

## Utilisation du cyclododécane sur des tracés sensibles à l'eau lors de la stabilisation des encres ferrogalliques du manuscrit du département de la musique RES-1589<sup>1</sup>

Use of cyclododecane on water-sensitive tracings for stabilizing the ferrogallic inks of the Music Department, manuscript RES-1589

Isabelle Miette<sup>a</sup>, Olivier Joly<sup>a</sup>, Eleonora Pellizzi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Restaurateurs, département de la Conservation, service Restauration, site Richelieu, BnF

<sup>b</sup> Ingénieure de recherche en physique-chimie, département de la Conservation, laboratoire scientifique et technique, BnF

**Mots-clés** : Manuscrit : partitions musicales  
– Encre ferrogallique – Encre soluble :  
imperméabilisation - Cyclododécane -  
Phytate de Calcium.

**Keywords** : Handwritten musical score  
collection – Iron gall ink - Water-soluble ink  
: temporary protection - Calcium Phytate –  
Cyclododecane treatment, mould, paper

### Résumé :

Après avoir identifié les encres d'un manuscrit de partitions musicales comportant des encres ferrogalliques et des encres rouges solubles à l'eau, un protocole de protection de ces encres a été mis au point à l'aide de cyclododécane pour permettre le traitement aqueux au phytate de calcium des encres ferrogalliques. Les auteurs détaillent la mise en pratique de ce protocole et son application sur le recueil liturgique du Mss RES-1589.

### Abstract :

After identifying the inks in a musical score manuscript containing ferrogallic and water-soluble red inks, a protocol for protecting these inks was developed using cyclododecane, followed by calcium phytate aqueous treatment of the ferrogallic inks. The authors describe the practical application of this protocol to the liturgical collection Mss RES-1589.

## Introduction

Suite à la mise en œuvre de l'utilisation du phytate de calcium pour stabiliser des encres ferrogalliques (Neevel, 1995) et ses résultats concluants (Kolar, 2003 ; Reissland, 2007 ; Henniges, 2008), le laboratoire scientifique et l'atelier du service Restauration Richelieu du département de la conservation ont entrepris d'étendre son usage à des documents comportant à la fois des encres sensibles à l'eau et des encres ferrogalliques. La solubilité à l'eau de certaines encres ne permet pas de traitement aqueux, cette typologie de document ne peut être stabilisée avec un traitement au phytate de calcium. Le traitement a dû être adapté à ce cas particulier.

Les collections du département de la Musique sont principalement rédigées avec des *encres ferrogalliques*. Elles sont particulièrement intéressantes pour ce type de recherche du fait de l'encre important des notes noires et de l'usure mécanique due aux tracés à la plume qui entraînent souvent des dégradations conséquentes du support papier. Le dépôt d'un recueil de chants liturgiques RES-1589 pour restauration répondant à nos critères de

recherche s'est révélé approprié pour entreprendre notre étude. Au-delà des feuillets fortement altérés par l'acidité des encres, un nombre conséquent comporte des encres diverses dont certaines rouges et solubles à l'eau. Pour essayer de réaliser un traitement aqueux sur ces documents, il convenait de trouver une méthode d'imperméabilisation des tracés sensibles à l'eau qui isolerait ces tracés pendant la durée du traitement et empêcherait leur solubilisation. L'utilisation du cyclododécane, produit hydrophobe, nous a paru une option à évaluer (Chevalier, 2001). Ce produit est largement utilisé dans le domaine de l'archéologie et de la peinture pour la fixation temporaire de parties fragiles ou pulvérulentes des œuvres pendant leur transport (Rowe, 2008 ; Bruhin, 2010). L'application de cyclododécane sur les encres solubles des partitions de musique est donc une hypothèse envisagée pour les protéger lors d'un traitement aqueux, même si les études existantes concernant l'application du cyclododécane sur documents papier n'ont pas toujours été très concluantes (Keynan, 2020 ; Nichols & Mustalish, 2002). Il ne restait plus qu'à valider un protocole de mise en œuvre du traitement.

## Présentation du manuscrit traité

Le manuscrit RES-1589 est un recueil de chants liturgiques et mesures en provenance d'églises italiennes, datés de 1600 à 1899.

Une demi-reliure en parchemin recouvre les partitions aux dimensions hétérogènes tracées avec des encres ferrogalliques et pour certaines rehaussées avec des encres rouges d'origines diverses (animales, minérales ou végétales), pouvant être solubles dans l'eau. Cet ensemble de feuillets, montés sur onglets de papier acide, présente des dégradations plus ou moins importantes caractéristiques de ces encres.



Figure 1 - Les feuillets montés et reliés dans leur état initial ©BnF.

## Des encres ferrogalliques et des encres rouges de nature inconnue

La composition des encres noires a été vérifiée grâce à des tests à la bathophénanthroline (Belhadj, 2014) et a confirmé la présence d'encre ferrogallique sur toutes ces encres. Le premier stade d'oxydation de l'encre montre un brunissement prononcé autour des tracés, le second présente une migration transversale ainsi qu'une fragilisation du papier dans les zones encrées. Le dernier stade est caractérisé par de nombreuses fentes et pertes de matières dans les zones où les tracés sont les plus larges et les plus chargés en encre (Fig. 2).

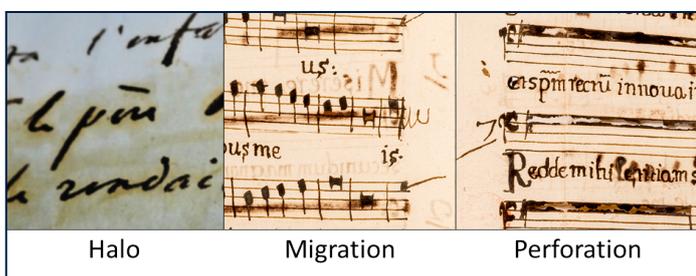


Figure 2 - Trois états de conservation d'encre ferrogallique.

Concernant les différentes encres rouges, une analyse du laboratoire a permis de déterminer la composition des encres, inorganique ou organique, les colorants organiques étant sensibles à l'eau. Trois sortes d'encres rouges ont été identifiées : minium et vermillon, d'origine inorganique minérale, et la cochenille, d'origine organique animale (Fig. 3). Seuls les tracés rouges à base de cochenille sont solubles à l'eau et se trouvent uniquement sur deux feuillets du manuscrit.

La présence d'encres mixtes posait un problème pour réaliser le traitement aqueux. L'état du document et ces différentes problématiques nécessitaient d'établir avec le laboratoire un protocole de restauration combinant à la fois le traitement au phytate de calcium pour les parties tracées à l'encre ferrogallique et l'application de cyclododécane sur les encres à la cochenille solubles à l'eau.



Figure 3 - Un feuillet comportant des tracés rouges solubles ©BnF.

## Le cyclododécane

Le cyclododécane est un hydrocarbure cyclique qui se présente sous forme d'un solide blanc cristallin, volatile à température ambiante. Sa propriété de se sublimer, c'est-à-dire de passer de l'état solide à l'état gazeux une fois laissé à l'air libre pendant plusieurs jours, fait du cyclododécane un matériau très intéressant pour des utilisations temporaires, car il disparaît totalement du support sur lequel il a été déposé (Bruhin, 2010). La nature *apolaire* du cyclododécane, chimiquement proche des composés cireux, le rend hydrophobe et donc est un très bon protecteur vis-à-vis de l'eau.

L'utilisation du cyclododécane appliqué à cette étude et son principe de fonctionnement sont schématisés dans la figure 4.

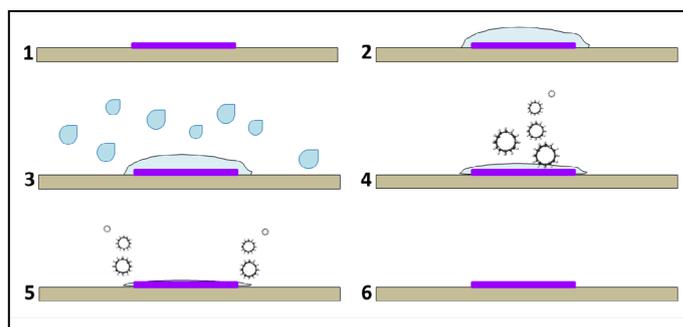


Figure 4 - Représentation de l'imperméabilisation d'un tracé d'encre par du cyclododécane : 1 - Encre sur support papier, 2 - Encre recouverte d'une couche de cyclododécane, 3 - La couche de cyclododécane impermeabilise la zone sur laquelle elle est posée et permet un traitement aqueux du support avec protection de l'encre, 4 - Début de la sublimation du cyclododécane, 5 - Fin de la sublimation, encre sur support ©BnF.

## Tests d'application du cyclododécane : préparation des éprouvettes de tests

L'objectif des tests réalisés pour cette étude était d'identifier une méthode d'application du cyclododécane qui permette de bien isoler les encres solubles à l'eau pendant le traitement aqueux nécessaire pour stabiliser les encres ferrogalliques. Des éprouvettes représentatives des matériaux constitutifs du manuscrit à traiter ont été ainsi préparées en laboratoire.

Un papier similaire à celui de partitions musicales a été fourni par l'atelier de restauration Richelieu. De l'encre à base de cochenille a été préparée au laboratoire à partir d'insectes de cochenille écrasés, eau, alun et gomme arabique. Une fois l'encre obtenue, des lettres ont été tracées sur le papier, pour permettre l'exécution des tests.

Sur ces éprouvettes, le cyclododécane a été déposé suivant différents protocoles d'application. Il a été choisi de ne pas utiliser de solvant pour la solubilisation du cyclododécane afin d'éviter le risque de dissolution des encres au moment de l'application du produit d'imperméabilisation. Le cyclododécane a donc été chauffé pour le rendre liquide. Des températures de solubilisation plus élevées que la température de fusion du cyclododécane (60°) ont été testées pour permettre au liquide chaud de rester fluide le temps suffisant à l'application sur le papier test (Muñoz Viñas, 2016). Suite aux tests préliminaires la température retenue pour chauffer le cyclododécane est de 130°C. Au-delà de cette température, le cyclododécane risque de s'altérer et prend une coloration jaunâtre.

## Application du cyclododécane

Le cyclododécane a été appliqué sur les lettres manuscrites à l'aide d'un pinceau ; des applications successives permettent de créer une couche épaisse en relief sur le papier de support.

L'application a été réalisée uniquement au recto en une ou cinq couches successives sur certains échantillons et au recto/verso sur d'autres ; les résultats permettront d'évaluer si l'application du produit au recto ainsi qu'au verso du document favorise la bonne imperméabilisation du tracé. Pour faciliter la pénétration du produit dans l'épaisseur du papier l'utilisation d'une spatule chauffante a également été testée sur certains échantillons.

### Évaluation de l'efficacité des différentes applications

Pour évaluer l'efficacité des applications réalisées, tous les échantillons préparés ont été placés dans les trois bains du traitement de phytate de calcium pour reproduire exactement le traitement souhaité pour le manuscrit RES-1589.

A la sortie du troisième bain les papiers ont été photographiés et laissés à sécher à l'air libre sur un support de papier buvard. Une deuxième série de photographies a été réalisée après séchage et une troisième série de photographies a été réalisée après sublimation complète du cyclododécane, environ 1 mois après l'application (Fig. 5).

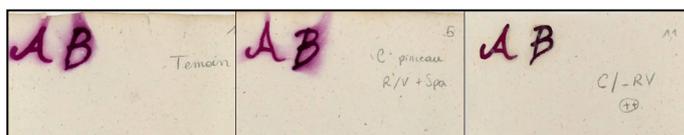


**Figure 5** - Réalisation des bains propres au phytate de calcium sur des éprouvettes de test pour la stabilisation des encres ferrogalliques ©BnF.

### Résultats du protocole de test

Pour l'application au pinceau, on remarque que le cyclododécane arrive à bien imperméabiliser les tracés manuscrits. L'encre à base de cochenille ne diffuse pas dans le papier. Pour les échantillons imperméabilisés uniquement au recto avec une seule couche de cyclododécane, on remarque une légère solubilisation de l'encre qui a diffusé à certains endroits dans le papier. En revanche, les échantillons traités au recto et au verso avec une ou cinq couches d'application ne présentent aucune solubilisation des tracés.

Concernant l'utilisation de la spatule chauffante, on observe que sur les échantillons ainsi préparés, sont apparues des migrations d'encre. Ces migrations sont comparables à celles observées sur les échantillons non imperméabilisés (Fig. 6). Il a été constaté que le chauffage du cyclododécane à la spatule chauffante permet de faire pénétrer les produits au cœur du papier, mais ceci démontre que la quantité de produit déposé en surface, au niveau de l'encre, est probablement beaucoup trop faible et ne suffit pas à imperméabiliser le tracé. L'application à la spatule a donc été écartée.



**Figure 6** - Échantillon témoin sans cyclododécane (gauche), échantillon préparé avec application du cyclododécane à la spatule chauffante (milieu) et échantillon préparé avec application du cyclododécane au pinceau (droite), après les bains du traitement au phytate de calcium ©BnF.

On peut en conclure que pour que l'imperméabilisation soit efficace une couche épaisse de produit doit être déposée au recto et, si possible, également au verso des zones contenant les tracés sensibles à l'eau.

## Les tests de réencollage

Suite aux tests d'imperméabilisation, la question du réencollage du papier s'est posée. La succession des trois bains du traitement au phytate de calcium a comme conséquence d'éliminer une grande partie de l'encollage du papier. A la suite d'un traitement aqueux, il est nécessaire de réencoller les feuillets traités, cette opération est habituellement effectuée avec de la gélatine à 2% dans l'eau sur des papiers du XVII<sup>e</sup> au XIX<sup>e</sup>. comportant des encres ferrogalliques (Kolbe, 2004 ; Gimat, 2021).

Le réencollage n'est pas possible après sublimation du cyclododécane car les encres ne sont plus protégées et seraient solubilisées par l'humidité apportée. Si un réencollage est prévu, cela doit se faire à la suite du dernier bain de traitement aqueux quand la couche imperméabilisante est toujours en place.

Pour savoir si l'application de la gélatine pouvait limiter, voire empêcher, la sublimation du cyclododécane, des nouveaux tests ont été réalisés. Des échantillons de papier avec des lettres tracées à la cochenille ont été imperméabilisés, plongés dans les trois bains, et encollés à la gélatine 2% à la sortie du troisième bain.

Des observations ont été réalisées avec un microscope numérique HIROX sur les échantillons après 15 jours de séchage. Après sublimation du cyclododécane, on observe au niveau des tracés imperméabilisés la formation d'un film non solidaire avec le support. Ce film, visible sur l'image centrale de la figure 7, est un film de gélatine dû à l'encollage déposé sur la partie imperméable lors de l'encollage de l'échantillon.



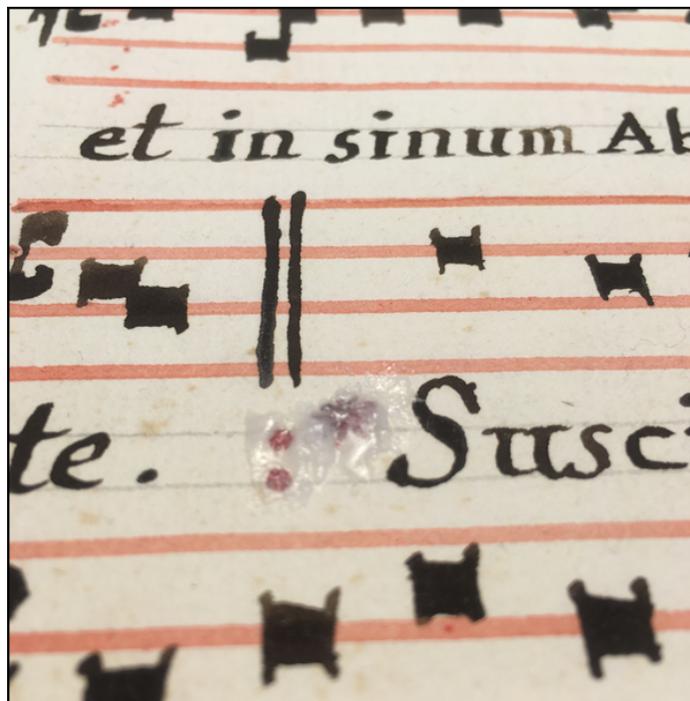
**Figure 7** - Images en microscopie HIROX de l'échantillon ; 1-Avant traitement, 2-Après traitement pendant la sublimation du cyclododécane, 3-Après sublimation et brossage de la surface ©BnF.

Ce film, très fin et fragile, peut être facilement éliminé avec une brosse ou un pinceau souple. Sur l'image de droite de la figure 7 on observe, qu'après brossage, l'échantillon retrouve un aspect très proche de celui avant traitement. Les résultats des tests ont montré que la fine couche d'encollage déposée sur le cyclododécane n'empêche nullement la sublimation de ce dernier.

Suite à la validation de l'intégralité du protocole de traitement, le traitement du manuscrit RES-1589 pouvait commencer.

### Mise en pratique du traitement des feuillets 10 et 11 du manuscrit RES-1589 :

Une cuillère à café de cyclododécane, sans apport de liquide est solubilisée sur une plaque chauffante Rotamag C10 de chez Prolabo, à 130°. Le produit est ensuite déposé sur les tracés à protéger à l'aide d'un pinceau en poils synthétiques, en veillant à ce que le document soit proche du récipient car le cyclododécane fige très vite sur le pinceau. Il faut s'efforcer d'être le plus précis possible (Fig. 8).



**Figure 8** - Tracé protégé par le cyclododécane ©BnF.

L'application du cyclododécane terminée, le traitement de stabilisation des encres peut commencer. Trois bains successifs sont réalisés (Fig. 9) :

- 30 minutes dans de l'eau osmosée ;
- 30 minutes dans le phytate de calcium ;
- 30 minutes dans le bicarbonate de calcium.



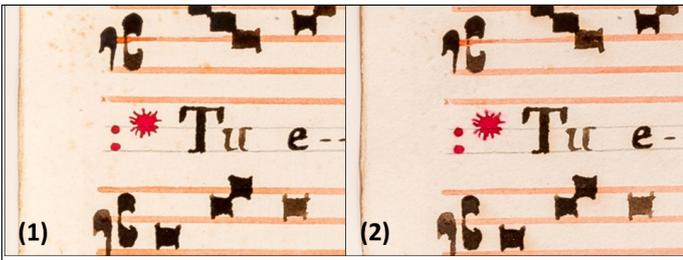
**Figure 9** - Immersion des feuillets ©BnF.

Les feuillets sont ensuite réencollés recto/verso avec de la gélatine à 2% à la sortie du bain pour que les encres rouges restent protégées par le cyclododécane pendant cette dernière opération (Fig. 10). Puis, ils sont mis à sécher sur claies, où ils resteront une quinzaine de jours jusqu'à la sublimation totale.



**Figure 10** - Réencollage des feuillets après les trois bains ©BnF.

D'une manière générale les tracés rouges ont résisté aux différents bains : on peut malgré tout observer que par endroits l'encre a légèrement foncé latéralement ou transversalement (**Fig. 11**).



**Figure 11** - Un des tracés rouges avant (1) et après (2) la sublimation du cyclododécane ©BnF.

## Conclusion

Le traitement de stabilisation des encres ferrogalliques du recueil RES-1589 du département de la Musique a été réalisé selon le protocole d'imperméabilisation des encres solubles à l'eau développé par l'atelier de restauration et le laboratoire scientifique du département de la Conservation.

Le traitement de ce recueil correspond à la première réalisation du protocole de stabilisation des encres ferrogalliques sur un document appartenant aux collections de la BnF, composé d'encres mixtes, pour certaines sensibles à l'eau. Le résultat du traitement est très satisfaisant, même si des améliorations restent possibles au niveau du contrôle de la pénétration du cyclododécane sur les parties à imperméabiliser. Une meilleure maîtrise de la température de fusion au moment de la fusion du cyclododécane et de son application est une piste à creuser.

## Notes :

**Apolaire** : une molécule apolaire est une molécule qui ne présente aucune charge électrique ou charge partielle au niveau des fonctions chimiques qui la constituent, elle n'aura aucune affinité avec des molécules polaires telles que l'eau.

**Encre ferrogallique** : encre noire ou marron réalisée principalement par réaction de sels de fer avec de l'acide gallique (extrait à partir de noix de galle).

## Bibliographie

Neevel J. 1995. «The development of a new conservation treatment for ink corrosion, based on the natural anti-oxidant phytate ». *IADA Preprints: 8<sup>th</sup> Int. Congress of IADA*, Tübingen, Sept. 19-23, 1995 / M. S. Koch, J. Palm, ed. Tübingen: IADA, p. 93 –100.

Kolar J., Strlič, M. Budnar M. et al. 2003. Stabilisation of corrosive iron gall inks. *Acta Chim Slov.*, 50, p. 763–70.

Reissland B., Schepel K., Fleischer S. 2007. « Phytate treatment. Iron Gall Ink Website ». <<https://irongallink.org/phytate-treatment.html>>

Henniges U., Reibke R., Banik G. et al. 2008. «Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 2: application on historic sample material ». *Cellulose*, 15, p. 861–70.

Chevalier S. 2001. «Le cyclododécane : un agent de protection temporaire ? Les effets de son application sur différents tracés et papiers lors d'un traitement aqueux». *Conservation-restauration des biens culturels*, 17-18, p. 69-73.

Rowe S., Rozeik C. 2008. «The uses of cyclododecane in conservation». *Studies in Conservation*, 53. 2, 17–31. <<https://doi.org/10.1179/sic.2008.53.Supplement-2.17>>

Bruhin S. 2010. «Le processus de sublimation du cyclododécane », *CeROArt EGG 1* <<http://journals.openedition.org/ceroart/1593>>

Keynan, D., Eyb-Green, S. 2000. «Cyclododecane and modern paper: a note on ongoing research», *WAAC newsletter*, 22, 3, p. 18-21. <<https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn22/wn22-3/wn22-306.html>>

«Cyclododecane in Paper Conservation Discussion» / K. Nichols, R. Mustalish, moderators, *AIC. The Book & Paper Group annual*, 21, p.81-84. <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v21/bpga21-17.pdf>>

Belhadj O., Phan Tan Luu C., Jacobi E. et al. 2014. « Un nouvel outil pour évaluer le risque de migration d'encre ferrogalliques : possibilités et limites », *Support Tracé*, 14, p. 61-67.

Gimat A., Michelin A., Massiani P., Rouchon V. 2021. « Beneficial effect of gelatin on iron gall ink corrosion ». *Heritage Science*, 9, 125.

Neuner M. et al. 2001. «Le cyclododécane : nouvelles perspectives pour l'imperméabilisation et la consolidation temporaire», *Conservation restauration des biens culturels*, 17-18, p. 61-68.

Wallner-Holle H., Wächter O. 2002. «Festigen und Fixieren : das Dauerpostulat an den Konservierenden», *Papier, Pergament, Grafik und Foto*. Klosterneuburg : Mayer & Comp, 2002, p. 141-151. (Restauratorenblätter ; 22-23)

Muñoz Viñas S. 2016. «The influence of temperature on the application of cyclododecane in paper conservation », *Restaurator*, 37, 1, p. 29-48.

## Contacts :

Isabelle Miette : [isabelle.miette@bnf.fr](mailto:isabelle.miette@bnf.fr)

Olivier Joly : [olivier.joly@bnf.fr](mailto:olivier.joly@bnf.fr)

Eleonora Pellizzi : [eleonora.pellizzi@bnf.fr](mailto:eleonora.pellizzi@bnf.fr)