

IDENTIFICATION D'UNE ENCRE FERROGALLIQUE : LE TEST DU FER II

Introduction

Les encres noires utilisées jusqu'à la fin du XIXe siècle pour l'écriture et le dessin, sont de natures variées : la sépia ou encre de seiche se compose principalement de mélanine ; les bistres sont produites à partir de produits de calcination ; les encres au carbone dites encore « encres de Chine » sont obtenues à partir de dépôts de fumées ; enfin les encres à base de fer, comme par exemple les encres ferrogalliques, sont préparées à partir de sels métalliques. Ces dernières sont les plus courantes pour l'écriture et ont été employées jusqu'au milieu du XXe siècle. On associe souvent les encres ferrogalliques aux altérations qu'elles sont susceptibles d'induire sur le papier (Figure 1) : le brunissement du papier au verso des inscriptions, la formation de légers halos jaunâtres à brun autour des inscriptions, et la fragilisation du papier allant jusqu'à générer des pertes de matière.



Figure 1 : exemple de manuscrit altéré

Cependant, toutes les encres ferrogalliques ne manifestent pas ces symptômes. Bien au contraire, une grande partie de notre patrimoine graphique comportant ce type d'encres reste très bien conservée.

De l'utilité d'un test d'identification

Il est dans certains cas important d'être capable d'identifier une encre à base de fer, non seulement pour avoir une meilleure connaissance des techniques employées pour un corpus particulier, mais aussi et surtout pour établir un diagnostic plus pertinent de certaines opérations de conservation-restauration. En effet, les encres à base de fer sont pour la plupart sensibles aux traitements aqueux et les tests de solubilité ne suffisent pas à anticiper les risques de migration. Ces migrations restent souvent subtiles et ne sont pas toujours faciles à percevoir à l'œil nu. Le préjudice susceptible d'être causé à l'objet graphique ne concerne donc pas tant un changement d'aspect visuel qu'une migration de fer au cœur du papier. Celle-ci, lorsqu'elle a lieu,

constitue à terme une menace importante pour la pérennité du support.

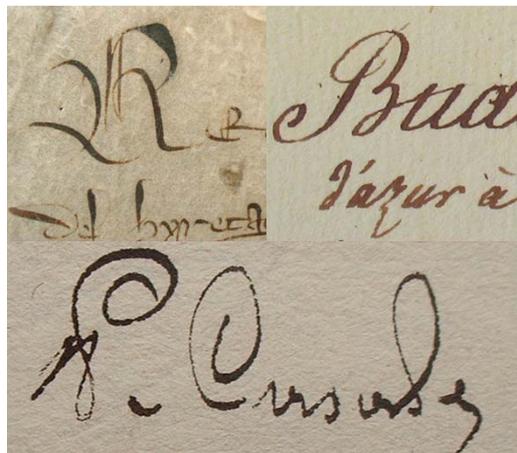


Figure 2 : exemples de manuscrits peu altérés

La reconnaissance d'une encre à base de fer par des critères purement visuels reste une opération délicate et largement sujette à controverses. En effet les tracés à l'encre ferrogallique peuvent présenter des aspects très variés, couvrant une large palette de couleurs qui s'échelonnent du brun orangé clair au noir le plus profond (Figure 2). Le test du fer II développé à l'Institut Collectie Nederland (Pays Bas)¹ et commercialisé par la société Preservation Equipment Ltd² (Royaume Uni) constitue un outil qui, dans bien des cas, permet de lever le doute sur la présence de fer dans l'encre.

Qu'appelle-t-on « fer II » ?

Le fer est un élément très réactif qui peut, au cours de réactions chimiques dites d'oxydo-réduction, échanger des électrons avec les espèces du milieu qui s'y prêtent. On distingue donc plusieurs types de fer selon le nombre d'électrons attachés au noyau de l'atome. Le niveau de référence (degré d'oxydation 0) correspond au fer à l'état métallique. Dans ce cas, le nombre d'électrons liés à l'atome de fer est maximum. Les deux autres niveaux les plus couramment rencontrés correspondent aux degrés d'oxydation +2 (l'atome de fer est alors noté Fe(II), ou fer II, voire encore Fe²⁺) et +3 (l'atome de fer est alors noté Fe(III), ou fer III, voire encore Fe³⁺). Un atome Fe(II) est un atome qui a perdu deux électrons par rapport au niveau

¹ NEEVEL, J.G., REISSLAND, B. *Bathophenanthroline Indicator Paper*. Papier Restaurierung, 2005, 6, 1, p. 28-36.

² www.preservationequipment.com/
Iron Gall Ink Test Paper, référence 539-3000

0. Un atome Fe(III) est un atome qui a perdu trois électrons par rapport au niveau 0.

Description du test du fer II

Ce test est constitué de languettes de papier pré-imprégnées de bathophénantroline. En présence d'eau, ce réactif, initialement incolore, a la propriété de réagir avec certains des atomes de fer II en formant un produit de réaction de couleur rouge-fuchsia. Le matériel nécessaire pour réaliser ce test, illustré en figure 3, comporte des ciseaux et pinces (plastique ou inox), un verre d'eau déminéralisée et du papier absorbant sans charge ni additif (du papier « filtre à café » blanc par exemple).



Figure 3 : matériel nécessaire

La procédure à suivre est la suivante :

1- Laver les outils sous l'eau du robinet pour éviter toute contamination de fer, surtout s'ils sont en inox.

2- Découper un petit triangle (par exemple) de papier test en évitant de sortir les bandelettes de leur emballage (Figure 4).

3- Immerger le papier test pendant une seconde dans l'eau déminéralisée (Figure 5).

4- Eponger le surplus d'eau sur le papier absorbant jusqu'à ce que le papier test ne laisse plus de trace (Figure 6).

5- Choisir un trait épais et placer le papier test en contact avec le trait. Pour minimiser la zone de contact, on peut utiliser un objet dont le bout est à la fois plat et arrondi (éviter les objets absorbants comme les objets en bois). Sur la figure 7 par exemple, une seconde pince en plastique a été utilisée pour le contact. Maintenir le contact pendant environ 10 secondes.

6- Laisser ensuite sécher le papier test. Si une couleur rouge apparaît sur le point de contact comme sur la figure 8, cela signifie qu'il y a présence de fer II dans l'encre et que ce fer a migré dans le papier test. On peut alors en déduire que l'on a affaire à une encre qui contient du fer. Si aucune couleur n'apparaît, on ne peut en revanche rien en conclure, car tout le fer présent dans l'encre n'est pas susceptible de migrer. Tout au mieux peut-on essayer de refaire le test sur une autre zone.



Figure 4 : découpe du papier test



Figure 5 : immersion du papier test



Figure 6 : élimination du surplus d'eau



Figure 7 : contact avec la zone à tester

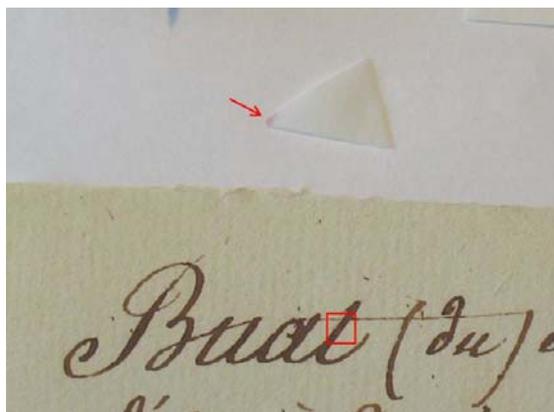


Figure 8 : test positif

vitamine C dans un verre d'eau déminéralisée. Il est important toutefois d'utiliser une vitamine C qui ne soit pas colorée en orange, ce qui peut être difficile à trouver sur le marché. Un comprimé blanc d'aspirine vitaminé C peut constituer une bonne alternative.

Véronique Rouchon
rouchon@mnhn.fr

Précautions et remarques

Ce test, d'un emploi aisé en condition d'atelier, demande un minimum de savoir-faire en particulier au regard des aspects suivants :

- Lorsque le papier test est appliqué trop mouillé, il y a un petit risque de bavure ou d'auréole autour de l'encre. Ce risque reste toutefois mineur si l'on prend soin de minimiser la zone de contact.
- Lorsque le papier test n'est pas assez humide, le test ne fonctionne pas.
- La propreté des outils utilisés doit être vérifiée au préalable en réalisant un test à blanc sur un papier vierge. Une trace rouge qui apparaît sur la tranche du papier signifie que les ciseaux sont insuffisamment lavés. Si ce sont en revanche de petites taches qui apparaissent, il faut vérifier la propreté des pinces et de l'outil utilisé pour le contact. Enfin, lorsque le test à blanc ne révèle aucune trace rouge, on peut passer au tracé à analyser.
- Lorsque les encres ont une forte tendance à décharger, le point de contact est parfois marron, si bien que la couleur rose est difficile à percevoir.
- Ce test est extrêmement sensible mais reste purement qualitatif. L'intensité de couleur du spot de contact ne peut en aucun cas être reliée à la concentration de fer dans l'encre.
- Ce test donne principalement une information sur la présence de fer II susceptible de migrer de l'encre au papier test. Lorsqu'il est négatif, on ne peut rien conclure sur la présence de Fer II dans l'encre elle-même, car il est fort probable qu'une partie du fer présent dans l'encre ne soit pas disposée à migrer.
- Nous avons constaté que ce test est généralement négatif sur des tracés ayant été mouillés, et en particulier sur des documents ayant subi des traitements aqueux par immersion.
- Lorsque le test est négatif, il est conseillé de poursuivre le travail en recherchant la présence de fer III libre. Ceci peut être fait très simplement en réutilisant le papier test négatif et en l'immergeant dans une solution contenant un réactif capable de transformer le fer III en fer II. Parmi toutes les solutions possibles, la plus simple consiste à dissoudre un demi comprimé de