D. João VI, sempre descrito como um simples e bonachão comedor de franguinhos fritos, tinha lá suas qualidades intelectuais, diga-se, a bem da verdade. Já o cuidado e a preocupação em livrar a Biblioteca da sanha do exército francês o comprova. Em carta aos seus pais, em Portugal, Luís Marrocos, aqui chegado com a segunda leva de livros, e que foi muito elogiado pelo bom acondicionamento que lhes proporcionou, diz que o príncipe não economizava verbas especiais, mandava contratar carpinteiros e pedreiros para que a casa e a livraria ficassem "muito lindas e arranjadas"; e que sua alteza era bondosa e magnânima e freqüentava sempre a biblioteca, interessando-se pelas "coisas de artes e ciências" Em 1816, Marrocos afirma que a Biblioteca chegara "a um auge de esplendor e grandeza como talvez se não encontre em muitos Tribunais de primeira consideração do Reino" (Ib. Carta 98, p. 269). Em 1819 assegura que a Biblioteca "acha-se hoje mui rica e respeitável pelas impressões e compras, que tem tido, estando toda classificada em grandes salas" (Ib. Carta 148, p. 380).

Formação do acervo. Os primeiros "arranjadores e conservadores"

Quatro homens, todos portugueses, foram muito importantes nos vinte primeiros anos da Biblioteca: frei Gregório José Viegas, franciscano; padre Joaquim Dâmaso, do Oratório de Lisboa; frei Antônio de Arrábida, também franciscano; e Luís Joaquim dos Santos Marrocos. Os três primeiros chegaram ao Brasil junto com a família real. O último deles, Luís Marrocos, aqui aportou mais tarde, em 1811, acompanhando a segunda leva de livros e peças para a Real Bibliotheca e logo foi designado zelador oficial dos Manuscritos da Coroa.

Para alojar essas novas peças e livros, o príncipe ordenou, em Aviso de 3 de novembro de 1812, que a Biblioteca tomasse, também, o andar térreo do Hospital da Ordem Terceira do Carmo, onde já ocupava os porões e o andar de cima, terminando por invadir todo o prédio. Os doentes, ainda por ordem do Príncipe, foram transportados para outro local, na então Rua dos Ourives.