu'un bain à 70°C seul a été effectué. Les échantillons lavés à 40°C et lavés en solution avec borohydrure à 70°C ont des résistances équivalentes. Ce qui semblerait signifier que l'ajout de borohydrure permet de palier la baisse de résistance mécanique due au lavage à température élevée. On nuancera toutefois ces résultats, les différences observées n'étant pas flagrantes
- l'ajout de gélatine fait augmenter la résistance des papiers à l'étirement, cet effet étant moindre lorsque des enzymes sont utilisées. Il y a certainement un effet d'encollage qui est plus marqué lorsque les échantillons sont lavés en bain sans ajout d'enzymes, la quantité de gélatine résiduelle dans le papier étant dans ce cas plus importante

• *Allongement à force maximale*

L'allongement à force maximale correspond à l'allongement d'un échantillon par rapport à sa longueur initiale au moment où la force appliquée est maximale. Plus cet allongement est important, moins le papier est cassant et plus il peut se déformer facilement au cours d'un choc ou d'une contrainte.

- De même que pour la résistance à la traction, l'allongement à force maximale des différents papiers est comparable en sens travers et en sens machine
- globalement, les papiers traités à la gélatine s'allongent moins que les autres. L'effet d'encollage déjà visible précédemment se confirme ici : l'encollage augmente la résistance de l'échantillon à l'étirement mais le rend moins souple
- les échantillons pré-vieillis s'allongent également moins que les échantillons non pré-vieillis, ce qui tend à confirmer la thèse de la réticulation des fibres de cellulose précédemment émise. Le papier pré-vieilli résiste mieux à l'étirement mais perd en souplesse
- ici également, le comportement des papiers lavés à 40°C est identique à celui des papiers lavés en solution borée à 70°C. Ces derniers résistent mieux à la traction mais sont également légèrement moins souples que les échantillons traités à l'eau à 70°C.

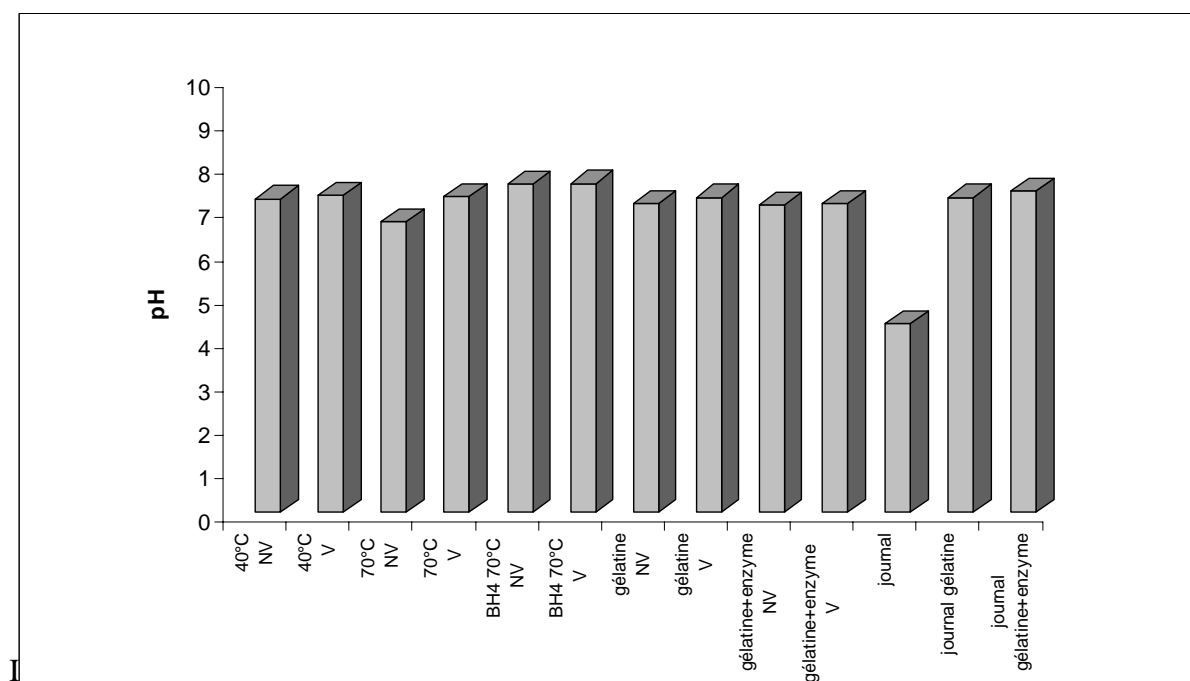


5/ Mesures du pH

Pour le test pH, aux échantillons de papier CTP ont été ajoutés ceux du journal « l'avenir du Cantal » datant de septembre 1915. Ce dernier a été traité à la gélatine puis lavé à 70°C en bain avec ou sans ajout d'enzymes ; il n'a subi aucun vieillissement artificiel ultérieur.

Les pH des extraits aqueux des échantillons ont été mesurés conformément à la norme ISO 6588 :1981.

Les résultats sont présentés dans le graphe 3 ci-dessous.



Graphe 3 : pH des échantillons de papier CTP et papier journal traités

Interprétation des résultats

- tous les documents lavés ont un pH supérieur à 7. On remarquera que le papier CTP n'ayant pas été encollé, était neutre au départ et le reste après vieillissement. Nous n'expliquons pas la diminution du pH de ces papiers après lavage à 70°C
- le pH du papier journal en revanche avait au départ un pH très bas ; les traitements aqueux ont suffi à le remonter jusqu'à la neutralité
- les pH les plus élevés sont obtenus par lavage en solution borée ; par rapport à un lavage aqueux simple, cette élévation reste toutefois minime

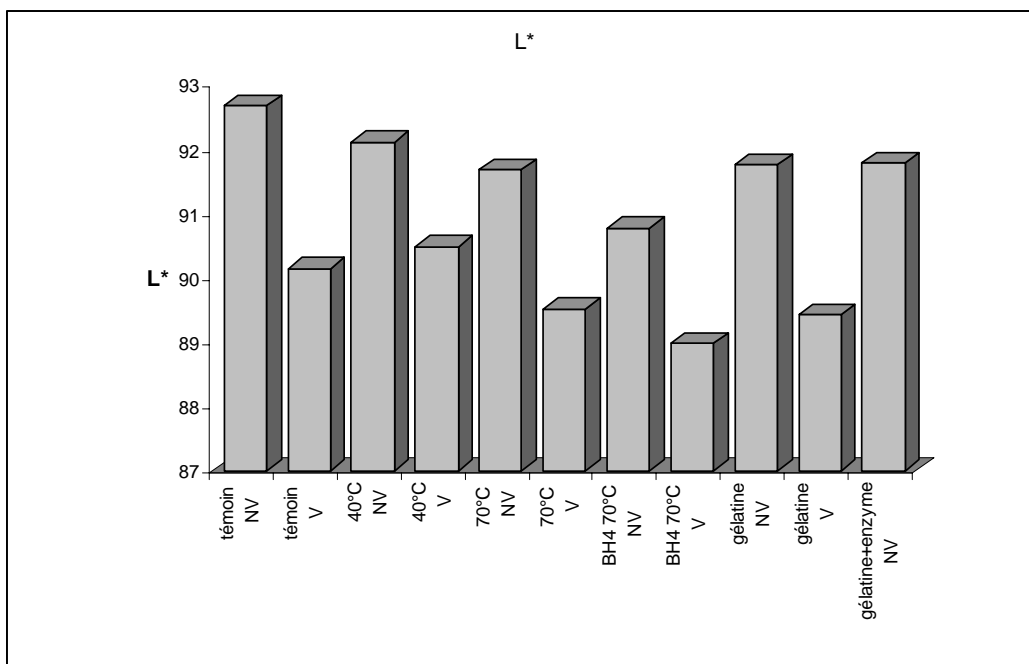
6/ Colorimétrie

La couleur des documents traités et vieillis a été mesurée grâce à un spectrophotomètre.

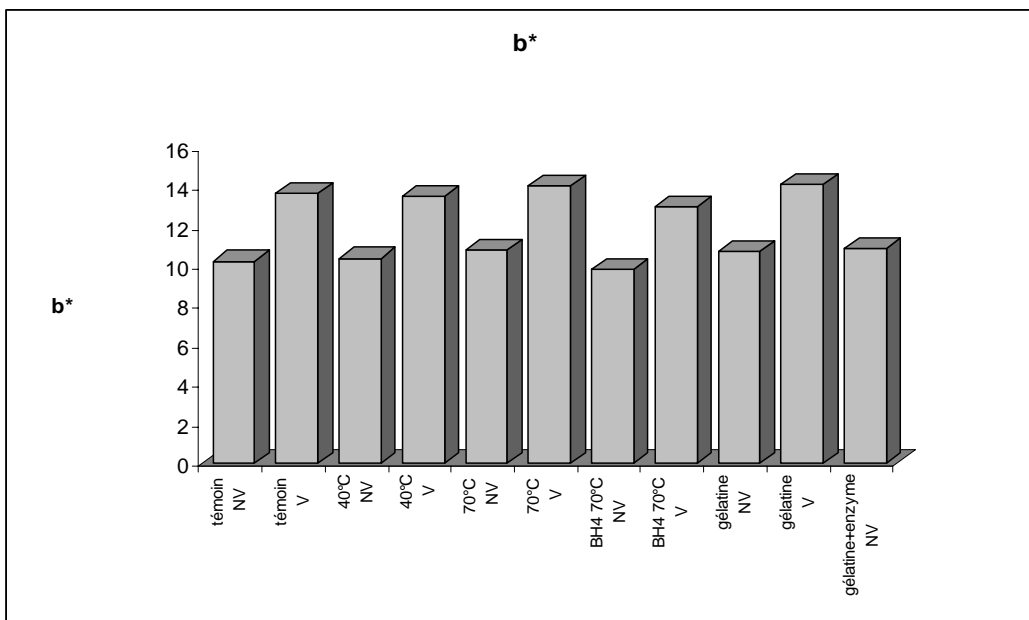
Cet appareil permet d'évaluer la blancheur et la teinte d'un document et d'en donner les coordonnées dans le système CIELAB. Les graphes ci-dessous regroupent les valeurs de blancheur (L^*) et d'intensité du jaune (b^*) des documents. La valeurs ΔE correspond à la variation globale de



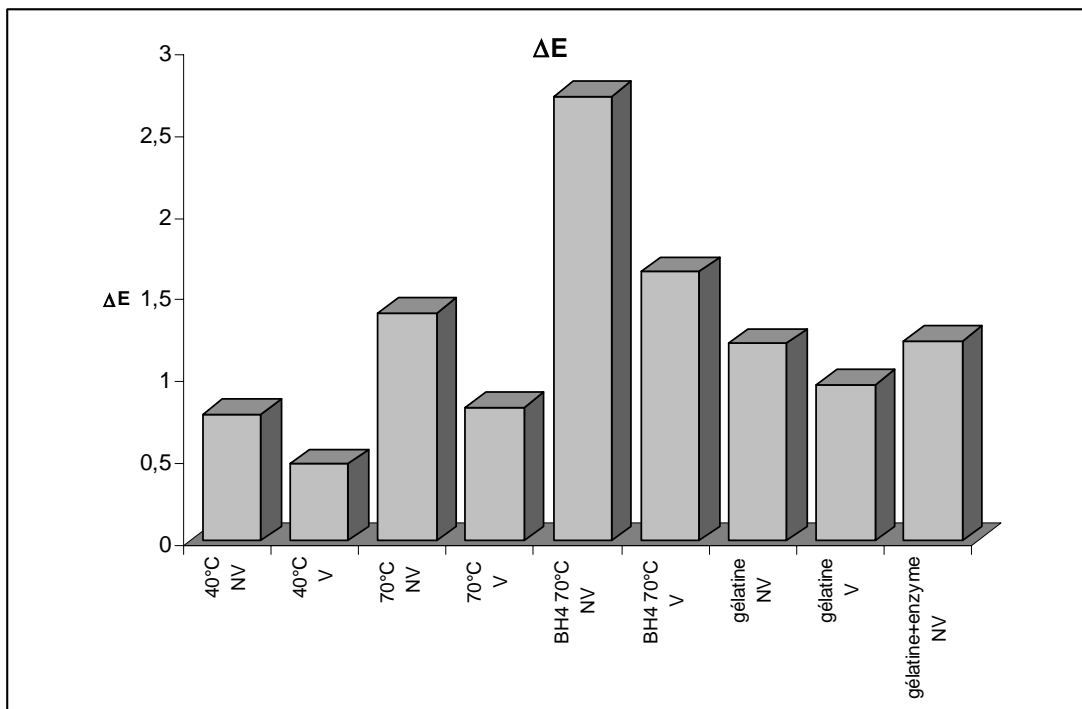
couleur (blancheur et teinte) de l'échantillon par rapport aux témoins (pré-vieillis et non pré-vieillis) non traités et non vieillis.



Graphe 4 : clarté des échantillons de papier CTP traités



Graphe 5 : saturation de la composante jaune des échantillons de papier CTP traités



Graphe 6 : variation globale de la couleur des échantillons de papier CTP traités

Interprétation des résultats

- L^*

La valeur de L^* augmente d'autant plus que la surface de l'échantillon est plus claire. La valeur 100 est obtenue pour un échantillon blanc parfaitement réfléchissant.

- on constate de manière globale que les échantillons de papier vieillis tendent à s'assombrir, l'effet étant particulièrement marqué lorsque le document a été préalablement lavé dans une solution de borohydrure
- les documents traités à 70°C sont également plus sombres que les témoins non traités
- en revanche, les documents pré-vieillis lavés à 40°C sont plus clairs que les témoins non traités

- b^*

La valeur b^* dans le système CIELAB représente la composante chromatique jaune-bleu. Plus la valeur de b^* est élevée, plus l'échantillon est saturé en jaune.

- comme on s'y attend, les échantillons pré-vieillis sont plus jaunes que les échantillons non pré-vieillis
- pour les échantillons non pré-vieillis, les valeurs de b^* sont quasiment identiques pour tous les échantillons ; seul celui traité au borohydrure est légèrement moins jaune
- il en est de même pour les échantillons pré-vieillis



- ΔE

La variation de couleur globale (teinte et clarté) des échantillons par rapport aux témoins peut être estimée par la valeur ΔE . Ainsi, plus le ΔE d'un papier est élevé, plus sa couleur s'écarte de celle du témoin.

- les valeurs de ΔE les plus élevées sont celles observées pour les papiers traités au borohydrure ; viennent ensuite les papiers lavés à 70°C gélatinés ou non et enfin, les papiers lavés à 40°C.

7/ Détection de la gélatine résiduelle dans les documents gélatinisés

La présence de gélatine résiduelle dans les documents (papiers CTP et journal original) ayant été traités avec de la gélatine puis lavés en bains avec ou sans enzymes, a été déterminée grâce au test au p-diméthylaminobenzaldéhyde. Ce test visuel permet, après une série de manipulations, de détecter la présence d'hydroxyproline, acide aminé exclusivement présent dans la gélatine, cette présence se manifestant par le virage au rose de la solution analysée.

Résultats

Les documents ayant été traités en bain enzymatique contiennent très peu de gélatine résiduelle, ce qui n'est pas le cas des documents lavés en bain aqueux simple pour lesquels des quantités significatives de gélatine ont été détectées. L'utilisation d'enzymes permet donc d'améliorer de façon notable l'élimination de la gélatine.

8/ Conclusions

L'utilisation du borohydrure n'a que peu d'effets sur les propriétés physiques globales des papiers ainsi que sur leur pH. En revanche ce produit altère de façon significative les propriétés optiques des papiers qui tendent à s'assombrir à son contact. Des analyses complémentaires mériteraient d'être menées afin de voir quel(s) élément(s) du papier est (sont) à l'origine de ce changement de couleur.

Un lavage à 70°C est globalement néfaste sur les propriétés mécaniques mais également optiques (jaunissement) des papiers. Un lavage à 40°C a au contraire un effet plutôt bénéfique. Ainsi, des tests complémentaires mériteraient d'être menés afin de vérifier l'efficacité des bains enzymatiques à 40°C, ce qui permettrait d'envisager un traitement complet des documents clivés à plus faible température.