



UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES, SANTE

Doctorat

Sciences de la Terre

Claire MOREAU

VIEILLISSEMENT NATUREL EN MILIEU URBAIN DE PIERRES CALCAIRES HYDROFUGEES : EVALUATION DE LA DURABILITE DES TRAITEMENTS ET DE LEUR IMPACT SUR LE NETTOYAGE

Soutenue le 16 mai 2008

Jury:

M. V. BARBIN, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne M. J. BILLIOTTE, Maître de Recherche, Ecole des Mines de Paris M. C. DAVID, Professeur, Université de Cergy-Pontoise Mme H. DE CLERCQ, Chef du département Laboratoires, KIK-IRPA, Bruxelles Mme L. LEROUX, Ingénieur de Recherche, LRMH, Champs-sur-Marne Mme I. PALLOT-FROSSARD, Directeur, LRMH, Champs-sur-Marne M. S. SIMON, Directeur, Rathgen Forschungslabor, Berlin M. J-M. VALLET, Ingénieur de Recherche, CICRP, Champs-sur-Marne

Co-directeur de thèse Co-directeur de thèse Président du jury Invité Examinateur Invité Rapporteur Rapporteur

REMERCIEMENTS

La fameuse page des remerciements. On y pense beaucoup pendant la rédaction, mais il y a beaucoup de travail avant d'y arriver. C'est enfin le moment d'exprimer ma gratitude envers toutes celles et tous ceux qui ont contribué à ce travail, qui m'ont aidée ou soutenue pendant ces quelques années qui sont passées si rapidement. Mais je souhaite aussi remercier certaines personnes sans qui je ne serai jamais arrivée jusqu'ici.

Cette thèse a été réalisée grâce à une allocation de la région Champagne-Ardenne, au sein du Groupe d'Etude sur les Géomatériaux et Environnements Naturels, Anthropiques et Archéologiques à Reims et du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques à Champs-sur-Marne.

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Jean-Marc Vallet était à même de juger ce travail en tant que rapporteur, puisqu'il a participé à la mise en place du projet de 1994 à 1996. J'espère que mes travaux ont comblé ses attentes. Je le remercie pour sa lecture si minutieuse de ce travail et pour ses conseils concernant l'après-thèse.

Je remercie *Stefan Simon* (« mon mentor » d'après *Véronique*) qui a accepté d'être rapporteur de ce travail écrit dans une langue qui n'est pas la sienne. J'ai beaucoup appris à ses cotés lors de mon stage au Getty Conservation Institute à Los Angeles, et je lui suis reconnaissante de m'avoir convaincue de réaliser cette thèse.

Je remercie Christian David qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je remercie *Vincent Barbin*, directeur du GEGENA² et co-directeur de cette thèse, pour sa confiance et la liberté qu'il m'a accordée pour mener cette étude.

Je remercie *Isabelle Pallot-Frossard*, directrice du LRMH, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire pour une période plus longue que celle prévue initiallement. Elle a suivi ce programme depuis le début en 1994 ; sa présence parmi les membres du jury était donc indispensable.

Je remercie *Hilde de Clercq* d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Elle fait partie des spécialistes dans le domaine de la conservation en particulier sur l'étude des produits hydrofuges qui a toujours été une thématique de recherche importante de l'IRPA. L'intérêt qu'elle porte à cette thèse, démontré par sa présence au sein du jury, m'a beaucoup touchée.

Je souhaite remercier plus particulièrement *Lise Leroux*, qui m'a encadrée tout au long de cette thèse. Toujours disponible pour une petite recherche dans les archives du projet, pour une visite sur site... Sa connaissance du projet m'a souvent aidée. En plus des ses qualités scientifiques, *Lise* a toujours été d'une grande gentillesse, d'une grande attention et d'un grand réconfort. Et je l'en remercie énormément.

Je souhaite également remercier deux personnes qui n'ont pas pu être présentes le jour de la soutenance, mais qui ont participé à ce travail. Tout d'abord, je remercie *Véronique Vergès-Belmin*, pour son encadrement durant toute la durée de cette thèse. *Véronique* m'a fait partager son enthousiasme et sa grande expérience dans la conservation des monuments. Malgré un emploi du temps chargé, *Véronique* s'est toujours rendue disponible. Ainsi, lorsqu'elle était aux USA, elle a

continué à corriger le manuscrit et les articles. Je la remercie pour m'avoir encouragée et soutenue en particulier dans les moments les plus difficiles.

Je remercie également *Joël Billiotte*, co-directeur de cette thèse, pour l'intérêt qu'il a porté à celle-ci, dont la thématique n'est pas directement reliée à son sujet de recherche. Sa lecture attentive du manuscrit et ses remarques pertinentes ont nettement contribué à son amélioration.

J'adresse également mes remerciements à *Rémy Lefèbvre* (étudiant en IUT mesures physiques) et *Anna Kisselinskaia* (restauratrice en sculpture), qui ont participé à mes travaux de recherches ainsi qu'à *Bénédicte Rousset*, directrice de l'Expert-Center de Lausanne, et à ses collaborateurs pour m'avoir facilité l'accès à la fraiseuse, mise en place par Fred Girardet au sein du laboratoire.

Je pense également à tout le personnel du LRMH qui m'a apporté son aide. Dans la section pierre, je souhaite remercier *Jean-Didier Mertz* d'avoir pris le temps de répondre à mes questions sur les hydrofuges, la capillarité ou l'évaporation. Le froid polaire qui règne dans son bureau n'a jamais suffi à me décourager. Je remercie également *Mikaël Guiavarch* pour son aide technique au laboratoire et sur le terrain. Le carottage des échantillons fut long, mais il aurait été interminable sans sa présence ! Il y a aussi *Witold Nowik* qui a accepté de me diriger lors des analyses de chromatographie ionique et *Geneviève Orial*, avec qui j'ai travaillé sur l'aspect microbiologique, domaine dans lequel mes connaissances étaient faibles. Je les remercie d'avoir pris le temps de m'aider malgré leurs emplois du temps chargés. J'ai une pensée particulière pour *Ann Bourgès*, que j'avais rencontrée au GCI. J'ai été ravie de la retrouver au LRMH. Elle est un exemple pour moi et aussi une amie.

Je souhaite remercier tous les autres membres du laboratoire qui ont contribué à créer une ambiance agréable aussi bien durant le travail qu'en dehors, et plus particulièrement : *DDR* (pour nos joggings dans le parc du château), *Claudine* (pour nos discussions sur la thèse et ses problèmes), *Stéph* (ma cothésarde, qui a facilité mon intégration au sein du laboratoire), *Alex, Brigitte, Lolo, Mohammed, Annick, Elisabeth, Annick, Tutu et Croq*, les gens de passage comme *Emilie C.* et *Flore*, et les petites nouvelles *Myriam, Charlotte* et *Estel*.

Une pensée particulière pour « la bande des afterworks du jeudi soir » : Flore, Emilie C., Stéph, Lolo, Mikael, Mohammed...

J'adresse également tous mes remerciements à mes collègues et amis du GEGENA².

Je remercie tout d'abord *Gilles Fronteau*. Il a facilité mon arrivée à Reims et m'a emmenée visiter les carrières souterraines. Amateur de sorties de terrain, il était toujours présent pour récupérer les échantillons à Charleville-Mézières, à Langres ou à Reims. Je le remercie aussi de m'avoir soutenue lorsque j'ai décidé d'aller poursuivre ma thèse au LRMH.

Je souhaite également remercier *Oumarou Malam-Issa* pour l'aide qu'il m'a apportée notamment lors de la rédaction de mon premier article, et pour toutes nos discussions, scientifiques ou non, autour d'un thé dans son bureau.

Je remercie *Xavier Drothière* pour son aide technique si précieuse au moment le plus stressant de la rédaction. Je n'oublie pas non plus *Béatrice*, *Xavier*, *Benjamin*, *Maxime*, *Céline* et *Marie*.

Un rendez-vous important lors de mes séjours à Reims : les « Beer Hours » du vendredi soir avec les biochimistes. Une petite pensée donc pour *RV*, *Dude*, *Coq*, *Mary*, *BioSeb*, *Manu*, *CC*, *Ninie*, *Flo*, tous les autres amateurs de bière et bien sur, mon chouchou *Nicolas*.

Pour tous ceux qui m'ont suivie pendant ces trois années, la question était de savoir où je logeais : à Reims ou à Paris ? A Meaux ou à Champs-sur-Marne ? Je remercie tous ceux qui m'ont hébergée, dans l'ordre chronologique : mon oncle *François*, M. *Charpentier* (le conservateur du château de Champs-sur-Marne), *Anne-Lise, Jeanine Marchetti, Evelyne Beghi, Mamie Juliette, Lise, Jean-Paul Marchetti* et *Mary*. Je remercie également tous ceux qui ont gardé Vlad, mon petit chat : *Mary, Christelle, Emilie D., Stéph, Jeanine, Oumarou* et *Hervé* (le gardien du LRMH). Et enfin, je souhaite remercier ceux qui m'ont aidée à déménager ou qui ont stocké mes affaires : *mes parents, Grégoire, BioSeb, Oumarou, Nicolas, Mikael, Flore, RV, Dude* et *Flo.*

Je ne termine pas sans adresser un immense merci à mes parents, à qui je dois beaucoup, en particulier la passion « des vieilles pierres ». Je souhaite aussi remercier ma sœur *Elodie*, mon frère *Grégoire*, et leurs amours *Amerdeep* et *Aurélie*, ma Tatie *Bernadette* et ma grand-mère *Manée* qui a bien du mal à suivre ce que je fais et où je suis...

RESUME

Notre étude concerne le vieillissement en milieu naturel de pierres calcaires traitées par des produits hydrofuges. Après le traitement, les éprouvettes de calcaire ont été exposées à l'environnement extérieur sur des périodes variant de 1 à 10 ans, dans deux situations différentes: à la pluie sur les parties hautes de cathédrales françaises et à l'abri de la pluie sous un abri conçu spécifiquement au pied des mêmes cathédrales. Ces deux types d'exposition sont pris en compte pour évaluer la durée de vie des traitements et identifier leurs principaux facteurs d'altération, suivant leur positionnement sur le monument.

L'interaction des multiples paramètres (4 produits hydrofuges, 8 lithotypes, 5 sites d'exposition) permet d'évaluer les facteurs influant sur la durabilité des traitements. Le vieillissement naturel des pierres calcaires et des produits est évalué par le biais de mesures effectuées en laboratoire. Dans un premier temps, la colorimétrie permet de souligner l'encrassement des pierres ou leur colonisation par des micro-organismes et, dans une moindre mesure, l'état d'altération de la surface. Ensuite, le suivi du poids révèle l'importance des réactions chimiques (dissolution de la calcite ou formation de gypse) et donne des informations sur l'efficacité des produits hydrofuges. Enfin, les propriétés hydrofuges des traitements sont évaluées par le test à la microgoutte et le test d'imbibition capillaire. Pour les éprouvettes exposées à l'abri des pluies, ces mesures sont ensuite suivies par des essais de nettoyage des surfaces altérées selon deux techniques couramment utilisées pour la restauration des monuments et des œuvres d'art : le microsablage et le laser. L'efficacité du nettoyage a été vérifiée par une inspection visuelle et des mesures de couleur et l'hydrophobicité à la surface des éprouvettes nettoyées a été déterminée par le test à la microgoutte.

Les produits hydrofuges montrent un comportement déterminé en fonction de l'environnement, mais surtout selon le type de pierre. En effet, dans certains cas, la perte de l'effet hydrofuge est observée, même après une courte période d'exposition. Lors de l'exposition aux pluies, les traitements hydrofuges à base de silicone en phase solvantée présentent une durabilité plus importante que les autres produits, cependant lors de l'exposition à l'abri des pluies ils n'ont pas empêché l'encrassement des pierres calcaires, ni la sulfatation. De plus, la présence de produit hydrofuge permet un nettoyage plus aisé que sur une surface non traitée, et elle limite la teinte jaune observée à la surface des éprouvettes nettoyées par laser.

Mots-clés: Produits hydrofuges, Pierres calcaires, Environnement naturel, Pollution, Durabilité, Encrassement, Nettoyage.

ABSTRACT

The aim of this research is to assess the durability of water-repellents applied on different types of limestone. It evaluates the combined impact of urban atmospheric pollution, climate and the stone types on the water-repellent efficiency, allowing a better understanding of the durability of the treatments.

Limestones with different petrophysical properties were treated with four types of water repellent treatments: an acrylic resin containing Teflon, a polysiloxane in solvent, a silicon resin and a microemulsion of polysiloxanes. After treatment, the limestone tablets were exposed to outdoor environment during periods varying from 1 to 10 years. Limestones were exposed in different situations: to the rain, on upper parts of French cathedrals, and sheltered from the rain, under specifically designed shelters.

The natural ageing of limestones and products exposed to rain is assessed through measurements carried out in laboratory. At first, colour measurements show the colonisation by microorganisms and, to a minor extent, the weathering state of the stone's surface. Then, the weight loss reveals the importance of the dissolution phenomena of the stone and gives information about the efficiency of the water repellents. Eventually, the water-repellency of the treated stones, after exposure, is studied more closely by micro-drop absorption and capillary water absorption tests.

Measurement of colour, mass and microdrop absorption time were performed on tablets before and after exposure sheltered from rain. Water-repellent treatments did not prevent limestone from soiling and a loss of the surface hydrophobicity was observed with increasing exposure times. Sulphation significantly varies in dependence on the exposure sites and limestone types. After the preceding measurements, the tablets were partially cleaned by microsandblasting and laser. The efficiency of the cleaning was checked by visual inspection and colour measurements and the water-repellence of the cleaned surfaces was determined by microdrop tests.

The water repellents show specific behaviour according to the environment but especially according to the stone type. Indeed, in some case, no remaining of treatment's water-repellency is noticed, even after a short period of exposure.

These results may help in the choice of the most adapted product in a given situation, but also inform about the necessity of re-treating monuments after a period of time.

Key words: Water-repellent, Limestone, Natural ageing, Pollution, Durability, Soiling, Cleaning.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1. Introduction	1
Chapitre 2. Etat de l'art	3
Partie A. Altération des monuments en milieu urbain	4
Partie B. Les fonctions dose/réponse	
1. Microsablage	18 19
Partie D. Les hydrofuges 1. Les fonctions des hydrofuges 2. Les familles d'hydrofuges 3. Les conditions de traitement 4. L'évaluation d'un traitement	21 23 26
Chapitre 3. 1993-1998: Mise en place d'un protocole de recherche	
Partie A. Les sites d'exposition	31 32 33
Partie B. Données environnementales 1. Données climatiques 2. Analyses des eaux de pluies 3. Données sur les polluants gazeux et particulaires	36 38
Partie C. Pierres 1. Les raisons d'un choix 2. Les types de pierre. 3. La préparation des éprouvettes.	43 43
Partie D. Les hydrofuges	
Chapitre 4. Les méthodes d'analyses	
Partie A. Conditionnement des éprouvettes	

2. Mode opératoire	53
Partie B. Détermination des caractéristiques chimiques et pétrophysiques	
2. Porosité accessible à l'eau.	
3. Imbibition capillaire	
4. Vitesse d'évaporation (RILEM, Essai II.5, 1980)	
5. Perméabilité à la vapeur d'eau	
Partie C. Evaluation des changements de couleur	50
1. Principe	
2. Système et mode opératoire	
•	
Partie D. Etude de la colonisation biologique	
1. Analyse d'images	
2. Cartographie	01
Partie E. Détermination de la profondeur de pénétration	
Partie F. Mesure de l'hydrophobicité de surface	62
Partie G. Quantification des teneurs en sels solubles par chromatographie ionique	63
1. Prélèvement des poudres	63
2. Mise en solution	63
3. Analyse par chromatographie ionique	64
Partie H. Méthodes de nettoyage des surfaces encrassées	65
1. Microsablage	
2. Laser	66
Partie I. Protocole expérimental	67
Partie J. Analyse statistique	68
1. Test t à deux échantillons dépendants	
2. Analyses en composantes principales (ACP)	68
Chapitre 5. Evaluation de l'efficacité des traitements	
-	71
hydrofuges	.71
Partie A. Caractéristiques chimiques et pétrophysiques des pierres non hydrofugées	
1. Analyses chimiques	
2. Porosité	
3. Imbibition capillaire	
4. Test à la microgoutte	
5. Vitesse d'évaporation	
 Perméabilité à la vapeur d'eau Perméabilité à l'air 	
8. Bilan	
0. Ditail	82
Partie B. Détermination des propriétés des pierres hydrofugées	85
1. Quantité de résidu sec	85 85
 Quantité de résidu sec Profondeur de pénétration 	85 85
 Quantité de résidu sec Profondeur de pénétration Efficacité de l'hydrofugation 	85 85 86
 Quantité de résidu sec Profondeur de pénétration Efficacité de l'hydrofugation Modifications physiques dues aux traitements 	85 85 86 88
 Quantité de résidu sec Profondeur de pénétration Efficacité de l'hydrofugation 	85 86 88 91

2. Confrontation des résultats aux recommandations (Sasse, 1996)	98
Chapitre 6. Evolution des propriétés des pierres hydrofugée	
éprouvettes exposées aux pluies	103
Partie A. Evolution de la masse	103
1. Echantillons non traités	104
2. Influence du traitement sur la perte de masse	105
3. Taux de récession	107
Partie B. Evolution de la couleur	111
1. Différence globale de couleur après exposition	111
2. Evolution de l'assombrissement pour les échantillons non traités	112
3. Influence des traitements sur les variations de luminance	
4. Evolution de la chromaticité	117
Partie C. Caractérisation de la colonisation biologique	118
Quantification de la surface colonisée	
2. Détermination des espèces	
3. Impact de la colonisation biologique sur l'évolution de la masse et les modif	
de couleur	122
Partie D. Durabilité du traitement hydrofuge	123
1. Influence de la colonisation biologique sur la mesure de capillarité	
2. Mesure de l'effet hydrofuge	124
3. Efficacité résiduelle	128
Partie E. Hydrophobicité de surface	129
1. Temps d'absorption après exposition	
2. Evolution en fonction de la durée d'exposition	131
Partie F. Synthèse des résultats et comparaison avec les précédents prog-	rammes
d'exposition	
1. Etude du taux de récession des éprouvettes non traitées	
2. Durabilité des traitements hydrofuges	
Chapitre 7. Evolution des propriétés des pierres hydrofugée	a •
éprouvettes abritées des pluies	139
Partie A. Evolution de la masse	139
1. Echantillons non traités	139
2. Influence des produits sur la prise de masse	140
Partie B. Evolution de la couleur	142
1. Evolution de l'assombrissement pour les échantillons non traités	
2. Influence des produits sur les variations de luminance	
3. Quantification de la surface recouverte par les particules	150
Partie C. Hydrophobicité de surface	151
Partie D. Quantification des teneurs en sels solubles	
Teneur des différents éléments	
2. Sulfatation des échantillons non traités en fonction des sites et des lithotypes	
3. Influence des produits hydrofuges sur la sulfatation	
4. Estimation de la profondeur de pénétration des sulfates	
•	

Partie E	. Synthèse	158
	Etude de l'encrassement en fonction de la prise de masse et du taux de su	ılfatation
	Cas de la pierre de Courville Effet des produits et cas particulier de l'Imlar	162
Chapit	re 8. Nettoyage des éprouvettes abritées des pluies	:
_	ilité et rendu final en fonction de l'hydrofuge	
Partie A	A. Observations macroscopiques	167
Partie B	S. Colorimétrie	172
	Pierre de Saint-Maximin	
	Pierre de Saint-Pierre-Aigle Pierre de Courville	
	C. Evaluation de l'hydrophobicité de surface après nettoyage	
	Pierre de Saint-Pierre-Aigle	
	Pierre de Courville	
Partie D	D. Synthèse : Effets comparés de deux nettoyages sur des éprouvettes h	
1.	Influence du nettoyage sur la couleur des éprouvettes	
2.	Influence de l'encrassement sur l'hydrophobicité de surface	182
Chapit	re 9. Conclusion	185
Chapit	re 10. Références	191
Annexe	es	201
Annexe	1. Données climatiques et analyses des eaux de pluie	
Annexe	2. Fiches produits	213
Annexe	3. Analyses chimiques des pierres	227
Annexe	4. Porosimétrie mercure des pierres	231
Annexe	5. Etude spécifique de la pierre de Vernon	239
Annexe	6. Fiches pierres	247
Annexe	7. Fiches lichens	337
Annexe	8. Fiches plaquettes	345
Annexe	9. Données supplémentaires	357
Annexe	10. Article Journal of Cultural Heritage	363

Chapitre 1. Introduction

Souvent présentée comme une manifestation de la pollution anthropique, l'altération des monuments est en fait un phénomène naturel, inhérent à la nature des matériaux employés. Les dégradations observées sur les pierres d'un monument peuvent être d'origine physique (érosion, gel...) ou d'origine physico-chimique (dissolutions, encroûtements gypseux...), mais quel que soit le mécanisme mis en jeu, l'eau joue un rôle primordial. Lorsqu'elle n'est pas la cause directe, elle est le principal vecteur des divers phénomènes d'altération.

Grâce aux forces capillaires l'eau de pluie pénètre dans les pores des pierres et des autres matériaux poreux constituant le monument. Pour les pierres carbonatées, les dommages qui en résultent sont principalement dus à la dissolution chimique du carbonate de calcium (Equation 1). Ce processus naturel et lent s'accélère lorsque les pluies sont acides, à cause de la présence de gaz acides d'origine industrielle dans l'atmosphère.

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \le Ca^{2+} + 2 HCO_3^{2-}$$
 (Équation 1)

Mais la présence d'eau dans les matériaux entraîne aussi des dégradations en participant au phénomène de gel/dégel dans les régions froides, au transport des sels solubles, plus particulièrement dans les zones côtières, et à la croissance des microorganismes.

A travers l'histoire, des techniques de protection ont été développées pour limiter les effets de l'eau sur les matériaux du patrimoine bâti. Les surfaces des bâtiments étaient notamment protégées par des couches sacrificielles telles qu'enduits ou peintures, à base de produits naturels. La durabilité de ces protections traditionnelles dépendait essentiellement de la qualité des matériaux et de leur mise en œuvre. De plus, une maintenance systématique permettait d'entretenir l'efficacité du traitement. Pour les objets de plus petite taille ou peints, les méthodes de protection étaient fondées sur l'application des mélanges de cires, d'huiles et de résines. Avec le développement de la chimie des produits de synthèse, en particulier des composés organiques du silicium, de nouveaux produits sont apparus ayant des propriétés intéressantes : l'application de ces produits modifie les propriétés superficielles du substrat en réduisant l'énergie de surface des minéraux. Le substrat présente alors un effet répulsif visà-vis de l'eau. Ainsi l'absorption d'eau par le matériau est restreinte, et son action altérante est limitée. Toutefois, le peu d'expérimentations concernant ces nouveaux produits, le manque d'expérience sur les techniques de mise en œuvre et la méconnaissance de leur comportement à long terme ont parfois conduit à des interventions incorrectes, entraînant des pertes sévères (Delgado-Rodrigues et Charola, 1996). De façon générale, l'efficacité et la durabilité des produits de protection comme les hydrofuges ont surtout été testées en laboratoire lors de tests de vieillissement artificiel. Concernant les applications effectives sur le terrain, le manque de recul ne permet pas de juger du comportement à long terme et de la durabilité de ces produits hydrofuges.

L'enjeu culturel et économique que représente la restauration et la conservation des monuments pousse à développer de nouvelles voies de recherche et de mieux adapter les produits commerciaux et leur emploi à la protection et à la conservation du patrimoine architectural, notamment dans le but de conserver au maximum les matériaux d'origine.

C'est pourquoi lors de sa création en 1993, le Cercle des Partenaires du Patrimoine (CPP) initie un programme d'étude sur les produits hydrofuges, à l'initiative de Véronique Vergès-Belmin, ingénieur de recherche au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. La mise en place du programme, dénommé « 3 Monuments » (de 1993 à 1996) est accomplie par Jean-Marc Vallet (Vallet

et Vergès-Belmin, 1995). L'exposition, en milieu naturel, sur une longue durée (10 ans), d'éprouvettes de pierres traitées doit permettre d'évaluer la durée de vie des traitements et d'identifier leurs principaux facteurs d'altération. Des hydrofuges de classe chimique différente sont testés sur quatre types de pierre, et les éprouvettes sont placées en situation de vieillissement naturel sur trois monuments : la cathédrale Notre-Dame de Reims, la basilique de Saint-Denis et la cathédrale Notre-Dame de Rouen. Toujours dans le cadre du CPP, Lise Leroux effectue ensuite le suivi des éprouvettes sur site, en utilisant des méthodes non-destructives comme la colorimétrie ou la rugosimétrie (Leroux, 2001 ; Leroux et Boutin, 2002). En 1998, le CPP et la région Champagne-Ardenne entreprennent un programme d'exposition similaire au précédent, mais spécifique à la région Champagne-Ardenne, dont François Boutin aura la responsabilité (Boutin, 2000 ; Boutin, 2001). Tout au long des dix années d'exposition cumulées, le suivi et l'entretien des appareils de mesures sur les sites ont été pris en charge par le LRMH, sous la tutelle de Lise Leroux. Cette thèse constitue ainsi à la fois une prolongation et un aboutissement d'efforts constants sur une longue période, qui n'auraient pas été possibles sans l'intérêt qu'a porté au projet Isabelle Pallot Frossard, directeur du LRMH.

L'originalité du programme d'exposition « 3 Monuments » repose plus particulièrement sur l'exposition à l'abri de la pluie d'éprouvettes traitées par des produits hydrofuges, afin de suivre l'encrassement de leur surface. En effet lors de l'hydrofugation d'une façade ou d'une statue, certaines parties sont protégées de la pluie et ne sont donc pas lessivées. Le traitement limite-t-il l'encrassement ou l'accelère-t-il ? Permet-il de faciliter le nettoyage ? Peu d'études scientifiques se sont concentrées sur ce sujet, bien que l'encrassement des façades se soit accéléré, à cause de l'accroissement de la pollution aux XIX-XXèmes siècles lié à l'augmentation de la pollution soufrée et particulaire, puis depuis la fin du XXème siècle, suite à une augmentation des particules, dites fumées noires, dans l'atmosphère des villes. Outre les pertes culturelles engendrées par la dégradation des matériaux, l'encrassement des monuments a des conséquences esthétiques et économiques non négligeables, qui sont mises en évidence au travers des efforts fournis par les collectivités publiques et privées, avec l'assentiment de la population, pour nettoyer les façades des édifices (Lefèvre, 2005).

Notre étude se présente en 3 parties, dont la première consiste à rassembler les données accumulées lors de la mise en place des deux programmes de recherche, et de les compléter afin d'évaluer l'efficacité des traitements hydrofuges. Les effets secondaires, non souhaitables comme les changements de couleur ou la modification de la perméabilité, sont également étudiés.

La seconde partie, regroupant des résultats d'analyses entièrement réalisées dans le cadre de ce doctorat, est consacrée à la détermination de la durabilité des traitements hydrofuges. La diversité des produits hydrofuges (4 produits de classe chimique différente), le large panel de lithotypes (8 lithotypes), ainsi que le nombre de sites d'exposition (5 sites) permettent d'évaluer les facteurs influant sur la durabilité des traitements.

Enfin, la dernière partie, également fondée sur des données obtenues dans le cadre de ce doctorat, est consacrée à l'étude des pierres traitées et exposées, mais à l'abri des pluies. L'encrassement et la sulfatation de ces échantillons sont quantifiés. Ces mesures sont ensuite suivies, par des essais de nettoyage des surfaces altérées selon deux techniques couramment utilisées pour la restauration des monuments et des œuvres d'art : le microsablage et le laser.

L'objectif majeur de cette étude est d'apporter aux restaurateurs, entreprises de restauration et maîtres d'œuvre, une aide au choix des produits de protection en tenant compte des lithotypes et des conditions environnementales (climat, nature des polluants et situation architecturale).

Chapitre 2. Etat de l'art

Ce chapitre présente une revue de la littérature concernant les altérations des pierres mises en œuvre dans des monuments en milieu urbain. Dans une première partie, les phénomènes d'altération sont détaillés, avant d'en expliquer les causes. La deuxième partie concerne les phénomènes de dissolution des pierres calcaires sous l'action des pluies, et plus particulièrement leur modélisation (fonctions dose/réponse). En effet, les différents modèles utilisés depuis 1989 pour établir des fonctions dose/réponse lors de programmes d'exposition y sont confrontés. Le sujet de la troisième partie est l'étude du nettoyage des surfaces encrassées, surfaces à l'abri des pluies, uniquement exposées à la pollution particulaire et gazeuse.

Enfin, dans une dernière partie, les fonctions des produits protecteurs de la pierre sont détaillées, avant de s'intéresser à leur mise en œuvre et aux moyens d'évaluer leur durabilité en fonction de leur classe chimique.

Partie A. Altération des monuments en milieu urbain

Les matériaux mis en œuvre dans les monuments historiques subissent de multiples agressions de la part de leur environnement. Ces agressions se traduisent par divers types d'altérations, dont la nature et l'intensité dépendent de la variété de la roche mise en œuvre, ainsi que de son positionnement sur le monument. Les dégradations sont de trois types : physiques, chimiques et biologiques. L'action de l'eau est fondamentale dans le développement de ces altérations : elle mobilise les sels solubles, gèle, dissout les minéraux, favorise l'implantation et l'activité des microorganismes, modifie les propriétés mécaniques du matériau (Bromblet et al., 2002a). Ainsi l'eau est, sans aucun doute, l'agent principal d'altération des monuments.

En observant la façade d'un bâtiment ou une statue en pierre calcaire ou en marbre, située en milieu urbain, une juxtaposition de zones sombres et de zones claires se révèle. Cette répartition est directement liée aux conditions d'exposition du matériau à la pluie (Camuffo et al., 1982). Un exemple de cette juxtaposition de zones est présenté sur la Figure 1, qui correspond à la photographie d'une gargouille et de parements de la cathédrale Notre-Dame de Reims. Sur ce cliché, les différentes zones sont facilement identifiables. En effet, on observe sur la gauche une bande verticale claire, correspondant à la pierre lessivée par un ruissellement d'eau. En revanche, sous les corniches, à l'abri de la pluie battante, les fleurons sont encroûtés et présentent un aspect noir. Le reste des façades est plutôt sombre. De plus, on aperçoit sur cette photographie des végétaux supérieurs, de quelques dizaines de centimètres, qui se sont développées sur la tête de la gargouille.

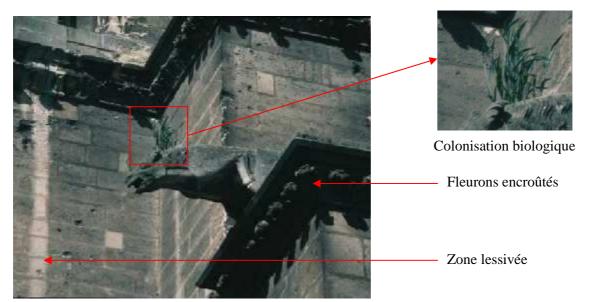


Figure 1 : Gargouille, Cathédrale Notre-Dame de Reims.

Les parties claires de la façade ou de la statue sont révélatrices du lessivage de la pierre par l'eau. Généralement abritées des pluies, les parties sombres sont la conséquence du dépôt de particules, qui peut s'ajouter à la sulfatation de la pierre. Lorsque les particules qui se sont déposées à la surface sont cimentées par des cristallisations de sels, principalement le gypse (CaSO₄, 2 H₂O), on parle de croûte noire. Quant aux zones grises, elles ne représentent pas une situation intermédiaire entre les zones blanches et les zones noires, mais résultent de l'accumulation de poussières à la surface de la pierre, sans réaction chimique ni physique avec le substrat (Camuffo et al., 1982).

La colonisation biologique (algues, lichens, plantes...) peut être une autre cause de l'assombrissement de la surface de la pierre. Elle se développe dans des zones humides, abritées ou non.

D'une manière générale, l'altération d'un monument se caractérise par un changement d'aspect (changement de couleur, présence d'un recouvrement...) et/ou un affaiblissement des propriétés mécaniques pouvant entraîner des pertes de matière.

1. Les phénomènes d'altération

1.1. Les dissolutions

Les dissolutions se produisent dans les zones lessivées sur des matériaux solubles, comme les roches carbonatées. L'effet combiné de la dissolution chimique et de l'action mécanique aboutit à un ravinement dont le degré de sévérité dépend de l'intensité de l'attaque chimique et de la quantité d'eau s'écoulant à la surface de la pierre. La couche dégradée, qui reste à la surface de la pierre, a une épaisseur variant de quelques micromètres jusqu'à un millimètre. La surface de ces parties blanches sur une façade est constituée principalement de calcite recristallisée (Camuffo et al., 1982).

Les zones présentant des dissolutions légères apparaissent claires et propres, puisque les dépôts noirs (suies, particules...) ne peuvent pas s'incruster, ni s'accumuler. Lorsque les dissolutions sont importantes, il peut y avoir arrondissement des angles, disparition des formes en reliefs (corniches, pinacles, statues...), usure de la pierre de façon différentielle (mise en relief des zones les plus dures).

1.2. Les encroûtements ou croûtes noires

Les encroûtements apparaissent dans les parties abritées des ruissellements, surtout en zone urbaine. Ils forment des fines pellicules ou des croûtes épaisses, irrégulières, d'aspect scoriacé, adhérant fortement au substrat. Les croûtes noires sont majoritairement formées de gypse (CaSO₄, 2 H₂O), mais contiennent également un certain nombre de particules, de formes et de dimensions variables, qui leur donnent leur couleur, puisque le gypse est un minéral transparent. On trouve des imbrûlés provenant de la combustion incomplète du charbon et des hydrocarbures, des goudrons, des débris de pneus, des poussières minérales, des débris végétaux, des pollens...(Fassina, 1988; Lefèvre, 1995). La composition des croûtes noires reflète l'impact de l'environnement sur le matériau.

On appelle sulfatation, le mécanisme de formation du gypse sur les matériaux mis en œuvre dans les bâtiments. Dans les pierres calcaires, la sulfatation a lieu à trois niveaux (Bromblet et Vergès-Belmin, 1996):

- à la surface de la pierre, où elle conduit à la formation de croûtes noires ;
- juste en dessous de la croûte noire, où se trouve la couche de transformation épigénique ;
- en profondeur à l'intérieur de la pierre.

Tandis que les croûtes noires se trouvent à la surface de divers matériaux de construction (calcaires, marbres, grès, granites, bronze, vitraux...), la couche de transformation épigénique s'observe uniquement sur les pierres calcaires et les marbres.

En effet, le gypse des croûtes noires se forme à la surface de la pierre par apport de matière extérieure. En présence d'humidité (vapeur d'eau ou gouttelettes), le dioxyde de soufre (SO₂) sous forme gazeuse, s'hydrate et réagit avec des composés calciques, provenant de la pierre elle-même ou de dépôt de poussières diverses porteuses de calcium (d'origine anthropique, terrigène, marine ou biogénique). Les microcristallisations de gypse, ainsi formées, cimentent les diverses particules, pour former la croûte noire.

La couche d'épigénie est un mince niveau clair et jaunâtre juste en dessous de la croûte noire. Son épaisseur est irrégulière mais ne dépasse pas le demi-millimètre. Elle est entièrement composée de gypse (Bromblet et Vergès-Belmin, 1996). Ainsi, lorsque la pierre est carbonatée et poreuse, un second mécanisme de sulfatation a lieu sous la surface de la pierre. Le dioxyde de soufre, sous forme gazeuse (SO₂) ou dissoute (SO₄²⁻) dans l'eau présente à la surface de la pierre, pénètre dans le réseau poreux du matériau, où il réagit avec le calcium libéré par dissolution de la calcite pour former le gypse. Lorsqu'il n'y a pas d'eau présente à l'état liquide, le gypse peut se substituer à la calcite avec conservation du volume global dans la subsurface. On parle alors de pseudomorphose (Vergès-Belmin, 1994). La couche d'épigénie conserve les détails de la surface, comme les marques les plus fines de la sculpture et les traces d'outils.

Dans certains cas, le gypse cristallise aussi dans certains espaces à l'intérieur de la pierre (espaces intergranulaires, fissurations).

1.3. « Soiling » ou Encrassement

Ces dernières décennies, la pollution atmosphérique au sein des agglomérations a changé de nature et d'intensité. En effet, le chauffage individuel utilise beaucoup plus le gaz naturel que le fuel, l'activité tertiaire a peu à peu remplacé l'activité industrielle, modernisée, qui a été déplacée en zone périurbaine, mais le trafic automobile a fortement augmenté. Toutes ces modifications ont conduit à une chute des teneurs en dioxyde de soufre et en cendres volantes au sein des agglomérations. A Paris, par exemple, ces progrès sur les émissions se sont traduits par une division par vingt depuis les années

50 de la pollution ambiante en dioxyde de soufre, pour atteindre des valeurs inférieures à 10 μg.m⁻³ depuis 2000, comme le montre la Figure 2.

Figure 2 : Evolution de la pollution soufrée hivernale à Paris intramuros, années 1956 à 2006 (données AirParif).

Mais en même temps, le taux d'oxydes d'azote dans l'air des villes a fortement augmenté de même que la quantité de particules très fines de la gamme du nm (Cachier et al., 2004 ; Lefèvre, 2005). La conséquence, à la surface des bâtiments, surtout ceux ayant été nettoyés récemment, est la substitution des croûtes noires épaisses et dures, par des recouvrements brunâtres, fins et lisses (Lefèvre, 2005). Ce phénomène d'encrassement ou de « soiling » est dû au seul dépôt particulaire, mais pourrait représenter le stade embryonnaire de croûtes noires plus épaisses.

Le « soiling » est un effet optique, un assombrissement de la surface du matériau qui peut être quantifié. Il est généralement relié au dépôt de particules, en suspension dans l'air, sur la surface du bâtiment, mais il correspond également au développement de microorganismes (Newby et al., 1991). Les particules ont diverses origines. L'agent principal responsable du « soiling » est le carbone élémentaire particulaire (PEC), aussi connu comme les suies carbonées ou le « carbone noir » (en anglais, « black carbon »). Le « carbone noir » a une forte rétention sur les surfaces et une grande absorbance optique (Grossi et al., 2003). Les PEC proviennent principalement des émissions issues de la circulation routière, en particulier par les diesels, mais peuvent aussi provenir de la combustion du bois.

1.4. La biodétérioration

La biodétérioration est définie comme « tout changement indésirable des propriétés du matériel provoqué par les activités essentielles des micro-organismes » (Ortega-Calvo et al., 1995).

Sur les pierres mises en œuvre, des biofilms colorés et denses peuvent s'établir et se développer de façon très rapide. Ils sont généralement composés de bactéries et d'algues qui trouvent leurs nutriments dans l'atmosphère. Les dommages causés par ces microorganismes sont invariablement liés aux conditions environnementales (température, humidité relative, exposition solaire), et dépendent du type de microorganismes, ainsi que de l'apport en nutriments.

Dans la bibliographie, les études concernant les effets des organismes colonisateurs de la pierre présentent des résultats contradictoires. Les lichens ont longtemps été considérés comme pouvant avoir un effet protecteur contre la détérioration de la surface des matériaux ; leur élimination n'était pas toujours recommandée. Certains pensent que lorsque le développement de lichens ne porte pas préjudice à la conservation du bâtiment, c'est un enrichissement pour sa valeur culturelle, son intérêt historique et artistique (Lisci et al., 2003). Néanmoins, depuis les années 1980, de nombreuses études ont montré que les microorganismes phototrophes doivent être considérés comme des agents de détérioration, et que des méthodes permettant de contrôler leur croissance doivent être développées.

En effet, les microorganismes ne sont jamais indifférents aux substrats : tôt ou tard, ils vont causer des dommages, soit par le changement d'aspect de la surface, soit par la production de différentes substances organiques, soit par les forces qu'ils développent en pénétrant dans le matériau. Parfois même, les effets causés sur les pierres par les cycles gel/dégel ou les attaques par les composés acides (nitriques ou sulfuriques) seraient même beaucoup moins importants que les dégâts dus à une attaque biologique, quelle soit directe ou indirecte (Krumbein, 2004).

La biodétérioration peut être décrite par trois manifestations principales (Warscheid et Braams, 2000). La première manifestation visible sur un monument est d'ordre esthétique. Les mousses, lichens, et algues forment des recouvrements colorés, qui altèrent physiquement l'aspect de la pierre (couleur, rugosité de surface...). Ce type de biodétérioration est appelé dégradation fonctionnelle ou « soiling ». Le film biologique qui se forme à la surface de la pierre modifie sa couleur, mais aussi parfois tache le substrat, en raison des pigments biogéniques. En effet, souvent même après élimination du biofilm, ces taches, liées à l'implantation des microorganismes, restent apparentes à la surface de la pierre. Ces taches sont communément appelées « spectres » du microorganisme.

L'étape la plus importante de la biodétérioration est l'altération physico-chimique, mais c'est un mécanisme très lent qui n'a de conséquences visibles qu'à long terme. Les effets corrosifs des microorganismes sont dus à la libération d'acides métaboliques, qui sont des chelatants, capables de solubiliser le substrat (Urzi et Krumbein, 1994). De plus, la présence de substances polymériques extracellulaires (EPS) induit des stress mécaniques sur les structures minérales ainsi que dans le système poreux, dus aux cycles de retrait/gonflement, conduisant ensuite à une altération de la distribution porale. Ces changements modifient les schémas de circulation de l'humidité, ainsi que la réponse en température et ont tendance à augmenter la dissolution chimique.

Le dernier effet d'un développement de microorganismes à la surface des pierres est l'accélération de l'accumulation des polluants atmosphériques (Warscheid et Braams, 2000). Bien que la pollution environnementale affecte le type de microflore colonisante, puisque les lichens sont très sensibles au pH (il doit être compris entre 6,4 et 8,2 pour obtenir des meilleures conditions de développement), leur disparition totale n'est, généralement, pas observée dans les zones urbaines et industrielles. Il a d'ailleurs été possible d'établir des échelles de pollution en fonction des espèces de lichens se développant dans différentes conditions environnementales (James, 1981). D'autres microorganismes se développent plus facilement en présence de polluants : les algues (microorganismes photosynthétiques) dans des milieux riches en CO2, ou les bactéries capables de métaboliser l'azote ou le soufre, dans des milieux où le taux de NO2 ou de SO2, est élevé. Ensuite, les recouvrements formés de mousses, lichens et algues produisent des sucres qui augmentent le piégeage des poussières et des particules de l'air : il y a un effet combiné du recouvrement biologique et de la pollution atmosphérique. De manière générale, on observe que la pollution de l'air contenant des substances organiques accélère la croissance des biofilms, tandis que le dépôt d'origine minérale a tendance à limiter le développement biologique. En effet, le dépôt de produits organiques est une source d'énergie et de nutriments pour les champignons et les bactéries hétérotrophiques.

2. Les facteurs d'altération

2.1. L'eau

La pluie agit de deux façons sur les pierres mises en œuvre dans les monuments. Elle a d'abord une action mécanique, plus ou moins importante suivant la position des pierres : les parties horizontales, comme les balustrades et certaines parties des sculptures, sont plus affectées que les parties verticales. Par cette action mécanique, la pluie lessive notamment les poussières qui se déposent ainsi que les produits de détérioration qui se forment éventuellement à la surface de la pierre (Camuffo et al., 1982). La seconde forme d'action est chimique. En dehors des zones côtières, la pluie n'est que très faiblement chargée en sels solubles. Mais même en l'absence de pollution, la pluie a un pH légèrement acide, dû à la dissolution du dioxyde de carbone naturellement présent dans l'atmosphère. Les pierres calcaires sont très sensibles à la dissolution par la pluie. Dans un environnement « propre », le taux de récession, pour un site exposé à une moyenne de 1000 mm de pluie par an, serait de l'ordre de 3 à 20 mm en un millier d'années (Lipfert, 1989). En traversant une atmosphère polluée, la pluie ne se charge pas seulement en dioxyde de carbone. Les oxydes d'azote et de soufre entraînent une diminution du pH, tandis que les composés basiques augmentent la concentration saline tout en neutralisant son acidité. Or la solubilité de la calcite dépend largement du pH : le taux cinétique de dissolution augmente d'un facteur de 8 lorsque le pH chute de 5 à 4 (Lipfert, 1989).

En ce qui concerne le dépôt de polluants dans les positions non abritées, deux phénomènes se superposent : le dépôt de polluants sous forme humide et sous forme sèche. Le dépôt sous forme humide inclut le transport de polluants par la pluie, et le dépôt sous forme sèche le transport de polluants sous toutes les autres formes (Tidblad et al., 2001). Aucun dépôt ne peut se fixer de façon définitive dans les zones exposées aux pluies : les produits de détérioration dus au dépôt de polluants et de particules par temps sec, sont éliminés par ruissellement lors de l'épisode pluvieux suivant.

En participant au processus de dissolution et de recristallisation des sels provenant du dépôt des constituants aérosolaires, la pluie, même en petites quantités, peut entraîner d'importantes altérations.

2.2. Cycle humidification/séchage

L'effet de la température est très important dans la mesure où les variations de température causent des changements d'humidité relative au sein de la pierre : les cycles d'humidification/séchage (Charola, 2004).

Les pierres contenant des argiles sont les plus sensibles aux variations de l'humidité relative ambiante. En effet les argiles ont tendance à gonfler lors de l'absorption d'humidité et à se contracter lors du séchage. De plus, ces phénomènes de dilatation/retrait sont amplifiés par la présence de sels solubles ou par l'application de traitements de conservation (Wendler et al., 1991; Hammecker, 1993; Felix, 1995). Les stress mécaniques induits par les cycles de dilatation/retrait contribuent à la détérioration de la pierre.

De façon générale, la présence d'humidité dans la pierre favorise les altérations dues à d'autres facteurs. Par exemple, les changements d'humidité relative peuvent être particulièrement nocifs lorsque la pierre contient des sels solubles, surtout à l'intérieur d'un monument. La présence d'humidité est critique dans les phénomènes d'altération du à la pollution, et enfin la présence d'humidité dans la pierre est fondamentale pour le développement des microorganismes.

2.3. *Le gel*

A l'extérieur, la température agit de façon directe. Les variations de température proches de 0°C entraînent des phases de gel et de dégel de l'eau contenue dans les pierres, et provoquent les dommages les plus rapides dans les régions froides et humides.

Lorsque l'eau contenue dans le réseau poreux du matériau se transforme en glace, l'expansion volumique est de 9% et donc la pression exercée sur la paroi des pores s'intensifie de façon considérable, de 500 kg.cm⁻² à 2000 kg.cm⁻² (Faugère et Derion, 1993). La sensibilité des pierres visà-vis du gel dépend des caractéristiques de leur réseau poreux, ainsi que de leur résistance mécanique. Pour estimer la vulnérabilité des matériaux poreux, Hirschwald (1908) a défini le coefficient de saturation S₄₈ (ou coefficient d'Hirschwald), correspondant au quotient de la porosité libre accessible à l'eau à pression atmosphérique sur la porosité totale accessible à l'eau (définies au Chapitre 4.Partie B.2). En observant que les dégâts sont plus importants lorsque le matériau poreux est entièrement rempli d'eau, il a déterminé que si le coefficient est supérieur à 0,8, c'est-à-dire que l'eau peut naturellement remplir 80% de la porosité, la pierre est alors vulnérable au gel. Ainsi, à porosité égale, les pierres possédant des pores larges résistent mieux au gel que des pierres à pores fins. De plus, la présence au sein d'une même pierre de pores fins connectés à des pores plus larges augmente la vulnérabilité de celle-ci face au gel (Fitzner et Snethlage, 1982).

Les cycles gel/dégel entraînent une diminution de la proportion des pores fins (< 2 µm) et une augmentation de celle des pores larges (Thomachot et Jeanette, 2002), ils favorisent la propagation de microfissures, causées par les variations de pressions, et les phénomènes de dissolution (Nicholson, 2001). De façon générale, les dégradations dues au gel provoquent un changement de la structure porale, pouvant conduire à des dommages importants de la pierre.

2.4. Les sels

Les sels solubles comptent parmi les agents de détérioration les plus importants pour les matériaux poreux. En effet, par des mécanismes de cristallisation et de dissolution, la présence de sels peut entraîner des desquamations, des désagrégations, des efflorescences ou des encroûtements.

Les systèmes salins, les plus fréquemment observés sur les monuments, sont basés sur cinq cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺) et cinq anions (SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, C₂O₅²⁻) (Vergès-Belmin, 2001).

Les propriétés chimiques et physiques des sels déterminent leur comportement et donc leur nocivité vis-à-vis des matériaux constituant le monument. Cependant, les attaques chimiques par les sels (le plus souvent par réactions acido-basiques) sont plutôt rares, ce sont surtout les propriétés physiques des sels, en particulier leur solubilité et leur humidité relative d'équilibre (HRE), qui jouent un rôle dans la nature des altérations auxquelles les sels sont liés.

Lors d'un séchage lent, les sels les moins solubles cristallisent en premier, donc proche de la surface ou de la source (par exemple, le sol pour une ascension capillaire), alors que les sels les plus solubles imprègnent le matériau en profondeur (Arnold et Zehnder, 1989). Les sels les plus nocifs pour un site donné sont ceux dont l'HRE se situe dans le domaine de variations de l'humidité relative (diurnes ou saisonnières). En effet, avec les variations d'humidité relative, les sels subissent des cycles de cristallisation/dissolution, qui entraînent des variations de pression au sein des pores, et conduisent ainsi à l'altération du matériau poreux.

2.5. La colonisation biologique

On observe un effet pionnier : les premiers microorganismes déposés, en général les bactéries, modifient les propriétés de surfaces du substrat ce qui facilite l'implantation de futurs organismes et

améliore les conditions de vie. La formation de ces premiers biofilms augmente « l'effet glue » de la surface, ainsi que la rétention d'eau, et donc facilite le dépôt d'aérosols nutritifs et de ce fait le développement d'autres organismes (Koestler et al., 1997). Au stade final, le microorganisme meurt et est éliminé par des forces physiques extérieures (pluie, vent..), en détachant parfois une partie de la croûte superficielle de la pierre. Le cycle continue ensuite avec une nouvelle colonisation de la surface de pierre. C'est un cycle permanent : dans la genèse des biofilms, le départ de certains microorganismes et l'installation de nouveaux sont simultanés. On a une accélération du processus (Chen et al., 2000) : une pierre déjà colonisée se recolonise beaucoup plus rapidement qu'une roche saine. Mais en revanche, sur les surfaces très altérées, on observe rarement des développements biologiques.

L'adhésion des microorganismes dépend de la structure de la cellule microbienne, et de la structure de la pierre (apport en eau, en oxygène, formation de niches...). L'état de surface a une incidence non négligeable sur l'établissement du biofilm. La colonisation est influencée par la disponibilité en eau, et dépend ainsi de propriétés du matériau comme la porosité et la perméabilité, principalement (Guillitte et Dreesen, 1995; Miller et al., 2006). Une porosité élevée, associée à une forte capillarité, permet le développement rapide des microorganismes (Guillitte et Dreesen, 1995). La rugosité de la pierre va aussi accélérer, ou non, le dépôt de microorganismes. La composition chimique et la texture des matériaux déterminent la résistance du bâtiment aux agents atmosphériques et à la colonisation biologique. Ainsi, par exemple, les pierres calcaires, qui sont formées de matrice dense et riche en carbonates, sont plus sujettes à l'attaque biologique que les substrats siliceux (Miller et al., 2006).

2.6. Les polluants atmosphériques

2.6.1. Le dioxyde de soufre

Parmi les polluants atmosphériques, le dioxyde de soufre est le composé le plus agressif pour la pierre. Lorsqu'il est transporté par l'air, on parle de « dépôts secs ». Le dioxyde de soufre réagit, alors, directement avec la calcite de la pierre en présence d'humidité pour former du gypse. Sous forme simplifiée, l'équation-bilan de cette réaction peut s'écrire :

$$SO_2 + CaCO_3 + 2 H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4, 2 H_2O + CO_2$$
 (Équation 2)

Dans les zones abritées, le gypse s'accumule. Ainsi la croissance d'une croûte à la surface de la pierre est observée ; elle s'enrichit en particules : cendres volantes, particules contenant des métaux comme le nickel, le fer, qui jouent ensuite un rôle de catalyseur dans la réaction de formation du gypse.

Dans les zones exposées aux pluies, le gypse, qui vient de se former, se dissout lors des épisodes pluvieux. Il est alors soit éliminé par ruissellement, soit transporté dans une zone protégée de la pluie où il pourra s'accumuler (à la surface ou au sein de la pierre).

Furlan et Girardet ont quantifié le flux de soufre sec qui est réellement fixé par une pierre (Furlan et Girardet, 1988), établissant de ce fait un classement des pierres en fonction de leur réactivité spécifique. Les calcaires sont des pierres très réactives, alors que le gneiss et le marbre de Carrare ne fixe pratiquement pas le soufre : la vitesse d'accumulation du soufre sec est de 3,8 g.m⁻².an⁻¹ pour le calcaire de Jaumont, alors qu'elle est égale à 0,8 g.m⁻².an⁻¹ pour le marbre de Carrare et inférieure à 0,2 g.m⁻².an⁻¹ pour le gneiss (Furlan et Girardet, 1991).

Les dépôts humides sont caractéristiques des zones non abritées. Le dioxyde de soufre présent dans l'atmosphère est dissout dans l'eau de pluie (pluies acides) :

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$
 (Équation 3)
$$H_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2SO_4$$
 (Équation 4)

Lorsqu'une pluie acide tombe sur le monument, l'acide sulfurique formé réagit avec la calcite de la pierre, afin de former du gypse, comme dans les dépôts secs.

$$H_2SO_4 + CaCO_3 + 2 H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4, 2 H_2O + H_2CO_3$$
 (Équation 5)

2.6.2. Les oxydes d'azote

L'impact des oxydes d'azote (NO_x) est moindre que celui du dioxyde de soufre. Bien que les oxydes d'azote se déposent sur les pierres calcaires sous forme de « dépôt sec », les cinétiques sont très lentes. En fait, c'est par le biais des réactions qui se produisent dans l'atmosphère, en relation avec l'ozone, que les oxydes d'azote sont à l'origine de dégradations des matériaux, notamment par la formation d'acide nitrique, qui va diminuer le pH des pluies. D'après Wittenburg (Wittenburg et Dannecker, 1994), c'est aussi l'acide nitrique, formé à partir du dioxyde d'azote, qui se dépose à la surface des pierres et réagit avec la calcite, pour former des nitrates de calcium (Equation 6).

$$CaCO_3 + 2 NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2$$
 (Équation 6

Mais dans une expérience en chambre de simulation (Johansson et al., 1988), aucun produit sous forme cristallisé n'a été mis en évidence à la surface des échantillons après exposition au dioxyde d'azote, mais le lessivage de la surface a montré que des nitrates (NO₃⁻) et des nitrites (NO₂⁻) avaient été formés.

Par ailleurs, en présence d'humidité, le dioxyde d'azote semble intervenir comme catalyseur de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre, effet mis en évidence par une étude en chambre de simulation (Johansson et al., 1988). En effet, lors de l'exposition d'éprouvettes de marbre au dioxyde de soufre, le sulfite de calcium hemihydrate est observé comme produit intermédiaire de la réaction de formation du gypse. Par contre en présence de dioxyde de soufre et de dioxyde d'azote, seul le gypse est détecté, indiquant un autre mécanisme de réaction.

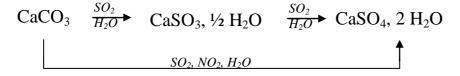


Figure 3 : Mécanisme de réaction de la calcite en présence de SO₂ et/ou NO₂, d'après Johansson et al. (1988).

2.6.3. Les particules

Les particules solides des aérosols atmosphériques ont des origines diverses. Les sources naturelles sont principalement les océans, les déserts et les volcans ainsi que des sources biologiques. La proportion de particules d'origine anthropique ne correspond qu'à 4 à 5 % des émissions globales, mais leur impact en milieu urbain est considérable, notamment en ce qui concerne l'encrassement (« soiling ») et la formation de croûtes noires. De façon générale, l'accumulation des particules à la surface des pierres mises en œuvre provoque des encrassements (« soiling ») qui représentent l'élément le plus rapidement visible de l'impact de la pollution atmosphérique sur les matériaux (Mansfield, 1992).

Certaines particules sont passives vis-à-vis du matériau sur lequel elles se déposent, comme les particules terrigènes (quartz, micas, argiles, calcite...) ou les particules biogéniques (pollens, spores, bactéries...). Ces particules sont plutôt grosses (du µm au mm) et contiennent du calcium (Esbert et al., 2001).

Les autres particules, de petites tailles (du nm au μ m), sont actives sur les matériaux ; ce sont les sels marins, les microcristaux de sulfates ou de nitrates, les cendres volantes ou les suies (Lefèvre, 2005). Les sels hygroscopiques, comme les particules carbonées, en maintenant l'humidité du matériau, facilitent le dépôt des autres particules et augmentent le temps de réaction pour la formation du gypse. Les plus fines particules en suspension dans l'air (< 0,1 μ m) sont les particules qui contiennent le plus de soufre (Esbert et al., 2001). Elles sont générées par la condensation de dioxyde de soufre atmosphérique, provenant de différents processus de combustion. Ces particules sont les plus nocives pour les pierres, en particulier pour les pierres carbonatées, à cause de leur composition chimique, de leur grande surface spécifique et de leur mode de dépôt.

Le rôle des particules lors de la formation du gypse n'est pas clairement déterminé dans la littérature. D'après Hutchinson (Hutchinson et al.1992), les cendres volantes participent, en petites quantités, aux apports de soufre et de calcium, permettant ainsi la formation du gypse, mais il n'y a pas de preuve de leur activité catalytique, ce qui est contredit par Rodriguez-Navarro (Rodriguez-Navarro et Sebastian, 1996), qui a mis en évidence l'activité catalytique des suies issues des moteurs diesels, grâce aux oxydes métalliques du fer, du titane ou du vanadium.

Partie B. Les fonctions dose/réponse

Une des tâches importantes dans le domaine de la conservation du patrimoine est la quantification des effets de la pollution atmosphérique. Cette connaissance est essentielle afin d'établir les plans de préservation pour les différents monuments et aussi de prévoir les coûts de ces interventions. Les fonctions dose/réponse ont pour but de prédire le taux de dégradation pour un matériau donné, en connaissant son environnement. Une fonction dose/réponse est une équation qui exprime la dégradation d'un matériau (réponse) en fonction des paramètres environnementaux (dose).

Dès les années 1990, le taux de récession des pierres calcaires mises en œuvre a largement été étudié de façon quantitative soit en mesurant la perte de poids d'échantillons (Butlin et al., 1992 ; Vleugels et al., 1993), soit en analysant les eaux de ruissellement (Baedecker et al., 1992 ; Steiger et al., 1993 ; O'Brien et al., 1995 ; Torfs et Van Grieken, 1997). Cette dernière technique consiste à récupérer et analyser l'eau qui s'écoule sur une pierre exposée aux conditions atmosphériques ambiantes. Pour les roches carbonatées, la quantité de calcium mesurée dans l'eau récupérée est assimilable à une mesure du taux de dissolution de la pierre (Livingston, 1992). Ces études nécessitent le relevé des paramètres environnementaux (humidité relative, température, analyses des eaux de pluie, taux de SO₂ dans l'air...) pendant toute la durée d'exposition.

A partir des données expérimentales, les fonctions dose/réponse peuvent être établies pour quantifier les effets des différents facteurs d'altération sur les pierres calcaires. Tous les modèles reconnaissent trois phénomènes principaux, responsables de pertes de matière par dissolution chimique des calcaires :

L'effet karstique : la dissolution naturelle de la calcite, en présence de pluie « propre ». En effet, la calcite est faiblement soluble dans l'eau pure, mais sa solubilité augmente en présence de dioxyde

de carbone (naturellement contenu dans l'air). Le bicarbonate de calcium formé est cent fois plus soluble que la calcite.

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \le Ca^{2+} + 2 HCO_3^{2-}$$
 (Équation 1)

■ L'effet du dépôt « sec », c'est-à-dire l'attaque par les polluants gazeux, principalement le dioxyde de soufre, qui conduit à la formation de gypse. Le gypse peut ensuite être dissout par la pluie (Equation 7). La dissolution du gypse n'influence pas le pH, ni l'équilibre de dissolution des carbonates.

$$CaSO_4$$
, $2 H_2O \le Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2 H_2O$ (Équation 7)

■ L'effet des pluies acides, qui correspond à la dissolution due au dépôt humide de polluants (H₂SO₄ et HNO₃). Lorsque la pluie acide atteint la surface de la pierre, il y a neutralisation par le carbonate de calcium (Équation 8). Cette réaction conduit à une variation du pH et modifie aussi la concentration en hydrogénocarbonate (HCO₃⁻) puisqu'elle affecte l'équilibre de dissolution des carbonates (Cardell-Fernandez et al., 2002).

$$CaCO_3 + 2 H^+ + SO_4^{2-} \le Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow + SO_4^{2-}$$
 (Équation 8)

1. Modèle de Lipfert (1989)

Ce modèle se fonde sur les résultats de 15 programmes de mesure du taux de récession de marbres, calcaires et grès. Lipfert établit une équation dose/réponse pour la calcite, valable pour un pH de pluie compris entre 3 et 5. La réponse P correspond à la perte de matière qui s'exprime en µm.m⁻¹, car Lipfert exprime les dégradations en fonction de la pluviométrie (*pluie*).

$$P = 18.8 + 0.016[H^+] + 0.18(v_d \times C_{SO_2}) / pluie$$
 (Équation 9)

Avec [H+] la concentration en ion hydronium, V_d la vitesse de dépôt [cm.s⁻¹], et C_{SO2} la concentration en dioxyde de soufre [μ g.m⁻³].

D'après ce modèle, dans des milieux relativement peu pollués, l'eau est le facteur le plus nocif pour la pierre. La dissolution due à l'acidité de la pluie reste modeste pour le pH moyen des pluies en milieu urbain.

La surface de la calcite absorbe de façon importante le dioxyde de soufre, mais le taux de dépôt est décroissant, lorsque la surface se sature en gypse. Lipfert conclut en rappelant les principales lacunes en ce qui concerne la détérioration due à la pollution atmosphérique, à savoir le rôle joué par l'acide nitrique, les acides organiques et les particules atmosphériques, en particulier les suies. Il précise aussi que les tentatives pour instaurer une fonction dose/réponse « universelle » devront tenir compte des propriétés des pierres, comme leur porosité.

Le désavantage de cette méthode est l'exagération de l'effet karstique, puisque le terme dans l'équation 9 est une constante (égale à 18,8), considérant que l'eau de récupération atteint toujours la saturation, vis-à-vis de la calcite.

L'équation 9 s'exprime en terme de concentrations, puisqu'elle correspond à une perte de matière en fonction de la pluviométrie, alors que l'estimation des quantités est nécessaire pour calculer les pertes exactes par dissolution.

2. Modèle de Livingston (1992)

Ce modèle considère l'eau de récupération après ruissellement à la surface de l'échantillon. D'après l'équation 11, la concentration totale en calcium ($\Delta [Ca^{2+}]_{total}$) dans les eaux de récupération se décompose en trois parties, correspondant à chacun des phénomènes responsables de la dissolution du carbonate de calcium : l'effet karstique ($\Delta [Ca^{2+}]_{karst}$), le dépôt sec ($\Delta [Ca^{2+}]_{drydep}$) et les pluies acides ($\Delta [Ca^{2+}]_{acidrain}$). L'expression de ces trois termes en fonction des paramètres environnementaux ($[SO_4^{2-}]_{et}^{1}]_{rain}$) conduit à l'établissement de l'équation 11.

$$\Delta \left[Ca^{2+} \right]_{total} = \Delta \left[Ca^{2+} \right]_{acidrain} + \Delta \left[Ca^{2+} \right]_{karst} + \Delta \left[Ca^{2+} \right]_{drydep} \qquad \text{(Équation 10)}$$

$$\Delta \left[Ca^{2+} \right]_{total} = \Delta \left[SO_4^{\ 2-} \right] + 10^{-11.6} \left(\frac{1}{\gamma_{runoff}} \left[H^+ \right]_{runoff} - \frac{1}{\left[H^+ \right]_{rain}} \right) + 0.5 \left(\left[H^+ \right]_{rain} - \left[H^+ \right]_{runoff} \right)$$

En réalisant un diagramme triaxial, Livingston a pu évaluer l'importance relative de chacune des composantes de l'équation 10. Ainsi, même pour des monuments en zone urbaine comme la cathédrale de Washington, le dépôt « sec » de soufre est le facteur le plus important sur la dissolution de la

Ce modèle comporte deux défauts : il néglige le dépôt de particules et il utilise des concentrations au lieu des quantités da matières, comme le modèle de Lipfert.

calcite. L'effet karstique est par ailleurs prédominant sur l'effet de l'acidité de la pluie.

3. Modèles graphiques de Steiger (Steiger et al., 1993) et Baedecker (Baedecker et al., 1992)

Certains auteurs (Steiger et al., 1993; Baedecker, et al. 1992) étudient l'érosion des pierres carbonatées par l'analyse des eaux de récupération. La méthode graphique, qui se fonde sur l'analyse des eaux de récupération, permet d'évaluer la contribution relative des différents facteurs.

3.1. Etude de Steiger (Steiger et al., 1993)

Par l'établissement d'un bilan avant/après ruissellement de l'eau sur l'échantillon de pierre, Steiger note l'augmentation de la quantité d'ions calcium (Ca²+), sulfates (SO₄²-) et hydrogénocarbonate (HCO₃-) dans l'eau. En considérant qu'il n'y a pas d'autres sources de calcium, le tracé de deux graphiques ([HCO₃-]=f([Ca²+])) et [SO₄²-]=f([Ca²+])), permet le calcul de la contribution relative des pluies acides et du dépôt de soufre. Cependant, la présence de calcium dans les eaux d'écoulement sur une pierre, contenant presque 100% de silicates, confirme l'apport de calcium sous forme particulaire et indique que la méthode surestime donc la perte de calcium par dissolution. De plus, Steiger remarque que l'on ne peut pas relier la quantité de calcium avec un taux de récession surfacique, car la perte de matière sous forme de grains n'apparaît pas dans la quantité de matière en solution.

3.2. Etude de Baedecker (Baedecker et al., 1992)

La quantité cumulée de calcium, d'ions H⁺, d'ions sulfates et nitrates est tracée en fonction du temps d'exposition ou du volume cumulé des eaux de récupération. La quantité d'ions est corrigée par un « blanc » (eaux de récupération après écoulement sur une lame de verre) pour éliminer les ions provenant de la pluie ou du dépôt de particules. Cependant, ce traitement des données suppose que le dépôt de gaz sous forme sèche est négligeable. Ainsi, ce modèle sous-estime le dépôt sec sur les

échantillons de pierre. L'effet karstique est déterminé graphiquement par la différence entre le calcium total et la somme des autres ions (H⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻). L'application aux exemples montre qu'environ 70 % de la dissolution des calcaires et des marbres est dû à l'effet karstique.

La comparaison avec les mesures de perte de masse prouve que l'analyse des eaux de récupération néglige la valeur du taux de récession de la pierre, puisque cette méthode tient compte uniquement de la dissolution chimique (bilan géochimique dans les eaux de ruissellement), et ne prend pas en considération la perte de matière sous forme physique (la perte de grains, par exemple).

Parmi les points faibles, outre la sous-estimation du « dépôt sec », ce modèle simplifie le modèle de dissolution, car il ne tient pas compte du pH, ni de la pluie, ni de l'eau de récupération.

4. Modèle de Webb (Webb et al., 1992)

Comme pour le modèle de Livingston (1992), le modèle de Webb (Webb et al., 1992) repose sur l'analyse des eaux de récupération après ruissellement à la surface de l'échantillon.

A nouveau, la fonction dose/réponse décrit la perte de matière P_{mol} [mol] en fonction de trois termes décrivant le dépôt sec, l'effet karstique et l'acidité de la pluie, décrits dans l'équation suivante :

$$P_{mol} \cong A \times t \times V_d \times C_{SO_2} + \frac{K_H K_1 P_{CO_2}}{2[H^+]_r} \sum_{volume_r} + \frac{[H^+]_i}{2} \sum_{volume_i} \quad \text{(Équation 12)}$$

Comme dans le modèle de Lipfert (Lipfert, 1989), le terme de « dépôt sec » prend en compte la vitesse de dépôt V_d . Ce terme est corrigé avec les facteurs A [m^2], la surface de l'échantillon, et la durée de l'exposition t [s], car l'équation 12 est exprimée en quantité et non pas en concentration.

Le second terme correspond à la solubilité naturelle des pierres calcaires par action de l'eau. Il est établi à partir des équations d'équilibre des ions carbonates dont les constantes d'équilibre sont respectivement K_H et K_1 (Equations 13 et 14), P_{CO2} étant la pression partielle en dioxyde de carbone.

$$H_20 + CO_{2(g)} <=> H_2CO_3$$
 (Equation 13)

$$H_2CO_3 <=> H^+ + HCO_3^{2-}$$
 (Équation 14)

Le troisième terme est simple, puisqu'il est égal au nombre de moles d'acide (H⁺) déposées par la pluie.

Aucun terme relatif aux oxydes d'azote n'apparaît dans l'équation 13, car ils n'ont pas d'effet résiduel sur l'érosion de la pierre (Webb et al., 1992).

L'érosion physique (perte de grains) est également négligée dans ce modèle. Mais la fonction dose/réponse établie par Webb, décrit mieux l'impact des différents facteurs sur la dissolution des calcaires, car l'équation utilise un grand nombre de variables (Cardell-Fernandez et al., 2002).

5. Modèle développé lors du programme ICP Materials

Cette étude plus générale, sur une grande diversité de matériaux, prend en compte la diversité des polluants actuels (Kučera, 2000). En effet, la décroissance des taux de dioxyde de soufre et l'augmentation du trafic automobile, causant des taux élevés de composés azotés, d'ozone et de particules ont créé une nouvelle situation, où il faut tenir compte de la multiplication des polluants. Le dioxyde de soufre n'est plus le seul paramètre ; il agit aussi en combinaison avec l'ozone et le dioxyde d'azote, dont les produits de réaction doivent être pris en compte. En outre, le taux d'acide nitrique (HNO₃) augmente fortement en particulier dans les villes, mais ses effets dans la détérioration des

monuments ont été peu étudiés. Cet acide fort augmente l'acidité des pluies, mais peut aussi agir directement, car sa vitesse de dépôt sous forme sèche est élevée, et elle ne dépend pas de l'humidité relative

La fonction dose/réponse, proposée par Tidblad (Tidblad et al., 2001), décrit la dégradation générale (K) d'un matériau en fonction de deux termes séparés : les effets des « dépôts secs », K_{dry} , et ceux des dépôts humides K_{wet} .

$$K = K_{dry}(SO_2, NO_2, O_3, HR, T) + K_{wet}(Pluie, H^+)$$
 (Équation 15)

A partir des données expérimentales obtenues lors des expositions sur site sur une période de 8 ans, les fonctions dose/réponse ont été déterminées pour chaque matériau. L'équation 16 propre au calcaire de Portland et l'équation 17, propre au grès de White Mansfield, expriment le taux de récession surfacique $P_{surface}$ en fonction da la concentration en dioxyde de soufre [SO₂], la température T, la quantité de pluie Pluie [m⁻¹], et son acidité [H⁺], et en fonction du temps d'exposition t.

$$P_{surface} = 2.7[SO_2]^{0.48} e^{-0.018T} t^{0.96} + 0.019 Pluie \times [H^+] t^{0.96}$$
 (Équation 16)

$$P_{surface} = 2.0[SO_2]^{0.52} e^{-f_{Ms}(T)} t^{0.91} + 0.028 Pluie \times [H^+] t^{0.91}$$
 (Équation 17)

Avec
$$f_{Ms}(T) = O \operatorname{si} T \le 10^{\circ} C$$
, et sinon $f_{Ms}(T) = -0.013(T - 10)$.

Cette étude se fonde sur des systèmes plus complexes, permettant de proposer des régressions non linéaires, contrairement aux autres présentées ci-dessus, car les données expérimentales couvrent des périodes longues (programme d'exposition débuté en 1987), et des territoires plus importants (39 sites d'exposition en Europe, aux Etats-Unis et au Canada).

Il est à nouveau montré que les oxydes d'azote, ou l'ozone ont des effets négligeables sur la dissolution de la pierre.

6. Modèle développé lors du programme MULTI-ASSESS (2004)

Le programme MULTI-ASSESS s'inscrit dans la continuité du programme ICP Materials, en développant un intérêt particulier pour l'effet des particules et de l'acide nitrique, car ces deux paramètres augmentent de façon importante dans les zones urbaines où le trafic automobile est dense. Pour établir les fonctions dose/réponse, l'analyse se fonde sur les années 1997 à 2000 du programme ICP Materials, et sur un programme d'exposition spécifique à l'étude de l'effet des particules et de l'acide nitrique. L'équation décrivant le taux de récession du calcaire de Portland est la suivante :

$$P = 3.1 + (0.85 + 0.0059[SO_2]Rh_{60} + 0.054Pluie[H^+] + 0.078[HNO_3]Rh_{60} + 0.0258PM_{10})t$$
(Équation 18)

Où t [an] est la durée d'exposition, et PM_{10} [mg.m⁻².an⁻¹], la quantité totale de particules déposées de diamètre inférieur à $10 \, \mu m$, et Rh_{60} est une fonction de l'humidité relative Rh [%]: $Rh_{60} = Rh - 60 \, si$ Rh > 60 et $Rh_{60} = 0 \, sinon$.

L'équation 18 ne remet pas en cause l'équation 16, développée lors du programme ICP Materials, pour le calcaire de Portland. Au contraire, l'équation 16 est valable dans les milieux où la concentration en sulfate est élevée, alors que l'équation 16 s'applique plutôt à des environnements « à polluants multiples », où les émissions de composés azotés et particulaires sont importantes, comme les zones urbaines à fort trafic.

Une équation dose/réponse relative au « soiling » a également pu être déterminée pour le calcaire de Portland (Equation 19). Elle exprime la différence du facteur de réflexion ΔR en fonction du facteur de

réflexion avant exposition R_0 , de la concentration en particules dans l'air CPM_{10} [µg.m⁻³] et du temps t [jour].

$$\Delta R = R_0 \left(1 - e^{-C_{PM_{10}} \times t \times 6, 5.10^{-6}} \right)$$
 (Équation 19)

A partir des fonctions dose/réponse, précédemment déterminées, des niveaux de tolérance de pollution ont été calculés pour chacun des matériaux. Le niveau de tolérance de pollution est le niveau maximum pour lequel le taux de récession est encore jugé « acceptable ». Ainsi pour la pierre soumise aux pluies, on établit des taux de récession (= la réponse) jugés tolérables à partir des durées considérées comme acceptables entre deux campagnes de travaux de maintenance et de restauration. Ces données sont ensuite insérées dans la fonction dose/réponse afin de spécifier d'une situation climat/pollution tolérable (= la dose). Pour l'encrassement, le niveau tolérable peut être établi de deux façons différentes :

- « L'encrassement tolérable avant action » est fondé sur l'avis du public. D'ailleurs, le programme CARAMEL avait permis d'établir qu'un changement de facteur de réflexion de la lumière supérieur à 35 % suscite une réaction du public.
- « L'encrassement tolérable entre deux nettoyages » est fondé sur l'estimation de la période pendant laquelle un bâtiment peut rester sans nettoyage, en évaluant les options économiques. Pour le patrimoine bâti, une durée de 10 à 15 ans a semblé appropriée.

Pour les pierres calcaires, suivant leur position sur le monument, il y a donc deux seuils de tolérance différents. Si la pierre est soumise à la dissolution, le taux de récession jugé tolérable est de 8,3 µm.an¹, pour des travaux de maintenance ayant lieu tous les 12 ans. Si la pierre est localisée dans une zone qui s'encrasse, la fonction dose/réponse, relative au « soiling » (Equation 19), peut être utilisée pour estimer un indice de la qualité de l'air maximum à laquelle la surface doit être exposée entre deux travaux de nettoyage (Tableau 1). Si la quantité de particules dans l'air ambiant dépasse ces valeurs, il faudra réduire le temps entre les opérations de nettoyage.

Tableau 1 : Taux de PM10 tolérable en fonction du temps entre deux travaux de maintenance, cas des calcaires (d'après MULTI-ASSESS, 2004).

	5 ans	10 ans	15 ans	20 ans
$PM_{10} (\mu g.m^{-3})$	36	18	12	9

La détermination des niveaux de tolérance devrait servir à l'établissement des nouvelles lois sur la qualité de l'air, dans les prochaines décades. De plus, la connaissance de ces niveaux est un outil efficace pour les personnes chargées de la gestion du patrimoine culturel. Enfin, ces résultats montrent que les matériaux sont bien plus sensibles à la pollution que l'être humain, les animaux et les végétaux (MULTI-ASSESS, 2004).

Partie C. Le nettoyage

Le nettoyage d'un monument ou d'un objet est l'une des interventions les plus spectaculaires. Irréversible, cette première étape de la conservation d'une œuvre doit être effectuée de façon très attentionnée pour ne pas causer de dommages qui pourraient accélérer le processus d'altération (Cooper et al., 1998). Au delà des considérations esthétiques, qui demeurent néanmoins essentielles, le nettoyage doit répondre aux exigences de la conservation, dans le but de préserver et protéger l'œuvre durablement.

Les méthodes de nettoyage, très variées, ont fortement évolué depuis les années 1970 (Vergès-Belmin et Bromblet, 2000). En fonction de l'altération, de l'encrassement de la pierre et du type d'œuvre (façades, statuaire...), plusieurs méthodes peuvent être utilisées de manière complémentaire. Les techniques les plus simples, pour nettoyer les façades ou les sculptures, reposent sur l'action de la dissolution des salissures par l'eau, comme le ruissellement ou la nébulisation. Plus avantageuses, les compresses prolongent l'action de l'eau sans apport excessif. Elles sont appliquées sous forme de cataplasmes ou de gels, auxquels des produits chimiques peuvent être ajoutés lors de leur préparation pour favoriser leur action de dissolution des salissures (Vergès-Belmin et Bromblet, 2000). Le sablage couramment employé pour le nettoyage des façades est un procédé mécanique fondé sur l'utilisation de poudres abrasives (sable, oxyde d'aluminium, poudre de verre, corindon...) dans un jet d'air sous pression, avec ou sans apport d'eau. Pour les façades sculptées et la statuaire, le microsablage est une méthode mieux adaptée, puisqu'elle combine l'utilisation de poudres fines à des faibles pressions. Cette technique à sec permet un travail précis, mais nécessite une certaine maîtrise de la part de l'opérateur pour obtenir des bons résultats. Enfin, particulièrement adaptée pour le nettoyage des sculptures et ornements, la technique de nettoyage laser est appliquée en France sur des chantiers de grande envergure, depuis 1993 (Bromblet et al., 2003).

Les nettoyages à base d'eau sont à proscrire puisque l'eau peut pénétrer dans la pierre et entraîner différents désordres : une redistribution des sels solubles dans la pierre, la formation de taches à la surface de la pierre et des altérations par le gel lors des périodes (Cooper et al., 1998). Le sablage est une méthode très abrasive, qui conduit souvent à un « surnettoyage » : l'encroûtement est éliminé ainsi que la partie superficielle de la pierre, laissant place à une surface nette « qui flatte l'œil du quidam » (Brunet-Imbault, 1999). De plus l'altérabilité de la pierre ayant subi un nettoyage par sablage est accrue.

Seules les techniques de microsablage et de laser sont décrites de façon détaillée dans cette partie, car elles sont plus précises et plus performantes. En outre les altérations éventuelles de la pierre causées par le nettoyage sont limitées.

1. Microsablage

Les particules abrasives doivent être plus dures que les croûtes noires et les particules de poussières pour que leur impact soit capable de couper et enlever la couche de salissures (Cooper et al., 1998). La technique, identique à celle du sablage, consiste à projeter à la surface de la pierre, des particules dans un jet d'air comprimé.

L'opérateur peut agir sur plusieurs paramètres pour adapter la méthode au nettoyage à effectuer (Vergès-Belmin et Bromblet, 2000 ; Bromblet, 2000) :

- la nature de l'abrasif (oxyde d'alumine, microbilles de verre, abrasifs végétaux, etc.);
- la forme (sphérique, angulaire, etc.), la dureté et la granulométrie des particules (diamètre inférieur à 50 μm);
- le diamètre de la buse (entre 0,5 et 2,5 mm);
- la pression du gaz, qui varie entre 0,5 et 1 bar ;
- le flux, c'est-à-dire la quantité d'abrasif introduite dans le jet d'air comprimé.

Un réglage optimal est un réglage qui permet de passer plusieurs fois sur la même zone pour obtenir le résultat souhaité. Ainsi, en effectuant plusieurs passes, l'opérateur peut maîtriser le nettoyage et éviter de détériorer l'épiderme de la pierre.

Lorsqu'il est effectué avec précaution, le microsablage préserve totalement l'épiderme de la pierre, mais élimine partiellement la couche d'épigénie (Vergès-Belmin et Bromblet, 2000).

2. Laser

Laser est l'acronyme anglais de « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation » (Amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement). Le faisceau émis est amplifié dans une cavité résonnante constituée de miroirs réfléchissants, puis concentré à l'aide d'une lentille optique sur la zone à traiter.

Malgré de premiers essais encourageants dans les années 1970 (Lazzarini et al., 1972; Asmus, 1976), il faut attendre la fin des années 80 pour que les scientifiques de la conservation s'intéressent au développement d'un laser de nettoyage de chantier. Le laser « Q-switched Nd-YAG » (Nd-YAG pulsé déclenché) est alors sélectionné pour le nettoyage de la pierre, après des tests effectués au LRMH (Orial et Gaufillet, 1989). Il fonctionne avec l'excitation par une lampe flash d'un barreau solide de grenat alumineux enrichi en yttrium, dopé au néodymium (ND-YAG). Le rayonnement de longueur d'onde égale à 1064 nm est préférentiellement absorbé par la croûte noire et les salissures, alors qu'il est partiellement réfléchi par le calcaire sous-jacent, plus clair. Les courtes impulsions du laser, de l'ordre de quelques nanosecondes, limitent la propagation de la chaleur dans le substrat (Cooper et al., 1992). L'interaction laser-matière pour le nettoyage de la pierre est une combinaison de mécanismes thermiques et mécaniques qui correspond au régime de photo-ablation (Venaille, 1997; Cooper et al., 1998; Rodriguez-Navarro et al., 2003).

3. Comparaison des deux techniques de nettoyage

Les deux techniques du microsablage et du nettoyage laser procurent les avantages suivants :

- L'action est localisée, puisque les tailles du faisceau laser et de la buse de la microsableuse sont faibles et maîtrisables.
- Le nettoyage est instantané et s'arrête dès que l'opérateur stoppe la machine. Ainsi, le contrôle du nettoyage est immédiat.
- Ces deux techniques ne nécessitent pas l'utilisation de l'eau ou de produits chimiques et limitent donc les problèmes dus au ruissellement des eaux sales ou dus à la remobilisation des sels solubles.

En outre, puisqu'il est fondé sur l'énergie lumineuse et qu'il n'entraine aucun contact avec l'objet, le laser est la seule technique qui permet le nettoyage de surfaces fragiles sans qu'une préconsolidation soit nécessaire (Vergès-Belmin et Bromblet, 2000).

Afin de comparer les résultats des différentes techniques de nettoyage, Vergès-Belmin (1996) propose d'évaluer la qualité d'un nettoyage selon sept critères principaux : la conservation de la « patine noble », les dommages physico-chimiques induits par le nettoyage, l'homogénéité de l'élimination des salissures, la propreté de la surface, la durabilité du nettoyage, la couleur et l'esthétique de la surface nettoyée.

Le microsablage est une méthode jugée satisfaisante pour redonner l'apparence extérieure de l'objet (Vergès-Belmin, 1995), mais puisque cette technique de nettoyage procède par un contact avec la pierre, elle induit inévitablement des dommages à l'échelle macro ou microscopique (Cooper et al., 1998). Le microsablage nécessite une parfaite maîtrise de la technique pour obtenir de bons résultats.

En effet, après élimination des encroûtements, si le jet n'est pas redirigé, la surface de la pierre est alors abrasée par les particules. Cette abrasion peut conduire à l'élimination partielle ou totale de la « patine noble », correspondant généralement à la couche de gypse épigénique sur les pierres calcaires et les marbres, mais elle peut aussi entraîner un déchaussement des grains de la roche situés près de la surface de la pierre (Vergès-Belmin et al., 1993 ; Vergès-Belmin, 1995). La Figure 4 présente schématiquement la difficulté du microsablage, qui nécessite de faire un compromis entre une surface encore partiellement encrassée et une surface « surnettoyée » où une partie de la roche est abrasée.

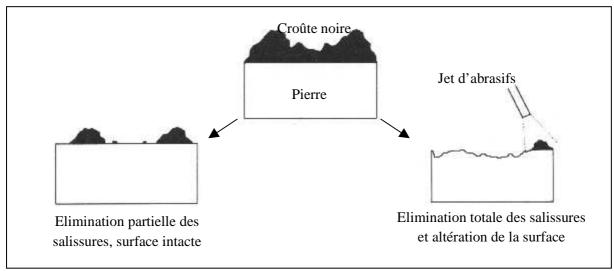


Figure 4 : Représentation schématique des résultats de nettoyage par une méthode abrasive. D'après Cooper et al., 1998.

Le nettoyage laser est plus sélectif, puisque la longueur d'onde choisie est absorbée par la croûte noire, mais pas par les pierres de couleur claire. Le nettoyage est donc limité à l'élimination de l'encroûtement à la surface de la pierre (Figure 5), et permet de conserver totalement la couche d'épigénie, formée sous la croûte noire (Vergès-Belmin et al., 1993). La surface nettoyée est lisse et homogène, mais présente une teinte jaune-brunâtre (Vergès-Belmin, 1995; Bromblet et Vieweger, 2005).

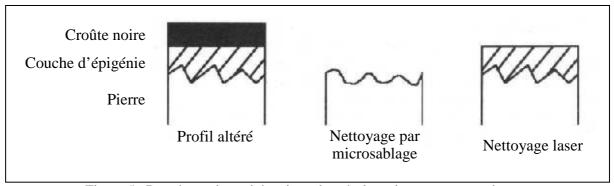


Figure 5 : Représentation schématique des résultats de nettoyage par laser. D'après Vergès-Belmin et al., 1993 et Cooper et al., 1998.

Cette apparence jaune-brunâtre de la pierre nettoyée au laser est considérée comme un critère utile pour évaluer le nettoyage. Elle témoigne que seule la croûte noire a été éliminée à la surface de la pierre. De plus, c'est une preuve que le matériau est ancien et donc qu'il n'est pas un matériau de restauration (Bromblet et al., 2003). Cependant cette teinte de la pierre est parfois mal accepté par les praticiens (Vergès-Belmin et Bromblet, 2000) ou par les architectes (Bromblet et al., 2003). Dans ce

cas, l'application de compresse permet d'atténuer la teinte jaune si elle est jugée inesthétique (Bromblet et al., 2003). En outre, la pulvérisation d'eau sur la surface à nettoyer avant le passage du faisceau laser réduit le jaunissement de la pierre (Labouré et al., 2000 ; Esbert et al., 2003).

Les hypothèses développées pour expliquer le phénomène complexe du jaunissement de la pierre lors du nettoyage laser ont été confrontées (Vergès-Belmin et Dignard, 2003). Des études pétrographiques des pierres encrassées et nettoyées (Vergès-Belmin et al., 1993; Vergès-Belmin, 1995) ont mis en évidence l'existence d'une couche de gypse d'aspect jaunâtre dans la pierre, juste sous la croûte noire. Sa teinte peut s'expliquer par la présence d'oxalates ou d'acides organiques (Gavino et al., 2005). Le jaunissement peut aussi être causé par un dépôt de résidus de l'encrassement à la surface de la pierre, comme des oxydes de fer (Klein et al., 2001) ou des particules carbonées Enfin le jaunissement peut également être expliqué par une dispersion de la lumière produite par les irrégularités de la surface nettoyée (Zafiropulos et al., 2003).

Partie D. Les hydrofuges

Les traitements de protection ont pour but d'augmenter la durabilité du matériau sur lequel ils sont appliqués (Honeyborne, 1990); le terme de « durabilité » est défini comme la résistance que manifestent les matériaux à l'effet destructif des conditions auxquelles ils sont exposés, conditions qui conduisent à une perte de leurs propriétés physiques ou de leur aspect. Comme l'eau est le principal agent d'altération pour les matériaux poreux, l'objectif principal des traitements de protection est de réduire le contact entre cet agent et le matériau à son minimum, aussi bien en terme de surface qu'en terme de temps. Pour atteindre ce but, les traitements de protection sont divers : on peut bâcher ou poser un toit, déplacer un objet dans un musée ; on peut aussi appliquer sur le matériau poreux une couche sacrificielle qui sera soumise aux agressions à sa place, comme les badigeons, les peintures, les couches de calcite formées par biominéralisation (Ce processus permet la création artificielle d'un épiderme naturel et protecteur de calcite, en surface du matériau à l'aide de bactéries qui ont la capacité de fabriquer du carbonate de calcium.). On peut enfin hydrofuger le matériau, en le recouvrant ou l'imprégnant d'un produit qui va changer ses propriétés superficielles. C'est cette dernière technique, l'hydrofugation, qui fait l'objet de cette étude car elle présente l'avantage de pouvoir maintenir l'objet in situ sans modifier notablement son aspect visuel.

1. Les fonctions des hydrofuges

Le but premier d'un hydrofuge est d'empêcher la pénétration de l'eau liquide – par capillarité – dans la maçonnerie en changeant les propriétés de surface du matériau sur lequel il est appliqué (Charola, 2003). La modification des propriétés de surface augmente la durabilité des matériaux en réduisant les risques de migration de sels, les effets du gel, le développement de colonisations biologiques (Mamillan, 1991), et diminue l'encrassement, consécutivement à une réduction de l'eau présente.

1.1. Conditions du mouillage

L'angle de contact θ d'une goutte d'un liquide à la surface d'un matériau (Figure 6) est défini par l'équation d'Young (Equation 20), où γ représente la tension de surface entre le liquide (L), le solide (S) et le gaz (G). Dans notre cas, les trois phases en équilibre sont l'eau, la pierre calcaire et l'air.

$$\gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{SL} = \gamma_{SG}$$
 (Équation 20)

1.1.1. Cas des pierres calcaires

Par la polarité de sa structure, l'eau pure a une tension de surface importante (à 20°C, 72,8 dynes/cm). Et les matériaux de construction, comme la pierre ou la brique, sont constitués de minéraux qui possèdent une tension de surface supérieure à 500 dynes.cm⁻¹. La goutte d'eau s'étale sur la surface (Figure 6). La surface de ces matériaux présente une grande affinité pour l'eau : ils sont hydrophiles.

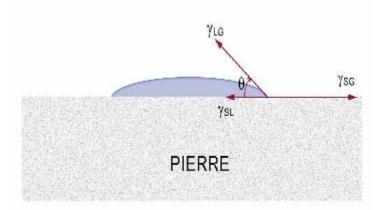


Figure 6 : Angle de contact, cas de la pierre calcaire.

1.1.2. Effet de l'application d'un hydrofuge sur le mouillage

L'application sur la surface des pores et capillaires d'un réseau moléculaire à groupement hydrophobe peut réduire l'énergie superficielle des roches jusqu'à des valeurs de 11 à 24 dynes.cm⁻¹. Du point de vue théorique, l'effet hydrophobe est obtenu par la réduction des forces d'attraction des surfaces des éléments constituant les matériaux vis-à-vis de l'eau liquide. Les hydrofuges ont dans leur structure chimique des groupements polaires et apolaires. Lors de l'application, la partie polaire se fixe sur le substrat dont la surface présente des groupements polaires et les branches apolaires créent une nouvelle surface externe avec des propriétés hydrophobes. L'angle de contact des gouttes devient supérieur à 90° (Figure 7).

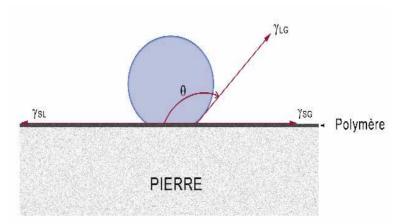


Figure 7 : Angle de contact, cas de la pierre calcaire traitée par un hydrofuge.

L'angle de contact ne permet plus la retenue des gouttes d'eau sur un parement vertical. On observe l'effet perlant, les gouttes d'eau sous forme de boules s'écoulent par gravité sans adhérer au support (Mamillan, 1991), indépendamment des forces gravitaires et de la rugosité du matériau.

1.2. Propriétés secondaires des hydrofuges

L'application d'un produit hydrofuge sur le support en pierre modifie le mouillage et donc les propriétés de surface du matériau. L'hydrofuge préserve de l'action du milieu environnant : de l'eau

mais aussi potentiellement de la pollution de l'air. Ainsi le traitement hydrofuge devrait aussi permettre selon Wendler (1997) de :

- Prévenir l'absorption humide de gaz comme le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote;
- Empêcher la migration et l'enrichissement subséquent en sels solubles ;
- Réduire les altérations dues à la dilatation hydrique et hygrique et au gel ;
- Diminuer le développement biologique ;
- Diminuer la quantité et la fixation de particules et donc prévenir la formation de croûte.

2. Les familles d'hydrofuges

Anciennement, les huiles, cires et peintures étaient les produits de protection utilisés pour empêcher la pénétration de l'eau dans les surfaces exposées aux intempéries (Charola, 2003). Avec le développement de la chimie, de nouveaux produits, comme les siliconates ou les organométalliques, de meilleure qualité ont pu être développés. En particulier, apparus sur le marché américain dès 1943 (Charola, 2003), les hydrofuges à base de silicone sont commercialisés en Europe depuis la fin des années 1950 (De Witte et al., 1995). Depuis, avec le développement de nouveaux produits et de nouvelles formulations, une grande variété de produits est disponible sur le marché, rendant difficile le choix d'un produit pour les compagnies travaillant dans la restauration. Bien que les produits silicones soient les plus populaires sur le marché des hydrofuges, il existe actuellement aussi deux autres classes principales de produits hydrofuges : les résines acryliques et les organofluorés qui sont aussi largement utilisés.

2.1. Siliconates

En phase aqueuse, les formulations les plus rencontrées étaient à base de méthylsiliconate de sodium ou de potassium ou de propylsiliconates (Mamillian, 1991). Ces produits étaient employés en émulsion dans l'eau et leur action hydrophobe provient de la réticulation, en présence du gaz carbonique de l'air, des groupements méthyls ou propyls. Des liaisons s'établissent avec les cristaux du minéral constituant leur support. Un gel de silice se forme ainsi que du carbonate de sodium ou de potassium. En pratique, ces produits ont été bannis puisqu'ils introduisent des ions alcalins dans le support (Na+, K+) (Bromblet et al., 2002b).

2.2. Composés organométalliques

Ce sont des molécules mixtes avec des groupements organiques et inorganiques, où l'atome de carbone est remplacé par un ion métallique. Les constituants les plus fréquents sont le stéarate d'aluminium et l'orthotitanate de butyle. Ces composés sont utilisés depuis les années 1930 (Bromblet et al., 2002b).

2.3. Composés organo-fluorés

Ces produits, qui sont apparus dans les années 1970, présentent, grâce à la présence de fluor dans la molécule, une grande stabilité chimique, une résistance élevée aux rayons ultraviolets et des propriétés hydrophobes et oléophobes. Par exemple, les perfluoropolyethers présentent un effet répulsif vis-à-vis de l'eau très important (tension de surface égale 14 dynes), soit 5 fois moins que l'eau. Mais l'efficacité de ces produits reste un sujet de controverse (Delgado-Rodrigues et Charola, 1996).

2.4. Résines acryliques et vinyliques

Les résines acryliques sont obtenues par la polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, qui sont des dérivés de l'éthylène par substitution d'un ou deux atomes d'hydrogène. Ces résines sont solubles dans les solvants organiques. Leur durabilité aux UV et aux agents chimiques est en général satisfaisante mais l'adhérence de ces polymères thermoplastiques aux structures minérales est leur point faible. L'hydrophobicité du groupement acrylique semble décroître lors d'exposition répétée à l'eau (Charola et al., 1985) et les résines acryliques sont sensibles à la biodétérioration (Koestler et Santoro, 1988).

Actuellement, on trouve sur le marché des produits à base d'émulsion 100 % acrylique contenant du Téflon. Leur faible pénétration dans le milieu poreux implique le renouvellement périodique de leur application (Mamillan, 1991).

2.5. Produits silicones

Les produits à base de silicone sont les hydrofuges les plus employés. Il existe les silanes, les siloxanes et les polysiloxanes. Ils se différencient par les groupements organiques fixés sur les chaînes Si-O, qui leur confèrent leurs propriétés hydrofuges, mais aussi par le type de réaction chimique conduisant à la formation du polymère. Dans une même catégorie chimique, ils se distinguent par leur poids moléculaire : ils peuvent être en solution sous forme d'oligomères ou de polymères.

La polymérisation de ces produits se fait en contact avec l'eau contenue dans le substrat ou de l'atmosphère. Quel que soit le produit de départ, elle conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, qui se fixe par liaisons physico-chimiques sur la paroi des pores du matériau traité (généralement pierre, brique ou mortier). Pour les silanes, siloxanes et résines silicones, le produit de la réaction finale est le même. Un film de résine silicone qui couvre la surface des pores de la pierre. L'hydrophobicité de la molécule dépend du groupe alkyl qui est substitué sur le silicium (groupement « R' »). Il a été montré que l'augmentation de la longueur de chaîne, ainsi que du branchement du groupe alkyl, améliore les performances (Charola, 2003). Cependant la plupart des produits commercialisés pour les pierres naturelles contiennent des molécules avec des groupements méthyles (Roth, 1982).

2.5.1. Les silanes

Les silanes (Figure 8) sont des molécules monomères de silicium, sur lesquels sont fixés des radicaux organiques alkyles (R') ou alkoxy (OR).

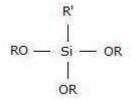


Figure 8 : Formule chimique semi-développée d'un silane.

Les silanes ont une très faible viscosité ce qui leur confère un haut pouvoir de pénétration. Les silanes sont souvent dilués dans des solvants alcooliques, ce qui favorise leur pénétration dans des supports humides. Après application, les silanes, dont les molécules sont de très petites dimensions,

s'hydrolysent en réagissant avec l'humidité de l'air ou l'eau contenue dans la porosité de la pierre et polycondensent (Figure 9 et Figure 10).

Le silane étant fortement volatile, il est important d'utiliser des produits en concentration élevée et d'éviter des conditions environnementales favorisants l'évaporation (température élevée, vent, courant d'air) (Roth, 1982).

Figure 9: Réaction d'hydrolyse d'un silane.

Figure 10 : Réaction de condensation du silane hydrolysé.

L'action hydrophobe est due à la présence de radicaux organiques (R') directement substitués sur l'atome de silicium. Dans cette catégorie, on trouve sur le marché le méthyl-tri-méthoxy-silane (MTMOS), avec $R = R' = CH_3$ dans la Figure 8.

2.5.2. Siloxanes et polysiloxanes

Les siloxanes sont des composés chimiques présentant des liaisons Si-O-Si. Les produits hydrofuges sont des composés siloxaniques substitués : les alkylalkoxysiloxanes (Figure 11).

$$\begin{array}{c|c}
R' & R' \\
 &$$

Figure 11 : Formule chimique semi-développée des siloxanes (n < 4) et des polysiloxanes ($n \ge 4$) (Roth, 1982).

Lorsqu'ils sont à faible poids moléculaire (n<4), on parle d'oligomères siloxaniques ou plus simplement de « siloxanes » (Roth, 1982). Ces molécules sont susceptibles de condenser après application, en réagissant avec l'humidité contenue dans le substrat. Leurs molécules restent de très faibles dimensions, ils ont donc encore une viscosité faible et un pouvoir de pénétration important. Mais ils sont moins volatils que les silanes. Il y a donc moins de perte de matière active lors de l'application.

Lorsque les molécules ont une chaîne plus longue ($n \ge 4$), et donc un poids moléculaire plus élevé, on parle de polymères siloxaniques ou « polysiloaxnes » (Roth, 1982).

Les siloxanes et polysiloxanes réagissent de la même façon que les silanes dans le substrat. Ils s'hydrolysent d'abord en présence de l'eau contenue dans le substrat, puis ils condensent (Figure 9 et Figure 10).

D'après Delgado-Rodrigues et Charola (1996), les siloxanes et polysiloxanes, par l'augmentation de la longueur de chaîne, sont des molécules plus stables et plus efficaces, mais les chaînes plus longues induisent des changements de la couleur de la surface.

Anciennement commercialisés en solution dans des solvants organiques, les polysiloxanes sont apparus sur le marché sous forme de microémulsions aqueuses vers 1990, à cause du souci croissant concernant les dangers pour les utilisateurs et l'environnement quant à l'emploi de solvants. Les produits commercialisés se présentent sous forme de silanes, siloxanes et polysiloxanes concentrés mélangés à des tensio-actifs. Pour former la microémulsion prête à l'emploi, le produit commercialisé est ensuite mélangé dans l'eau. Il s'émulsionne et forme alors des particules de 50 à 100 nm (Geich, 2004). Les microémulsions assureraient selon Charola (2003) une protection similaire aux siloxanes en solution organique, bien qu'elles présentent une profondeur de pénétration moindre.

2.5.3. Résines silicones

Ces résines sont formées de polysiloxanes, mais de très grandes tailles et réticulés (Roth, 1982; Vallet, 2000). Ces polymères sont en solution dans des solvants de type white-spirit, toluène ou xylène. Leurs concentrations en matières actives varient entre 2 et 15 %. Lors de l'application, les polymères sont entraînés par le solvant dans le réseau poreux. Contrairement aux produits précédents, les résines silicones ne condensent plus. Suivant les conditions de température et d'humidité relative, le solvant s'évapore plus ou moins rapidement et la résine est déposée sur la paroi des capillaires. La solution passe de l'état liquide à l'état de gel qui réticule, adhère sur les cristaux de minéraux et obstrue certains capillaires. Les liaisons au sein du gel réticulé sont fortes et nombreuses, assurant la stabilité des résines silicones, d'où la durabilité de l'efficacité du traitement.

3. Les conditions de traitement

Préalablement au traitement d'hydrofugation, il faut diagnostiquer les effets de l'eau. L'hydrofugation se justifie si les altérations sont dues à la présence d'eau liquide d'origine atmosphérique. Mais elle peut s'avérer néfaste lorsque l'eau vient en arrière de la zone traitée (cas d'une fuite d'eau) ou du sol sous forme de remontées capillaires.

La sélection du meilleur produit nécessite toujours un choix qui résulte d'un compromis. Le produit hydrofuge doit avoir les qualités suivantes (Mamillan, 1991) :

- Etre transparent, ne pas modifier les propriétés optiques du matériau ;
- Etre imperméable à l'eau liquide ;
- Etre perméable à la vapeur d'eau ;
- Etre stable aux radiations UV;
- Etre durable à l'érosion (pluie et vent).

Parfois, une étude préalable en laboratoire permet de sélectionner le produit qui présente les meilleures performances sur le type de pierre concernée.

Le traitement d'hydrofugation s'effectue à la fin de travaux de restauration afin de réduire les risques de futures altérations. Ainsi, les produits hydrofuges sont appliqués sur des pierres non altérées ou

consolidées ou de façon préventive sur des pierres neuves (par exemple après remplacement). Avant l'application d'un traitement hydrofuge, il faut dessaler le substrat le cas échéant. En effet, le programme européen SCOST (Salt Compatibility Of Surface Treatment) a montré l'incompatibilité des produits de protection avec la présence de sels solubles dans le substrat. De plus, le traitement doit concerner l'objet ou la façade dans son intégralité pour éviter l'infiltration d'eau latérale par une pierre non traitée.

Le produit peut être appliqué au pinceau, au rouleau ou par pulvérisation afin d'obtenir une répartition spatiale homogène. Pour obtenir un traitement optimal, il est recommandé que l'humidité ne soit ni trop élevée, ni trop basse. Le bon équilibre peut être une température comprise entre 10 et 25°C et une humidité relative comprise entre 40 et 80 % (Bromblet et al., 2002b). En effet, la porosité de la pierre ne doit pas être remplie par l'eau due à une humidité relative élevée, sinon, les forces capillaires ne permettent pas la montée du produit appliqué. Mais si la pierre est trop sèche, il n'y a plus de molécule d'eau pour amorcer la réaction d'hydrolyse des polysiloxanes.

Les facteurs affectant la stabilité du traitement d'hydrofugation à long terme sont les conditions du substrat, l'exposition du site, et de façon générale le climat auquel l'objet traité est exposé, mais surtout le soin avec lequel l'application du traitement est effectuée (Delgado-Rodrigues et Charola, 1996).

4. L'évaluation d'un traitement

Actuellement, une des limitations à l'emploi des produits hydrofuges est un manque d'information sur les formulations des nombreux produits commercialisés, mais aussi un manque de connaissance sur leurs interactions avec les nombreux matériaux poreux utilisés dans le bâti (briques, pierres, bétons...). Ceci est en particulier dû à l'insuffisance de normes et de procédures, qui permettraient d'étudier et de comparer les nombreux produits présents sur le marché européen (Pien et Vanhellemont, 2003). Le programme européen « WATEREP : Water Repellent Treatments – Test Methods and Performance Criteria » est actuellement en cours pour pallier ce manque à travers le développement d'une méthodologie normalisée pour l'évaluation des produits hydrofuges sur les matériaux les plus souvent utilisés en pratique. C'est pourquoi les paragraphes suivants décrivent les techniques les plus courantes, actuellement utilisées en Europe, pour évaluer un traitement hydrofuge.

4.1. Détermination de la nature du produit

Deux laboratoires belges (CSTC et KIK-IRPA) conduisent une étude systématique des produits hydrofuges. Pour l'identification, un produit est caractérisé par son pourcentage de matière active et la composition chimique de la molécule active, ainsi que par la nature du solvant et du catalyseur. Les techniques d'analyse chimique utilisées sont la spectrométrie fluorescence X (XRF), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse (GC).

4.2. Evaluation de l'efficacité

L'efficacité d'un traitement s'évalue par la mesure d'une même propriété avant et après traitement. Les résultats pouvant être donnés sous forme de pourcentage ou de ratio. Certains chercheurs utilisent un indice d'efficacité (Vallet et Vergès-Belmin, 1996; Ferreira-Pinto et Delgado-Rodrigues, 2000). Puisque les hydrofuges affectent le comportement du substrat vis-à-vis de l'eau, tous les tests impliquant cette dernière donnent une indication directe de l'efficacité du traitement. Les méthodes généralement utilisées pour la mesure de l'efficacité sont donc l'absorption d'eau par capillarité ou par

immersion totale, l'absorption à la microgoutte ou la mesure de l'angle de contact en laboratoire ; et l'absorption d'eau à basse pression (pipe de Karsten) pour les mesures in-situ.

Bien que l'hydrophobicité soit une propriété de surface, il est cependant considéré que la présence de produit en profondeur est un facteur positif. C'est pourquoi la mesure de la profondeur de pénétration est un paramètre à prendre en compte lors de l'évaluation de l'efficacité d'un hydrofuge (Delgado-Rodrigues et Charola, 1996).

4.3. Evaluation des effets secondaires ou évaluation de la nocivité

La nocivité regroupe tous les effets indésirables que le traitement pourrait engendrer dans le matériau traité (Delgado-Rodrigues et Charola, 1996). Les changements indésirables les plus courants lors d'un traitement d'hydrofugation sont les changements de couleur, la baisse de la perméabilité à la vapeur d'eau et la modification du comportement lors du séchage. L'impact du traitement sur l'apparence de la surface peut être évalué par des inspections visuelles ou mesuré à l'aide d'un colorimètre, en utilisant par exemple les coordonnées CIELAB (1976) pour analyser les résultats. Les changements de couleur induits par le traitement doivent être minimaux. En ce qui concerne les propriétés de séchage du substrat, elles peuvent être mesurées directement avec le test de séchage après saturation ou indirectement par le test de perméabilité à la vapeur d'eau. La cinétique de séchage d'une pierre ne doit pas changer après le traitement : les produits hydrofuges ne doivent pas retarder l'évaporation de l'eau liquide une fois qu'elle est entrée dans le substrat. En effet, la partie interne d'un élément poreux exposé aux intempéries est toujours susceptible de renfermer de l'eau qui peut provenir de pénétrations intempestives (défauts de colmatage d'un joint, fissures, remontées capillaires...) ou par condensation de la vapeur d'eau interne. Le frein, partiel ou total, empêchant la sortie de l'eau, crée un accroissement des tensions auxquelles l'épiderme de la pierre est soumis. Celles-ci sont d'autant plus importantes que la surface de la pierre a été traitée avec un produit filmogène à forte concentration en matières actives (Mamillan, 1991). Les tensions exercées sur l'épiderme traité de la pierre sont encore plus fortes lors des périodes de gel. Sur une pierre poreuse à pores très fins comme le Tuffeau ou la craie de Champagne, l'application d'un traitement de surface trop étanche à la diffusion de la vapeur d'eau, entraîne des dégradations par exfoliation de la pierre (résultats observés sur les murets du CEBTP après 8 ans d'exposition) (Mamillan, 1991).

D'autres changements peuvent être observés, et donc faire l'objet de tests. Sur certains substrats, le traitement augmente la dilatation hygrique et/ou la dilatation hydrique, et il peut aussi favoriser la croissance de microorganismes (Krumbein, 1995).

4.4. Estimation de la durabilité

Les causes potentielles de la dégradation des produits hydrofuges sont méconnues, mais certains auteurs considèrent que la durabilité d'un traitement est conditionnée par sa profondeur de pénétration (Bromblet et al., 2002b). Cependant, il est reconnu que les traitements ont une durée de vie limitée. Aussi, l'hydrofugation doit plutôt être considérée comme une intervention de maintenance (Delgado-Rodrigues et Charola, 1996). Il faut toutefois connaître la durée de vie des différents produits. Tandis que la durée de vie moyenne est estimée à 7 ans, d'après une évaluation sur les sites en Allemagne (Wendler, 1997), certains traitements ont fait preuve d'une durabilité inhabituelle. Ainsi, un traitement à base de polysiloxanes appliqués sur du Tuffeau de la cathédrale de Nantes présentait une hydrofugation encore efficace à 100 %, après 21 ans de vieillissement naturel (Vallet et Vergès-Belmin, 1996).

La durabilité des traitements hydrofuges en laboratoire est évaluée par des tests de vieillissement artificiel, comme l'exposition aux radiations UV, la répétition des cycles de température et humidité relative, les cycles gel/dégel, la résistance aux sels alcalins... Mais les relations entre les résultats des tests de vieillissement artificiel et le comportement en milieu naturel restent mal définies.

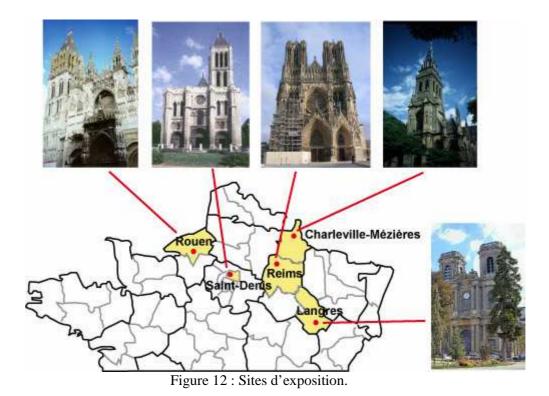
Charola déplorait le manque d'études concernant la résistance à la pollution atmosphérique, qui peut être évaluée de façon indirecte par le vieillissement artificiel utilisant le SO₂ (Charola et Delgado-Rodrigues, 1996), ainsi que le manque d'étude et de tests applicables in situ pour évaluer la performance des traitements appliqués sur un monument. De même, une meilleure connaissance de la nature des interactions hydrofuge-substrat pourrait contribuer à la compréhension des mécanismes de dégradation des produits hydrofuges.

Chapitre 3. 1993-1998: Mise en place d'un protocole de recherche

Pour évaluer la capacité des hydrofuges à protéger les pierres calcaires contre les agressions dues à la présence de polluants, le Cercle des Partenaires du Patrimoine a initié en 1993 un programme d'expérimentation en vieillissement naturel. Le plan expérimental consistait à exposer des éprouvettes, sous forme de cubes et de plaquettes, traitées ou non par des hydrofuges, dans des conditions environnementales connues. L'objectif était d'évaluer la durabilité des différents traitements de protection en tentant de quantifier l'importance réelle de chacun des paramètres (variations climatiques, nature et quantité des polluants atmosphériques...). Ce projet d'étude, communément appelé « 3 Monuments », concernait quatre pierres caractéristiques du bassin parisien, placées en situation de vieillissement naturel sur trois sites.

En 1998, un deuxième programme, appelé « Champagne-Ardenne », a été lancé, suivant un dispositif expérimental similaire au programme « 3 Monuments », pour étudier plus particulièrement la durabilité des hydrofuges sur les pierres de Champagne-Ardenne, dans leur propre environnement.

Partie A. Les sites d'exposition



Dans le premier programme « 3 Monuments », les trois sites sélectionnés étaient la cathédrale Notre-Dame de Reims (Marne), la cathédrale Notre-Dame de Rouen (Seine-Maritime), et la basilique de Saint-Denis (Seine-Saint-Denis). Dans le programme propre à la région Champagne-Ardenne, deux autres sites ont été ajoutés au programme d'exposition : la cathédrale Saint-Mammès de Langres (Haute-Marne), la basilique Notre-Dame d'Espérance à Charleville-Mézières (Ardennes). La cathédrale Notre-Dame de Reims (Marne) est le site commun aux deux programmes.

Le choix des édifices a été dirigé par la volonté de placer les éprouvettes dans des situations de vieillissement suffisamment diversifiées afin de pouvoir observer l'influence des différents paramètres intervenant dans la dégradation de la pierre. En effet, les sites choisis représentaient des conditions climatiques et environnementales différentes d'après les données climatiques de Météo-France (Tableau 2). A Reims, le climat est continental, la pollution de fond est faible mais la pollution urbaine de proximité est importante en raison de la circulation de véhicules le long du parvis de la cathédrale. A Rouen, la pollution est essentiellement liée à l'activité industrielle des alentours de la ville, puisque la cathédrale Notre-Dame est située dans le centre piétonnier de Rouen; les pluies sont nettement acides, avec un climat océanique. Le site de Saint-Denis permettra d'évaluer l'importance de la pollution de fond et de proximité liée à la circulation automobile sur la détérioration des pierres. Langres présente un climat hivernal rude qui permet d'étudier l'influence du gel sur la dégradation des pierres, ainsi que sur la durabilité des traitements protecteurs. Charleville-Mézières représente une ville de taille moyenne avec un climat tempéré, mais où les pluies sont supposées être relativement acides.

Tableau 2 : Description des sites. Données climatiques Météo-France 1961-1999.

	Charleville- Mézières	Langres	Reims	Rouen	Saint-Denis
Département	Ardennes (08)	Haute-Marne (52)	Marne (51)	Seine- Maritime (76)	Seine-Saint- Denis (93)
Altitude moyenne de la ville (m)	150	466	95	10	33
Température annuelle moyenne (°C)	10,0	9,1	11,0	11,1	11,8
Précipitations annuelles (mm)	873	977	591	700	646
Nombre de jours de gel Tn<-5°C	(-)	19,4	12	(-)	(-)
Nombre de jours de gel Tn<0°C	(-)	(-)	53	20	28

1. Exposition aux pluies

Pour les deux programmes, des éprouvettes ont été exposées aux pluies battantes, sur une plate-forme en sommet d'édifice (Figure 13).



Figure 13 : Eprouvettes exposées aux pluies, site de Rouen (1995). (Photo : J-M. Vallet)

Il s'agit d'étudier en particulier la dissolution des pierres due aux pluies, et la durabilité des hydrofuges. Les éprouvettes ont été placées dans des conditions extrêmes, plus représentatives de la situation des sculptures et ornements que des façades monumentales.

Sur chacun des sites sélectionnés, une plate-forme a été installée, destinée à recevoir les échantillons de pierre. Les éprouvettes, de forme cubique (approximativement 70x70x70 mm³), étaient posées sur des cornières en polyéthylène de 5 cm de long, réparties de façon homogène sur un caillebotis métallique, en acier galvanisé de maille 30x30 mm² (Figure 14). Sur les sites de Reims, Rouen, Langres et Charleville-Mézières, les caillebotis étaient rehaussés à l'aide d'une tôle galvanisée de 4mm d'épaisseur pour obtenir une inclinaison de 6° par rapport à l'horizontale, inclinaison naturelle du site où la plate-forme a été installée à Saint-Denis. Avec cette inclinaison, les échantillons restent stables même lorsque les vents atteignent des vitesses de 150km.h-¹ (Vallet, 1996).

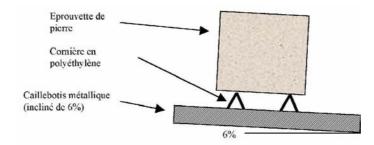


Figure 14 : Schéma d'exposition d'une éprouvette. (D'après F. Boutin).

Sur la cathédrale de Reims, la plate-forme destinée à recevoir les échantillons soumis aux pluies a été installée en janvier-février 1995, en haut de la tour nord, à 80 m de hauteur. Les caillebotis ont été placés face au sud. Sur le site de Rouen, l'installation a eu lieu, au mois de février 1995, et les caillebotis ont été placés face à l'ouest, au sommet de la tour sud-ouest (40 m de haut), qui était la moins abritée. A Saint-Denis, les caillebotis ont été placés face à l'ouest, en février 1995, sur la tour sud de la basilique environ 60 m). A Langres, la plate forme était située à 25 mètres du sol, au sommet de la tour nord-ouest de la cathédrale Saint-Mammès, dominant le plateau de Langres. Par contre, à Charleville-Mézières, la plate forme, exposée plein sud, sur la terrasse de l'entrée sud de la basilique N.-D. d'Espérance, n'était située qu'à 10 ou 12 mètres du sol. Les conditions d'exposition étaient néanmoins très représentatives des conditions de vieillissement de l'édifice.

2. Exposition à la pollution gazeuse et particulaire

Il est important que l'hydrofuge soit appliqué sur toute la statue ou sur toute la façade, pour éviter qu'une démarcation apparaisse entre les parties traitées et non traitées lors du traitement ou lors du vieillissement (Honeyborne, 1990). Ainsi certaines zones de l'objet, abritées de la pluie, ne seront pas soumises à l'action de l'eau, mais seulement aux polluants gazeux et particulaires. Afin d'évaluer si les produits protecteurs étaient susceptibles de protéger contre la sulfatation et l'encrassement, des échantillons de pierre ont été placés dans des sites abrités de la pluie. Les échantillons, sous forme de plaquettes (de dimensions approximatives 70x70x20 mm³), ont été disposés verticalement sur des portoirs munis d'une couverture (Figure 15). Ces portoirs ont été installés en partie basse des édifices et ce uniquement à Saint-Denis, Reims et Rouen (dans le cadre du programme « 3 Monuments » de 1995).

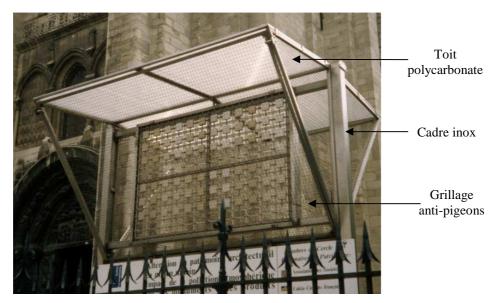


Figure 15 : Eprouvettes abritées des pluies, site de Saint-Denis (Mai 1996). (Photo : J-M. Vallet).

Les portoirs sont composés d'un cadre vertical en inox 316 (qualité « ambiance marine »), auquel se rajoute un toit en polycarbonate, semi-translucide. A l'intérieur de ce cadre, est monté un système de cellules et de fixations réalisé en plexiglas, Téflon et inox (Figure 16). Le système est protégé sur les deux faces par un grillage anti-pigeon visible sur la Figure 15.

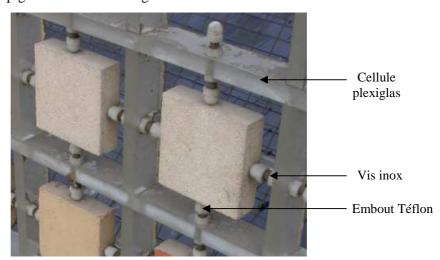


Figure 16 : Système de fixation des éprouvettes, site de Rouen (septembre 2005).

A Reims, le portoir a été installé au pied de la tour nord, à proximité de la rue de la Potence. Sur le site de Rouen, le support abrité a été implanté dans la cour d'Albane, à côté de la Maison de l'Oeuvre. A Saint-Denis, le support à éprouvettes a été implanté près de la clôture, le long de la rue de la Légion d'Honneur, entre la basilique et le mur de la Légion d'Honneur.

A Reims, comme à Saint-Denis, les éprouvettes étaient directement exposées à la pollution de proximité due à la circulation automobile, tandis qu'à Rouen, les éprouvettes n'étaient exposées qu'à la pollution de fond, car les alentours de la cathédrale sont piétonniers.

3. Mise en place et plan de prélèvement des éprouvettes

Dans le cadre du programme « 3 Monuments », quatre lots d'éprouvettes de chacune des pierres sélectionnées, traitées avec les différents types de produits protecteurs, ont été placés sur chacun des trois monuments sélectionnés, exposé aux pluies. Les séries d'échantillons ont été retirées des sites après des durées d'exposition de 1 an, 3 ans, 5 ans et 9 ans (Tableau 3).

De même, quatre lots d'éprouvettes ont été mis en place sur les portoirs abrités des trois sites. Les séries d'échantillons ont été retirées des sites après des durées d'exposition de 1 an, 3 ans, 5 ans et 10 ans pour les plaquettes placées sous abri (Tableau 3).

Tableau 3 : Dates de mise en place et de prélèvements des échantillons, programme « 3 Monuments ».

	Mise en place	1 an	3 ans	5 ans	9 ans (Cubes)	10 ans (Plaquettes)
Reims	29/06/1995	01/07/1996	24/08/1998	29/06/2000	25/02/2004	13/09/2005
Rouen	28/06/1995	12/07/1996	20/07/1998	20/07/2000	26/02/2004	06/09/2005
Saint-Denis	02/05/1995	02/05/1996	20/08/1998	30/06/2000	23/02/2004	12/09/2005

Dans le cadre du programme « Champagne-Ardenne », un lot unique de pierres a été placé sur chacun des sites en 1999. Les échantillons ont été prélevés, après 2 ans de vieillissement en milieu naturel, pour des mesures en laboratoire, puis remis en place sur les sites d'exposition. Finalement, les échantillons ont été retirés des sites après 6 ans et demi d'exposition en milieu naturel (Tableau 4).

Tableau 4 : Dates de mise en place et de prélèvements des échantillons, programme « Champagne-Ardenne ».

	Mise en place	Prélèvement 20 mois	Remise en place	Prélèvement
Reims	15/10/1999	19/06/2001	?	12/04/2006
Langres	31/11/1999	28/06/2001	24/08/2001	12//04/2006
Charleville-Mézières	21/10/1999	11/07/2001	02/10/2001	13/09/2005

Cependant, sur le site de Charleville-Mézières, des perturbations ont été engendrées par la présence de nombreux pigeons nichant au dessus de la plate-forme. Les effets sur les échantillons étaient notables dès la deuxième année d'exposition : cubes déplacés, retournés, nombreuses déjections sur les surfaces des cubes, entraînant ainsi une plus forte colonisation biologique. Il a donc été décidé que les échantillons de ce site resteraient exposés mais ne seraient pas inclus dans l'étude. Ils ont été finalement prélevés en 2005 (Tableau 4) pour être utilisés dans le cadre d'une étude préliminaire sur l'élimination de la colonisation biologique à l'aide de différents agents biocides. Les données environnementales ne seront donc pas présentées pour ce site.

Partie B. Données environnementales

L'évaluation de la durabilité des produits protecteurs nécessitait de prendre en compte les paramètres environnementaux ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des apports atmosphériques susceptibles d'interagir avec la surface des éprouvettes. Aussi durant toute la durée de l'exposition, les données suivantes ont été collectées : conditions climatiques, données de pollution atmosphérique et analyse des eaux de pluie.

1. Données climatiques

Afin de caractériser l'environnement dans lequel vieillissaient les éprouvettes, cette étude s'est appuyée sur des relevés météorologiques en continu effectués par une station climatique trois voies : Pulsia de chez Pulsonic (Figure 17). Les mesures effectuées étaient la température, les hauteurs de précipitations et l'humidité relative. Installée au sommet des cathédrales, sur la plate-forme d'exposition, la station climatique était disposée de telle sorte que les panneaux solaires (alimentation électrique du système) soient tournés vers le sud, et les capteurs de température et d'humidité relative soient abrités du vent. Afin de faciliter le mode de récupération des données, les stations climatiques étaient reliées via un modem et une ligne téléphonique, au centre régional de Météo France qui collectait et formatait les données avant de les transférer au Cercle des Partenaires du Patrimoine.



Figure 17 : Station climatique Pulsia (Pulsonic), site de Saint-Denis (Mai 1996). (Photo : J-M. Vallet).

En ce qui concerne le site de Langres, qui n'a pas été équipé de station climatique, le suivi a été effectué par l'agence météorologique locale à partir de la station climatique nationale située à proximité de la cathédrale Saint-Mammès.

Etant donné la longueur de la période de mesure (10 ans), certains incidents sont survenus empêchant le relevé des données (panne de la station météo, déréglage, problème d'étalonnage...). Un certain nombre de données climatiques sont donc manquantes (cf. Annexe 1 : Données climatiques et analyses des eaux de pluies), mais la période de mesure était suffisamment longue pour obtenir les informations souhaitées sur les conditions environnementales des sites d'exposition.

Les données climatiques obtenues sur toute la période de mesure sont résumés dans le Tableau 5, les données annuelles sont présentées en annexe (Annexe 1 : Données climatiques et analyses des eaux de pluies). Dans le Tableau 5 sont présentées les moyennes annuelles calculées, sur toute la durée de l'exposition, à partir des valeurs journalières de température, de pluviométrie et d'humidité relative mesurées sur les sites (ou dans leurs proches environs). Dans ce tableau, la température minimale représente la moyenne annuelle des températures les plus basses; et la température maximale est la moyenne annuelle des températures les plus hautes.

Tableau 5 : Données climatiques (moyennes annuelles sur toute la durée d'exposition).

	Température moyenne	Température minimale	Température maximale	Pluviométrie	Humidité relative
	Tair (°C)	Tmin (°C)	Tmax (°C)	Pluie (mm)	HR (%)
Langres	10,2	7,0	14,7	802	75,7
Reims	11,3	8,1	14,8	532	74,9
Rouen	11,6	11,4	11,9	524	78,9
Saint-Denis	13,1	9,4	17,6	538	72,1

Les quatre sites se différencient bien par leur climat. Le site de Langres présente un climat continental marqué avec une pluviométrie très importante et les valeurs de températures minimales y sont les plus faibles des quatre sites. A Reims, le climat est un peu moins rigoureux qu'à Langres. Pour les deux sites, la valeur de la température maximale moyenne est la même, alors que la température minimale moyenne est de 8,1°C à Reims, contre 7,0°C à Langres. D'après les données présentées dans l'Annexe 1, Janvier est le mois le plus froid de l'année, avec une température minimale moyenne de 1,3°C à Reims et -1,0°C à Langres sur toute la durée de l'exposition. De plus, ces dix dernières années, la pluviométrie à Reims était très faible, avec une moyenne de 532 mm de chute de pluie par an.

A Rouen, le climat est typiquement océanique : la pluviométrie est moyenne, mais la valeur de l'humidité relative est plus élevée que sur tous les autres sites. La température moyenne y est assez douce, avec un faible écart entre la valeur maximale et la valeur minimale (seulement 0,5°C). La moyenne mensuelle des températures minimales est 3,0°C en janvier, alors que la moyenne des températures maximales n'atteint que 20,4°C en août.

Par contre, à Saint-Denis, on observe un écart très important entre les moyennes annuelles des températures minimale et maximale (8,2°C), et une température moyenne relativement élevée (13,1°C), bien que la pluviométrie soit similaire à celle de Rouen. Le mois le plus froid à Saint-Denis est décembre avec une moyenne des températures minimales égale à 2,2°C, août est le mois le plus chaud avec une moyenne des températures maximales égale à 26,4°C.

A titre d'exemple, les variations climatiques annuelles du site de Saint-Denis sont représentées sur la Figure 18, les autres graphiques pour les sites de Reims, Rouen et Langres sont placés en annexe (Annexe 1 : données climatiques et analyses des eaux de pluies).

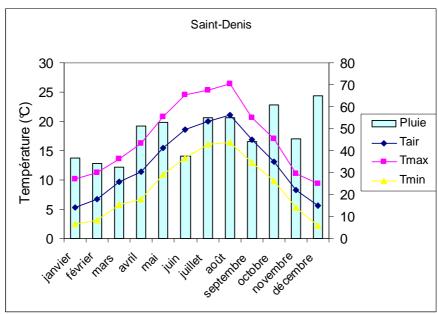


Figure 18 : Variations climatiques au cours de l'année (moyenne 1995-2004), site de Saint-Denis.

Logiquement, les températures augmentent de janvier à août où le maximum est atteint, puis diminuent d'août à décembre pour atteindre le minimum. La pluviométrie fluctue de façon plus irrégulière, au cours de l'année. Les chutes de pluie sont faibles en janvier, février et mars, ainsi qu'en juin. Et c'est en décembre que la quantité de pluie est la plus importante.

2. Analyses des eaux de pluies

Pour décrire l'environnement des sites d'exposition, aux informations climatiques s'ajoutent les analyses chimiques complètes des pluies.

2.1. Conditions de prélèvements des eaux de pluie

Les eaux de pluie étaient récupérées au moyen de collecteurs de précipitation appelés jauges d'Owen, installés près des plates-formes sur les sites (Figure 19). Des prélèvements hebdomadaires étaient effectués et stockés à 4°C, avant d'être envoyés, tous les mois, au laboratoire Wolff-Environnement, qui réalisait alors les analyses physico-chimiques sur un échantillon mensuel moyen.

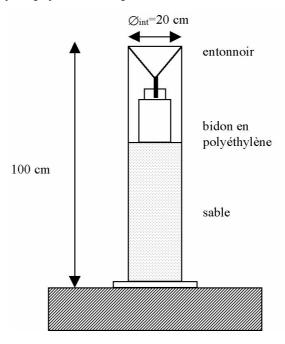


Figure 19 : Schéma de la jauge d'Owen. (D'après F. Boutin)

Le protocole d'échantillonnage des eaux de pluie pour l'analyse chimique a été établi afin d'obtenir des valeurs comparables. En tout premier lieu, le jour d'échantillonnage était fixé dans la semaine. Comme le montre la Figure 19, la jauge d'Owen est constituée de deux éléments principaux : l'entonnoir et le flacon de collecte, tous les deux en polyéthylène (matière plastique qui, a priori, n'absorbe ni ne relâche d'éléments pouvant interférer dans les mesures, en quantité significative). Pour éviter toute manipulation supplémentaire, qui aurait pu entraîner une contamination de l'échantillon, le flacon de collecte servait également de flacon d'envoi.

Lors de l'échantillonnage, il fallait d'abord retirer l'entonnoir, afin de sortir le flacon du collecteur de précipitations. On plaçait l'obturateur dessus et on vissait le bouchon sur le nouveau flacon, sans oublier de labelliser les deux flacons (avec les dates de début et fin d'échantillonnage ainsi que le nom de la station). Après avoir remis un flacon neuf dans le tube du collecteur, l'entonnoir était replacé sur le flacon de collecte après un nettoyage minutieux avec de l'eau déminéralisée.

Les analyses physico-chimiques effectuées mensuellement par le laboratoire Wolff-Environnement consistaient en la mesure du pH (norme NFT 90-008), la mesure de conductivité (norme NF EN 27888), la détermination de la concentration en ions (norme ISO/CD 10304-5 pour les ions potassium, calcium, magnésium et sodium; norme T 90-042 pour les ions chlorures, sulfates et nitrates; norme NFT 90-015 pour les ions ammonium).

2.2. Données sur les eaux pluviales

Les données du Tableau 6 sont les moyennes des valeurs obtenues, lors des analyses mensuelles des eaux de pluie, sur toute la durée d'exposition : de 1995 à 2004, pour les sites de Reims, Rouen et Saint-Denis, et de fin 1999 à juillet 2003 pour le site de Langres. Les données annuelles des analyses d'eau de pluie sont présentées en annexe (Annexe 1 : Données climatiques et analyses des eaux de pluies).

Malgré les précautions prises pour effectuer des prélèvements réguliers, décrites précédemment, certains incidents (vandalisme, présence accrue de pigeons...) ont empêché le bon déroulement des opérations. Certaines analyses mensuelles n'ont donc pas pu être effectuées. Toutefois, la période de mesure était suffisamment longue (8 ans sur les trois sites du programme « 3 Monument ») et donc la quantité d'échantillons analysés était suffisamment importante pour avoir une bonne représentativité de la qualité des eaux de pluie sur les sites d'exposition.

Tableau	6	: 1	Ana	lyses	des	eaux	de	pluie.

	pН	CI.	NO ₃	SO_4^{2-}	NH4 ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg^{2+}	Ca ²⁺
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Langres	5,9	1,7	1,3	0,9	1,2	1,0	0,5	0,2	2,3
Reims	6,9	3,7	1,4	3,3	1,3	2,0	0,8	0,3	16,1
Rouen	5,8	4,0	1,0	2,8	1,2	2,4	0,7	0,3	3,3
Saint-Denis	6,4	2,9	1,5	2,1	1,2	1,8	1,0	0,3	5,7

Tout d'abord, il est important de remarquer que le pH, de même que les concentrations en ions, fluctuent sans périodicité notable au cours d'une année (cf. Annexe 1 : données climatiques et analyses des eaux de pluies). On peut donc étudier le pH des eaux de pluie de façon globale sur toute la durée de l'exposition.

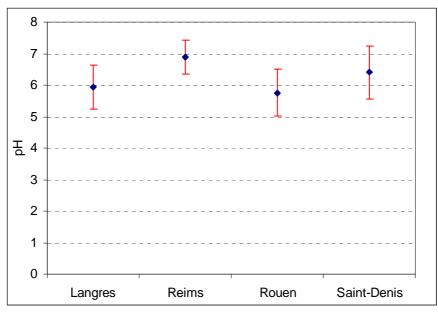


Figure 20 : Moyennes et écart-types pour le pH des eaux de pluie.

D'après le Tableau 6, Rouen et Langres sont les villes où le pH moyen est le plus faible (pH moyen égal à 5,8 et 5,9 respectivement), tandis qu'à Reims, le pH moyen est quasiment neutre. Les variations du pH sur la période de mesure sont importantes (Figure 20), ainsi les conditions de pH sont similaires

sur les sites de Langres, Rouen et Saint-Denis. Seul le site de Reims présente des conditions différentes avec un pH plus élevé (6,9) dont les variations sont relativement faibles.

La pluie à Langres, bien qu'étant acide, ne contient que très peu d'ions. Dans cet environnement rural, il y a peu de particules en suspension dans l'air susceptibles de se dissoudre dans les eaux de pluie.

En revanche, de fortes concentrations en ions sont observées dans les eaux de pluie de Rouen et de Reims, notamment pour les ions Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺.

A Rouen, les analyses témoignent de la présence de sels marins dans les eaux de pluie. Dans les aérosols d'origine marine, qui résultent de l'agitation de la mer par le vent, il y a majoritairement du chlorure de sodium. Mais les eaux de pluie sont aussi relativement riches en sulfates (Tableau 6, Figure 21), qui ont deux origines possibles : une provenance marine à cause des gaz sulfurés, émis par les algues, qui s'oxydent en dioxyde de soufre (SO₂) une fois relâchés dans l'atmosphère (Chabas, 1997) ou une origine continentale (dioxyde de soufre gazeux).

A Reims, les valeurs moyennes sont très élevées pour les ions Cl⁻, SO₄²⁻, et Ca²⁺. Des maximums de concentration dans les eaux de pluie ont notamment été observés en 1996, 1997 et début 1998, certainement dues à la présence de poussières venant des travaux de restauration de la cathédrale. En effet, pendant cette période, un échafaudage était installé sur la Tour Nord pour des travaux de nettoyage par nébulisation des sculptures et des parements, et des remplacements de sculptures ont été effectués. Le dépôt de poussières calcaires (pierre, mortier...) a dû augmenter la quantité de calcium pouvant se dissoudre dans les pluies, sur le site d'exposition. A d'autres périodes des évènements non-expliqués ont aussi engendré une hausse de la concentration en ions dans les eaux de pluie. Il existe donc de grandes variations entre les moyennes mensuelles de concentration en ions et ces cas particuliers, présentant des valeurs parfois très élevées, comme par exemple pour les sulfates (Figure 21). A Reims et à Rouen, des événements, dont l'origine est inconnue, ont conduit à des concentrations en sulfates dans les eaux de pluie supérieures à 40 mg.l⁻¹, alors que la moyenne est inférieure à 5 mg.l⁻¹.

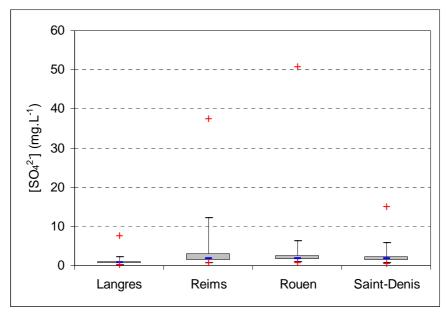


Figure 21 : Moyennes et valeurs maximales mensuelles pour la concentration en sulfates (SO₄²⁻) dans les eaux de pluie.

3. Données sur les polluants gazeux et particulaires

Les polluants atmosphériques jouant un rôle important dans les phénomènes d'altération des pierres sont le dioxyde de soufre (SO₂), le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO, NO₂), ainsi que les particules en suspension dans l'air dont le diamètre est inférieur à 10 µm (PM₁₀), anciennement appelées fumées noires (FN). Les sites n'ont pas été équipés avec les instruments de mesures nécessaires. Les données concernant ces polluants ont été fournies directement par les agences régionales de la qualité de l'air (AIR-NORMAND à Rouen, AIR-PARIF pour Saint-Denis, ATMO Champagne-Ardenne pour Reims). Ces agences gèrent un réseau d'appareils de mesures fixes ou mobiles au sein de ces villes. Ce qui n'est pas le cas de la ville de Langres, pour laquelle aucune donnée n'existe actuellement. A la suite de campagne de mesures réalisées à l'aide d'appareillages mobiles, des corrélations ont pu être établies afin de définir les stations de mesures fixes dont les valeurs reflétaient le mieux la pollution existant au niveau des sites d'exposition des éprouvettes. Les campagnes de mesures ont été effectuées :

- a Reims, du 28 mai au 1^{er} juillet 1996 pour tous les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre ;
- à Rouen, en octobre, novembre et décembre 1993 pour les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre, et en mai 1994 pour les fumées noires ;
- à Saint-Denis, du 23 avril au 8 mai 1994, pour l'ensemble de ces polluants.

A Reims, les mesures effectuées aux abords de la cathédrale ont été comparées aux valeurs des 4 stations du réseau du centre-ville. Pour les teneurs en oxydes d'azote, une bonne corrélation a pu être mise en évidence avec les quatre autres sites. Aucune corrélation n'a pu être établie pour le dioxyde de soufre, en raison des trop faibles valeurs au Palais du Tau, qui étaient en grande partie inférieure aux limites de détection (Ladrech, 1996). En conséquence, pour les années d'exposition des éprouvettes, il a été décidé d'utiliser la moyenne de deux stations du réseau : Mairie et Cernay, pour les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre.

A Rouen, le site d'exposition des éprouvettes à la cathédrale Notre-Dame, placé dans la cour d'Albane, est très protégé, et la pollution de proximité est donc très différente de la pollution de fond. Cette dernière a été évaluée lors de la campagne de mesures, avec des capteurs placés à une hauteur de 20 m sur la cathédrale. Afin d'estimer au mieux la pollution au niveau de la cathédrale, il a fallu prendre la moyenne des données de trois sites du réseau : DRIRE (Siège AIR NORMAND), CARL (Collège Alexis Carrel) et PTT (Rouen Gare).

A Saint-Denis, les concentrations des différents polluants au niveau de la basilique étaient similaires à celles de la station fixe située 300 m plus loin (AIRPARIF, 1994). Les données de cette station (Saint-Denis, place de la Légion d'Honneur) ont donc pu être utilisées pour évaluer la pollution atmosphérique au niveau de la basilique.

Les moyennes sur toute la durée des mesures de la teneur journalière en polluants dans l'air sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Concentrations des polluants gazeux et particulaires (μg.m⁻³).

	NO	NO_2	Total NO _x	SO_2	SO_2/NO_x	FN
Reims	14,8	36,5	51,3	6,1	0,12	21,1
Rouen	34,3	43,0	77,3	23,2	0,30	32,7
Saint-Denis	29,5	52,1	81,6	14,9	0,18	19,1
Objectifs qualités*		40	-	50	-	30

^{*} Informations AIRPARIF.

Les concentrations en polluants atmosphériques mesurées sur les sites d'exposition du programme « 3 Monuments » indiquent que la pollution de fond, qu'elle soit azotée ou soufrée, est relativement élevée à Rouen et faible à Reims (Tableau 7). Le rapport SO_2/NO_x est égal à 0,12 à Reims et 0,18 à Saint-Denis : c'est la pollution azotée qui prédomine. Ceci confirme ainsi les hypothèses sur l'origine automobile de la pollution, puisque le monoxyde et le dioxyde d'azote sont essentiellement dus au fonctionnement des véhicules à moteur. A Rouen, la pollution d'origine soufrée est plus importante que sur les deux autres sites, puisque le rapport SO_2/NO_x est égal à 0,30.

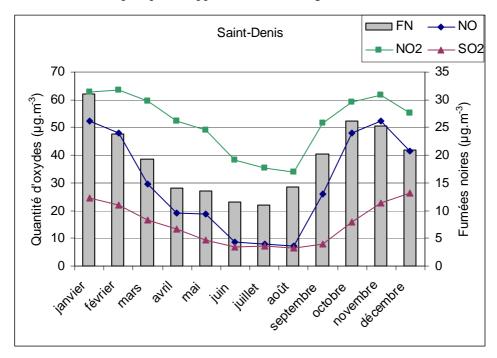


Figure 22 : Variations annuelles des polluants atmosphériques, site de Saint-Denis.

Comme le montre la Figure 22, à Saint-Denis, les moyennes mensuelles des différents polluants sont très variables au cours de l'année, avec des valeurs hivernales très supérieures aux valeurs estivales. Le dioxyde de soufre, qui résulte principalement des chauffages industriels et domestiques, atteint logiquement ces maxima en hiver. Le monoxyde d'azote, qui est un polluant primaire, résultant du fonctionnement des véhicules à moteur, présente les plus grandes variations mensuelles : de 7,2 μ g.m⁻³ en août à 54,4 μ g.m⁻³ en novembre. Ce déséquilibre saisonnier n'est pas la conséquence d'une fluctuation du trafic automobile, qui, a priori, demeure relativement stable au cours de l'année ; mais dépend plutôt des changements saisonniers des conditions météorologiques. Ainsi, en été, l'augmentation des rayonnements UV provoque une augmentation de l'ozone qui consomme le monoxyde d'azote suivant la réaction : NO + O₃ \rightarrow NO₂ + O₂. Cette réaction conduit à la formation de dioxyde d'azote. Les fluctuations saisonnières de ce dernier sont donc plus modestes.

Les variations mensuelles des différents polluants, décrites pour le site de Saint-Denis, ont été également observées à Rouen et Reims avec cependant des fluctuations saisonnières plus faibles pour le dioxyde de soufre. En effet, à Reims, les valeurs de dioxyde de soufre étant très faibles, les variations sont moins notables, et à Rouen, l'importance du dioxyde de soufre d'origine industrielle nivèle les différences saisonnières dues au chauffage.

Partie C. Pierres

Cette partie a pour but de présenter les pierres sélectionnées dans les programmes d'exposition « 3 Monuments » et « Champagne-Ardenne ». Leurs compositions chimiques et leurs propriétés pétrophysiques font l'objet d'une étude plus approfondie (Chapitre 5.Partie A).

1. Les raisons d'un choix

1.1. Programme « 3Monuments »

Dans un souci de cohérence, il a été décidé de tester les pierres employées dans la construction et/ou la restauration des trois édifices choisis comme sites d'exposition (Vallet et Vergès-Belmin, 1995). Quatre pierres ont donc été sélectionnées : la pierre de Courville, la pierre de Saint-Maximin, la pierre de Saint-Pierre-Aigle, ainsi que la pierre de Vernon. De plus, ces calcaires possèdent des compositions chimiques et des propriétés pétrophysiques très différentes, formant ainsi un éventail de pierres susceptibles de se comporter différemment face au vieillissement, ainsi que face aux traitements.

1.2. Programme « Champagne-Ardenne »

Par ses 600 millions d'années d'histoire géologique, soit de l'ère primaire à l'ère tertiaire, la région Champagne-Ardenne présente une grande diversité de pierres, utilisées pour la construction des monuments de la région.

Cependant, au fil des années, sur un même monument, les pierres d'origine ont pu être remplacées par des pierres de substitution locales, ayant parfois des caractéristiques différentes, ou bien par des pierres similaires provenant d'autres régions lorsque l'approvisionnement dans les carrières locales n'était plus possible. Il a donc été jugé nécessaire d'étudier l'efficacité de produits protecteurs, également sur les pierres de substitution, comme par exemple, sur la pierre de Charentenay, qui est utilisée en substitution de la craie de Champagne.

Un choix de pierres de la région a été effectué, en fonction des sites d'exposition, notamment, mais aussi en fonction des types de pierres très caractéristiques des principaux édifices de la région, qui posaient des problèmes au niveau du vieillissement.

2. Les types de pierre

Ce paragraphe est une synthèse des documents concernant les carrières, les pierres et leurs utilisations, en particulier les dossiers « Monuments et Carrières » du LRMH, Roches de France, les fiches de P. Noël, et la thèse « Comportement télogénétiques des principaux calcaires de Champagne-Ardenne, en relation avec leur faciès de dépôt et leur séquençage diagénétique » de Fronteau (2000a).



*Photos issues de la base Monumat

Figure 23 : Aspect des pierres de l'étude.

2.1. Pierre de Courville

La pierre de Courville (Marne) est une des pierres de construction et de restauration de la cathédrale Notre-Dame de Reims. Ce calcaire est aussi la principale pierre de construction utilisée pour les bâtiments institutionnels rémois tels que l'hôtel de ville, le palais de justice, le théâtre et les églises Saint-André, Saint-Thomas et la basilique Saint-Remi. Même si la dernière carrière d'approvisionnement en pierre de Courville a été fermée courant 2005, ce calcaire reste la principale référence pour les pierres de taille issues des formations du tertiaire de la Marne.

De couleur blanc crème, très dense, la pierre de Courville est froide et dure. Ce calcaire fossilifère du Lutétien moyen à matrice micritique et à grains fins contient de nombreux foraminifères porcelanés (milioles, orbitolites) (Fronteau, 2000a).

La pierre de Courville existe en deux variétés :

- le « liais » à grain fin, petits trous peu nombreux sur fond blanc crème uni. Ce banc est parfois parcouru de zones de coloration bleue.
- la « roche » à grain très fin, sans trou, de coloris blanc cassé (Roches de France, 1998).

Pour le cadre de cette étude, la qualité choisie était le liais (aussi appelé roche demi-dure), fournie par la société Carrières et Scieries de l'Ardre (Saint-Gilles, 51).

2.2. Pierre de Saint-Maximin

Le calcaire de Saint-Maximin (Oise) est une roche du Lutétien moyen, utilisée en construction dans tout le bassin parisien, notamment à Paris : magasins du Louvre, bassin de Marly, dallage du Palais Royal, musée Maillol, ainsi que les quais de la Seine. La pierre de Saint-Maximin a aussi été utilisée en construction à Orléans (Cité administrative, mairie, musée). Ce calcaire est également très employé en restauration, par exemple pour le château de Senlis, la chapelle de Chantilly et les corniches du Sénat à Paris. Dernièrement, le calcaire de Saint-Maximin a été choisi pour la construction du restaurant Lutèce à New-York (Roches de France, 1998).

D'aspect grossier avec un ton jaunâtre relativement clair, le calcaire de Saint-Maximin est à grains ronds et moyens, serrés, avec de nombreux petits trous (Noël, 1970). Il est principalement composé de l'accumulation de foraminifères de la famille des milioles, d'où le nom de la formation d'où est issue cette pierre : les calcaires à milioles. L'importance de la porosité et la fréquence des fossiles, ainsi que la dureté, sont variables en fonction des bancs (Roches de France, 1998).

Le nom de pierre de Saint-Maximin correspond à 4 variétés différentes, dont chaque variété se subdivise en deux aspects : la pierre fine ne présentant pas de coquille et la pierre de construction contenant des coquillages apparents (Roches de France, 1998). Les quatre variétés sont :

- le « liais dur ».
- la « roche dure »,
- la « roche dure ferme ».
- la « roche demi-ferme ».

Dans cette étude, la qualité choisie était la roche fine, classification H9, fournie par la société Ouachée et Corpechot (Saint-Maximin, 60), qui correspond à la dénomination de carrier citée dans Roches de France à une roche dure ferme.

2.3. Pierre de Saint-Pierre-Aigle

La pierre de Saint-Pierre-Aigle (Aisne) est un calcaire du Lutétien supérieur, semblable à la pierre de construction de la basilique Saint-Denis. Cette pierre est en particulier utilisée pour les soubassements et les dallages ainsi que pour des pièces, comme les tables d'autel de Notre-Dame de Paris. La pierre

de Saint-Pierre-Aigle est employée en restauration dans tout Paris, notamment pour les restaurations de la Sainte-Chapelle au début du XX^{ème} siècle. Elle a également été employée pour la restauration du château de Pierrefonds (1854-1945) (Noël, 1970).

De couleur beige crème unie, ce calcaire à milioles et à empreintes de cérithes (un mollusque gastéropode) est une roche à grain fin et moyen, qui présente des petits trous plus ou moins nombreux suivant les bancs. De même la quantité de cérithes varie selon le banc.

La pierre de Saint-Pierre-Aigle existe en deux variétés:

- la « roche demi-dure »,
- la « roche dure ».

Pour la roche dure, trois aspects sont disponibles: éveillée, coquillée, fine (Roches de France, 1998). Dans cette étude, la qualité choisie était la roche « demi-dure », de Saint Pierre Aigle (Saint Pierre Aigle, 02), fournie par la société Carrière du Bassin de Paris.

2.4. Pierre de Vernon

La pierre de Vernon (Eure) a été utilisée pour les parements intérieurs de la cathédrale d'Evreux, ainsi que pour la construction de nombreuses églises de Normandie, dont l'église de Vernon (Noël, 1970). Mais cette pierre qui se trouve sur un grand nombre d'édifices du département de l'Eure, est également utilisée plus largement tout le long de la vallée de la Seine, de Paris à l'embouchure : par exemple, pour la rose de la Sainte-Chapelle, et pour la construction et la restauration de la cathédrale Notre-Dame de Rouen (Martin, 2004).

Ce calcaire du Sénonien est une craie blanche indurée, à petits points noirs d'oxyde de manganèse (MnO₂), renfermant parfois des rognons de silex (de taille inférieure à 10 cm dans les pierres mises en œuvre). La craie a subi une diagenèse complexe avec des phases de dolomitisation puis dédolomitisation. Ces phases d'échanges minéraux seraient responsables de la dureté de la craie à cet endroit restreint autour de Vernon (Blanc, 1990).

La pierre de Vernon existe en deux variétés :

- le « Franc Banc ».
- le « Gros Lien ».

Dans cette étude, la qualité choisie était le Franc Banc, fourni par la société Lanctuit SA, à Vernon, 27.

2.5. Pierre de Savonnières

La pierre de Savonnières (Meuse) a souvent été utilisée à Paris, par exemple pour la construction de la mairie du IV^{ème} arrondissment et pour celle du collège Saint-Louis, ainsi que pour la façade de la gare de l'Est. Egalement employée pour la gare de Reims et la préfecture de Nancy, son utilisation s'est étendue à l'Europe : hôtel de ville de Louvain (Belgique), ancien opéra de Francfort (Allemagne), immeuble Argentinier à Vienne (Autriche), immeuble à Helsinki (Finlande). Elle a également été utilisée en restauration, notamment pour la cathédrale de Reims (Noël, 1970 ; Roches de France, 1998).

De couleur crème à grisâtre, la pierre de Savonnières est un calcaire oolithique vacuolaire, plus ou moins coquiller, à grain fin et grossier. Le calcaire de Savonnières est un calcaire, du Tithonien (ex Portlandien), pratiquement pur, composé de plus de 99,8% de CaCO₃ (Rocamat, 1996). Les éléments figurés sont des oolithes au nucléus partiellement ou totalement dissous, ponctuellement dolomitisés (Fronteau, 2000b).

La pierre de Savonnières existe en plusieurs variétés :

■ la « pierre demi-fine »,

- la « pierre demi-fine choix »,
- la « pierre fine ».

Dans cette étude, la qualité demi-fine a été choisie, la pierre a été fournie par la société Rocamat (Lerouville, 55).

2.6. Craie de Champagne

La craie de Champagne a été employée dans divers bâtiments de la ville de Troyes, et pour des sculptures du portail nord de la cathédrale Notre-Dame de Reims. (Noël, 1970)

De couleur très blanche, la craie de Champagne a un aspect fin et très uniforme, très tendre. Elle peut cependant comporter des silex.

Ce calcaire nanogrenu, du Sénonien, est essentiellement formé de coccolithes et presque totalement dépourvu d'éléments détritiques (Fronteau, 2003 ; Bignot et Aubry, 1973).

Il n'y a plus de carrière de pierre de taille exploitée pour la craie de Champagne. Pour l'étude, les éprouvettes ont été découpées dans des moellons, fournis par l'entreprise Léon Noël, provenant de la carrière de La Veuve (51), dont l'exploitation est maintenant terminée.

2.7. Pierre de Charentenay

La pierre de Charentenay (Yonne) a été incluse dans l'étude, car elle est utilisée comme pierre de substitution pour la craie de Champagne, sur les chantiers de restauration. Elle a aussi été utilisée pour la construction de nombreux édifices parisiens, comme l'Hôtel-Dieu, la banque de France, le conservatoire des arts et métiers, la bibliothèque nationale, le Louvre et l'hôtel de ville (Noël, 1970).

Très uniforme, la pierre de Charentenay est de couleur crème unie. C'est un calcaire fin du Bathonien, micritique à éléments micritisés, comportant des trous de dimension faible et peu nombreux (Noël, 1970).

Dans cette étude, la qualité choisie est la « demi-roche », fournie par la société Rocamat (Lerouville, 55).

2.8. Pierre de Jaumont

Exploitée à Malancourt-la-Montagne (Moselle), la pierre de Jaumont est la pierre de substitution de la pierre de Dom-le-Mesnil (Ardennes), dont il n'existe plus de carrière en exploitation.

Cette variété de pierre a servi dans la construction de nombreux bâtiments en Lorraine dont la cathédrale, l'hôtel de ville, la banque de France à Metz, la gare et la manufacture de tabac de Nancy, mais elle a également été utilisée pour des parements d'habitations à Charleville-Mézières (Noël, 1970).

La pierre de Jaumont est un calcaire oolithique du Bajocien. Elle est jaune, à grain moyen et serré, et comporte quelques restes de coquilles fossiles et de nombreux petits trous. Elle est légèrement ponctuée de points noirs et de traces blanches. La couleur jaune d'or spécifique de cette roche vient de la présence d'oxydes de fer.

Dans cette étude, la qualité choisie est le « Franc-Banc », fourni par la société Vaglio SA (Montois la Montagne, 57).

2.9. Pierre de Langres

La pierre de Langres (Haute-Marne) a été employée pour les fortifications de la ville de Langres, ainsi que pour la cathédrale Saint-Mammès de Langres (Noël, 1970).

La pierre de Langres est un calcaire du Bajocien, roussâtre pointillé de blanc rosé, à grains moyens à gros, présentant une légère nuance marron ambrée. Elle est riche en oxydes de fer. Les entroques (élèments d'échinodermes) représentent plus de la moitié des éléments contenus et sont accompagnés d'autres bioclastes, en particulier des bryozoaires. On peut aussi constater la présence de dolomitisation affectant presque toute la matrice micritique (Fronteau, 2000b).

Dans cette étude, la qualité de pierre choisie est la « demi-roche », fournie par la carrière de Saint-Ciergue (52), approvisionnant le chantier de restauration des remparts de la ville de Langres.

2.10. Gaize d'Argonne

Typique de l'Argonne, la gaize n'a été exploitée que très localement. Elle a été employée pour la construction de l'hôtel de ville de Sainte-Menehould (Marne), de l'église de la Neuville-au-Pont et de l'abbaye de la Chalade (Meuse).

La gaize est une roche fine, glauconieuse, riche en débris de spongiaires, à ciment argileux et siliceux (Laurent, 1948). Cette roche siliceuse de l'Albien est classée à mi-chemin entre les roches détritiques et les roches siliceuses d'origine organique (Maire, 1973). Les principaux constituants sont d'origine terrigène et organique. Les apports terrigènes sont le quartz (sous ses formes de cristallisations stables : tridymite et cristobalite), les argiles (montmorillonite et glauconite), les micas (essentiellement muscovite) et des traces de pyrite. Les apports d'origine organique sont siliceux (spicules d'éponges) et carbonatés (pithonelles et globigérines) (Maire, 1973).

La gaize d'Argonne n'étant plus exploitée, les échantillons proviennent de blocs prélevés dans une ancienne carrière à ciel ouvert de Sainte-Menehould. Après extraction sur le front de taille, il s'est avéré que cette gaize était de piètre qualité et pouvait se fissurer en séchant. Néanmoins, pour ce programme, ce site était la seule possibilité de prélèvement.

3. La préparation des éprouvettes

Les blocs de pierres et les éprouvettes ont directement été débitées dans les carrières, sauf pour la pierre de Vernon, qui a été débitée par les Carrières et Scieries de l'Ardre, à Saint-Gilles, et la craie de Champagne et la gaize d'Argonne qui n'étaient plus exploitées en carrière et ont donc été débitées par l'entreprise de taille de pierre Léon Noël.

Pour les pierres de Courville, Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle et Vernon, deux types d'éprouvettes différentes ont été taillés : 90 cubes d'environ 7 cm d'arête, et 90 plaquettes mesurant 7x7x2 cm³. Pour les autres pierres, seuls les cubes d'arête 7 cm ont été débités (60 pour chaque type de pierres).

Pour toutes ces éprouvettes, l'adoucissement des faces au moyen d'un disque abrasif (200 µm) a été effectué par la même entreprise (Carrières et Scieries de l'Ardre). Ces dernières ont ensuite été gravées sur la face inférieure (entreprise Léon Noël).

Une fois, au laboratoire, la préparation en vue du traitement a consisté en un brossage systématique de toutes les faces pour enlever les repères des carriers et éliminer la poussière issue du sciage. Les éprouvettes ont ensuite été séchées à l'air libre dans une cour couverte pendant 1 mois et demi (programme « 3 Monuments ») ou en atmosphère contrôlée à une température de 22°C et 58 % d'humidité relative (programme « Champagne-Ardenne »).

Toutes les éprouvettes ont fait l'objet d'une description simple : mesures de la masse, de la longueur des côtés et localisation des défauts éventuels. En plus des éclats dus au sciage, les hétérogénéités rencontrées sur les surfaces des éprouvettes peuvent être dues à des variations dans la nature de la roche (variations sédimentaires, hétérogénéités granulométriques et minéralogique, présence de

fossiles ou de bioturbation), à des vides laissés par la disparition des fossiles (macroporosité moldique) ou à la présence d'inclusions ou de zones siliceuses, de veines de calcite cristallisée, d'oxyhydroxydes de fer, etc....

Partie D. Les hydrofuges

1. Choix des produits hydrofuges

Lors du choix des produits, en 1994, le but était d'avoir un échantillonnage représentatif des hydrofuges commercialisés et utilisés par les restaurateurs et les entreprises travaillant dans la conservation et la restauration des monuments. Ce choix a notamment été guidé par deux études : une enquête menée auprès des restaurateurs et architectes français (Vallet et Vergès-Belmin, 1996) et un rapport d'étude sur le vieillissement artificiel de produits hydrofuges appliqués à deux pierres calcaires (De Witte, 1994).

1.1. Les produits silicones

Les produits à base de silicone sont les hydrofuges les plus employés. Il existe les silanes, les siloxanes et les polysiloxanes. Ils se différencient par les groupements organiques fixés sur les chaînes Si-O, qui leur confèrent leurs propriétés hydrofuges, mais aussi par le type de réaction chimique conduisant à la formation du polymère. Dans une même catégorie chimique, ils se distinguent par leur poids moléculaire : ils peuvent être en solution sous forme d'oligomères ou de polymères.

La polymérisation de ces produits se fait en contact avec l'eau contenue dans le substrat ou de l'atmosphère. Quel que soit le produit de départ, elle conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, qui se fixe par liaisons physico-chimiques sur la paroi des pores du matériau traité (généralement pierre, brique ou mortier).

Trois différents produits silicones ont été choisis pour cette étude :

DryFilm 104 (CTS, France) est une solution de résine silicone en solvant organique. Il est composé d'un polymère, le polymethylsiloxane dont les tailles des chaînes ne sont pas régulières.

Abréviation utilisée pour le produit dans le reste de l'étude : DF104.

Rhodorsil H 224 (Rhodia, France) est une solution de polyméthylsiloxanique, dans un solvant organique de type white-spirit (hydrocarbure aliphatique). Les masses moléculaires M_w et M_n sont respectivement 3550 et 1130 g.mol⁻¹ (Fischer, 1993), indiquant une faible longueur de chaîne des polymères.

Abréviation utilisée pour le produit dans le reste de l'étude : H224.

W 1311 (Wacker-Chemie, France) est un concentré de silicones (oligomères siloxaniques) sans solvant. Une fois l'eau additionnée afin de préparer le produit en vue de l'application, il y a formation d'une microémulsion : le concentré de silicone se disperse dans l'eau sous forme de petites gouttelettes de 10 à 80 nm de diamètre (Ciabach et Lukaszewicz, 1993). Etant un système aqueux, il présente de nombreux avantages environnementaux, comparé aux produits en solution organique.

Abréviation utilisée pour le produit dans le reste de l'étude : VP1311.

1.2. Les résines acryliques

En conservation, les acryliques sont généralement utilisés pour la consolidation de matériau, même si ils sont aussi hydrophobes. Dans ce cas particulier, le produit a été développé pour qu'il n'ait qu'une fonction de protection. L'IMLAR CPC 1175T (Doerken, France) est une dispersion acrylique, contenant du Téflon en quantité très faible (inférieur à 0,1%). Contrairement aux autres produits, l'Imlar ne pénètre pas dans la porosité, il se dépose à la surface de la pierre pour former un film de protection. Les résines acryliques ne sont pas des hydrofuges, a priori, mais le film, qui se forme à la surface de la pierre, permet de limiter les échanges entre l'atmosphère et le substrat. L'addition de Téflon diminue la tension superficielle de la résine et permet d'augmenter l'effet répulsif vis-à-vis de l'eau.

Abréviation utilisée pour le produit dans le reste de l'étude : Imlar.

2. Traitement des éprouvettes

Le protocole de traitement a été adapté aux différents produits utilisés, tout en simulant le plus possible, une application d'hydrofuge sur une façade monumentale. Les dilutions ont été faites conformément aux indications des fiches techniques transmises par les fournisseurs (Tableau 8). Les données de résidu sec (De Witte, 1994; Fischer, 1993) présentées dans le tableau sont valables pour le produit fourni par le fabricant (fiches techniques des produits en Annexe 2 : Fiches produits).

Tableau 8 : Dilution des produits hydrofuges en vue de l'application.

Produits	Solvants de dilution	Dilutions	Résidu sec (%)
Imlar	Eau	1:1	13*
H224	White-spirit	1:10 en volume	66**
DF104	White-spirit	1:17 en volume	72*
VP1311	Eau	1:10 en poids	68*

*De Witte, 1994; ** Fischer, 1993

Dans le cadre du programme « 3 Monuments », le traitement a été effectué en 1994. Les éprouvettes ont été traitées par immersion pendant 10s dans la solution d'hydrofuge, suivant le protocole établi par l'Institut Royal du Patrimoine Artistique de Belgique (De Witte, 1994). Elles ont ensuite été placées à sécher sur des cornières en polyéthylène. Les gouttes, ayant pu se former à la surface des cubes, ont été éliminées par absorption avec un papier. Les éprouvettes ont été maintenues pendant trois semaines dans des conditions contrôlées afin de permettre la polymérisation des produits. Pour l'Imlar, l'application s'est faite en 2 couches à une heure d'intervalle, après humidification préalable de la pierre. Cependant, le séchage pour le traitement Imlar a posé un problème qu'il n'a pas été possible de résoudre. Le film a collé aux cornières lors du séchage et s'est déchiré au niveau des points d'appui. Le film était donc discontinu sur la face gravée de toutes les éprouvettes, c'est-à-dire la face inférieure, lorsque les échantillons ont été placés sur site.

Pour le programme « Champagne-Ardenne », le protocole de traitement a été légèrement modifié, mais les dilutions étaient les mêmes, car recommandées sur les fiches techniques. L'Imlar fut un cas particulier, puisqu'un représentant de Doerken est venu en personne pratiquer le traitement sur les échantillons. Le produit a été appliqué au rouleau, sur la pierre légèrement humide. Cette opération a été répétée deux fois. Les autres produits ont été appliqués à l'aide d'un pinceau jusqu'à refus du matériau. Pour le DF104 et le VP1311, l'application a été répétée deux fois (recommandations des

fournisseurs). Les données de consommation et de résidu sec en produits seront traitées dans le Chapitre 5.Partie B.1.

Tableau 9: Méthodes d'application des produits hydrofuges.

	3 Monuments	Champagne-Ardenne
Imlar	Par immersion (10 s), répétée deux fois	Au rouleau, répétée deux fois
H224	Par immersion (10 s)	Au pinceau jusqu'à saturation
DF104	Par immersion (10 s)	Au pinceau jusqu'à saturation, répétée deux fois
VP1311	Par immersion (10 s)	Au pinceau jusqu'à saturation, répétée deux fois

Chapitre 4. Les méthodes d'analyses

Dans ce chapitre sont présentées les méthodes utilisées pour caractériser les pierres d'un point de vue pétrophysique, pour évaluer leurs modifications après traitement, et enfin pour évaluer leur niveau d'altération après exposition.

Partie A. Conditionnement des éprouvettes

Toutes les mesures sont effectuées sur des échantillons préalablement conditionnés en température et humidité relative. Il est en effet nécessaire d'avoir des conditions de mesures équivalentes pour tous les échantillons, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus.

1. Principe du conditionnement en température et humidité relative

Une solution hygrostatique est une solution saturée d'un sel spécifié, en équilibre thermodynamique à trois phases (solide, liquide et gazeuse), pour une température et une pression données. L'humidité relative, notée HR [%], au dessus de la solution hygrostatique, est donnée par l'équation :

$$HR = \left(\frac{x_v}{x_{vw}}\right)_{p,t} \times 100 = \left(\frac{e'}{e'_w}\right)_{p,t} \times 100 \quad \text{(Équation 21)}$$

Avec x_{y} , le titre molaire de vapeur d'eau

 x_{vw} le titre molaire de vapeur d'eau que contiendrait l'air s'il était saturé d'eau sous la pression p et à la même température t.

e' la pression de vapeur de la vapeur d'eau dans l'air humide

 e'_{w} la pression de vapeur saturante.

Donc à une pression proche de la pression normale (Pression normale = 1 atm = $1,01325.10^5$ Pa), et à température fixée (ici égale à 20° C), l'humidité relative au dessus de la solution est fixée. Les fractions molaires du sel en phases liquide et solide vont varier (cristallisation ou dissolution) afin de maintenir une humidité relative constante.

2. Mode opératoire

Le conditionnement a été effectué dans une enceinte hermétique, contenant une solution saturée de bromure de sodium (NaBr), dans une salle climatisée à 20°C. La solution saturée de bromure de sodium permet d'obtenir une humidité relative de 59 % dans l'enceinte, lorsque la température est de 20°C. Elle a été préparée en dissolvant le bromure de sodium (Fisher Scientific, Laboratory reagent grade, > 99 %) dans de l'eau distillée, à chaud, afin d'obtenir une solution homogène. Le sel est ajouté en quantité telle qu'il reste de nombreux cristaux non dissous (quantité supérieure à la limite de solubilité). (OIML, 1996) La solution est ensuite refroidie dans des larges bacs, placés dans une enceinte hermétiquement fermée.

Les échantillons sont placés dans l'enceinte de conditionnement, jusqu'à ce que leur masse soit constante.

Partie B. Détermination des caractéristiques chimiques et pétrophysiques

La connaissance des propriétés intrinsèques des matériaux est utile à l'évaluation des traitements et à la compréhension des phénomènes d'altération. C'est pourquoi les caractéristiques chimiques et pétrophysiques ont été déterminées pour chacune des pierres des deux programmes d'exposition, en suivant les méthodes décrites dans cette partie.

1. Compositions chimiques

La caractérisation chimique des pierres utilisées dans ces études a été réalisée au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux en 1996 pour les pierres du programme « 3 Monuments » (LERM, 1996) et au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques en 1999 pour les pierres du programme « Champagne-Ardenne » (CRPG, 1999).

2. Porosité accessible à l'eau

La porosité est probablement la principale caractéristique pétrophysique d'une roche, car il y a peu d'autres propriétés qui n'en dépendent pas directement ou indirectement. On distingue deux valeurs principales de la porosité accessible à l'eau.

2.1. Porosité totale

La porosité totale d'un matériau est définie comme le rapport du volume total des vides sur le volume total de l'échantillon. Cette grandeur, exprimée en pourcentage, ne renseigne que sur l'importance du milieu poreux, mais elle est essentielle pour l'évaluation des transferts fluides. De plus, de nombreux processus d'altération provoquent une augmentation de la porosité, alors que les traitements (consolidation ou hydrofugation) entraînent une diminution.

La mesure de la porosité totale s'effectue de manière indirecte, par la saturation du volume poreux de l'échantillon par un fluide mouillant : l'eau. Cette mesure de la porosité à l'eau n'est applicable que sur les roches ayant un milieu poreux connecté totalement accessible par le fluide. C'est le cas des roches sédimentaires où la porosité est souvent localisée autour des grains, formant ainsi un milieu continu et toujours connecté.

Pour la mesure de la porosité totale, accessible à l'eau, la technique, préconisée par les recommandations RILEM Essai I.1 (Rilem, 1980), consiste à imbiber le volume poreux d'une roche par de l'eau en régime monophasique, c'est-à-dire sous vide, afin d'éliminer la phase gazeuse.

Les éprouvettes sont préalablement séchées dans une étuve à 60°C, jusqu'à stabilisation de leur masse, notée M_1 [g] (mesurée sur une balance Sartorius LP620s). Elles sont dégazées pendant 24 heures dans une enceinte où une pompe à palettes entretient un vide primaire de 2,6 Pa. Elles sont ensuite imbibées progressivement par de l'eau distillée, préalablement dégazée, tout en maintenant le vide. L'eau qui est le seul fluide en présence, va pénétrer tout le volume laissé libre. Le vide est ensuite coupé, mais les éprouvettes restent encore 24 heures sous immersion totale. On détermine la masse M_2 [g] de l'éprouvette immergée (pesée hydrostatique), et la masse M_3 [g] de l'éprouvette saturée en eau, après essuyage des faces sur un chiffon humide. La porosité totale de l'échantillon N_t [%] se calcule au moyen de la formule suivante :

$$N_t = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100$$
 (Équation 22)

2.2. Porosité à 48h (ou porosité libre)

Quant à la porosité à 48h, dite porosité libre, elle correspond au volume poreux librement accessible par l'eau dans des conditions d'immersions naturelles, c'est-à-dire sous pression atmosphérique et en présence d'air. On a donc dans ce cas, un régime biphasique.

La méthode de mesure, adaptée des recommandations RILEM Essai II.1 (Rilem, 1980), consiste à imbiber progressivement l'échantillon pendant 2 heures, avant de l'immerger totalement pendant 46 heures. Soit M_{48} [g], la masse de l'éprouvette ainsi imbibée. L'expression de la porosité libre est :

$$N_{48} = \frac{M_{48} - M_1}{M_1 - M_2} \times 100$$
 (Équation 23)

De cette mesure, on peut aussi définir le coefficient de saturation S_{48} [%], aussi appelé coefficient d'Hirschwald, qui définit l'état de saturation de l'échantillon.

$$S_{48} = \frac{N_{48}}{N_t}$$
 (Équation 24)

3. Imbibition capillaire

3.1. Principe

Lorsque la base d'une éprouvette de roche poreuse est en contact avec l'eau, la tension capillaire développée permet l'ascension du fluide à l'intérieur du milieu poreux. La courbe de la prise de poids (Figure 24) en fonction du temps se décompose en deux droites, de pente nettement distincte, et dont la rupture correspond à l'intersection avec la droite de porosité à 48h (N₄₈) (Mertz, 1991).

Lors de la première étape, l'éprouvette va donc subir une imbibition progressive, l'eau pénètre dans la porosité interconnectée. Ce phénomène peut être suivi grâce à deux paramètres :

la frange capillaire, sur la face externe de l'échantillon. Son déplacement x [cm], en fonction du temps t [s] s'exprime sous la forme :

$$x = B\sqrt{t}$$
 (Équation 25)

la masse, dont les variations sont directement reliées au volume cumulé d'eau absorbée. Tant que la frange capillaire n'a pas atteint le sommet de l'échantillon, m [kg], la quantité d'eau par unité de surface, au temps t [h], s'écrit :

$$m = W\sqrt{t}$$
 (Équation 26)

Au delà de la droite de la porosité à 48h (N_{48}), la saturation du réseau est beaucoup plus lente. Elle correspond au lent remplissage de la porosité piégée, par des phénomènes de diffusion.

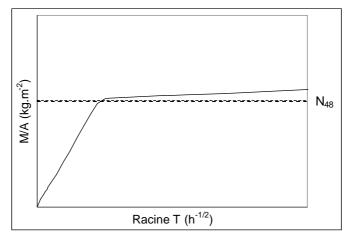


Figure 24 : Courbe théorique d'imbibition capillaire.

On en déduit ainsi W [kg.m⁻².h^{-1/2}], le coefficient d'imbibition capillaire. La détermination du coefficient B n'est pas possible pour les éprouvettes traitées avec des produits hydrofuges, puisque la frange capillaire n'est pas visible. Généralement, la couleur d'une pierre fonce lorsqu'elle est mouillée, ce qui permet de déterminer visuellement le déplacement de la frange capillaire. Mais dans le cas des pierres traitées, même si l'eau pénètre dans la porosité de la pierre, celle-ci ne se mouille pas, et la couleur reste inchangée. De plus, la quantité d'eau qui pénètre dans la pierre est très faible, donc la frange capillaire est difficile à mesurer avec précision.

3.2. Mode opératoire

Les variations de température étant capables de perturber la cinétique d'imbibition capillaire en modifiant la tension de surface air-eau, et la viscosité de l'eau (Mertz, 1991), les mesures sont réalisées dans une salle climatisée à 20°C.

Le mode opératoire est conforme au standard EN-ISO 15148 (2002).

Après conditionnement, les éprouvettes sont placées verticalement sur une grille dans un bac, la surface en contact avec l'eau. Ce bac est recouvert d'un couvercle étanche de façon à maintenir dans le bac un degré hygrométrique proche de la saturation (100 %), afin d'éviter la superposition des phénomènes d'évaporation aux transferts capillaires. Le niveau de l'eau dans le bac est maintenu constant tout au long de l'expérience à une hauteur inférieure à 5mm.

Une fois, la surface de l'échantillon en contact avec l'eau, la prise de masse est suivie pendant une période de 96 heures (4 jours). A intervalles de temps définis (1 min, 3 min, 5 min, 8 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 1 h 30 min, 2 h...), l'éprouvette de pierre est sortie du bac ; une fois la face en contact avec l'eau essuyée sur un linge humide, l'échantillon est pesé sur une balance (Sartorius LP 1200s), et immédiatement replacé dans le bac.

Pour obtenir la courbe de capillarité, la prise de poids en eau, ramenée à la surface de l'échantillon, est reportée en fonction de la racine carrée du temps.

Le coefficient d'absorption d'eau par capillarité W, est calculé sur la partie linéaire de la courbe, en début d'expérience. Il définit la masse d'eau absorbée par l'échantillon, rapportée à la surface et la racine carrée du temps.

4. Vitesse d'évaporation (RILEM, Essai II.5, 1980)

4.1. Principe

Le but de cette mesure est d'observer le comportement de séchage d'une pierre saturée en eau, dans des conditions constantes (température à 20°C, humidité relative à 58 %, et vitesse de l'air au dessus de l'éprouvette proche de 0). Le processus de séchage d'un matériau poreux comprend différentes phases et implique de nombreuses propriétés, qui ne peuvent pas être mesurées directement.

La courbe d'évaporation (Figure 25) est obtenue en étudiant le flux d'évaporation g(t) [g.m⁻².h⁻¹] en fonction de la teneur en eau résiduelle dans la pierre (ψ). Elle est composée de deux parties : un plateau (PL) durant la première phase, et ensuite une diminution continue de la densité de flux.

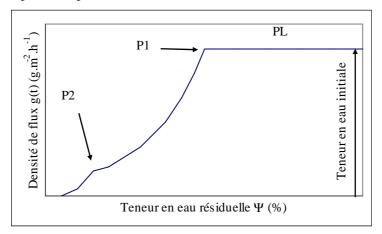


Figure 25: Courbe théorique d'évaporation.

Pendant la phase de désaturation à flux constant (PL, ou phase I), l'eau s'évapore à partir de la surface de l'échantillon, l'humidité relative près de la surface est de 100%. Dans les conditions ambiantes de l'enceinte de conditionnement (sans déplacement d'air et sans variation de température ni d'humidité relative), le flux d'évaporation reste constant tant que la surface est mouillée, c'est-à-dire tant que l'apport en eau vers la surface, par migration dans les pores capillaires, est suffisant. Lorsque la teneur en eau du volume poreux atteint une valeur critique, appelée saturation critique Sc, on observe sur la courbe un point de cassure (P1). Les transferts liquides deviennent insuffisants pour équilibrer le flux d'évaporation à la surface évaporante, qui sèche. Cette saturation critique marque la fin de la première phase, contrôlée par les transferts capillaires. Ensuite, dans la deuxième phase, la cinétique de séchage est plus complexe. Deux phénomènes de transfert ont lieu en même temps : la diffusion de vapeur d'eau dans le réseau poreux, et les transferts capillaires, qui assurent la migration de l'eau en particulier dans la partie inférieure de l'échantillon, mais aussi dans certains pores, où la quantité d'eau résiduelle est encore importante. Les chemins capillaires qui sont encore actifs continuent à alimenter la surface par places de moins en moins nombreuses au cours du temps, ce qui justifie la diminution progressive du flux. Le séchage théorique n'est pas atteint en fin de phase II, il reste de l'eau liquide en équilibre avec l'humidité relative ambiante, probablement située dans les sites microporeux favorisant la condensation capillaire. Un deuxième point de cassure (P2), correspondant à la saturation hygrique critique, caractérise l'état hygrique : lorsque les pores du matériau ne peuvent plus transférer l'eau par capillarité. Pendant cette dernière phase, seule la diffusion a lieu. Le débit de vapeur d'eau est contrôlé par les propriétés structurelles de la pierre. Expérimentalement, P2 n'est pas toujours détecté.

Ce test est utile pour déterminer dans quelle mesure le séchage est affecté par un éventuel colmatage de la surface par le traitement hydrofuge, au cas où l'eau pénétrerait dans la pierre par un biais (remontée capillaire, par exemple).

4.2. Mode opératoire

Les éprouvettes de pierre utilisées pour ce test sont des carottes (40 mm de diamètre, 7 cm de hauteur environ). Après avoir saturé l'échantillon d'eau en le plaçant pendant 48 heures dans l'eau distillée, on couvre la surface latérale et la face inférieure avec un film transparent. Ainsi, l'évaporation n'a lieu qu'à travers la surface supérieure de l'échantillon, traité ou non. Les éprouvettes, ainsi préparées, sont placées dans une enceinte, légèrement entrouverte, dans une pièce où la température et l'humidité sont contrôlées (55 % et 20°C).

La perte d'eau est suivie dans le temps, par pesée de l'éprouvette (balance Sartorius LP620s). La courbe de séchage représente la quantité d'eau présente dans la pierre en fonction du temps. La courbe d'évaporation est obtenue à partir de la densité de flux, g(t) [g.m⁻².h⁻¹], en fonction de la quantité d'eau moyenne restant dans le matériau.

La densité de flux g(t) [g.m⁻².h⁻¹], est calculée suivant l'équation :

$$g(t) = \frac{dM}{Adt}$$
 (Équation 27)

M =masse de l'échantillon [g]

A = aire de la face où l'évaporation a lieu [m²]

t = temps [s].

5. Perméabilité à la vapeur d'eau

5.1. Principe

La perméabilité à la vapeur d'eau δ [kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹] correspond à la quantité de vapeur d'eau passant à travers un matériau poreux d'épaisseur égale à 1 m, par unité de temps et unité de surface, dans des conditions isothermes. La loi de Fick décrit ce phénomène :

$$\delta = C \times \frac{d}{S \times P_{v}}$$
 (Équation 28)

Où C = pente de la droite de la perte de masse en fonction du temps ;

d =épaisseur du matériau [m] ;

 $S = \text{surface du matériau } [\text{m}^2];$

 P_{v} = différence des pressions de vapeur saturante de chaque côté du matériau [Pa].

Le coefficient de résistance à la diffusion de vapeur d'eau μ d'un matériau est le ratio de la perméabilité de l'air sur la perméabilité du matériau δ (Equation 29). On peut en effet définir une vitesse de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ainsi que la perméabilité à la vapeur d'eau d'une couche d'air, qui est égale à $1,9.10^{-10}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹.

$$\mu = \frac{1.9 \cdot 10^{-10}}{\delta}$$
 (Équation 29)

Par sa définition, le coefficient de résistance à la diffusion de vapeur d'eau μ est strictement supérieur à 1. Un matériau avec une valeur de μ petite est un matériau très perméable à la vapeur d'eau.

En comparant les échantillons traités et non-traités, le coefficient de résistance à la diffusion de la vapeur d'eau permet d'estimer l'effet de colmatage, induit par la présence du produit. Pour que le traitement soit considéré comme « bon », l'augmentation après traitement ne devrait pas être supérieure à 20 % (Sasse, 1996).

5.2. Mode opératoire

Dans notre cas, la procédure de la coupelle humide a été choisie, avec un gradient en humidité relative de 100 % à 55 %, à une température de 20°C (Figure 26).

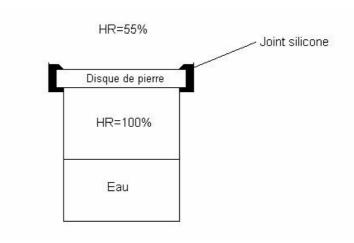


Figure 26: Méthode de la coupelle humide.

La perméabilité à la vapeur d'eau a été mesurée sur des disques d'épaisseur de 4 mm environ, prélevés sur une surface traitée des échantillons non exposés. La surface traitée est vers l'extérieur, en contact avec l'air ayant une humidité relative de 55 %.

La perte d'eau, à travers le disque de pierre, est suivie dans le temps, par pesée de la coupelle sur une balance de précision (balance Sartorius LP120s). On détermine C, la pente de la droite de la perte de masse en fonction du temps, puis on en déduit δ et μ à l'aide des équations 28 et 29.

Partie C. Evaluation des changements de couleur

1. Principe

Le modèle CIELAB, adopté par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1976, est un système indépendant du matériel, qui tente de traduire la vision humaine. Il s'appuie sur le principe des couleurs antagonistes correspondant à la perception des couleurs au niveau du cerveau humain qui oppose le noir au blanc, le bleu au jaune et le rouge au vert (Chrisment, 2006).

Le modèle CIELAB permet de décrire la perception de la couleur dans un espace tridimensionnel (Figure 27). L'axe des L* représente la clarté ou luminance et s'étend de 0 (noir) à 100 (blanc). Les deux autres coordonnées a* et b* sont les paramètres de chromaticité. Ils sont représentés dans un plan

sur deux axes de couleurs perpendiculaires : l'axe jaune / bleu et l'axe vert / rouge respectivement pour a^* et b^* .

Les échantillons pour lesquels $a^* = b^* = 0$ sont achromatiques et ainsi l'axe L* représente l'échelle achromatique des gris : de noir à blanc.

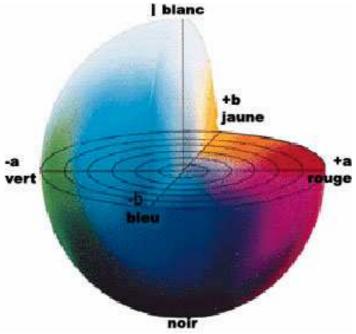


Figure 27: Espace des couleurs CIELAB.

La différence globale de couleur ΔE^*_{ab} , entre deux « objets », est définie dans le système $L^*a^*b^*$ par l'équation suivante:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
 (Équation 30)

Par convention, une différence de couleur égale à 1 est juste discernable (Viénot, 2006)

L'autre système pour décrire les changements de couleur est le système polaire CIE-L*C*_{ab}h*_{ab}, où C* est la chroma ou saturation, et h représente la teinte. C* et h sont calculés à partir des paramètres a* et b* selon l'équation 27 et l'équation 28.

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$
 (Équation 31)

$$h_{ab}^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right)$$
 (Équation 32)

Pour l'étude de l'exposition de calcaires clairs ou jaunâtres, dont les valeurs de b* sont très supérieures à a*, le paramètre de teinte h varie peu (Grossi, 2007). Ainsi, le suivi des variations de couleur peut être restreint dans un système à deux dimensions (C*, L*).

2. Système et mode opératoire

La couleur des éprouvettes a été mesurée dans le système CIE, avec un colorimètre Minolta CR110, doté d'une tête de mesure de diamètre de 50 mm. Les valeurs de L*, a*, b* correspondent à la moyenne de trois mesures réalisées en différents endroits de l'éprouvette. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons conditionnés à une température de 20°C et une humidité relative de 58 %.

L'étude colorimétrique lors de l'utilisation de produits protecteurs est très importante, car en effet, le traitement ne doit pas modifier l'aspect de la pierre, ni changer de couleur au cours du temps, ce qui provoquerait des variations de teintes sur la façade traitée (apparition d'effet « patchwork »). Les mesures de couleur ont donc été effectuées sur chaque échantillon, avant et après traitement, pour observer les changements dans l'apparence de la pierre dus aux différents produits. Pour les pierres de Courville, Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle et Vernon, les pesées et mesures de couleurs ont été réalisées sur les éprouvettes séchées, après 8 jours à 60°C en armoire thermostatée et en présence de silicagel.

Pour les autres pierres, les mesures ont été faites après conditionnement pendant un mois à 58 % d'humidité relative et à une température de 20°C.

La couleur a été mesurée sur 5 des 6 faces des cubes (la face gravée n'a pas été étudiée) et sur les 2 faces principales des plaquettes.

Ensuite afin d'évaluer l'impact de l'exposition aux pluies ou aux polluants en phase gazeuse, les mesures ont été réalisées sur les échantillons ramenés au laboratoire, après exposition. Pour les calculs de variations (ΔL , Δa^* , Δb^*) ou de différence globale de couleur (ΔE^*_{ab}), les valeurs initiales choisies comme référence sont les valeurs de L, a^* , et b^* mesurées sur la même pierre après traitement. Le suivi de la couleur sur les sites n'a pas été possible, puisque les variations de l'humidité relative en milieu naturel induisent des perturbations sur les mesures de couleurs (Boutin et Leroux, 2000).

Avant et après nettoyage, un autre colorimètre a été utilisé : le colorimètre Minolta CR2022, doté d'une tête de mesure de diamètre plus faible égal à 5 mm.

Partie D. Etude de la colonisation biologique

1. Analyse d'images

Chaque face supérieure des cubes de pierre a été photographiée. Ces images numériques ont ensuite été analysées à l'aide d'un logiciel pour évaluer le pourcentage de surface recouverte par la colonisation biologique (algues, lichens etc....). Le logiciel utilisé pour la mesure de surface est Areas (Microvision Instruments).

2. Cartographie

Pour une étude plus précise des microorganismes s'étant développés à la surface des cubes, les échantillons ont été observés sous une loupe binoculaire (Olympus, lentille DF plan 1x), à différents grossissements. Le logiciel utilisé pour la prise d'image est Archimed (Microvision Instruments). Les espèces et parfois les genres ont été déterminés. L'identification reste cependant une identification uniquement visuelle. Aucun test de coloration ou d'observation au microscope optique n'a été réalisé.

Partie E. Détermination de la profondeur de pénétration

Après découpe des échantillons, une section perpendiculaire à la surface traitée est plongée dans une solution de fuchsine diluée (Fuchsin acide, CARLO ERBA). Ce colorant devient rose lorsqu'il est en solution aqueuse. La partie hydrofugée de la pierre n'est pas mouillée par la solution, et sa couleur n'est donc pas modifiée, tandis que la partie non traitée s'imbibe par capillarité et donc se colore en rose. La limite entre les parties hydrofugée et non-traitée est déterminée par une observation visuelle. Une photo de la pierre, placée à côté d'un décimètre gradué, est prise avec un grandissement de 11, afin de pouvoir mesurer avec plus de précision la profondeur de pénétration.

Partie F. Mesure de l'hydrophobicité de surface

Le test à la microgoutte a été modifié d'après l'essai n°II.8b des recommandations RILEM (Rilem, 1980).

L'absorption à la microgoutte est une mesure simple des propriétés de la surface des matériaux. Cet essai permet l'évaluation des modifications de la surface suite à un traitement (produits hydrofuges ou consolidants), ou à la simple altération du matériau. Elle est particulièrement adaptée pour estimer l'effet perlant suite à un traitement hydrofuge, caractérisé par deux paramètres : l'angle de contact (Figure 28) formé par la goutte à la surface du matériau ainsi que le temps d'absorption/évaporation de la microgoutte.

L'angle de contact est défini par l'équation d'Young (Equation 33) pour une surface plane, où σ représente la tension de surface entre l'eau à l'état liquide (l), le solide (s), ici la pierre, et l'air (g).

$$\sigma_{lg} \cos \theta + \sigma_{ls} = \sigma_{sg}$$
 Équation 33

La mouillabilité du matériau poreux est déterminée en calculant la tension de surface solide-gaz. Une surface est dite hydrophobe lorsque l'angle de contact entre la goutte d'eau et la surface est supérieur à 90°. Dans ce cas, la goutte d'eau n'est pas absorbée par capillarité par le matériau poreux, mais va glisser facilement à la surface (Carmeliet, 2001).

Pour une étude simplifiée de l'angle de contact, des classes sont définies dans la Figure 28.

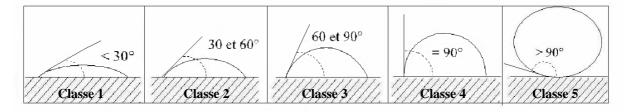


Figure 28 : Classes d'angles de contact. (Schéma d'après F. Boutin).

Avant mesure, les éprouvettes sont conditionnées dans une enceinte hermétique à une humidité relative de 58 %, et une température de 20°C. Les échantillons sont ensuite posés sur une surface plane, dans une salle climatisée (20°C, 50 % HR). Des gouttes de 5 µl d'eau distillée sont déposées sur la surface supérieure de la pierre, à l'aide d'une micropipette. Une distance minimum de 10 mm entre chaque point de mesure permet d'éviter le recouvrement des surfaces de pénétration de la goutte d'eau. Deux références sont utilisées : une lame de verre et une plaque de Téflon.

L'angle de contact ainsi que le temps d'absorption/évaporation sont déterminés, par observation visuelle.

Dix mesures sont effectuées sur les éprouvettes (cubes et plaquettes) avant et après exposition en milieu naturel.

Dans le cas spécifique des tests de nettoyage par microsablage et laser, seules quatre gouttes ont pu être déposées sur les surfaces nettoyées (Chapitre 8.Partie C).

Partie G. Quantification des teneurs en sels solubles par chromatographie ionique

1. Prélèvement des poudres

Le prélèvement de poudre a été effectué, à l'Expert-Center de Lausanne (Suisse) à l'aide d'une fraiseuse, adaptée par F. Girardet pour des études de sulfatation (Girardet et Furlan, 1983; 1988; 1992; 1995). Le pas de la fraiseuse est de 0,2 mm, et la surface de prélèvement égale à 0,001 m² (le diamètre de la fraiseuse étant égal à 20 mm).

En raison du rapport de tailles entre la fraiseuse et l'éprouvette, un prélèvement unique est réalisé au centre de l'éprouvette à quatre profondeurs successives : 0 à 0,4 mm, 0,4 à 0,8 mm, 0,8 à 1,2 mm et 1,2 à 1,6 mm.

2. Mise en solution

La mise en solution des échantillons suit le protocole décrit dans la norme italienne : NORMAL 13/83 *Dosaggio dei sali solubili* (Dosage des sels solubles) (Normal, 1983). Cette norme a été établie pour le patrimoine bâti et elle est issue d'une importante étude inter-laboratoires.

La méthode consiste en l'extraction maximale des sels solubles contenus dans la pierre, dans des conditions normalisées, avec une quantité connue d'eau distillée, puis d'en quantifier l'extrait par des mesures de conductivité.

L'analyse est réalisée à partir d'une quantité supérieure à 200 mg de fine poudre de pierre. La poudre de pierre est séchée dans une étuve à 60°C, jusqu'à ce que la différence de masse entre deux pesées successives soit inférieure à 0,1 %. La poudre sèche est pesée (balance de précision Sartorius LP 120s) puis placée dans un récipient en verre à fond plat. On y ajoute un volume donné d'eau ultrapure (obtenue par le système Milli-QPlus, Millipore) afin d'avoir une proportion de poudre de pierre dans l'eau de 1 g/100 ml. Le récipient est placé sous agitation pendant 72 heures, dans une pièce climatisée à 20°C.

A l'aide d'une seringue à usage unique, $2\,\text{mL}$ de solution sont prélevés puis filtrés avec un filtre « CI Millex » (Millipore, filtre composé d'une membrane en PTFE de 25 mm de diamètre, éliminant les particules de taille supérieure à 0,20 μ m) dans une fiole standard du système de chromatographie ionique.

Les ions généralement présents dans les pierres sont: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. En pratique, ce type de solution est stable : la concentration des ions dans la solution n'est pas modifiée au cours du temps dans les conditions normales de stockage (flacon fermé de façon étanche, température de conservation constante égale à 20°C).

3. Analyse par chromatographie ionique

3.1. Principe

La chromatographie ionique (CI) est une méthode qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide, dépourvu de matière en suspension.

Le principe de la chromatographie ionique est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions (phase stationnaire) qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Un éluant (phase mobile) circule en permanence dans la colonne constituée d'une résine échangeuse d'ions. La solution à analyser est injectée et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. A la faveur du passage de la phase mobile, les ions sont progressivement élués de la colonne, en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. On utilise des phases stationnaires différentes pour analyser les anions et les cations.

Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. Sur le chromatogramme, tracé de la conductivité en fonction du temps, l'identification de l'espèce ionique est assurée par la mesure du temps de rétention; tandis que la surface des pics permet une détermination quantitative : la concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

3.2. Réactifs

Carbonate de sodium anhydre GR p.a. (MERCK, Darmstadt, Allemagne)

Acide méthanesulfonique puriss. (≥ 99,0 %) (FLUKA, Buchs, Suisse)

Eau Ultrapure, obtenue par le système Milli-QPlus (Millipore, Molsheim, France). $R = 18.2 \text{ M}\Omega$.

Etalon de plusieurs éléments anioniques II CertiPUR (MERCK, Darmstadt, Allemagne). Cl⁻, NO_3 , $SO_4^{2-} = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$

Etalon de plusieurs éléments cationiques CertiPUR (MERCK, Darmstadt, Allemagne). Na^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , $Sr^{2+} = 100$ mg. I^{-1}

Hélium gazeux He Alphagaz 1, 2 m³ (Air Liquide, Grigny, France)

3.3. Système

L'appareil utilisé est un chromatographe ionique Dionex DX320, composé d'un module pompedétecteur IC25, d'un injecteur automatique AS50 et d'un compartiment pour les colonnes thermostatées AS50.

Dans le compartiment thermostaté AS50, le système comporte deux colonnes, une pour les cations et une pour les anions, munies chacune d'une pré-colonne.

Pour les cations, on a une colonne IonPAC CS12A-5 μ m, 250x4 mm, avec la pré-colonne CG12A-5 μ m, 50x4 mm.

Pour les anions, la colonne est une IonPAC AS9-HC-9 μ m, 250x4 mm, et la référence de la précolonne est AG9-HC-9 μ m, 50x4 mm.

Les éluants utilisés sont une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 9 mM pour l'analyse des anions et une solution d'acide méthanesulfonique (CH_3HSO_3) à 18mM pour l'analyse des cations. Les éluants sont dégazés par barbotage d'hélium dans la solution.

Le débit utilisé est de 1 ml.min⁻¹ pour les deux voies.

Tableau 10: Références des systèmes de séparation.

	Pré-colonnes	Colonnes	Eluants
Analyses cations	AG9-HC	IonPAC AS9-HC	Na ₂ CO ₃ (9 mM)
Analyses anions	CG12A	IonPAC 12A	CH ₃ HSO ₃ (18 mM)

Le chromatographe Dionex est commandé par ordinateur grâce au logiciel Chromeleon, qui permet également la collecte et le traitement des données.

3.4. Calibration

Pour l'analyse des anions, la courbe de calibration est obtenue à partir de 5 points : solution standard non diluée, solutions standard de concentrations 800 mg.l⁻¹, 600 mg.l⁻¹, 400 mg.l⁻¹, 200 mg.l⁻¹, avec une injection de 25 μ l, répétée deux fois.

Pour l'analyse des cations, la courbe de calibration est obtenue à partir de 4 points : solution standard non diluée, solution standard de concentrations 60 mg.l⁻¹, 40 mg.l⁻¹, 10 mg.l⁻¹, avec une injection de 25 μl, répétée deux fois.

3.5. Modalités de quantification

Le volume d'échantillon injecté dans l'appareil, est de 25µl, en régime de boucle d'injection pleine.

Partie H. Méthodes de nettoyage des surfaces encrassées

Les nettoyages au microsablage et au laser ont été effectués sur les éprouvettes par une restauratrice, Anna Kisselinskaia (étudiante en Master Conservation Restauration des Biens Culturels, Université Paris1 Panthéon-Sorbonne).

Après le prélèvement de poudre au centre de chaque échantillon (diamètre 20 mm), destiné à l'analyse des sels, la surface de l'éprouvette a été divisée en trois parties de même largeur. La partie de gauche est destinée au nettoyage par microsablage, celle de droite est destinée au nettoyage par laser tandis que la partie centrale est conservée comme témoin de l'encrassement après exposition (Figure 29).

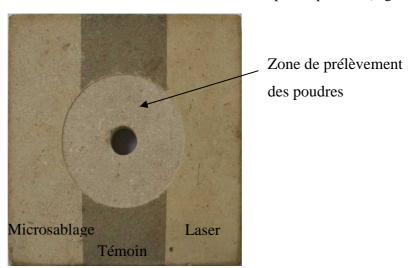


Figure 29 : Eprouvette (CO) après nettoyage, 3 zones (microsablage, témoin, laser).

1. Microsablage

Le principe général du microsablage est la projection de petites particules au moyen d'un gaz (en général, de l'air comprimé) sur la surface à nettoyer. La poudre, qui est stockée dans un réservoir sous pression, est mélangée avec l'air comprimé à la sortie du réservoir. Le mélange poudre-air comprimé est conduit à travers un tuyau jusqu'à la buse, que l'opérateur dirige sur la surface à nettoyer.

Les paramètres, que l'on peut faire varier pour adapter la méthode au nettoyage à effectuer, sont :

- la nature de la poudre ;
- la forme et la granulométrie des grains (moins ils ont anguleux et moins ils sont abrasifs);
- le diamètre de la buse (entre 0,5 et 2,5 mm) ;
- la pression du gaz ;
- le flux, c'est-à-dire la quantité d'abrasif dans le jet d'air comprimé.

A ces paramètres, qui se règlent sur l'appareillage, s'ajoutent la distance d'utilisation, l'angle d'approche ainsi que le temps de nettoyage, qui dépendent de l'utilisateur.

Dans cette étude, la microsableuse utilisée est une Sandmaster FG-193, avec de la poudre d'alumine (Al_2O_3) de granulométrie égale à 30 μ m. Avant de commencer le nettoyage sur les éprouvettes, des essais préliminaires sont réalisés, en faisant varier le diamètre de la buse, le flux d'abrasif, la distance et la pression de l'air. Les paramètres suivants ont été retenus :

- $\mathbf{P} = 1 \text{ bar}$;
- Diamètre de la buse : 1,4 mm;
- Flux de poudre entre 3 et 5;

Le microsablage est la première technique de nettoyage réalisée sur l'éprouvette. Afin de protéger les zones de droite, qui ne vont pas être nettoyées lors du microsablage, deux couches de protection sont appliquées. La première, constituée d'un film cellophane entourant l'éprouvette, sert de protection contre les poussières (poudre d'alumine, particules de pierre abrasée). Sur cette première couche est apposé un cache en carton pour délimiter nettement la zone à nettoyer. La distance de travail est de l'ordre de 12-15 cm, avec un angle de projection d'environ 45°.

La durée de nettoyage est chronométrée.

2. Laser

Le laser le plus adapté pour le nettoyage des pierres est le laser à solide ND-YAG. Il fonctionne avec l'excitation par une lampe flash d'un barreau solide de grenat d'aluminium-ytrium dopé au néodime. Le faisceau émis est amplifié dans une cavité résonnante constituée de miroirs réfléchissants, puis concentré à l'aide d'une lentille optique sur la zone à traiter.

La longueur d'onde du laser ND-YAG est égale à 1064 nm. Les essais préliminaires effectués ont permis de déterminer les paramètres suivants pour le nettoyage des éprouvettes :

- la durée des impulsions est de 8 ns ;
- la fréquence des impulsions est fixée à 30 Hz;
- la fluence utilisée est égale à 0,762 mJ.cm⁻²;
- la distance de travail varie entre 25 et 30 cm, sans lentille.

De plus, pour réaliser le nettoyage, les échantillons sont préalablement humidifiés à l'aide d'un spray fin.

Partie I. Protocole expérimental

L'ensemble du protocole experimental présenté dans les parties précédentes peut être résumé sous forme schématique dans la figure suivante.

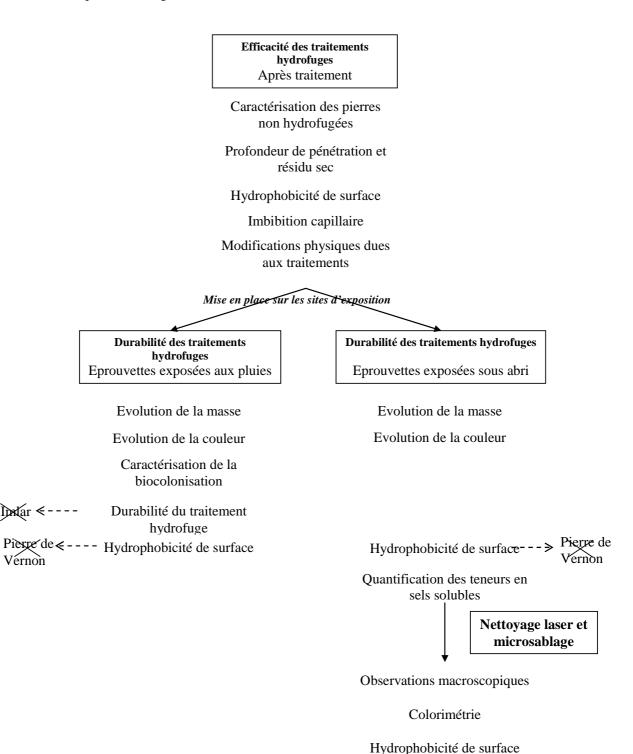


Figure 30 : Schéma du protocole d'étude expérimentale.

Partie J. Analyse statistique

1. Test t à deux échantillons dépendants

Le test t est la méthode la plus commune pour évaluer la différence vis-à-vis de leur moyenne entre deux groupes. Le test t à deux échantillons dépendants s'applique à des variables dépendantes (un échantillon qui est testé deux fois) ou corrélées (une même variable sur deux groupes de personnes différents), ayant une distribution normale.

Pour chaque sujet, on soustrait la première valeur à la deuxième, et l'analyse s'effectue ensuite sur la « différence pure » entre les deux valeurs. Ainsi, on exclut la partie entière de la variation dans la série de données, qui résulte des niveaux inégaux des sujets individuels.

La moyenne et l'écart-type de ces différences sont calculés sur tout le groupe. Et le test t détermine dans quelle mesure les différences sont significatives (valeur de probabilité P proche de 0).

2. Analyses en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) a pour but de comprendre et de visualiser comment se combinent les effets de phénomènes a priori isolés. Cette méthode statistique d'analyse des données, qui consiste à rechercher les directions de l'espace qui représentent le mieux les corrélations entre n variables aléatoires, permet de réduire le nombre de variables nécessaires à la description des observations, en conservant une représentativité acceptable (Lebart et al., 1979). L'ACP réduit les dimensions d'un grand jeu de données par la transformation des variables d'origine corrélées en de nouvelles variables non corrélées : les composantes principales (ou facteurs). Les nouvelles composantes principales ainsi déterminées sont des combinaisons linéaires des variables d'origine, classées par ordre d'importance décroissante.

Les variables sont représentées dans une hypersphère de rayon unité, centrée sur le barycentre des observations.

L'interprétation des positions des projections des variables entre elles ou par rapport aux axes factoriels se fait en terme de dépendance (corrélation) dans des disques relatifs à des plans factoriels donnés selon les règles suivantes (Dessandier, 1995):

- Plus une variable est proche du cercle (A), mieux elle est expliquée ; si elle est proche du centre (B), elle est mal expliquée.
- Deux variables proches l'une de l'autre sont corrélées, elles sont dites en relation normale (A et C):
- Deux variables, dont la représentation est symétrique par rapport à l'origine (A et D), sont corrélées négativement, elles sont en relation inverse ;
- Deux variables séparées par une rotation de 90° (A et E) sont indépendantes.

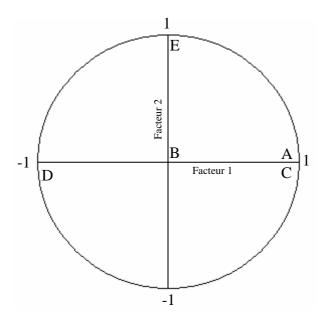


Figure 31 : Position des points représentant les variables dans un disque de corrélation, facteur 1 et facteur 2. (Schéma d'après D. Dessandier).

Chapitre 5. Evaluation de l'efficacité des traitements hydrofuges

Ce chapitre concerne les éprouvettes avant exposition. Dans un premier temps, les propriétés des différentes roches utilisées dans les programmes d'exposition ont été déterminées pour établir les références. Puis, les éprouvettes traitées ont été étudiées afin d'estimer les modifications induites par les traitements hydrofuges. Finalement, l'efficacité des différents traitements a pu être évaluée en comparant différents critères significatifs par rapport au résultat attendu.

Lors des mesures en laboratoire sur les éprouvettes, le comportement particulier de la gaize d'Argonne a été mis en évidence. Les éprouvettes n'ont pas résisté aux tests impliquant le contact avec l'eau (porosité, imbibition capillaire, évaporation...). Cette faible résistance laisse supposer que les blocs prélevés en carrière étaient de piètre qualité. C'est pourquoi ce chapitre ne fait pas mention de la gaize d'Argonne.

Partie A. Caractéristiques chimiques et pétrophysiques des pierres non hydrofugées

1. Analyses chimiques

*Les analyses chimiques ont été effectuées par le Laboratoire d'études et de Recherches sur les Matériaux en 1996 pour le programme « 3 Monuments » (LERM, 1996) et par le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques en 1999 pour le programme « Champagne-Ardenne » (CRPG, 1999).

Les différentes roches étudiées sont principalement composées de carbonate de calcium ($CaCO_3$), mis en évidence dans les analyses chimiques (cf. Annexe 3 : Analyses chimiques des pierres) sous forme d'oxyde de calcium (CaO). La teneur en oxyde de calcium varie de 45 % pour la pierre de Vernon à 55 % pour la pierre de Charentenay, celle-ci est un calcaire pratiquement pur, puisqu'il ne comporte pas d'autre élément, en quantité appréciable. La faible teneur en CaO, observée dans les analyses de la pierre de Vernon, s'explique par la présence d'oxyde de magnésium, MgO (8,4 %), provenant de la combustion de la dolomite, $CaMg(CO_3)_2$. En effet, une phase de dolomitisation s'est produite dans la pierre, au cours de sa diagenèse, conduisant à la formation de cristaux rhomboédriques (Blanc, 1990). Certaines roches comme celle de Saint-Pierre-Aigle, de Saint-Maximin et de Courville, présentent également un taux élevé de SiO_2 , comparativement aux autres roches, correspondant à la présence de quartz. Cette observation est confirmée dans la littérature pour le liais de Courville, où des grains de quartz et de glauconie ont pu être identifiés, à l'échelle microscopique (Fronteau, 2003). De plus, la glauconie étant une association de minéraux argileux riches en fer de formule brute $(K,Na)_2(Fe^{3+},Fe^{2+},Al,Mg)_4[Si_6(Si,Al)_2O_20](OH)_4$, ceci confirme la présence d'oxyde de fer dans les analyses chimiques de la pierre de Courville.

La proportion d'oxyde de fer (Fe₂O₃) est une indication utile, puisque les oxydes de fer sont responsables de la coloration de la roche. Deux groupes de pierres se distinguent : d'une part, les pierres d'aspect très blanc et qui ne contiennent pas d'oxyde de fer (la craie de Champagne, les pierres de Vernon, de Saint-Pierre-Aigle et de Charentenay) ; d'autre part, les pierres contenant des oxydes de fer, souvent de couleur jaunâtre à jaune-ocre : les pierres de Jaumont, de Saint-Maximin, de

Savonnières et de Courville ; la pierre de Jaumont qui est la plus colorée contient 1,2 % d'oxyde de fer.

2. Porosité

2.1. Porosité totale accessible à l'eau

Les roches étudiées ont une porosité totale élevée, comprise entre 15 et 45 % (Figure 32, Tableau 11).

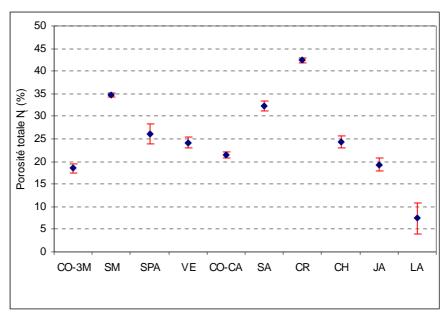


Figure 32 : Porosité totale Nt (%) des pierres non-traitées.

La roche la plus poreuse est la craie de Champagne, avec une porosité totale accessible à l'eau de 42,5 %. Ensuite, viennent les pierres de Saint-Maximin (34,7 %) et de Savonnières (32,4 %), dont la porosité est confirmée par la littérature : selon Noël (1970), la pierre de Saint-Maximin, qualité ferme, a une porosité moyenne de 34,9 %, avec une densité apparente de 1,7 g.cm⁻³ et la pierre de Savonnières, qualité demi-fine, a une porosité comprise entre 31,7 et 41,1 %. Puis on observe un groupe de trois roches ayant une porosité proche de 25 % : la pierre de Saint-Pierre-Aigle, la pierre de Vernon et la pierre de Charentenay. Pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle, la valeur de la porosité correspond à la valeur minimale donnée par la littérature pour la roche fine demi-dure (Noël, 1970). Pour la pierre de Charentenay, les valeurs de référence (Roches de France, 1998) sont supérieures, variant entre 30 et 35 %, avec une densité apparente de 1,8-1,9 g.cm⁻³, légèrement inférieure à la valeur mesurée (2,0 g.cm⁻³). La pierre de l'étude est donc plus compacte. Mais en ce qui concerne la pierre de Vernon, la valeur de la porosité est celle du Gros Lien, dont la moyenne est 24 %, et non du Franc-Banc, qui varie entre 37,3 et 41,7 % (Noël, 1970). Il n'y a pas de différence de densité apparente entre ces deux qualités de roche; dans les deux cas, la moyenne est de 2,0 g.cm⁻³, égale à la valeur mesurée (Tableau 11). On peut donc supposer qu'il y a eu une erreur dans le lot livré, et que les échantillons étudiés sont de la qualité Gros Lien et non Franc-Banc.

Enfin, trois roches ont une porosité inférieure à 20 %, les pierres de Courville, de Langres et de Jaumont. Cette dernière a une porosité inférieure à la valeur donnée dans Roches de France (1998) qui

est de 24, 8 %, bien que la densité apparente soit la même (2,1 g.cm⁻³). La pierre de Langres est très peu poreuse, comparée aux autres calcaires. La moyenne de la porosité totale est seulement de 7,3 %. Enfin, on remarque, sur la Figure 32, que les deux séries de pierre de Courville utilisées pour chacun des programmes ne sont pas exactement équivalentes, même si elles ont toutes les deux été taillées dans du liais. Dans le programme « 3 Monuments », la porosité est de 18,5 %, valeur qui est conforme à celle donnée dans la littérature (Roches de France, 1998), alors qu'elle est supérieure dans le programme « Champagne-Ardenne », égale à 21,5 %.

La variation de la porosité pour une même roche est faible (Figure 32). Les écart-types les plus élevés sont de 2,2 %, observé dans le cas de la pierre de Saint-Pierre-Aigle et 3,1 % pour la pierre de Langres. A part dans le cas de ces deux roches, les différents échantillons testés d'une même pierre sont donc relativement homogènes les uns par rapport aux autres.

2.2. Porosité libre

La porosité libre correspond à la porosité de la roche qui peut être saturée par de l'eau sous pression atmosphérique. Le rapport de la porosité libre à la porosité totale correspond au coefficient de saturation (Tableau 11), qui informe sur la structure de la porosité ainsi que sur la résistance du matériau au gel.

Tableau 11 : Valeurs des porosités totales et libres et du coefficient de saturation des pierres non-traitées (moyennes et écart-types).

	Porosité	Porosité libre	Coefficient	Densité
Pierres	totale	N ₄₈ (%)	de saturation	apparente
	N_{t} (%)		S (%)	D_{app} (g.cm ⁻³)
Craie de Champagne (CR)	$42,4 \pm 0,5$	$41,0 \pm 0,5$	$96,4 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,0$
Saint-Maximin (SM)	$34,6 \pm 0,5$	$31,0 \pm 6,3$	$79,7 \pm 3,0$	$1,7 \pm 0,0$
Savonnières (SA)	$32,4 \pm 1,1$	$15,6 \pm 0,7$	$48,2 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,0$
Saint-Pierre-Aigle (SPA)	$26,0 \pm 1,9$	$20,5 \pm 1,8$	$78,7 \pm 1,6$	$1,9 \pm 0,1$
Charentenay (CH)	$24,4 \pm 1,3$	$22,1 \pm 1,5$	90.8 ± 1.4	$2,0 \pm 0,0$
Vernon (VE)	$23,3 \pm 1,1$	$19,3 \pm 1,5$	$83,1 \pm 3,5$	$2,0 \pm 0,0$
Courville CA (CO-CA)	$21,5 \pm 0,7$	$19,5 \pm 0,7$	$90,9 \pm 2,3$	$2,2 \pm 0,0$
Jaumont (JA)	$19,3 \pm 1,4$	$14,5 \pm 1,2$	74.8 ± 2.1	$2,1 \pm 0,0$
Courville 3M (CO-3M)	$18,5 \pm 1,0$	$16,9 \pm 1,0$	$90,9 \pm 0,9$	$2,1 \pm 0,0$
Langres (LA)	$7,4 \pm 3,1$	$4,0 \pm 2,8$	$51,5 \pm 8,1$	$2,4 \pm 0,0$

La pierre de Savonnières est très poreuse, mais la moitié de sa porosité est dite piégée, puisqu'elle n'est pas accessible à l'eau à pression atmosphérique. On obtient de ce fait un coefficient de saturation faible (48 %). D'après l'étude du microfaciès, Fronteau (Fronteau, 2000b) explique qu'environ 60 % de la macroporosité de la pierre de Savonnières est intra-oolithes, puisqu'elle résulte d'une phase de dissolution ayant affecté le nucléus des oolithes. Cette macroporosité est donc potentiellement piégée. En revanche, les pierres de Courville, et de Charentenay ainsi que la craie de Champagne ont des valeurs de porosité totale et de porosité libre très similaire, conduisant donc à un coefficient de saturation élevé, supérieur à 90 %. Tout le réseau poreux peut être saturé en eau, ce qui indique que ces roches sont sensibles au gel. En effet, d'après Hirschwald (1908), les pierres ayant un coefficient de saturation supérieur à 85 % sont gélives, tandis que les pierres ayant un coefficient compris entre 75 et 85 % présentent une résistance modérée face au gel, comme les pierres de Saint-Maximin, Saint-

Pierre-Aigle et la pierre de Vernon. Les autres pierres, Savonnières et Jaumont, ayant un coefficient de saturation inférieur à 75 %, sont résistantes au gel.

2.3. Distribution porale (Porosimètre mercure)

*Les analyses de porosité mercure ont été effectuées par le LERM en 1996 pour le programme « 3 Monuments » (LERM, 1996) et en 1999 pour le programme « Champagne-Ardenne » (LERM, 1999), sauf la pierre de Langres dont les mesures ont été faites dans le cadre du doctorat.

Il existe de nombreuses classifications de familles de pores. Comme la problématique de cette étude est l'hydrofugation des pierres, et donc le transport de l'eau, les classes de pores ont été choisies suivant leur capacité à transporter ou à stocker l'eau sous forme gazeuse ou liquide. Les classes de pores définies par Nieminen (Nieminen et Usinoka, 1988) sont les suivantes :

- les pores de diamètre inférieur à $0,1~\mu m$, où la condensation capillaire a lieu ; cette classe contient les micropores et les mésopores ;
- les pores de diamètre compris entre 0,1 et 5 μm représentant les pores capillaires ;
- les pores de diamètre supérieur à 5 μm, pores dans lesquels l'eau peut pénétrer librement et être stockée dans le réseau poreux.

Seuls les diamètres moyens et les classes de pores sont présentés dans le Tableau 12, le pourcentage respectif de chaque classe de pores n'est pas indiqué. Les graphiques sont présentés en annexe (Annexe 4 : Porosimétrie mercure des pierres). La classe principale de pores est soulignée, dans le tableau. Lorsque plusieurs sous-familles de pores existent au sein d'une même classe, les sous-familles sont précisées et séparées par un /. Par exemple pour la pierre de Courville, il existe deux sous-familles de pores (10/150) dans la classe > 5 μm : la première a un diamètre de 10 μm , la deuxième 150 μm .

Tableau 12 : Classes de pores et diamètre moyen (LERM, 1996 ; LERM, 1999).

		Diamètre		
Pierres				moyen
	<0,1µm	0,1< <5µm	>5µm	μm
Saint-Maximin	1	0,1-1	.0/ <u>25</u>	13,21
Saint-Pierre-Aigle	0,001-0,1	0,3/0,6/1,5	10/150	1,30
Savonnières	0,01	0,1/ <u>1,5</u>	200	0,95
Jaumont	0,01	<u>0,4/1/3</u>	200	0,89
Charentenay	0,01	<u>0,7</u>	-	0,69
Vernon	1	0,2-0,4/ <u>0,7</u>	-	0,68
Craie	1	<u>0,6</u>	-	0,62
Courville (CA)	0,01	<u>0,1/0,25</u>	-	0,17
Courville (3M)	0,001-0,04/0,07	<u>0,15</u>	10/150	0,16
Langres	<u>0,02/0,04</u>	0,2/4	-	0,04

La pierre qui présente le plus petit diamètre moyen est la pierre de Langres. La majorité des pores appartiennent à la classe des pores, où la condensation capillaire a lieu, et un faible pourcentage appartient à la classe des pores capillaires. Ensuite vient la pierre de Courville avec un diamètre moyen de pores compris entre 0,16 et 0,17 µm. A nouveau, on note une légère différence entre les lots des programmes « 3 Monuments » et « Champagne-Ardenne », puisque la pierre du premier

programme présente un faible pourcentage de pores de diamètre supérieur à 5 µm, alors que la pierre du deuxième programme n'en a pas du tout.

Il y a trois pierres qui ont un diamètre moyen proche de 0,65 μm. De plus, ces roches ont une distribution porale unimodale, comme la craie de Champagne, ou quasi-unimodale, comme la pierre de Vernon et la pierre de Charentenay, qui présentent chacune une autre classe de pores plus petits mais en très faible quantité.

Les pierres de Saint-Pierre-Aigle, Savonnières et Jaumont ont une distribution porale très complexe. Toutes les classes de pores sont présentes, avec une prédominance de pores capillaires.

La pierre de Saint-Maximin est la seule pierre ayant un diamètre poral moyen relativement élevé, 13,2 μ m. D'ailleurs, cette pierre ne renferme ni micropore ni mésopore, et sa la classe la plus importante correspond aux pores de $25~\mu$ m.

3. Imbibition capillaire

La Figure 33 présente les courbes de capillarité obtenues pour chacune des roches étudiées. Dans la première partie de la courbe, qui permet de calculer le coefficient de capillarité, la variation de la masse rapportée à la surface de l'échantillon, est linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Cette partie linéaire correspond à l'absorption d'eau par capillarité dans les pores ouverts, accessibles à l'eau. La seconde partie de la courbe débute lorsque la porosité libre de l'échantillon est saturée par l'eau, c'est-à-dire lorsque la frange capillaire a atteint le sommet de l'échantillon. Ensuite, l'eau diffuse dans la porosité piégée et les micropores si la pierre en contient. De ce fait la prise de masse est beaucoup plus faible. On assimile cette seconde partie à un « plateau ». La courbure entre la première partie de la courbe linéaire et le « plateau » est obtenue expérimentalement.

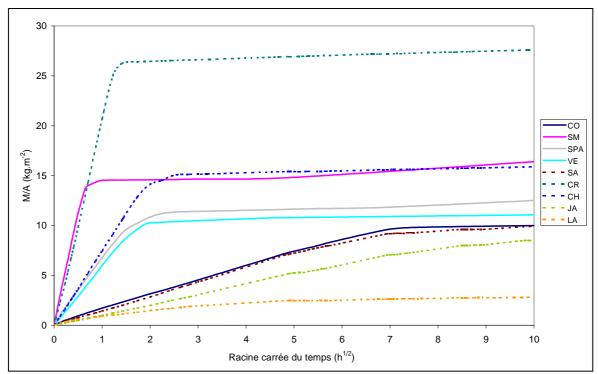


Figure 33 : Courbes de capillarité des pierres non-traitées.

Le comportement des pierres étudiées est nettement distinct. La craie de Champagne et la pierre de Saint-Maximin ont les coefficients de capillarité les plus élevés, respectivement 21,4 et 21,1 kg.m⁻².h⁻

^{1/2} (Figure 34). Pour ces deux pierres, la saturation de la porosité libre est très rapide, moins d'une heure, prouvant une quantité très importante de pores capillaires et une très bonne connexion du réseau poreux. Toutefois, la pierre de Saint-Maximin a un comportement capillaire moins homogène que la craie de Champagne, puisque l'écart-type est plus grand (3,3 kg.m⁻².h^{-1/2} pour la pierre de Saint-Maximin et seulement 1,1 kg.m⁻².h^{-1/2} pour la craie de Champagne). Ensuite, il y a trois roches, dont la porosité libre est saturée assez rapidement : au bout de 4 heures, le plateau est atteint pour les pierres de Charentenay, Saint-Pierre-Aigle et Vernon, qui ont un coefficient de capillarité de 7,9, 6,1 et 5,8 kg.m⁻².h^{-1/2} respectivement.

Pour les trois autres roches, la limite entre les deux parties de la courbe est beaucoup plus difficilement observable. La montée de l'eau par capillarité à l'intérieur des échantillons est lente. Pour les pierres de Courville et Savonnières, le plateau semble être atteint au bout de deux jours (environ 49 h). Mais pour la pierre de Jaumont, la saturation de la porosité libre ne semble même pas être atteinte après 100 heures de mesure. Son coefficient de capillarité est seulement de 1,1 kg.m⁻².h^{-1/2}.

Enfin, la pierre de Langres est la pierre la moins capillaire de cette étude, avec un coefficient de capillarité de 0,4 kg.m⁻².h^{-1/2}.

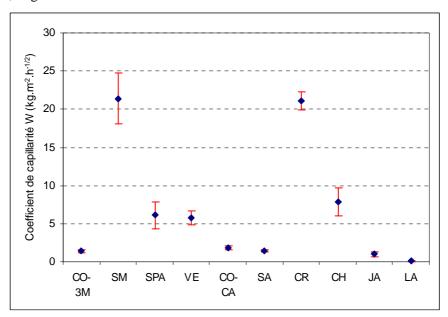


Figure 34 : Coefficient de capillarité des pierres non-traitées (moyennes et écart-type).

En étudiant la capillarité des roches en fonction de leur porosité totale accessible à l'eau (Figure 35), il est possible de distinguer trois groupes :

- les pierres très capillaires et très poreuses, comme la pierre de Saint-Maximin et la craie de Champagne, qui ont donc un réseau poreux très important, mais aussi très bien connecté;
- les pierres ayant une capillarité moyenne (entre 5 et 10 kg.m⁻².h^{-1/2}) et une porosité relativement élevée, comprise 20 et 30 %. La dispersion des roches à l'intérieur de ce groupe est grande ;
- les pierres peu capillaires, qui ont une porosité totale d'environ 20 %, comme les pierres de Courville et de Jaumont.

Seules les pierres de Savonnières et de Langres se distinguent de ces trois groupes. La pierre de Savonnières a une porosité très élevée, de l'ordre de 33 %, mais une capillarité très faible (environ 1,4 kg.m⁻².h^{-1/2}), ce qui prouve un manque de connexions au sein du réseau poreux. On avait en effet vu précédemment que la moitié de la porosité de la pierre de Savonnières était piégée, limitant donc la progression de l'eau par capillarité à l'intérieur des pores. La pierre de Langres se différencie des

autres pierres de l'étude par une porosité et une capillarité très faibles. Par ailleurs, elle est relativement hétérogène.

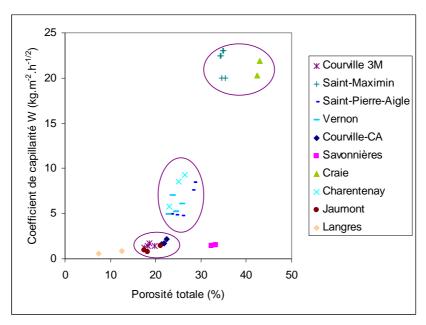


Figure 35 : Corrélation coefficient de capillarité W - porosité totale N_t.

4. Test à la microgoutte

Sur une roche non traitée, la valeur du temps d'absorption d'une microgoutte dépend de la porosité, de la composition chimique de la pierre, mais aussi de son état de surface (rugosité, présence de grains ou d'éléments). Les moyennes et les écart-types sont représentés sur la Figure 36 pour toutes les pierres sauf la pierre de Langres, dont les valeurs sont nettement plus élevées. On distingue d'abord un premier groupe, constitué de roches très poreuses et très capillaires, les pierres de Saint-Maximin, Charentenay et la craie de Champagne. Lorsque la goutte est déposée à la surface de l'échantillon, elle est immédiatement absorbée par la pierre. Le temps d'absorption est de l'ordre de la seconde. On a ensuite un deuxième groupe de roches, pour lequel la goutte met quelques dizaines de secondes à être absorbée : 24 s pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle et 58 s pour la pierre de Savonnières. Ce groupe est constitué de roches poreuses, mais peu ou moyennement capillaires. Finalement, il y a deux roches, dont le temps d'absorption est supérieur à 100 s : la pierre de Courville, qui est très peu capillaire, et la pierre de Vernon.

On remarque que la surface de la pierre de Courville du programme « Champagne-Ardenne » est plus hydrophile que celle du programme « 3 Monuments ». Cet écart du temps d'absorption peut s'expliquer par un état de surface légèrement différent, associé à une légère différence de porosité, notée précédemment. Cependant, l'écart est faible comparé aux valeurs observées après hydrofugation. Il n'entraînera pas de différence après traitement.

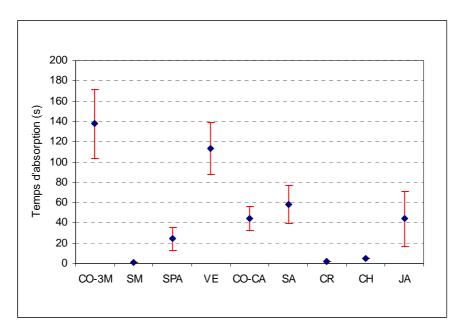


Figure 36 : Temps d'absorption à la microgoutte des pierres non-traitées (moyennes et écart-types).

La pierre de Langres se distingue également ici : son temps d'absorption d'une microgoutte est de 1300 s, alors qu'il inférieur à 150 s, en moyenne pour les autres roches. De plus, l'angle de contact formé entre la microgoutte et la surface de la pierre de Langres est en moyenne de classe 4, égal à 90°, indiquant un caractère hydrophobe. La pierre de Langres présente des pores très fins, qui ne sont pas capillaires. En outre, la pierre est hétérogène : elle est constituée de gros grains (des monocristaux de calcite), plutôt hydrophobes, alors que la matrice micritique est plus hydrophile. Le temps d'absorption varie donc suivant l'endroit où la goutte est déposée : de 300 à 500 s sur la matrice micritique et de 1500 à 2000 s sur les grains.

5. Vitesse d'évaporation

*Les mesures reportées dans ce paragraphe ont été effectuées par F. Boutin (Boutin, 2000). Il n'y a pas de donnée pour le programme «3 Monuments ».

Les courbes de séchage donnent la teneur en eau, rapportée à la surface ses échantillons en fonction du temps écoulé (Figure 37). Les mesures ont généralement été arrêtées après le changement de pente indiquant le passage entre la première phase de séchage, contrôlée par le transfert capillaire, et la deuxième phase où se mêlent transfert capillaire et phénomène de diffusion. Le séchage complet de la pierre n'a pas été atteint. Les informations concernant la cinétique de séchage des pierres, obtenues à partir des mesures présentées ici, ne sont donc que partielles.

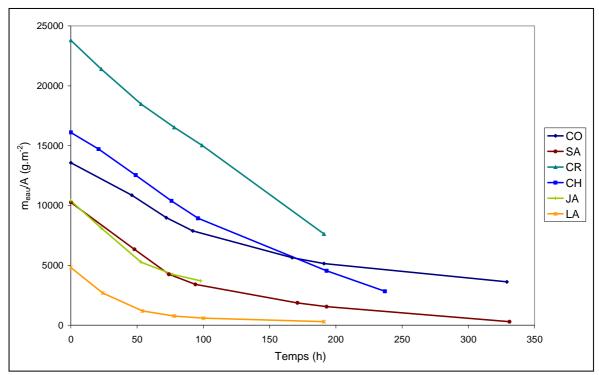


Figure 37 : Courbe de séchage des pierres non-traitées (Boutin, 2000).

La pierre de Langres, dont la teneur en eau au départ est très faible, sèche le plus rapidement. Au bout de 8 jours (192 h), elle ne contient plus que 6% d'eau.

Les pierres de Jaumont et de Savonnières ont la même teneur en eau au départ, mais leurs cinétiques de séchage se distinguent en traçant la courbe de densité de flux g (t) en fonction de la teneur en eau résiduelle dans la pierre (Figure 38). Bien que la densité de flux au début du séchage soit plus faible pour la pierre de Savonnières, 82 g.m⁻².h⁻¹, contre 99 g.m⁻².h⁻¹ pour la pierre de Jaumont, elle reste stable plus longtemps (jusqu'à une valeur de teneur en eau résiduelle de 62 %). En effet, le plateau pour la pierre de Savonnières est plus étendu que celui de la pierre de Jaumont, dont le flux décroît à partir de 81 %.

Sur ce même graphique apparaît la courbe pour la pierre de Langres, dont le flux décroît de façon régulière, au cours du temps. Aucun plateau n'est observé, sûrement parce que la durée de stabilité du flux était inférieure au temps entre deux mesures.

Ces trois pierres ont des cinétiques de séchage très variées, que l'on peut relier à la taille des pores. En début de séchage, ce sont les plus grands pores, qui se vident, car ils développent les plus faibles tensions capillaires. Puis progressivement, le réseau se vide par taille de pores décroissants (Rousset, 2001). Ainsi, la pierre de Jaumont a des gros pores bien connectés, d'où le flux important au départ. La pierre de Savonnières a une grande quantité de pores de même taille, permettant ainsi d'avoir un flux constant relativement longtemps.

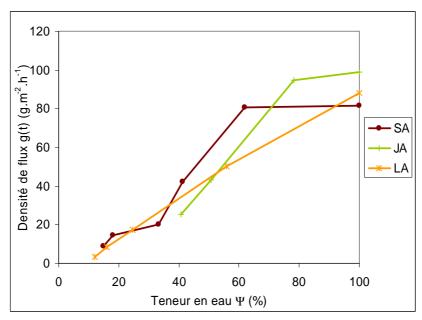


Figure 38 : Courbes des cinétiques de séchage : densité de flux en fonction de la teneur en eau résiduelle (SA, JA et LA).

Les trois autres roches ont une distribution porale beaucoup plus homogène, leur flux, lors du séchage, est quasiment constant pendant les 100 premières heures.

La craie de Champagne et la pierre de Charentenay ont une distribution porale similaire (quasiunimodale, centrée sur $0.6-0.7~\mu m$), mais la craie de Champagne a un réseau beaucoup mieux connecté, comme le montre la valeur du coefficient d'imbibition capillaire ($21.1~kg.m^{-2}.h^{-1}$). Ainsi, pour la craie, lors du séchage, le flux est beaucoup plus élevé que pour la pierre de Charentenay (Tableau 13). La pierre de Courville, avec un diamètre de pore moyen très faible ($0.17~\mu m$) et une faible valeur du coefficient de capillarité, présente le flux le plus faible (Tableau 13) et semble sécher très lentement d'après la courbe de séchage (Figure 37).

Tableau 13 : Valeur du flux au début du séchage (à t=0).

Pierres	Flux $g(t) (g.m^{-2}.h^{-1})$
Courville (CO-CA)	58,8
Savonnières (SA)	81,7
Craie de Champagne (CR)	104,5
Charentenay (CH)	66,5
Jaumont (JA)	98,8
Langres (LA)	88,3

6. Perméabilité à la vapeur d'eau

Les valeurs du coefficient de résistance à la diffusion de vapeur d'eau varient de façon importante suivant le type de pierre (Figure 39).

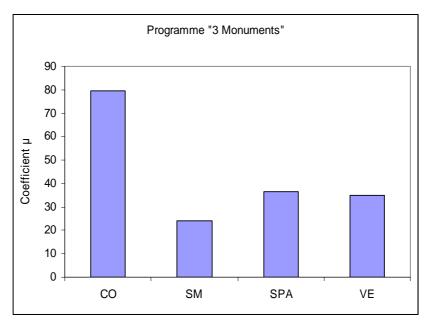


Figure 39 : Valeurs du coefficient µ, pour les pierres non-traitées du programme « 3 Monuments ».

La pierre de Courville présente un coefficient μ égal à 79,5, beaucoup plus élevé que les autres pierres. C'est une pierre compacte, moins poreuse, aux pores fins, où l'eau est susceptible de se condenser. Le passage de la vapeur d'eau dans les pores très fins est donc obstrué. Les pores où le transfert de vapeur d'eau est susceptible d'avoir lieu sont limités, d'où la valeur élevée du coefficient de résistance à la diffusion de la vapeur d'eau. Les pierres de Saint-Pierre-Aigle et Vernon ont des valeurs de μ équivalentes, 36,3 et 34,8 respectivement, alors que la pierre de Saint-Maximin, qui présente une porosité plus élevée avec une quantité de macropores plus importante, est la plus perméable à la vapeur d'eau avec un coefficient μ faible, égal à 24,1.

Pour le programme « Champagne-Ardenne » (Figure 40), le coefficient de résistance à la diffusion de la vapeur d'eau a été mesuré avec la technique de la coupelle humide, mais l'humidité relative dans la coupelle n'est que de 93 % contre 100 % pour les mesures effectuées dans le programme « 3 Monuments ». Or, le rayon de Kelvin, c'est-à-dire le rayon des plus grands pores dans lesquels a lieu la condensation capillaire, est plus faible à 93 % qu'à 100 %. Les pores où l'eau se condense bloquent le passage de la vapeur d'eau. Pour la pierre de Courville, qui est commune aux deux programmes, la quantité de pores obstrués par l'eau diminue environ de 20 % lorsque l'humidité passe de 100 % à 93 %. A une humidité relative de 93 %, il y a plus de pores disponibles pour le passage de la vapeur d'eau. Le passage de la vapeur d'eau est donc moins limité. Ceci explique en partie pourquoi la valeur de μ obtenue pour la pierre de Courville est plus basse dans le programme « Champagne-Ardenne ». Cette pierre ne peut donc pas être utilisée pour unifier les deux séries de résultats.

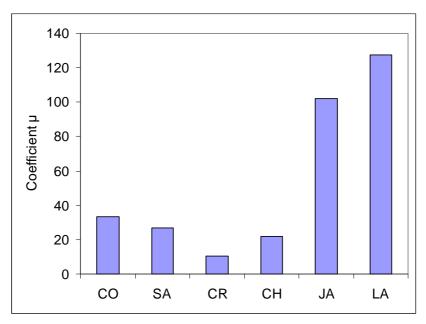


Figure 40 : Valeurs du coefficient μ , pour les pierres non-traitées du programme « Champagne-Ardenne ».

Parmi les pierres du «programme « Champagne-Ardenne », la pierre la plus perméable à la vapeur d'eau est la craie de Champagne, qui présente un coefficient µ très faible, voisin de 10. Deux pierres sont très peu perméables à la vapeur d'eau, la pierre de Langres, qui a une porosité très faible (7,4 %) et la pierre de Jaumont.

7. Perméabilité à l'air

*Les mesures de perméabilité à l'air ont été effectuées par le LERM en 1996 pour le programme « 3 Monuments » (LERM, 1996) et en 1999 pour le programme « Champagne-Ardenne » (LERM, 1999).

Tableau 14 : Coefficient de perméabilité à l'air k (m²) des pierres non-traitées.

	CO-3M		SA	СН	VE	CR	SPA	SM
$3,0.10^{-16}$	$3,8.10^{-16}$	$7,0.10^{-16}$	$1,9.10^{-15}$	$2,2.10^{-15}$	$2,9.10^{-15}$	$7,8.10^{-15}$	$8,4.10^{-15}$	7,2.10 ⁻¹³

D'après le Tableau 14, trois classes peuvent être mises en évidence. Parmi, les pierres peu perméables, on trouve la pierre de Jaumont, et la pierre de Courville. La pierre de Saint-Maximin, qui est macroporeuse, est très perméable à l'air, avec un coefficient de 7,2.10⁻¹³ m², c'est-à-dire 1000 fois supérieur à celui de la pierre de Jaumont. Le reste des pierres a une perméabilité moyenne, avec un coefficient de perméabilité de l'ordre de 10⁻¹⁵ m².

8. Bilan

Les pierres sélectionnées pour les deux programmes d'exposition forment un panel présentant des propriétés pétrophysiques très différentes (Tableau 15). On remarque deux extrêmes : la pierre de Langres, peu poreuse (7,4 %) et très peu capillaire (0,45 kg.m⁻².h^{-1/2}) et la pierre de Saint-Maximin, à la macroporosité élevée, très capillaire, et perméable à la vapeur d'eau et à l'air. La pierre de Saint-Maximin possède quelques similitudes avec la craie de Champagne, telle une porosité et une

absorption capillaire élevée, mais la craie de Champagne, qui a des pores fins (0,6 µm), est gélive (coefficient de saturation supérieur à 85 %), alors que la pierre de Saint-Maximin ne l'est pas. Au centre du panel se situe un grand nombre de pierres ayant des porosités comprises entre 18,5 et 32, 4 %, mais dont les propriétés d'imbibition capillaire et de perméabilité sont différentes.

Tableau 15 : Bilan des propriétés pétrophysiques des pierres non-traitées.

	Porosité	Saturation	Diamètre	Absorption	Microgoutte	Résistance à	Perméabilité
	totale	S	moyen	W	T_{abs}	la vapeur	à l'air
	Nt (%)	(%)	$D_{m}(\mu m)$	$(kg.m^{-2}.h^{-1/2})$	(s)	μ	(m^2)
CR	42,5	96,4	0,6	21,10	2	10,5	7,8.10 ⁻¹⁵
SM	34,7	79,7	13,2	21,38	1	24,1	7,2.10 ⁻¹³
SA	32,4	48,2	1,0	1,44	58	27,0	1,9.10 ⁻¹⁵
SPA	26,1	78,7	1,3	6,09	24	36,3	8,4.10 ⁻¹⁵
СН	24,4	90,8	0,7	7,85	5	21,8	$2,2.10^{-15}$
VE	24,2	83,1	0,7	5,81	58	34,8	2,9.10 ⁻¹⁵
CO-CA	21,5	90,9	0,2	1,83	44	33,3	3,0.10 ⁻¹⁶
JA	19,3	74,8	0,9	1,02	38	101,9	7,0.10 ⁻¹⁶
CO-3M	18,5	90,9	0,2	1,43	138	79,5	3,8.10 ⁻¹⁶
LA	7,4	51,5	0,04	0,45	1278	127,5	-

Ce panel présente ainsi un échantillonnage de pierres susceptibles de se comporter différemment face au vieillissement, lors de l'exposition en milieu naturel. En particulier, un grand nombre d'entre elles sont sensibles au gel, puisqu'elles ont un coefficient de saturation supérieur à 75 %, et trois sont considérées comme gélives : les pierres de Courville, de Charentenay et la craie de Champagne. De plus, par leur nature chimique, elles sont toutes sensibles à l'action de l'eau qui provoque une dissolution de la calcite. L'étude de l'hydrofugation de ce large échantillonnage de pierres va permettre de déterminer si certaines propriétés conditionnent l'efficacité et la durabilité des traitements.

L'analyse en composantes principales appliquée aux valeurs des propriétés pétrophysiques du Tableau 15 permet de confirmer les liens qui existent entre elles. Ainsi, la perméabilité à l'air est directement reliée avec le diamètre moyen des pores, en facteur 1 (Figure 41). Et le coefficient d'imbibition capillaire (W), le temps d'absorption d'une microgoutte (T_{abs}) et le coefficient de résistance à la vapeur d'eau (μ) sont corrélés avec la porosité (N_t) , confirmant ainsi l'importance de la porosité sur les phénomènes de transfert de l'eau, sous forme liquide ou gazeuse.

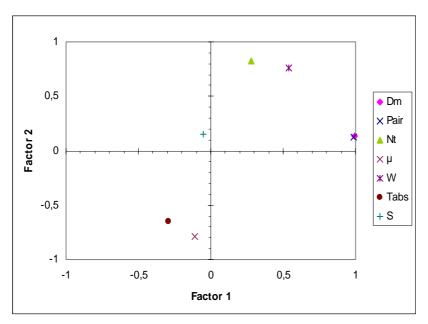


Figure 41: Projections des propriétés pétrophysiques, analyse en composantes principales (ACP).

Lorsque l'on représente les échantillons en fonction des deux facteurs (Figure 42), déterminés par l'ACP, on peut proposer deux groupes : d'une part, les pierres capillaires, à porosité élevée, et perméables à la vapeur d'eau et à l'air (cadran supérieur droit), d'autre part, les pierres peu poreuses, peu capillaires, avec des valeurs de perméabilité plus faibles (cadran inférieur gauche). La pierre de Saint-Pierre-Aigle est quasiment sur l'origine. Cette pierre présente des propriétés moyennes entre les deux groupes. La pierre de Langres n'apparaît pas sur la Figure 42 car son coefficient de perméabilité à l'air n'a pas été mesuré.

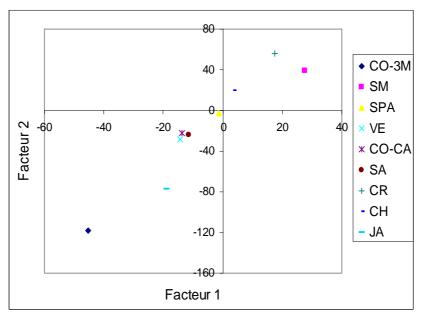


Figure 42 : Projection des échantillons selon les deux axes factoriels.

Partie B. Détermination des propriétés des pierres hydrofugées

Ici, il est important de rappeler que la technique d'application du produit diffère pour les deux programmes. Dans le programme « 3 Monuments », les pierres ont été immergées 10 s dans la solution d'hydrofuge, alors que dans le programme « Champagne-Ardenne », le produit hydrofuge a été appliqué au pinceau jusqu'à refus de la pierre, deux fois avec un temps de pause entre les deux applications.

1. Quantité de résidu sec

*Les mesures dans ce paragraphe ont été effectuées par F. Boutin (Boutin, 2000). Il n'y a pas de donnée pour le programme «3 Monuments ».

Lors du traitement d'hydrofugation, la consommation d'un produit est fonction des conditions de traitement, des propriétés pétrophysiques des matériaux (capillarité, distribution porale...) et aussi des caractéristiques du fluide, en particulier de sa viscosité. Une fois le produit appliqué sur le matériau, différentes réactions ont lieu à l'intérieur du substrat, comme l'évaporation du solvant et la polymérisation de la matière active. Lorsque la réaction est terminée, il reste dans le matériau le résidu sec, qui est fonction de la consommation en produit et de la concentration en matière active. Le résidu sec est généralement inférieur au pourcentage de matière active introduite dans le matériau (Bromblet et al., 2002b).

Le résidu sec n'a pas été déterminé pour l'Imlar. En effet, lorsqu'il est appliqué, ce produit ne pénètre pas dans le substrat, il forme un film à la surface du matériau. Sa consommation et donc le résidu sec sont indépendants du type de substrat. C'est pourquoi dans ce cas, le résidu sec ne représente pas une donnée pertinente pour évaluer le traitement.

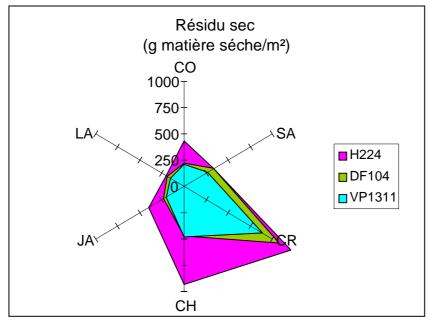


Figure 43: Résidu sec des trois produits silicones, programme « Champagne-Ardenne ».

Sur la Figure 43, la quantité de résidu sec des produits silicones est beaucoup plus importante sur la craie de Champagne et la pierre de Charentenay, puisque ce sont les pierres les plus capillaires. Sur la craie de Champagne, la pierre la plus capillaire, le gradient est important entre les différents produits

hydrofuges. La solution, dont le résidu sec dans la craie est le plus fort, est le H224, qui est la solution la plus fluide, tandis que l'émulsion de VP1311 a un résidu sec beaucoup plus faible, puisque c'est la solution la plus visqueuse. Sur les autres pierres, moins capillaires, le DF104 et le VP1311 ont des valeurs de résidu sec relativement similaires. D'ailleurs, pour les pierres de Savonnières et Langres, qui sont toutes les deux très peu capillaires (respectivement 1,07 et 0.3 kg.m⁻².h^{-1/2}), le résidu sec pour les produits H224, DF104 et VP1311 est presque équivalent. Par contre, pour les pierres de Courville, Charentenay et Jaumont, moyennement capillaires, les valeurs pour le H224 sont supérieures à celle des deux autres produits.

2. Profondeur de pénétration

De façon analogue à la consommation, la profondeur de pénétration varie selon deux paramètres : les propriétés pétrophysiques des pierres et le type de produits hydrofuges (concentration en matière active, viscosité du fluide...). Les résultats sont d'abord étudiés en fonction des pierres, puis en fonction des produits hydrofuges.

L'Imlar est un produit filmogène, il ne pénètre pas à l'intérieur du matériau. C'est pourquoi il n'est pas mentionné dans ce paragraphe.

La technique de mesure de pénétration utilisée se fonde sur le changement de couleur entre la pierre mouillée et la pierre sèche, protégée par l'hydrofuge. Cette différence de couleur n'est pas facilement visible sur la pierre de Langres, qui est très colorée et plus sombre que les autres calcaires de l'étude. Cependant, étant donné la valeur du coefficient de capillarité de cette pierre (0,3 kg.m⁻².h^{-1/2}), la pénétration du produit a probablement dû être très limitée.

Dans un premier temps, les valeurs moyennes de pénétration pour chaque pierre regroupent les résultats sur l'ensemble des produits (Figure 44). La dispersion des valeurs de pénétration des produits est très importante pour toutes les pierres, mis à part pour la pierre de Courville. De plus, plus la valeur moyenne de la pénétration est élevée, plus l'écart-type est grand, comme le montrent les résultats sur la pierre de Saint-Maximin et la craie de Champagne, qui sont très capillaires.

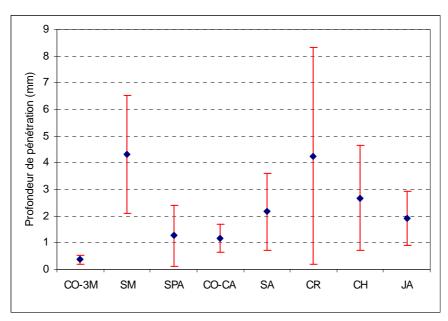


Figure 44 : Profondeur de pénétration des produits hydrofuges, classement suivant les pierres.

Pour les pierres peu capillaires, la technique d'application au pinceau, jusqu'à refus, conduit à une meilleure pénétration du produit que l'imbibition pendant 10 s. Pour chaque pierre des programmes « 3 Monuments » (3M) et « Champagne-Ardenne » (CA), la profondeur de pénétration des produits hydrofuges est représentée en fonction du coefficient de capillarité sur la Figure 45. Ainsi, pour les pierres ayant une capillarité inférieure à 5,0 kg.m⁻².h^{-1/2}, la profondeur de pénétration est comprise entre 1,2 et 2,2 mm lorsqu'elles sont traitées au pinceau, alors qu'elle atteint seulement 0,5 mm lorsqu'elles sont imbibées, comme dans le programme « 3 Monuments ». Mais la profondeur de pénétration ne dépend plus de la technique d'application lorsque le coefficient de capillarité est élevé.

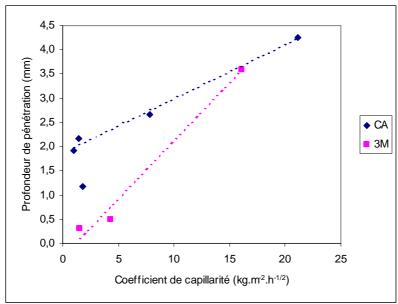


Figure 45 : Corrélation Profondeur de pénétration – Coefficient de capillarité.

Sur la Figure 46 sont présentés les résultats des mesures de profondeur de pénétration pour chaque produit, regroupant les valeurs sur l'ensemble des pierres pour chacun des deux programmes (3M et CA).

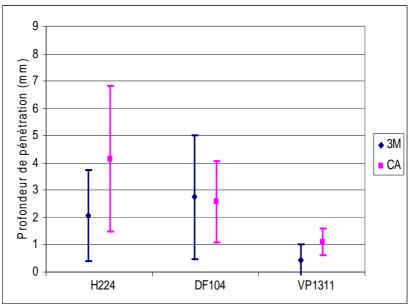


Figure 46: Profondeur de pénétration, classement suivant les produits (moyennes et écart-types).

Les deux produits en solvant organique (H224 et DF104), ont une meilleure pénétration que le VP1311, qui est une émulsion aqueuse. La valeur moyenne de profondeur de pénétration du VP1311 est seulement 0,5 mm et 1 mm, pour les programmes « 3 Monuments » et « Champagne-Ardenne » respectivement.

En conséquence, pour la profondeur de pénétration, le classement des produits est logiquement similaire à celui de la quantité de résidu sec : c'est le H224 qui a la plus grande profondeur de pénétration, quelle que soit la pierre, puis le DF104, puis le VP1311.

3. Efficacité de l'hydrofugation

3.1. Hydrophobicité de surface

Les échantillons de référence, verre et Téflon, choisis pour les mesures de microgoutte présentent une surface lisse, non poreuse. Le temps mesuré correspond au temps d'évaporation de la goutte, puisqu'il n'y a pas d'absorption par le matériau. Les deux configurations de référence sont extrêmes : sur la lame de verre, qui est hydrophile, la goutte s'étale et l'angle de contact est donc de classe $1 (< 30^{\circ})$, tandis que sur le Téflon, matériau fortement hydrophobe, l'angle de contact de la goutte est de classe $5 (> 90^{\circ})$. Dans le premier cas, le temps d'évaporation est égal à 2370 s, et dans le cas d'un matériau hydrophobe, le temps d'évaporation atteint 6310 s (Figure 47).

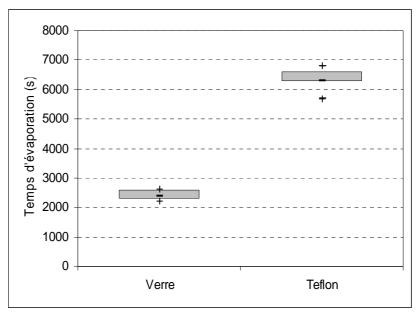


Figure 47 : Temps d'évaporation d'une microgoutte sur les matériaux de références (lame de verre, plaque de Téflon).

Après traitement des éprouvettes, les mesures du temps d'absorption d'une microgoutte sont quasiment indépendantes du type de pierre et de la technique d'application. Elles varient principalement en fonction du traitement. En moyenne, le temps d'absorption sur une surface traitée par l'Imlar est de 3263 s (\pm 291 s). Comme il est visible sur la Figure 48, cette valeur est légèrement inférieure à la moyenne pour les produits à base de silicone, qui est égale à 3652 s (\pm 332 s). Bien que les surfaces soient hydrophobes, les temps d'absorption/évaporation obtenus à la surface des pierres

sont nettement inférieurs au temps d'évaporation sur la plaque de Téflon. La rugosité à la surface des pierres modifie les propriétés de mouillabilité (Dullien, 1992).

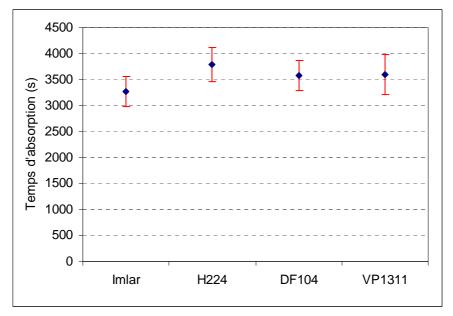


Figure 48: Temps d'absorption d'une microgoutte, selon les produits.

Dans le cas des produits H224, DF104 et VP1311, la goutte, qui se forme sur l'échantillon traité, présente avec la surface un angle de classe 5, c'est-à-dire supérieur à 90° (Tableau 16), ce qui correspond à une surface hydrophobe, tandis que la classe d'angle pour l'Imlar est inférieure, égale à 3, avec un angle compris entre 60° et 90°.

Tableau 16 : Classes des angles de contact, programme « Champagne-Ardenne ».

	CO	SA	CR	СН	JA	LA
Imlar	3	3	3	3	3	4
H224	5	5	5	5	5	5
DF104	5	5	5	4	5	5
VP1311	5	5	5	5	5	5

Dans le cas d'une surface totalement hydrophobe, la goutte n'est pas absorbée par capillarité dans la pierre, les temps d'absorption mesurés ici correspondent, en fait, aux temps d'évaporation des gouttes.

3.2. Imbibition capillaire

Les coefficients de capillarité présentés dans le Tableau 17 sont calculés sur la première partie de la courbe, pendant 1h de mesure, pour mesurer l'efficacité directe de l'hydrofugation sur les pierres. L'étude des courbes de capillarité (Figure 49) permettra une analyse plus détaillée de la qualité de l'hydrofugation.

Tableau 17: Moyennes des coefficients d'imbibition capillaire [kg.m⁻².h^{-1/2}].

	SM	CR	СН	SPA	VE	CO-	CO-	SA	JA	LA
						CA	3M			
Non traité	21,4	21,1	7,9	6,1	5,8	1,8	1,4	1,4	1,0	0,8
Imlar	0,3	n.d.	n.d.	0,4	0,6	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.
H224	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4
DF104	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
VP1311	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,0

n.d. = non déterminé. Les échantillons du programme « Champagne-Ardenne » n'ont pas pu être testés, car le film d'Imlar se décollait des carottes.

Après traitement, on observe des coefficients d'imbibition capillaire très faibles sur la première partie de la courbe (t < 1 h). Les coefficients sont pour la plupart inférieurs ou égaux à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}, ce qui correspond aux préconisations de Sasse (Sasse et Snethlage, 1997) pour évaluer les traitements hydrofuges. Le DF104 vérifie cette propriété quelle que soit la pierre traitée, le H224 aussi, sauf sur la pierre de Langres. En revanche, le VP1311 ne modifie pas suffisamment le coefficient d'imbibition capillaire pour les pierres de Courville, Saint-Pierre-Aigle et Jaumont. Il reste supérieur à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}. Quant à l'Imlar, c'est le produit qui présente les moins bons résultats. Le coefficient des pierres traitées varie entre 0,3 et 0,6 kg.m⁻².h^{-1/2}.

En étudiant les courbes de capillarité des deux pierres (Saint-Maximin et Vernon) traitées avec les hydrofuges, on peut mettre en évidence une différence de comportement (Figure 49).

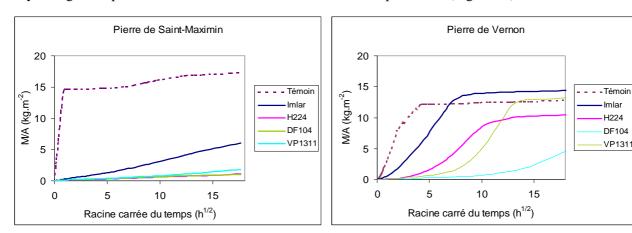


Figure 49 : Courbes de capillarité (Exemples : SM et VE).

Pour la pierre de Saint-Maximin, même après 9 jours de mesure, la masse des échantillons traités n'augmente que très faiblement, comme durant la première heure du test. En revanche, pour la pierre de Vernon, après un certain laps de temps, différent selon les produits, la masse des échantillons augmente très nettement, indiquant que l'eau commence à pénétrer dans la porosité libre des ces échantillons. La barrière formée par l'hydrofuge n'est pas suffisante pour être efficace lors d'une exposition prolongée à l'eau. Pour certains échantillons, on peut donc définir deux coefficients d'imbibition capillaire : un premier coefficient au début de l'expérience (W_1) et un deuxième (W_2) , lorsque l'échantillon commence à absorber l'eau par capillarité.

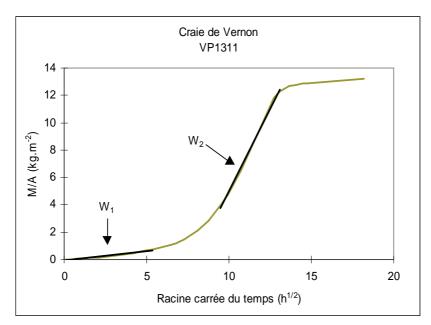


Figure 50 : Définition de deux coefficients d'imbibition capillaire. Exemple de la pierre de Vernon, traitée au VP1311.

L'existence de deux coefficients d'imbibition capillaire reflète l'hétérogénéité de l'échantillon traité. L'éprouvette est composée de deux couches avec des propriétés différentes. Lors du test d'imbibition capillaire, la première couche en contact avec l'eau correspond à la pierre traitée avec le produit hydrofuge, ayant une cinétique d'absorption W_1 , très faible, voire nulle. Une fois cette première couche traversée, l'eau pénètre dans un autre matériau : la roche non traitée. Le coefficient W_2 est toutefois inférieur au coefficient d'imbibition capillaire de la roche non traitée. En effet, l'eau doit d'abord traverser la première partie traitée avant d'atteindre la partie non traitée. La cinétique dépend encore partiellement des propriétés du produit hydrofuge.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer le phénomène observé. Tout d'abord, on peut supposer que l'eau traverse la couche de pierre traitée, car la répartition de l'hydrofuge n'est pas totalement homogène dans tout le réseau poreux (certains pores de petite taille ne sont pas traités). On peut également supposer que l'eau passe sous forme de vapeur d'eau à travers la couche d'hydrofuge, perméable à la vapeur d'eau. Il y a ensuite condensation dans la partie non traitée, phénomène qui s'accroît au cours du temps et amorce les forces de succion.

4. Modifications physiques dues aux traitements

4.1. Couleurs

*Les mesures dans ce paragraphe ont été effectuées par J.M. Vallet pour le programme «3 Monuments » (Vallet, 1996) et par F. Boutin (Boutin, 2000), pour le programme «Champagne-Ardenne ». Pour le programme «3 Monuments », les mesures ont été réalisées sur des éprouvettes non conditionnées.

L'analyse statistique des données du programme « 3 Monuments » (Tableau 18) prouve que les différences observées sur l'ensemble des pierres, entre les valeurs avant (L*₀, a*₀, b*₀) et après traitement (L*, a*, b*) sont significatives (valeurs de P proches de 0). Globalement, le traitement hydrofuge assombrit et jaunit la pierre (diminution de la luminance L* et augmentation de b*), quelle que soit sa nature chimique, tendances qui confirment les données de la littérature (Calia et al., 1996; Alvarez et Fort-Gonzalez, 2001).

Tableau 18 : Valeurs de L*	, a*, b* avant et après traitement, N=365	(Programme « 3 Monuments »).

	Imlar	H224	VP1311	DF104
L*0	$77,5 \pm 4,6$	$77,7 \pm 4,7$	$77,4 \pm 4,6$	$77,6 \pm 4,7$
L*	$75,7 \pm 4,5$	$76,6 \pm 4,8$	$76,4 \pm 4,7$	$76,3 \pm 5,0$
a*0	-0.5 ± 0.6	-0.5 ± 0.6	-0.5 ± 0.6	-0.6 ± 0.5
a*	-0.8 ± 0.7	-0.7 ± 0.7	-0.7 ± 0.6	-0.7 ± 0.7
b*0	$10,2 \pm 3,5$	$10,1 \pm 3,5$	$10,2 \pm 3,4$	$10,3 \pm 3,6$
b*	$13,4 \pm 3,6$	$11,7 \pm 4,0$	$11,6 \pm 3,7$	$12,4 \pm 3,7$
ΛL*	-1,8	-1,1	-1,0	-1,2
ΔL*	(P=1,0E-70)	(P=4,70E-49)	(P=6,1E-32)	(P=2,5E-73)
A 0.*	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1
Δa*	(P=3,6E-27)	(P=1,6E-17)	(P=6,2E-15)	(P=1,4E-15)
A 1. ·	3,1	1,6	1,4	2,1
Δ b*	(P=0)	(P=1,0E-77)	(P=1,7E-71)	(P=0)

En comparant les deux graphiques de la Figure 51, représentant la différence globale de couleur lors du traitement pour chacune des pierres, il apparaît clairement que tous les traitements utilisés ont un effet non négligeable sur la couleur. Pour l'ensemble des pierres, les variations sont comprises entre 1,6 et 5,0 pour le programme « 3 Monuments », et de 2,7 à 7,4 pour le programme « Champagne-Ardenne ». Un changement de couleur est visible à l'œil nu lorsque ΔΕ est supérieur à 3. Sur les graphiques présentés Figure 51, la ligne pointillée rouge correspond à cette valeur ΔΕ égale à 3. De façon générale, les traitements du programme « Champagne-Ardenne » ont modifié de façon visible la couleur des pierres. Sur le graphique, seules trois valeurs sont sous la ligne pointillée rouge, mais pour ces couples pierre-produit, la valeur moyenne de ΔΕ est tout de même de 2,7 ou 2,8. Pour le programme « 3Monuments », l'Imlar est le seul produit, qui, induit systématiquement un changement de couleur visible à l'œil nu ; la pierre de Saint-Maximin subit presque toujours des changements de couleur visibles à l'œil nu après traitement.

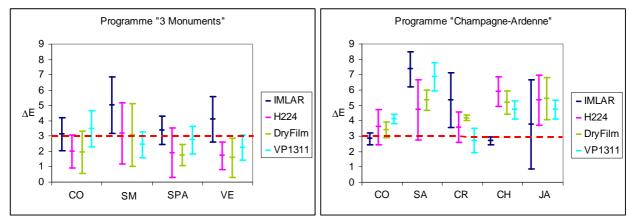


Figure 51 : Variations de la couleur ΔE , moyennes et écart-types.

L'Imlar est le produit qui induit les plus importants changements de couleur (baisse de la luminance et jaunissement de la surface), puisqu'un film se forme et couvre la surface de l'échantillon lors de l'application de cet hydrofuge. Les autres produits pénètrent dans la porosité de la pierre et couvrent la paroi des pores, leur action sur la couleur de la pierre est moins directe que celle de l'Imlar.

Cependant, on observe aussi des changements visibles ($\Delta E > 3$) avec les produits silicones, comme sur les pierres de Savonnière, de Jaumont et la craie de Champagne. Des études antérieures avaient déjà montré que le traitement par le DF104, le H224 et le VP1311 modifiait visiblement la couleur (Calia et al., 1996 ; Aldi et al., 1995).

4.2. Vitesse d'évaporation

*Les mesures dans ce paragraphe ont été effectuées par F. Boutin (Boutin, 2000). Il n'y a pas de donnée pour le programme «3 Monuments ».

Sur les courbes (Figure 52), la différence de séchage entre les pierres traitées et non-traitées s'exprime par deux phénomènes : une forte réduction de la densité de flux et un ralentissement du séchage. En effet, pour la pierre de Savonnières, dont la densité de flux, au début du séchage est de 81,7 g.m⁻².h⁻¹, les valeurs pour les échantillons traités sont comprises entre 30, 7 et 48, 8 g.m⁻².h⁻¹, pour le DF104 et l'Imlar respectivement. Le comportement est similaire pour la pierre de Jaumont, dont le témoin a une densité de flux de 98,8 g.m⁻².h⁻¹, et les valeurs des échantillons traités varient entre 24,3 et 54,3 g.m⁻².h⁻¹. Comme la densité de flux baisse, le séchage des pierres traitées est plus long. Ainsi, après 4 mesures à des temps identiques, la pierre témoin présente une teneur en eau résiduelle de 33 % ou 41 %, pour les pierres de Savonnières et Jaumont, respectivement, alors que les pierres témoins contiennent encore entre 63 et 77 % d'eau.

Si l'eau pénètre par voie secondaire (fissures, remontée capillaire) dans une pierre traitée, celle-ci séchera donc beaucoup plus lentement qu'une pierre non-traitée.

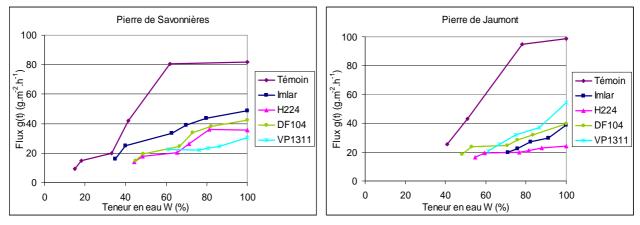


Figure 52 : Cinétique de séchage (Exemples des pierres SA et de JA).

La moyenne pour chaque produit, en fonction des types de pierres (Figure 53), prouve que les hydrofuges à base de silicone réduisent plus fortement la densité de flux que le produit acrylique, l'Imlar. Les polysiloxanes limitent le transfert de l'eau liquide, donc l'eau s'évapore surtout par diffusion, ce qui ralentit largement la cinétique d'évaporation, en particulier, lors de la première phase du séchage. Parmi les produits silicones, c'est le H224 qui conduit à la plus grande réduction de la densité de flux, avec une moyenne de -64,4 % (\pm 15,2), sûrement parce que ce produit à la plus forte profondeur de pénétration. La zone, dont les propriétés de transfert d'eau sont modifiées, est plus importante qu'avec les autres traitements, donc le séchage est plus lent donc plus long.

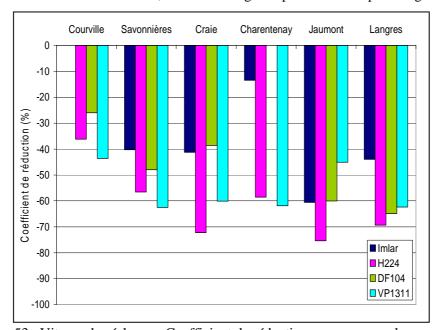


Figure 53 : Vitesse de séchage – Coefficient de réduction, moyenne sur les produits.

4.3. Perméabilité à la vapeur d'eau

Après traitement avec le H224, la valeur du coefficient μ augmente systématiquement pour les pierres du programme « 3 Monuments » (Figure 54). Sur les pierres de Saint-Maximin, et de Vernon, les traitements rendent systématiquement la pierre moins perméable à la vapeur d'eau, et les changements induits sont relativement importants. L'Imlar lorsqu'il a pu être testé induit aussi une augmentation du coefficient μ .

La seule exception est la pierre de Courville, qui est peu perméable à la vapeur d'eau et pour laquelle tous les autres traitements sauf le H224 diminuent légèrement la valeur du coefficient μ . Ainsi après traitement, la pierre est plus perméable à la vapeur d'eau que le témoin.

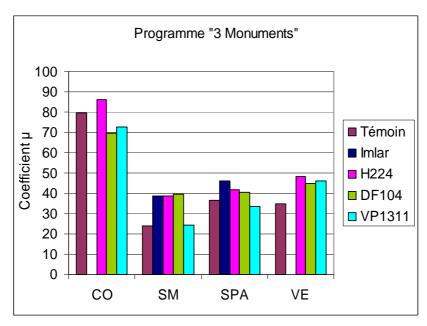


Figure 54 : Valeurs du coefficient μ, échantillons traités, programme « 3 Monuments ».

Sur les pierres perméables à la vapeur d'eau (CO, SA, CR, CH du programme « Champagne-Ardenne »), les traitements conduisent toujours à une diminution de la perméabilité (Figure 55). Sur les pierres peu perméables, pierres de Jaumont et de Langres, les modifications induites après traitement dépendent du produit et de la pierre.

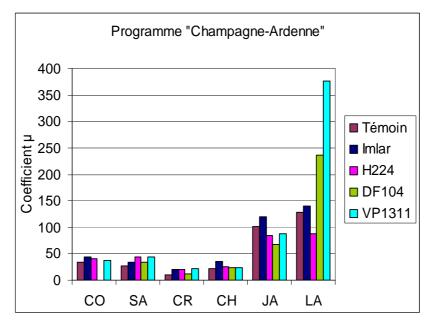


Figure 55: Valeurs du coefficient µ, échantillons traités, programme « Champagne-Ardenne ».

Les modifications entraînées par les traitements sur la perméabilité à la vapeur d'eau dépendent fortement de la pierre sur laquelle le traitement est appliqué. De plus, le contraste observé entre les mesures de chaque programme indique l'influence de la méthode d'application sur la valeur du coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau.

Partie C. Synthèse : Evaluation de la qualité d'un traitement hydrofuge

1. Discussion des mesures de profondeur de pénétration des produits hydrofuges

La différence entre les produits hydrofuges s'observe dès le traitement des échantillons. Tandis que l'Imlar, la résine acrylique contenant du Téflon, se dépose pour former un film à la surface de la pierre, les produits silicones pénètrent dans le réseau poreux et couvrent la paroi des pores.

De plus, la consommation de produit et la profondeur de pénétration diffèrent selon la nature chimique des produits : la microémulsion aqueuse (VP1311) présente une consommation et une profondeur de pénétration plus faible que les deux autres produits silicones en solution organique (H224 et DF104). Fischer (1993) a montré que la vitesse d'imbibition capillaire est contrôlée par le rapport tension superficielle sur viscosité ($R = \gamma/\eta$), dans l'hypothèse d'une mouillabilité parfaite. Bien que l'eau soit plus visqueuse que le white-spirit, sa vitesse d'imbibition est plus élevée, puisque le rapport R est plus élevé (Tableau 19). L'influence des tensions superficielles, et non celle des viscosités, est prépondérante pour comparer les vitesses d'imbibition de l'eau et du white-spirit.

Tableau 19 : Valeurs des tensions superficielles, viscosités et rapports, pour l'eau et le white-spirit.

Solvants	Viscosité η (cP)	Tension superficielle γ(dynes/cm)	Rapport R = γ/η
Eau	1,00	72,7	72,7
White -spirit	0,96	24,2	25,2

Comme les expériences de traitement des éprouvettes ont été réalisées en immersion totale (programme « 3 Monuments ») ou au pinceau (programme « Champagne-Ardenne »), la cinétique d'imbibition peut varier. La vitesse d'imbibition ne permet donc pas d'expliquer les différences observées entre le VP1311 (microémulsion aqueuse) et les H224 et DF104.

Ensuite, lors de la phase d'imbibition, il y a compétition entre l'adsorption des molécules par le substrat et le transfert dans le réseau poreux. A cette compétition s'ajoutent les problèmes liés directement au transfert. Ainsi, lorsque la solution diffuse dans la porosité, il y a un effet de rétention : le solvant imprègne le matériau poreux plus en profondeur que les molécules d'organosilicones. Les macromolécules de polysiloxanes, de même que les particules de la microémulsion, ont des temps de diffusion dans le substrat plus faible que le solvant qui les entraîne. Ce phénomène de rétention est décrit par Puterman (Puterman, 2000), qui a comparé la profondeur de pénétration du liquide après traitement (1h d'imbibition capillaire) avec la hauteur de la partie hydrofugée après une semaine de séchage (Figure 56), sur des mortiers (mélange de ciment, chaux et sable). Pour le VP1311, après 1h d'absorption par capillarité, le liquide pénètre jusqu'à 28 mm, mais la partie effectivement hydrofugée, mesurée après 1 semaine, est de 12 mm environ. Pour le polysiloxane en solvant organique, produit équivalent au H224, la pénétration du liquide est environ 35 mm, et la profondeur de traitement effective est de 20 mm.

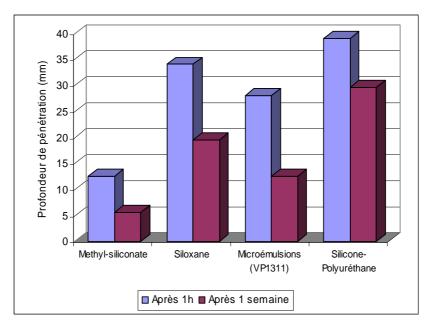


Figure 56 : Profondeur de pénétration de produits hydrofuges sur des éprouvettes de mortier (D'après Puterman, 2000).

Dans le cas du VP1311, le manque de pénétration de l'hydrofuge peut s'expliquer par la déstabilisation de la microémulsion pendant la phase d'imbibition ou par un rapport défavorable entre la taille des gouttelettes de la microémulsion et la taille moyenne des accès aux pores. En effet, sur les pierres de Courville et de Saint-Pierre-Aigle dont les accès aux pores sont les plus faibles (Tableau 12), la profondeur hydrofugée est de 0,1 mm. En d'autres termes, on suppose que les gouttelettes de microémulsion colmatent la surface et ne pénètrent pas dans la porosité de la pierre.

Cependant, Puterman (2000) néglige un troisième phénomène, qui a lieu pendant la phase de séchage : la redistribution des molécules actives qui n'ont pas été adsorbées pendant la phase d'imbibition. Lorsque le solvant s'évapore, une partie des molécules actives est entraînée par le solvant, au lieu de se déposer à la surface des pores, et va s'accumuler près de la surface. Ce phénomène de « retrait » s'accentue lorsque les concentrations sont faibles (Bromblet et al., 2002b).

Ces trois phénomènes permettent d'expliquer les différences de profondeur de pénétration observées sur la Figure 56 :

- Le H224, en solution dans le white-spirit, peut pénétrer en profondeur, car il contient des oligomères et des polymères de faible taille. Lors du traitement au pinceau (programme « Champagne-Ardenne »), l'application en deux temps permet d'obtenir une profondeur de pénétration plus importante. En répétant l'application, on réduit la perte de matière active en limitant le processus d'évaporation qui aurait pu avoir lieu après la première phase de traitement.
- La profondeur de pénétration du DF104 ne semble pas dépendre de la technique d'application, puisque la valeur moyenne est la même dans les deux cas. Le DF104 est composé de macromolécules de grandes tailles, dont la diffusion est sûrement très faible. Il y a un important effet chromatographique. Lors de l'évaporation, il y a peu de « retrait », la résine, déjà polymérisée, se dépose à la surface des pores et réticule.
- La raison pour laquelle les pierres traitées avec le VP1311 présentent une profondeur hydrofugée très faible, comparée aux deux autres produits, n'est a priori pas lié à des différences de cinétique solvant/eau, mais plutôt dû à un problème de pénétration des gouttelettes de la microémulsion aqueuse. La pénétration des gouttelettes est réduite du fait d'un blocage mécanique lié à leur taille ou induite par la déstabilisation de l'émulsion et la coalescence partielle des molécules.

Il a également été montré dans le Chapitre 5.Partie B.1, que les propriétés intrinsèques des pierres ont une influence sur la quantité de résidu sec et donc sur la consommation du produit lors du traitement. La quantité de résidu sec des produits silicones est beaucoup plus importante sur la craie de Champagne qui est la pierre la plus capillaire. Ensuite dans Chapitre 5.Partie B.2, l'influence des caractéristiques pétrophysiques sur la pénétration des produits a été mise en évidence. Les pierres les plus capillaires présentent les plus grandes profondeurs de pénétration (Figure 44), quel que soit le type de produit hydrofuge appliqué et son mode d'application. En effet, les pierres dont la profondeur de pénétration moyenne dépasse 4 mm sont la pierre de Saint-Maximin et la craie de Champagne, qui ont des coefficients de capillarité égaux à 21.4 et 21.1 kg.m⁻².h^{-1/2} respectivement. La distribution porale influence aussi la profondeur de pénétration des produits. En effet, les pierres de Courville et de Jaumont, qui présentent des coefficients de capillarité similaires, montrent des profondeurs de pénétration légèrement différentes : 1,9 mm pour la pierre de Jaumont et seulement entre 0,3 et 1,2 mm pour la pierre de Courville, suivant le mode d'application. Cet écart observé entre les profondeurs de pénétration peut s'expliquer par une différence de la distribution porale, puisque la pierre de Courville a des pores très fins, avec un diamètre moyen égal à 0,2 µm, alors que le diamètre moyen pour la pierre de Jaumont est de 0,9 µm. A capillarité égale, les pierres ayant des pores très fins présentent une plus faible profondeur de pénétration.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont en accord avec les conclusions de Fischer (1993), qui avait mis en évidence l'importance des propriétés pétrophysiques des roches lors de l'hydrofugation par des silicones, en particulier avec le H224. Ainsi, même si les paramètres relatifs aux produits hydrofuges influencent la consommation en produit lors du traitement et sa profondeur de pénétration, les caractéristiques pétrophysiques du substrat l'emportent largement. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer lors d'une étude préalable les propriétés intrinsèques du support pour optimiser les conditions d'application afin d'obtenir une meilleure consommation en produit et une meilleure profondeur de pénétration.

2. Confrontation des résultats aux recommandations (Sasse et Snethlage, 1997)

Pour évaluer l'efficacité d'un traitement, les paramètres les plus souvent étudiés sont l'angle de contact ou le temps d'absorption d'une microgoutte ainsi que le coefficient d'imbibition capillaire, évalués en fonction de la consommation en produit. Certaines études incluent également l'évaluation des effets secondaires comme la modification de la couleur (Aldi et al., 1995 ; Calia et al., 1996 ; Alvarez et Fort-Gonzalez, 2001) ou la réduction de la perméabilité à la vapeur d'eau (Aldi et al., 1995; Appolonia et al., 1995; Puterman, 2000, Alvarez et Fort-Gonzalez, 2001). La profondeur de pénétration d'un hydrofuge n'est pas toujours considérée comme un critère de choix majeur lors de la sélection d'un produit. En effet, Alvarez (Alvarez et Fort-Gonzalez, 2001) remarque qu'une meilleure pénétration n'implique pas toujours une meilleure performance, lors de la mesure de l'angle de contact. La pénétration des produits n'est d'ailleurs pas toujours mesurée (Appolonia et al., 1995). Pourtant Delgado-Rodrigues (Delgado-Rodrigues et Charola, 1996) reconnaît que la présence du produit hydrofuge en profondeur est un facteur positif, et donc que la mesure de la profondeur de pénétration est un paramètre à prendre en compte pour l'évaluation de l'efficacité des produits hydrofuges. En outre, même si la profondeur de pénétration ne semble pas avoir d'effet direct sur les performances du traitement (Alvarez et Fort-Gonzalez, 2001), elle a un impact sur la durabilité du traitement (Wendler, 1997; Charola, 2003). Ainsi, De Witte (De Witte et al., 1995) a établit une corrélation entre la quantité de solution de siloxanes absorbée et la durabilité du traitement après

vieillissement artificiel. En conséquence, la profondeur de pénétration est ici considérée comme un facteur qu'il est important de mesurer afin d'évaluer l'efficacité et plus tard la durabilité des traitements hydrofuges.

Le Tableau 20 rassemble les deux critères pour évaluer l'efficacité des traitements (l'angle de contact et le coefficient d'absorption d'eau par capillarité), et les deux paramètres principaux pour estimer les effets secondaires, dus aux traitements (la différence globale de couleur et le coefficient de transfert de la vapeur d'eau), ainsi que la profondeur de pénétration. Le but étant ici d'estimer quel produit montre les meilleures performances. Lors d'une étude préalable pour la sélection d'un produit hydrofuge, la littérature s'accorde sur le choix suivant : le meilleur traitement est celui qui présente le caractère hydrophobe le plus important (mis en évidence par des mesures d'angle de contact ou d'imbibition capillaire), tout en induisant les plus faibles variations de couleur et la plus faible réduction de la perméabilité à la vapeur d'eau (Calia et al., 1996 ; Alvarez et Fort-Gonzalez, 2001). Des valeurs numériques, déterminées de façon empirique (Sasse et Snethlage, 1997), ont été proposées afin d'aider à l'évaluation de ces différents paramètres. Deux précisions ont été faites dans cette étude (Tableau 20) :

- les recommandations indiquent que le traitement ne doit pas induire de changement de couleur, ceci a été traduit par $\Delta E \le 3$;
- l'angle de contact doit être supérieur ou égal à 90°, ce qui correspond à des classes d'angle de 4 ou 5 (Figure 28).

Tableau 20: Bilan «impact des traitements» (les valeurs en rouge ne correspondent pas aux recommandations).

Pierres	Produits	Profondeur de pénétration	Coefficient de capillarité	Classe d'angle	Différence globale de couleur	Réduction du transfert vapeur d'eau
Recomman	adations*	- (mm)	$W \le 0, 1$ $kg.m^{-2}.h^{-1/2}$	5	$\Delta E \leq 3$	≤ 30 %
	Imlar	-	0,4	3	3,1	n.d.
Courville-	H224	0,4	0,1	5	2	8
3M	DF104	0,5	0,1	5	1,9	12
	VP1311	0,1	0,2	5	3,5	n.d.
	Imlar	-	0,3	3	5	61
Saint-	H224	4,2	0,1	5	3,2	60
Maximin	DF104	5,5	0,1	5	3,1	64
	VP1311	0,9	0,1	5	2,4	1
	Imlar	-	0,4	3	3,4	27
Saint-Pierre-	H224	1,7	0,1	5	1,9	15
Aigle	DF104	2,2	0,1	5	1,8	12
S	VP1311	0,2	0,2	5	2,3	-7
	Imlar	-	0,6	4	4,1	n.d.
Vernon	H224	n.d.	0,0	5	1,7	39
vernon	DF104	n.d.	0,0	5	1,6	28
	VP1311	n.d.	0,1	5	2,2	33
	Imlar	-	n.d.	3	2,7	31
Courville-	H224	1,8	0,1	5	3,4	20
CA	DF104	1	0,3	5	3,4	n.d.
	VP1311	0,8	0,1	5	4,1	14
	Imlar	-	n.d.	3	7,3	28
Savonnières	H224	2,8	0,1	5	4,6	65
Savonnieres	DF104	2,8	0,1	5	5,3	25
	VP1311	1	0,1	5	6,8	65
	Imlar	-	n.d.	3	1,7	88
Craie	H224	8,8	0,1	5	3,4	89
Craie	DF104	6	0,1	5	4,2	18
	VP1311	1	0,3	5	2,4	101
	Imlar	-	n.d.	3	2,6	62
Charentenay	H224	4,5	0,0	5	6,4	18
Charchichay	DF104	3	0,1	4	5,2	9
	VP1311	2	0,0	5	4,7	10
	Imlar	-	n.d.	3	4,2	18
Jaumont	H224	3	0,1	5	5,3	-17
Jaumont	DF104	2	0,2	5	5,4	-34
	VP1311	0,8	0,1	5	4,7	-15
	Imlar	-	n.d.	4	n.d.	10
Langres	H224	n.d.	0,0	5	n.d.	-31
Lungi Co	DF104	n.d.	0,0	5	n.d.	85
	VP1311	n.d.	0,4	5	n.d.	196

^{*} d'après Sasse et Snethlage (1997).

Globalement, l'effet hydrofuge obtenu à la surface des éprouvettes traitées avec l'Imlar est faible, alors que celui des produits siliconés est très performant. En effet pour les produits siliconés, la classe d'angle de contact est généralement égale à 5 et le coefficient de capillarité inférieur à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}

(Tableau 20). Leur effet est équivalent quel que soit le type de produit, et pratiquement indépendant du type de pierre sur laquelle le traitement est appliqué. En revanche les effets secondaires que les produits induisent dépendent à la fois du produit appliqué et du type de pierre traitée. La différence globale de couleur (Figure 51) et la perméabilité à la vapeur d'eau (Figure 54 et Figure 55) varient fortement en fonction de la pierre et du produit utilisé. Cependant, la plupart des traitements entraînent un changement de couleur à la surface des pierres visible à l'œil nu.

Lors de l'application, l'Imlar, une dispersion acrylique contenant du Téflon, forme un film relativement opaque à la surface du substrat. Les mesures effectuées sur les éprouvettes avant exposition montre que l'Imlar satisfait rarement les critères de recommandations (Sasse et Snethlage, 1997), cités précédemment, puisque son caractère hydrophobe est jugé peu performant. En effet, la classe d'angle de contact est toujours inférieure à 4, quelle que soit la pierre traitée, et le coefficient de capillarité mesuré uniquement lors du programme « 3 Monuments » est toujours supérieur à 0,1 kg.m⁻ ².h^{-1/2}. Ceci est relativement inattendu puisque le Téflon, qui présente une tension superficielle très basse (18 dynes.cm⁻¹), est utilisé dans l'industrie comme traitement de surface pour réduire la tension superficielle des matériaux. Ainsi, l'application d'une couche à la surface des matériaux permet de les rendre non-mouillants, car les liquides ont, pour la plupart, une tension superficielle critique supérieure à 20 dynes. cm⁻¹, c'est-à-dire supérieure à celle du Téflon. Toutefois, la présence de Téflon dans l'Imlar n'avait pas pu être mise en évidence ni par analyse IRTF, ni par analyse SEM-EDX, lors de l'étude préalable au programme « 3 Monuments », menée en collaboration par l'IRPA-KIK et le LRMH. La quantité de Téflon présente dans l'Imlar est inférieure à 0,1%, valeur confirmée par le fabricant (Doerken, France). Cette quantité n'est peut être pas suffisante pour rendre le film d'Imlar totalement hydrofuge. De plus, les effets secondaires dus au traitement sont importants. Les changements de couleur de la surface de la pierre sont généralement visibles à l'œil nu, sauf pour trois d'entre elles (la pierre de Courville du programme « Champagne-Ardenne », la craie de Champagne et la pierre de Charentenay).

L'hydrophobicité obtenue par les traitements au H224 correspond toujours aux recommandations (classe d'angle de 5, et $W \le 0.1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$). Il en est de même pour le DF104, qui présente cependant une exception, pour la pierre de Courville du programme « Champagne-Ardenne ». En revanche, les valeurs des coefficients de capillarité des pierres traitées avec la microémulsion aqueuse VP1311 sont parfois supérieures à la valeur recommandée. De plus le VP1311 modifie souvent le transfert de la vapeur d'eau, et la couleur de la pierre de façon trop importante. La mauvaise performance du VP1311 est sûrement une conséquence de sa faible profondeur de pénétration. En effet, dans le cas d'un traitement au VP1311, les molécules actives s'accumulent et polymérisent à proximité de la surface, formant un film dense qui colmate en partie les pores, limite ainsi le transfert de vapeur d'eau et modifie notablement la couleur de la pierre. Dans le cas d'un traitement au H224 ou au DF104, les produits pénètrent plus en profondeur dans le réseau poreux de la pierre et la meilleure répartition du polymère siliconé permet un meilleur transfert de la vapeur d'eau.

Chapitre 6. Evolution des propriétés des pierres hydrofugées : éprouvettes exposées aux pluies

Dans le chapitre précédent, une première évaluation des produits hydrofuges a été effectuée en déterminant leur efficacité juste après application du traitement. Ce chapitre s'intéresse à l'évaluation de la durabilité des traitements et il concerne donc les éprouvettes exposées aux pluies sur les cinq monuments des programmes d'exposition. L'existence dans le programme « 3 Monuments » de plusieurs séries d'échantillons, ayant des durées d'exposition différentes, permet d'étudier les évolutions temporelles des différents paramètres.

Lors du suivi des éprouvettes sur site, le cas particulier de la gaize d'Argonne a été mis en évidence. Toutes les éprouvettes ont éclaté après le premier hiver, aussi bien à Langres où le climat est très rigoureux, qu'à Reims ou Charleville-Mézières (Figure 57). Le gel agit en dilatant les vacuoles gorgées d'eau et conduit à l'éclatement de la pierre (Laurent, 1948). Déjà lors des mesures en laboratoire, la faible résistance des éprouvettes aux tests avait laissé supposer que les blocs prélevés en carrière étaient de piètre qualité. C'est pourquoi la suite de ce chapitre ne fait pas mention de la gaize d'Argonne.



Figure 57 : Echantillons de gaize d'Argonne, exposés à Charleville-Mézières, 09/02/2000. (Photo : F. Boutin)

Partie A. Evolution de la masse

Le premier paramètre étudié après l'exposition est la masse, afin d'estimer le niveau d'altération de l'éprouvette. En effet, des phénomènes de dissolution affectent les pierres exposées aux pluies. En pesant l'éprouvette après exposition, et en comparant cette valeur à la masse initiale, on détermine la quantité de matière perdue par action chimique (la dissolution) et par action physique (dessertissage de grains, action mécanique de la pluie et du vent). Les phénomènes de dissolution sont prépondérants par rapport à l'apport de matière par dépôt de poussières ou par le développement de colonisation biologique. La différence entre la masse de l'éprouvette après exposition et la masse initiale étant négative, on parle de perte de masse.

Toutes les pesées sont faites en laboratoire, après conditionnement à 20°C et 58 % HR.

1. Echantillons non traités

Sur la Figure 58 est présentée l'évolution de la différence entre la masse après exposition et la masse initiale de l'éprouvette, pour le programme « 3 Monuments », en fonction de la durée d'exposition. La perte de masse augmente en fonction de la durée d'exposition et elle est inférieure à 1 % après 9 ans d'exposition, sauf pour la pierre de Vernon qui présente des variations plus chaotiques.

La qualité des échantillons de pierre de Vernon exposés s'est avérée très disparate. Les observations visuelles réalisées avant traitement avaient montré que certains présentaient une surface plus rugueuse que d'autres avant traitement ainsi que de nombreuses fragilités, ce qui a pu entraîner des pertes de matière plus ou moins importantes, venant s'ajouter au phénomène naturel de dissolution. In fine, la pierre de Vernon peut présenter des pertes de masse importante, supérieures à 3,5 % à Saint-Denis (Figure 58), mais dont l'origine n'est pas claire. Les échantillons peuvent être regroupés en deux lots, suivant leur état de surface avant exposition : ceux présentant une surface lisse et ceux ayant une surface rugueuse. Afin de vérifier si certains échantillons étaient contaminés ou non avant l'exposition sur site, des analyses de la teneur en sels, par chromatographie ionique, ont été réalisées. Les résultats prouvent que les pierres ne sont pas contaminées par des sels, sans permettre de différencier les deux lots d'échantillons (Annexe 5 : Etude spécifique de la pierre de Vernon). En revanche, la mesure de vitesse du son différencie les deux lots, les échantillons « rugueux » ayant une vitesse du son plus faible (3,5 km.s⁻¹) que les échantillons « lisses » (5 km.s⁻¹). Mais la différenciation par des vitesses du son ne s'explique pas par une différence de porosité, ni par une différence de distribution de pores (mesures en Annexe 5 : Etude spécifique de la pierre de Vernon).

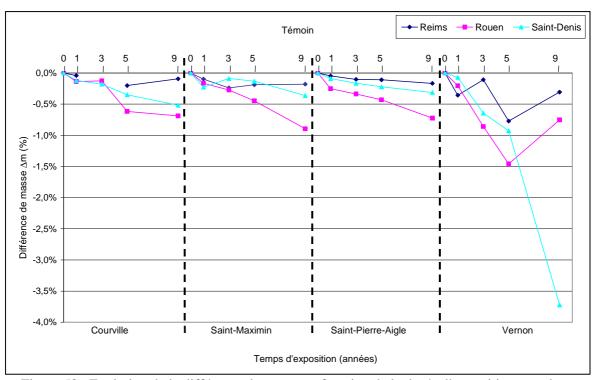


Figure 58 : Evolution de la différence de masse en fonction de la durée d'exposition pour les éprouvettes non traitées du programme « 3 Monuments ».

Si l'on excepte la pierre de Vernon, il apparaît que pour les pierres du programme « 3 Monuments », les valeurs de perte de masse semblent similaires d'un lithotype à l'autre, mais varient selon le site d'exposition. La masse diminue plus ou moins rapidement, mais après 9 ans d'exposition, la perte de masse la plus grande est observée à Rouen (Tableau 21), et la plus faible à Reims.

Tableau 21: Différence de masse (%) après 5 et 9 ans d'exposition, programme « 3 Monuments ».

	Rei	ims	Ro	uen	Saint-Denis		
	5 ans 9 ans		5 ans	5 ans 9 ans		9 ans	
Courville	-0,20	-0,09	-0,62	-0,69	-0,35	-0,52	
Saint-Maximin	-0,19	-0,18	-0,45	-0,9	-0,13	-0,36	
Saint-Pierre-Aigle	-0,11	-0,17	-0,43	-0,72	-0,22	-0,31	
Vernon	-0,77	-0,31	-1,46	-0,75	-0,93	-3,72	

Après 6,5 ans d'exposition à Reims, les pertes de masse sur les éprouvettes du programme « Champagne-Ardenne » (Tableau 22) sont comparables à celles mesurées à 5 et 9 ans dans le programme « 3 Monuments » (Tableau 21). Elles varient très peu d'une pierre à l'autre (entre 0,17 et 0,22 %), sauf pour la craie de Champagne qui présente la perte de masse la plus importante à Reims (0,36 %). A Langres, les pertes de masse sont plus importantes et varient plus suivant le type de pierre (entre 0,14 % et 0,39 %). L'éprouvette de craie exposée à Langres a éclaté lors du premier hiver (2000), probablement sous l'action du gel.

Tableau 22 : Différence de masse (%) après 6,5 ans d'exposition, programme « Champagne-Ardenne ».

	Langres	Reims
Courville	-0,24	-0,17
Savonnières	-0,25	-0,22
Craie de champagne	Cassé	-0,36
Charentenay	-0,14	-0,18
Jaumont	-0,32	-0,22
Langres	-0,39	-0,2

2. Influence du traitement sur la perte de masse

Dans ce paragraphe, qui traite de l'influence du traitement appliqué sur l'évolution de la masse de l'échantillon, les durées d'exposition ne sont pas indiquées afin de simplifier la représentation graphique (Figure 59 et Figure 60). Néanmoins, pour chaque série, le point ayant la différence de masse (Δ m) la plus faible correspond généralement au premier point de mesure, à 1 an d'exposition, alors que le point le plus négatif est celui mesuré après 9 ans d'exposition.

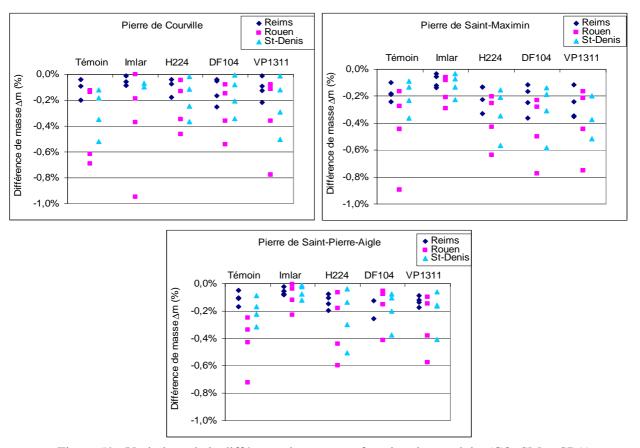


Figure 59: Variations de la différence de masse en fonction des produits (CO, SM et SPA).

Pour les échantillons de pierre de Courville, Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle (Figure 59), les pertes de masse observées sur les échantillons traités sont inférieures à 1 %, comme pour les échantillons témoins.

L'Imlar limite de façon effective la perte de masse, qui est inférieure à 0,3 %, à part pour les échantillons de pierre de Courville exposés à Rouen. Dans ce cas unique, la perte de masse maximum observée (0,95 %) ne correspond pas à l'échantillon exposé 9 ans mais à celui exposé 1 an. Ce comportement atypique est isolé et il est peut-être dû à une erreur de mesure lors de la pesée initiale ou à un défaut spécifique de la pierre conduisant à une altération préférentielle : ce point de mesure n'est pas pris en considération pour la discussion.

En ce qui concerne les produits siliconés, les pertes de masse des échantillons traités sont relativement similaires à celles des témoins. Le H224, le DF104 et le VP1311 ne réduisent pas la perte de masse.

Sur la pierre de Vernon, dont les pertes de masse des échantillons témoins sont plus importantes, les traitements hydrofuges produisent des effets analogues. L'Imlar réduit d'environ 90 % la perte de masse, alors que les produits silicones n'ont pas d'influence.

Sur le site de Saint-Denis, de fortes pertes de masse sont observées sur certains échantillons témoins et traités au VP1311. Elles correspondent à des pertes de matière par desquamation sur les faces latérales des cubes. Comme indiqué précédemment, deux lots d'échantillons ont été mis en évidence. La cause des pertes de masse, par desquamations et cassures, est incertaine.

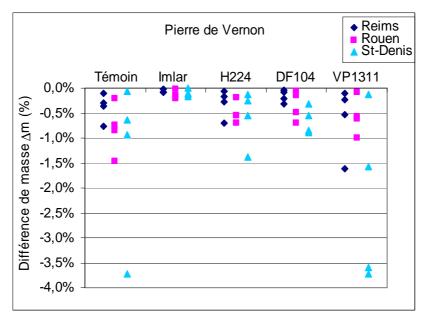


Figure 60 : Variations de la différence de masse en fonction des produits (VE).

3. Taux de récession

Le taux de récession T [µm.an⁻¹] a été calculé pour chacune des éprouvette exposée aux pluies à partir de la perte de masse rapportée à la durée d'exposition t [an] (Équation 34), en supposant que la perte de matière n'a lieu que sur la face supérieure exposée aux pluies (Baedecker et al., 1992). Cette hypothèse conduit toutefois à une surestimation du taux de récession.

$$T = \frac{\Delta m}{S \times d_{app} \times t}$$
 (Équation 34)

Avec S [µm²], la surface de l'échantillon et d_{app} [g.µm³] sa densité apparente.

Pour le programme « 3 Monuments », la moyenne du taux de récession T_{moy} [μm.an⁻¹] est calculée à partir des pertes de masse mesurées après 3 ans, 5 ans et 9 ans d'exposition. En effet, il a été constaté que la perte de masse et donc le taux de récession, sont très élevés pendant la première année d'exposition. Butlin (Butlin et al., 1992) parle « d'effet départ » (« starting effect ») pour expliquer les rapides pertes de masse qui se produisent lors des premiers évènements pluvieux après exposition des éprouvettes.

Pour le programme « Champagne-Ardenne », seul le taux de récession après 6,5 ans d'exposition est calculé.

3.1. Echantillons non traités

Le taux de récession moyen pour les pierres de Courville, Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle varie de façon similaire (Figure 61). Il est minimum à Reims, variant entre 17 et 31 μ m.an⁻¹, et maximum à Rouen, entre 56 et 65 μ m.an⁻¹. Pour la pierre de Vernon, le taux de récession est beaucoup plus élevé : il varie de 57 μ m.an⁻¹, à Reims à 187 μ m.an⁻¹ à Saint-Denis.

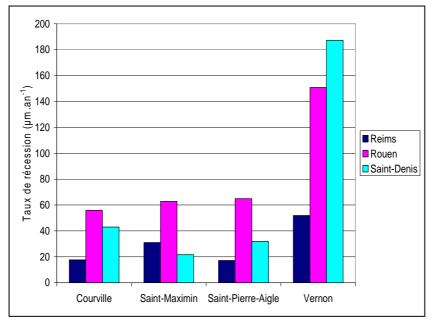


Figure 61 : Taux de récession pour les pierres non traitées du programme « 3 Monuments ».

Les pierres du programme « Champagne-Ardenne » ont des taux de récession beaucoup plus homogènes. Sur le site de Reims, le taux de récession moyen varie entre 19 µm.an⁻¹ pour la pierre de Charentenay et 40 µm.an⁻¹ pour la craie de Champagne ; et sur le site de Langres, il varie entre 16 µm.an⁻¹ pour la pierre de Charentenay et 45 µm.an⁻¹ pour la pierre de Langres. La pierre de Charentenay montre un taux de récession faible sur les deux sites, elle semble peu affectée par les phénomènes de dissolution. En revanche, la craie de Champagne y est très sensible. En outre, le taux de récession moyen est plus élevé à Langres qu'à Reims, en particulier pour les pierres de Jaumont et de Langres. Le climat plus rude et les pluies plus acides qu'à Reims (Tableau 6) conduisent à des pertes plus importantes.

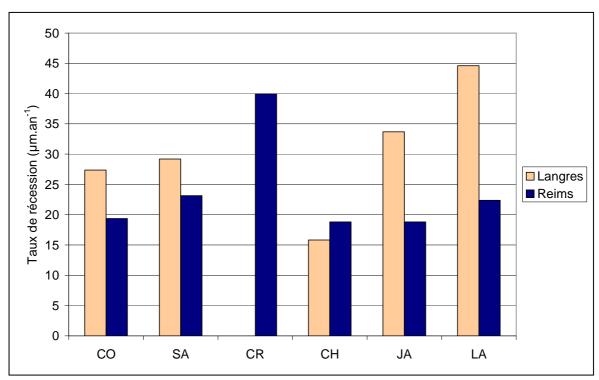


Figure 62 : Taux de récession pour les pierres non traitées du programme « Champagne-Ardenne ».

3.2. Influence du traitement sur le taux de récession

Comme les échantillons témoins de la pierre de Vernon présentent des taux de récession beaucoup plus importants que les trois autres pierres, le cas de cette pierre est traité séparément.

On s'intéresse dans un premier temps aux trois pierres du programme « 3 Monuments » ayant un comportement similaire pour les échantillons témoins. Les taux de récession moyens pour les quatre traitements sont comparés à ceux des échantillons témoins pour chaque pierre (Tableau 23).

Tableau 23 : Taux de récession global [µm.an⁻¹], sur toute la durée d'exposition, Programme « 3 Monuments » (Les valeurs en bleu, italique, sont inférieurs aux valeurs de l'échantillon non traité).

		Non traité	Imlar	H224	DF104	VP1311
	Courville	18	7	23	17	12
REIMS	Saint-Maximin	31	12	29	29	28
KEIMS	Saint-Pierre-Aigle	17	6	18	19	17
	Vernon	52	13	21	25	33
	Courville	56	27	38	42	45
ROUEN	Saint-Maximin	63	19	55	59	56
ROULIN	Saint-Pierre-Aigle	65	11	50	48	45
	Vernon	151	12	61	53	99
	Courville	43	8	29	24	36
SAINT-	Saint-Maximin	22	16	45	42	44
DENIS	Saint-Pierre-Aigle	32	8	38	26	31
	Vernon	187	17	82	82	80

Le traitement à l'Imlar diminue de façon considérable le taux de récession quel que soit le site et quelle que soit la pierre. Les variations du taux de récession pour les pierres traitées à l'Imlar sont comprises entre 6 et 19 µm.an⁻¹. Pour les trois produits siliconés (H224, DF104, VP1311), le taux de

récession reste inchangé ou diminue faiblement. Ils limitent peu la perte de matière au cours des années d'exposition.

En ce qui concerne la pierre de Vernon, les traitements limitent de façon importante le taux de récession quel que soit le site (Tableau 23, Figure 63). A Reims où le taux de récession pour le témoin est le plus faible (52 μm.an⁻¹), le taux de récession des éprouvettes traitées varient entre 13 et 33 μm.an⁻¹. Pour les sites de Rouen et de Saint-Denis, les échantillons témoins présentaient un taux très élevé (de 151 à 187 μm.an⁻¹), le taux de récession atteint 99 μm.an⁻¹ au maximum pour les échantillons traités. L'Imlar est le produit qui conduit à la baisse du taux de récession la plus forte, variations comprises entre 12 et 17 μm.an⁻¹, tandis que le comportement pour les trois traitements siliconés est similaire.

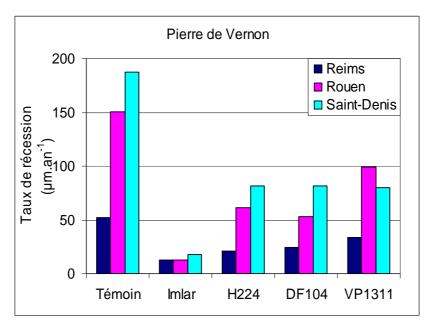


Figure 63: Evolution du taux de récession en fonction des traitements, pierre de Vernon.

Sur l'ensemble des pierres du programme « 3 Monuments », seul le traitement avec l'Imlar conduit à une baisse substantielle du taux de récession. L'effet des trois autres produits est relatif et la diminution entraînée est faible. Ces phénomènes ne sont pas similaires pour le programme « Champagne-Ardenne » où l'effet des produits est très aléatoire. Les résultats obtenus sur les différentes pierres ne permettent pas de confirmer ceux du programme « 3 Monuments ». En effet, l'Imlar ne limite la récession que sur la pierre de Courville, alors que pour les autres pierres, le taux de récession est équivalent à celui de l'échantillon témoin (Tableau 24). A l'opposé, le H224 et le DF104 semblent conduire à une baisse du taux de récession sur la majorité des échantillons, sauf sur la pierre de Courville. Le cas du VP1311 est le plus complexe, de manière générale il n'affecte pas le taux de récession, à part dans certains cas particuliers où il augmente (cas de la craie) ou diminue le taux de récession.

Tableau 24 : Taux de récession moyen [µm.an⁻¹], sur toute la durée d'exposition, Programme « Champagne-Ardenne » (Les valeurs en bleu, italique, sont inférieurs aux valeurs de l'échantillon non traité).

		Témoin	Imlar	H224	DF104	VP1311
	Courville	27	7	5	38	15
	Savonnières	29	28	28	4	31
LANGRES	Craie	Cassé	46	14	Cassé	Cassé
LANGRES	Charentenay	16	20	Cassé	22	Cassé
	Jaumont	34	23	22	2	27
	Langres	45	34	27	18	28
	Courville	19	5	9	19	16
	Savonnières	23	17	21	-1	23
REIMS	Craie	40	95	24	28	184
KEIVIS	Charentenay	19	22	10	6	7
	Jaumont	19	23	18	1	19
	Langres	22	24	15	7	16

Partie B. Evolution de la couleur

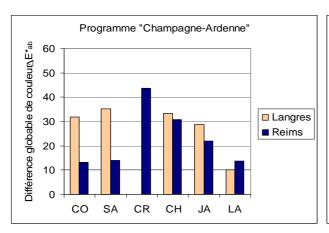
Lors de l'exposition aux pluies, l'action directe de la pluie lessive les façades, conduisant à un éclaircissement de la pierre. Les poussières et les particules, ayant pu s'accumuler sur la surface par temps sec, sont éliminées par ruissellement lors des périodes pluvieuses. Les phénomènes de dissolution provoquent la recristallisation de calcite formant un voile blanchâtre à la surface de la pierre (Camuffo et al., 1982). Cette action de la pluie ne vaut que pour les surfaces verticales. Dans le cas particulier, traité ici, des surfaces sub-horizontales, puisque l'inclinaison n'est que de 6°, on peut supposer que le ruissellement est moins marqué, voire que l'eau stagne à la surface de certaines éprouvettes les plus rugueuses. De plus la sub-horizontalité de la surface favorise le développement de microorganismes, tels que les algues ou les lichens, qui assombrissent la surface de la pierre.

Les mesures de couleur, en particulier du paramètre de luminance L*, permettent d'évaluer l'importance des changements de couleur entraînés par ces phénomènes.

1. Différence globale de couleur après exposition

La variation de couleur est mesurée sur le même échantillon avant et après exposition. La différence globale de couleur a été calculée pour les éprouvettes non traitées étant restées le plus longtemps sur site : 9 ans lors du programme « 3 Monuments » et 6,5 ans lors du programme « Champagne-Ardenne ».

La différence globale de couleur varie entre 10,1 et 43,7 dans le programme « Champagne-Ardenne » et entre 14,8 et 48,9 dans le programme « 3 Monuments » (Figure 64). Dans tous les cas, elle est largement supérieure à 3, indiquant un changement de couleur visible à l'œil nu.



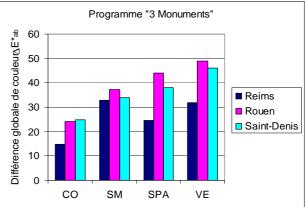


Figure 64 : Différence globale de couleur en fonction des pierres, programmes « 3 Monuments » et « Champagne-Ardenne ».

Dans les deux programmes, la différence globale de couleur est minimale à Reims. Sur ce site, c'est la pierre de Courville, pierre commune aux deux programmes, qui présente les plus faibles changements de couleur : 13,1 après 6,5 ans lors du programme « Champagne-Ardenne » et 14,8 après 9 ans d'exposition dans le cadre du programme « 3 Monuments ». D'ailleurs, la pierre de Courville semble peu sensible aux changements de couleur comparée aux pierres de Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle et Vernon, dont les valeurs de ΔE *ab oscillent entre 24,5 et 48,9. Enfin, c'est sur le site de Rouen que les changements de couleur sont les plus importants.

Les changements de couleur ayant lieu à la surface des pierres semblent dépendre principalement du site d'exposition, et donc des conditions environnementales. Mais la différence globale de couleur varie aussi en fonction du type de roche. En effet, le « soiling » est plus visible sur les pierres claires (Grossi et al., 2003), c'est-à-dire sur les pierres qui ont une valeur de luminance L* élevée. Or comme il est visible dans la Figure 64, les changements de couleur les plus remarquables (ΔE*_{ab} compris entre 40 et 50) ont lieu sur la craie de Champagne (L*=89) et la pierre de Vernon (L*=82), qui sont les roches les plus claires.

2. Evolution de l'assombrissement pour les échantillons non traités

L'étude de l'évolution de l'assombrissement a été effectuée sur les éprouvettes du programme « 3 Monuments », car il comporte quatre séries ayant des durées d'exposition différentes (1 an, 3 ans, 5 ans et 9 ans). La représentation de la différence de luminance en fonction de la durée d'exposition, pour les trois sites d'exposition (Figure 65), permet de distinguer des comportements différents selon les pierres. Alors que la tendance générale est à une décroissance immédiate de la luminance, pour les pierres de Saint-Maximin, de Saint-Pierre-Aigle et de Vernon, la pierre de Courville présente d'abord un éclaircissement de la surface pendant la première année ($\Delta L > 0$), avant de s'assombrir. Après 9 ans d'exposition, la différence de luminance pour la pierre de Courville est analogue sur les sites de Rouen et Saint-Denis, égale à -24. A Reims, elle atteint -15, en partie en raison de l'éclaircissement plus marqué de la première année d'exposition.

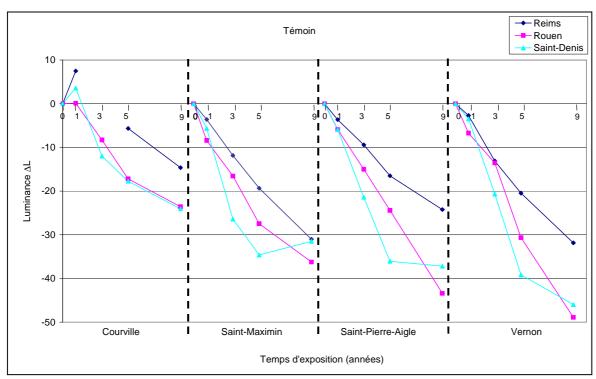


Figure 65 : Variations de la différence de luminance en fonction de la durée d'exposition pour les éprouvettes non traitées.

Pour les trois autres pierres, les valeurs atteintes après 9 ans d'exposition sont également similaires à Saint-Denis et à Rouen, bien que leur évolution soit différente. A Saint-Denis, la différence de luminance décroît rapidement pendant les 5 premières années, puis semble se stabiliser entre 5 et 9 ans d'exposition, alors que sur le site de Rouen, la décroissance, plus lente, est linéaire en fonction du temps, il n'y a pas de palier de stabilisation observé à la fin de l'exposition. De même, à Reims, la différence de luminance diminue linéairement en fonction de la durée d'exposition mais plus faiblement.

De façon analogue au calcul du taux de récession moyen, on détermine le taux d'assombrissement moyen, comme étant la moyenne des taux d'assombrissement T_{ass} [an⁻¹] (Equation 35), sur la partie linéaire de la courbe, c'est-à-dire jusqu'à 5 ans d'exposition.

$$T_{ass} = \frac{\Delta L}{t}$$
 (Équation 35)

D'après le Tableau 25, on remarque que le taux d'assombrissement moyen varie surtout en fonction du site d'exposition, et qu'il dépend peu du type de pierres. Durant les cinq premières années d'exposition, l'assombrissement est plus fort à Saint-Denis qu'à Rouen. Et il est très faible à Reims.

Tableau 25: Taux d'assombrissement T_{ass} [an⁻¹] après 5 ans d'exposition (SM, SPA, VE).

	Reims	Rouen	Saint-Denis
Saint-Maximin	3,7	5,9	7,1
Saint-Pierre-Aigle	3,2	5,2	6,7
Vernon	3,7	5,7	6,1
Moyenne	3,5	5,6	6,6

Le taux d'assombrissement n'est pas calculé pour les éprouvettes du programme « Champagne-Ardenne », puisque la linéarité de la différence de luminance en fonction du temps n'a pas pu être vérifiée.

3. Influence des traitements sur les variations de luminance

3.1. Programme « 3 Monuments »

Comme la pierre de Courville montre des variations particulières de la luminance en fonction de la durée d'exposition (éclaircissement de la surface pendant la première année d'exposition, puis assombrissement), son cas fera l'objet d'une étude séparée.

3.1.1. Cas général : pierres de Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle et Vernon

Bien que les variations de la luminance soient analogues pour les échantillons témoins de ces trois roches, l'influence des produits est plus diversifiée (Figure 66). La capacité des traitements à réduire l'assombrissement varient selon les sites, mais dépend aussi du type de pierres.

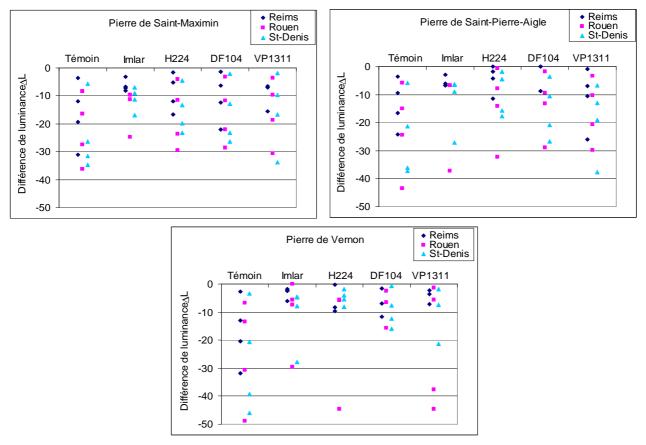


Figure 66: Variations de la luminance en fonction des produits (SM, SPA, VE).

Les traitements limitent plus l'assombrissement à Reims qu'à Rouen ou à Saint-Denis. Par exemple, sur le site de Reims, le H224 et l'Imlar réduisent de plus de 50 % la différence de luminance. Globalement le VP1311 ne modifie pas le comportement des échantillons vis-à-vis de l'assombrissement.

Sur la pierre de Vernon, les traitements provoquent un effet particulier. Seul le DF104 réduit durablement l'assombrissement. Les autres traitements ne font que le retarder. C'est le cas, par exemple, du H224 et de l'Imlar, sur le site de Rouen. En effet, les premiers points de mesures sont regroupés et ont des valeurs faibles, alors que la valeur maximum (à 9 ans) de la différence de luminance est semblable à celles des témoins.

3.1.2. Cas particulier de la pierre de Courville

Comme les échantillons témoins, les éprouvettes traitées commencent par s'éclaircir ($\Delta L > 0$) lorsqu'elles sont exposées aux pluies avant de s'assombrir ($\Delta L < 0$). Suivant les traitements appliqués, les éprouvettes s'éclaircissent plus ou moins (Figure 67).

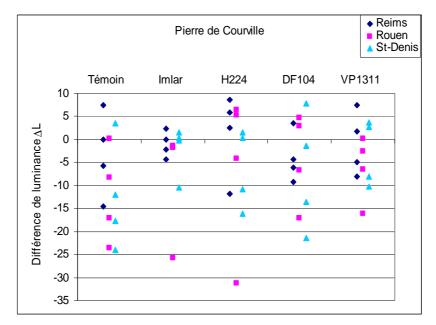


Figure 67 : Variations de la différence de luminance en fonction des produits, pierre de Courville.

Pour les produits silicones (H224, DF104 et VP1311), de nombreux points de mesure ont un $\Delta L > 0$, ils favorisent donc l'éclaircissement au début de l'exposition, mais ils n'empêchent pas l'assombrissement in fine. Suivant les sites, les valeurs maximales sont comprises entre -8 pour le VP1311 à Reims et -31, pour le H224 à Rouen. Quant à l'Imlar, il réduit nettement l'assombrissement à Reims et à Saint-Denis. Les points de mesure sont regroupés et leurs valeurs sont faibles. Mais à Rouen, bien que les premiers points de mesure soient regroupés, le dernier est largement écarté. On observe aussi ce même phénomène très nettement pour le H224, et dans une moindre mesure pour le DF104 et le VP1311. Au début de l'exposition, l'assombrissement est moyen, mais il augmente fortement entre 5 et 9 ans, de telle sorte que, au bout de 9 ans, les valeurs de ΔL sont proches de celles des témoins non traités.

3.2. Programme « Champagne-Ardenne »

Sur le site de Reims, la différence de luminance pour les témoins représente un large intervalle de valeurs : de -13 pour la pierre de Courville à -43,6 pour la craie de Champagne (Figure 68).

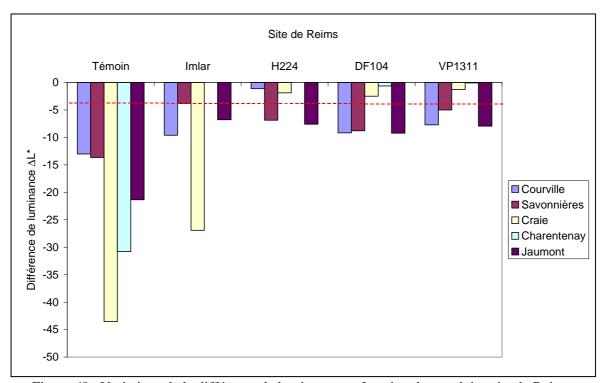


Figure 68 : Variations de la différence de luminance en fonction des produits, site de Reims.

Pour les éprouvettes traitées, la différence de luminance après exposition varie entre -0,1 et -9,6 mis à part l'exception de l'Imlar sur la craie de Champagne. Non seulement les produits limitent l'assombrissement, mais leur action est telle que dans certains cas, aucune modification de la couleur n'est visible à l'œil nu après 6,5 ans d'exposition ($\Delta L < 3$).

Sur le site de Langres, les éprouvettes témoins s'assombrissent de façon homogène, mais plus fortement qu'à Reims, la différence de luminance étant comprise entre -28,4 et -34,7 (Figure 69). Sur ce site où les conditions engendrent de fortes modifications de couleur à la surface de la pierre (Figure 64; Figure 69), certains produits, comme le VP1311 et l'Imlar, ne permettent plus de limiter de façon effective l'assombrissement. Les valeurs de différence de luminance pour les éprouvettes traitées au VP1311 sont comprises entre -22,1 et -32,9, et ne sont que légèrement inférieures à celles des témoins. L'Imlar réduit l'assombrissement sur les pierres de Savonnières et Jaumont, mais pas sur les pierres de Courville et Charentenay. Globalement, le DF104 et le H224 réduisent toujours la différence de luminance, mais plus faiblement que sur le site de Reims.

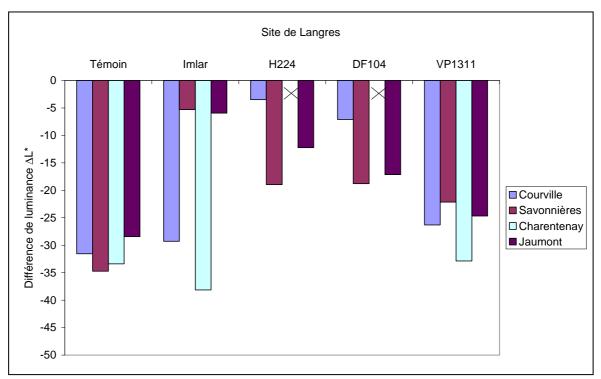


Figure 69 : Variations de la différence de luminance en fonction des produits, site de Langres.

4. Evolution de la chromaticité

L'étude des variations de luminance a montré qu'il y avait un fort assombrissement de la surface des éprouvettes, après exposition aux pluies, et que les produits, à part l'Imlar, dans la majorité des cas, ne limitent que faiblement cet assombrissement. Ainsi, pour l'étude des variations de la chromaticité, l'influence des traitements est négligée.

4.1. Chroma

La représentation de la chroma C en fonction de L^* permet d'établir si l'assombrissement s'accompagne d'un changement, ou non, de la chromaticité, lors de l'exposition.

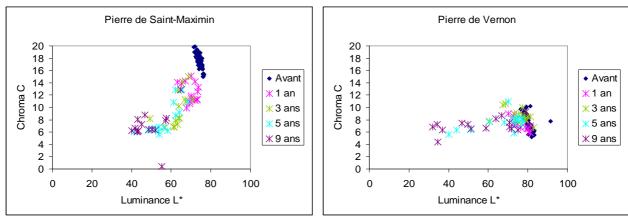


Figure 70: Variations de la chroma en fonction de la luminance (SM et VE).

^{*}Les éprouvettes de Charentenay traitées au H224 et DF104 sont cassées.

Deux exemples sont présentés sur la Figure 70 : la chromaticité de la pierre de Saint-Maximin diminue en même temps que l'assombrissement, alors que pour la pierre de Vernon, seule la luminance est atténuée lors de l'exposition. Pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle (graphique en Annexe 9 : Données supplémentaires), la chromaticité diminue lors de la première année d'exposition, puis se stabilise, alors que la luminance diminue de façon continue au cours du temps. Pour la pierre de Courville (graphique en Annexe 9 : Données supplémentaires), la chromaticité suit les variations de la luminance. Au début de l'exposition, les deux paramètres C et L* sont stables, et après 5 ans, ils diminuent.

4.2. Variations des paramètres a* et b*

Comme la chromaticité varie lors de l'exposition pour les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, l'évolution des paramètres a* et b* a été étudiée plus en détail pour ces deux pierres (Figure 71). Dans les deux cas, la moyenne sur l'ensemble des échantillons du paramètre b* diminue de façon importante de 17,6 à 6,8 pour la pierre de Saint-Maximin et de 12,4 à 6,4 pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle. Les deux pierres perdent leur teinte jaune. De plus, pour la pierre de Saint-Maximin, sur l'ensemble des échantillons, la moyenne du paramètre a* diminue aussi de 0,1 à -1,2, indiquant un verdissement de la surface, probablement dû au développement de la colonisation biologique.

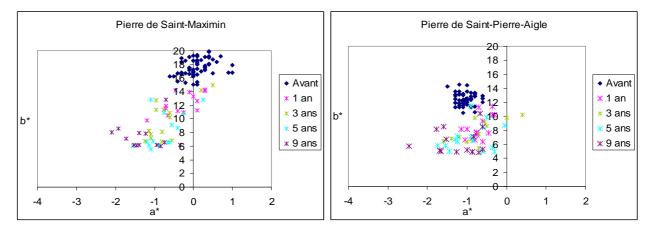


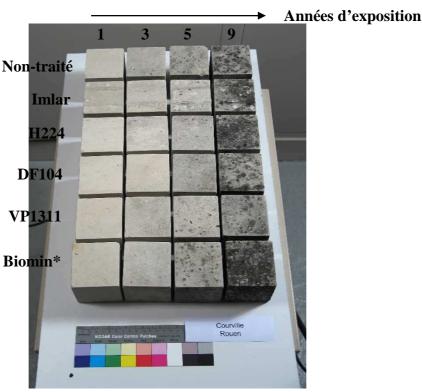
Figure 71 : Variations des paramètres de chromaticité a* et b* (SM, SPA).

Partie C. Caractérisation de la colonisation biologique

Lors du suivi sur site, il est apparu que des microorganismes se développaient à la surface des éprouvettes et que les traitements hydrofuges semblaient limiter ou retarder l'implantation des colonisations micro-organiques (Leroux et Boutin, 2002). La nature et l'importance du recouvrement biologique varient suivant les sites. En observant les éprouvettes, il apparaît rapidement que Rouen est le site où la colonisation biologique s'est la plus développée (cf. Annexe 6 : Fiches pierres, en particulier A58, E45, G31).

Non seulement, le développement de microorganismes modifie l'aspect visuel de la pierre mais il joue aussi un rôle dans la détérioration de la surface de la pierre (Warscheid et Braams, 2000; Krumbein 2004). Etant donné que la biocolonisation est un facteur d'altération non négligeable, il est apparu nécessaire d'aborder la description des mécanismes de colonisation et d'altération. Cependant une étude très complète aurait nécessité la réalisation d'essais trop nombreux, au détriment des tests pétrophysiques et des analyses chimiques présentés dans ce mémoire. C'est pourquoi ce chapitre

présente une description succincte de la biocolonisation des éprouvettes exposées aux pluies. L'étude détaillée de chaque échantillon est présentée sous forme de fiche en annexe (Annexe 6 : Fiches pierres). Le développement biologique n'est en général visible à l'œil nu que sur les éprouvettes ayant plus de 5 ans d'exposition aux pluies, et une forte augmentation de la surface colonisée est observée entre 5 et 9 ans, comme on peut l'observer sur les séries d'éprouvettes de pierre de Courville exposées



à Rouen sur la Figure 72.

Figure 72 : Séries d'éprouvettes de pierre de Courville, exposées à Rouen.

Ainsi, seules les pierres ayant 5 ou 9 ans d'exposition ont fait l'objet d'une étude détaillée pour décrire les différentes espèces s'étant développées à la surface des éprouvettes et déterminer le pourcentage de surface recouverte par ces développements.

La surface des éprouvettes du programme « Champagne-Ardenne » est aussi colonisée par des microorganismes, mais les colonisations sont peu étendues, et le recouvrement est faible. Pour ces éprouvettes, la nature du développement biologique est détaillée, mais il n'y a pas eu de quantification de la surface colonisée (Annexe 6 : Fiches pierres).

1. Quantification de la surface colonisée

Avec le logiciel d'analyse d'images, la surface des éprouvettes recouvertes par des microorganismes est quantifiée, permettant une comparaison des différents échantillons entre eux. Les pourcentages de surface colonisée (Figure 73) confirment les observations visuelles : la colonisation biologique est plus développée à Rouen qu'à Saint-Denis et Reims. Leroux (Leroux et Boutin, 2002) fait remarquer que le développement spectaculaire des lichens nitrophiles observés à la surface des éprouve transde Rousniest comparable à la croissance de microorganismes sur la cathédrale elle-mên giomin) ne fait pas l'objet d'analyse dans le cadre de cette étude.

Sur un même site, l'éprouvette non-traitée est généralement plus colonisée que les éprouvettes traitées, sauf à Reims, où la colonisation biologique est très peu présente. A Reims, un comportement différent est remarqué pour les éprouvettes traitées par le VP1311 : après 9 ans d'exposition, la biocolonisation se développe fortement sur ces éprouvettes en particulier sur les pierres de Courville, de Saint-Pierre-Aigle et surtout de Vernon. Le pourcentage de surface colonisée varie fortement d'une pierre à l'autre. Le recouvrement est minimal sur la pierre de Saint-Maximin et maximal sur la pierre de Vernon. La pierre de Vernon est une pierre très sensible à la colonisation biologique notamment par les algues et les lichens. Bien que la porosité totale et le coefficient de capillarité de la pierre de Saint-Maximin soient similaires à ceux de la pierre de Vernon, sa surface est très peu recouverte. En effet, la pierre de Saint-Maximin est macroporeuse, tandis que la pierre de Vernon est microporeuse. La pierre de Vernon a un temps de séchage supérieur après un évènement pluvieux. Aussi elle reste humide plus longtemps que la pierre de Saint-Maximin, ce qui crée des conditions favorables au développement des microorganismes.

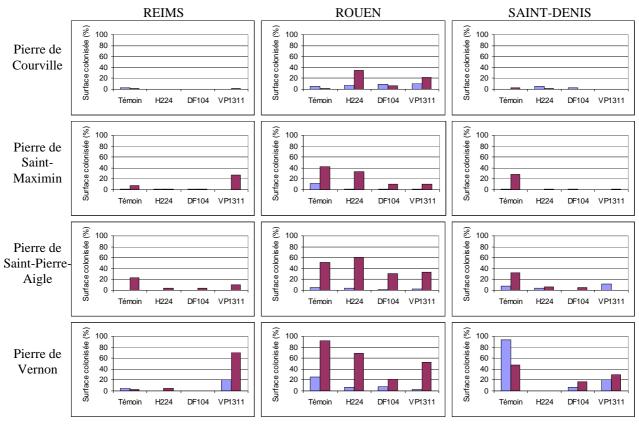


Figure 73 : Pourcentage de surface colonisée (%), $\blacksquare = 5$ ans et $\blacksquare = 9$ ans.

Afin de détailler l'effet des produits sur le développement de la colonisation biologique, l'exemple du site de Rouen est le plus approprié puisque le pourcentage de surface colonisée y est le plus important. Sur l'ensemble des pierres, le DF104 et le VP1311 sont les deux traitements qui limitent le développement de microorganismes à la surface des éprouvettes quel que soit le type de calcaire. Par exemple, sur la pierre de Saint-Pierre-Aigle, après 9 ans d'exposition, la surface colonisée est de 42 % sur l'éprouvette témoin, alors qu'elle est égale à 9,8 % et 10,4 % pour les éprouvettes de DF104 et VP1311, respectivement (Figure 74).

Les deux autres produits n'ont pas vraiment d'effet, les échantillons réagissent plus ou moins comme le témoin vis-à-vis de la biocolonisation. Sur l'ensemble des pierres, le pourcentage moyen de surface colonisée est égal à 46,9 % sur les témoins, 39,2 % pour l'Imlar et 49,4 % pour le H224.

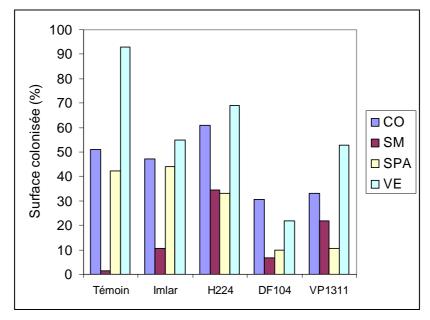


Figure 74 : Influence des traitements sur le pourcentage de surface colonisée, site de Rouen.

Contrairement à ce qui pouvait être supposé, la présence du film d'Imlar à la surface de la pierre ne limite pas le développement de microorganismes. En effet, le pourcentage de surface colonisée sur les éprouvettes d'Imlar est similaire à celui des témoins. Trois sortes de colonisation sont observées sur les éprouvettes traitées par l'Imlar : développement d'algues vertes à la surface du film d'Imlar (Figure 75), colonisation de la surface dénudée de la pierre suite au décollement du film ou perforation du film par des lichens, entraînant ainsi son décollement (Figure 76).

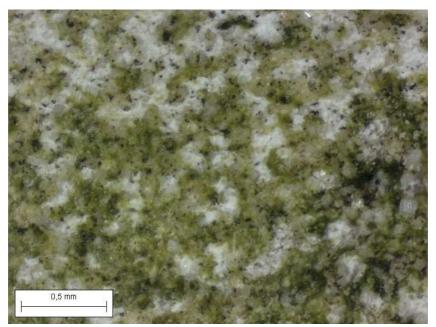


Figure 75 : Développement d'algues vertes sur la pierre de Vernon traitée avec l'Imlar (éprouvette G13 - Rouen).



Figure 76 : Décollement du film d'Imlar sur la pierre de Vernon sous l'action d'un lichen (éprouvette G13 - Rouen).

2. Détermination des espèces

Malgré la diversité des environnements, les microorganismes, qui se sont développés à la surface des pierres, sont peu variés. Les recouvrements sont composés d'algues vertes, de cyanobactéries et de lichens. Les lichens sont souvent à un stade peu développé : ils sont de petites tailles et leur forme est parfois mal définie. Néanmoins, certains genres de lichens ont pu être déterminés : Caloplaca, Lecanora, Lepraria et Xanthoria (cf. Annexe 7 : Fiches lichens). D'autres n'ont pu être identifiés. Par exemple, le lichen noir, formé de petits amas de granules, répandu sur toute la surface de nombreuses éprouvettes, comme C44, C48, E51 a été classé « lichen imparfait ».

Les colonisations pour chaque éprouvette sont détaillées sur les fiches, en Annexe 6 : Fiches pierres.

3. Impact de la colonisation biologique sur l'évolution de la masse et les modifications de couleur

Les microorganismes qui se développent à partir de 5 ans sur les éprouvettes ne modifient pas la tendance générale de diminution de la masse, au cours de l'exposition (Figure 58), même si sur certaines éprouvettes très colonisées, il peut y avoir une sous-estimation de la perte de masse. La masse des développements biologiques n'est pas suffisamment élevée pour contrecarrer la perte de masse due en particulier à la dissolution par la pluie.

En revanche, la différence de couleur observée à la surface des éprouvettes est largement influencée par le développement de microorganismes. Les lichens, qui ont pu être identifiés, sont majoritairement sombres, verts ou noirs, et provoquent donc une décoloration de la surface (baisse de la chromaticité observée sur la Figure 70 et la Figure 71) en même temps qu'une baisse de la luminance. Cette décoloration due à la présence de lichens avait déjà été observée sur le calcaire de Portland après 8 ans d'exposition dans le cadre du programme N.M.P.E. (Viles et al., 2002). Les quelques lichens colorés

(jaune ou orange), comme les Caloplaca, qui ont été observés sur les éprouvettes, n'entraînent pas de modifications de chromaticité mesurables étant donné leur faible taille et nombre.

Partie D. Durabilité du traitement hydrofuge

La durabilité du traitement hydrofuge peut être estimée par un test d'imbibition capillaire. D'après Sasse (Sasse et Snethlage 1997), lorsque l'on évalue l'efficacité d'un produit hydrofuge, il est recommandé que le coefficient d'imbibition capillaire soit inférieur à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}. Cependant, peu d'indications sont disponibles quant à son évolution dans le temps. Dans le programme « 3 Monuments », l'étude des séries avec des durées d'exposition croissantes devrait permettre une meilleure compréhension de la perte de l'effet hydrofuge.

Puisque les éprouvettes traitées par l'Imlar présentent des décollements ainsi que des trous visibles dans le film, leur étude n'est pas jugée utile ici. En effet, lors de l'imbibition capillaire, il est clair que l'eau va pénétrer dans la pierre là où le film est absent, indice d'une mauvaise durabilité.

Le test étant effectué sur les éprouvettes cubiques dont la surface est parfois colonisée par des microorganismes, il faut, en premier lieu, s'assurer que la colonisation n'empêche pas la détermination exacte du coefficient d'imbibition capillaire de l'échantillon.

1. Influence de la colonisation biologique sur la mesure de capillarité

Les éprouvettes de Saint-Pierre-Aigle et de Vernon, exposées 9 ans sur site, sont sélectionnées pour étudier l'influence de la colonisation biologique sur la détermination du coefficient d'imbibition capillaire. Ces deux pierres présentent en effet des pourcentages de surface colonisée très différents suivant les sites d'exposition (Tableau 26).

Tableau 26: Comparaison du coefficient d'imbibition capillaire W à la surface colonisée S (SPA, VE).

		S (%)	W (kg.m ⁻² .h ^{-1/2})
Saint Diame	Reims	8,2	4,33
Saint-Pierre- Aigle	Rouen	42,3	4,39
Aigie	Saint-Denis	28,8	4,03
	Reims	3	6,05
Vernon	Rouen	92,8	6,5
	Saint-Denis	47,8	Cassé

Pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle, les variations du coefficient d'imbibition capillaire sont très faibles, inférieures à 8 %, et ne semblent pas liées au pourcentage de surface colonisée. La valeur minimum de W est obtenue sur l'éprouvette exposée à Saint-Denis, qui a une surface colonisée égale à 28,8 %, alors que l'éprouvette exposée à Rouen a un coefficient W supérieur mais une surface colonisée plus grande (42,3 %).

Lorsqu'on étudie plus en détail les courbes d'imbibition capillaire de ces deux pierres pour chaque site (Figure 77), aucune différence notable n'est observée, même au début du test.

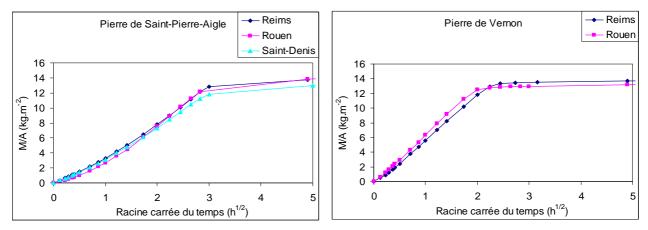


Figure 77: Imbibition capillaire d'éprouvettes colonisées après 9 ans d'exposition (SPA, VE)

Sur les éprouvettes sélectionnées, le coefficient d'imbibition capillaire ne varie pas en relation avec le pourcentage de surface colonisée. Le développement biologique ne modifie pas de façon notable le coefficient d'imbibition capillaire. Celui-ci peut donc être mesuré sur les éprouvettes colonisées pour évaluer la durabilité des traitements hydrofuges.

2. Mesure de l'effet hydrofuge

Dans le Chapitre 5.Partie B.3, l'efficacité des produits hydrofuges a été étudiée par le test d'imbibition capillaire sur les éprouvettes après traitement. Ce test permet de mettre en évidence la capacité des traitements hydrofuges à réduire la capillarité. De la même façon, la durabilité du traitement hydrofuge sera évaluée en réalisant une imbibition capillaire sur les éprouvettes exposées, afin d'évaluer si le traitement permet toujours de limiter la pénétration de l'eau dans la pierre.

2.1. Pierres du programme « Champagne-Ardenne »

Les coefficients d'imbibition capillaire des éprouvettes traitées ayant vieilli sur site pendant 6,5 ans sont présentés dans le Tableau 27. Pour un même traitement et une même pierre, les valeurs obtenues sur le site de Langres sont supérieures à celles du site de Reims. L'effet hydrofuge disparaît plus rapidement à Langres qu'à Reims, probablement en liaison avec des conditions environnementales plus sévères à Langres, en particulier à cause du gel.

Tableau 27 : Coefficient d'imbibition capillaire W (kg.m⁻².h-^{1/2}), des échantillons de référence (non traités, non exposés) et des échantillons traités après 6,5 ans d'exposition (Les valeurs inférieures à 0,1 kg.m⁻².h-^{1/2} sont en bleu, italique).

	Courville		Savonnières		Craie		Charentenay		Jaumont	
Non traité non exposé	1.83		1,44		21,10		7,85		1,02	
	Langres	Reims	Langres	Reims	Langres	Reims	Langres	Reims	Langres	Reims
H224	1,66	0,29	0,93	0,17	0,06	0,01	Cassé	0,01	0,08	0,04
DF104	1,44	0,26	0,35	0,18	Cassé	Cassé	Cassé	0,32	0,12	0,07
VP1311	1,49	1,39	0,84	0,91	21,3	2,42	8,36	0,99	1,44	0,65

En comparant les valeurs obtenues sur les éprouvettes traitées, exposées 6,5 ans, aux coefficients d'imbibition capillaire des échantillons témoins (non traité, non exposé), on remarque que le VP1311 est devenu totalement inefficace sur la pierre de Courville, exposée à Langres et à Reims, et sur les éprouvettes de craie, de pierres de Charentenay et de Jaumont à Langres. En effet, après 6,5 ans d'exposition, ces éprouvettes présentent une capillarité similaire à celles de la pierre non traitée. Sur les autres éprouvettes traitées avec le VP1311, la perte d'efficacité n'est que partielle.

Les éprouvettes de pierre de Jaumont, traitées au DF104 et H224, ont un coefficient d'imbibition capillaire inférieur à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}, prouvant qu'elles sont encore totalement hydrofuges. C'est aussi le cas des échantillons de craie traités au H224, alors que ceux traités au DF104 sont fracturés.

Pour la pierre de Courville, on a vu que le VP1311 n'était plus efficace après 6,5 ans d'exposition. De même, les traitements H224 et DF104 ont perdu toute leur efficacité sur les éprouvettes exposées à Langres.

2.2. « Programme 3 Monuments »

2.2.1. Pierre de Courville

Après 3 ans d'exposition, les coefficients d'imbibition capillaire des pierres traitées au H224 ou DF104 atteignent des valeurs comprises entre 1,02 et 1,73 kg.m⁻².h^{-1/2} (Figure 78), très proches de l'intervalle de référence, correspondant à l'intervalle de variations des coefficients d'imbibition capillaire pour une pierre non traitée (en pointillés rouges sur la Figure 78). Les éprouvettes traitées au VP1311 montrent encore moins de durabilité : dès 1 an, les coefficients d'imbibition capillaire sont compris dans l'intervalle des valeurs de référence de 1,21 et 1,70 kg.m⁻².h^{-1/2}.

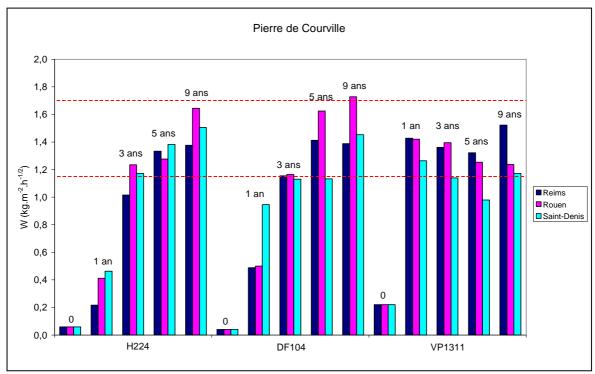


Figure 78 : Coefficients d'imbibition capillaire, échantillons traités et exposés (CO).

2.2.2. Pierre de Saint-Maximin

Contrairement à la pierre de Courville, aucune des pierres de Saint-Maximin traitées n'atteint une capillarité similaire aux échantillons non traités, dont le coefficient d'imbibition capillaire est compris entre 20,0 et 24,4 kg.m⁻².h^{-1/2}. En effet, pour les pierres traitées, les coefficients varient entre 0,02 et 11,41 kg.m⁻².h^{-1/2} (Tableau 28).

Tableau 28 : Coefficient d'imbibition capillaire, après exposition des éprouvettes traitées (SM) (Les valeurs inférieures à 0,1 kg.m⁻².h-^{1/2} sont en bleu, italique).

		Rei	ims			Ro	uen		Saint-Denis			
	1 an	3 ans	5 ans	9 ans	1 an	3 ans	5 ans	9 ans	1 an	3 ans	5 ans	9 ans
H224	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DF104	0,03	0,03	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,06	0,73
VP1311	0,09	0,18	0,57	0,55	0,87	0,31	1,10	0,38	0,13	0,07	2,31	11,41

Pour le H224 et le DF104, tous les coefficients d'imbibition capillaire sont inférieurs à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}, après exposition (sauf DF104, 9 ans à Saint-Denis). Mais l'étude plus approfondie des courbes de capillarité (Figure 79) montre que lors des premiers points de mesure, la masse augmente rapidement, indiquant que l'eau pénètre dans la pierre. Puis, après environ 5-10 min, la masse de l'échantillon se stabilise et n'augmente que très faiblement jusqu'à la fin du test (100 h).

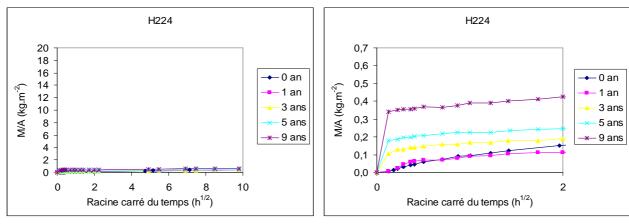


Figure 79 : Courbes de capillarité, échantillons traités au H224, site de Reims (SM).

Pour les échantillons traités au VP1311, on observe une perte progressive de l'effet hydrofuge au cours de l'exposition (Figure 80). Cet effet est plus ou moins marqué suivant les sites : la perte de l'effet hydrofuge est plus rapide à Saint-Denis que sur les deux autres sites (Tableau 28).

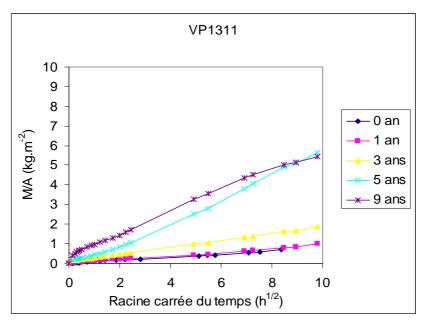


Figure 80 : Courbes de capillarité, échantillons traités au VP1311, site de Reims (SM).

2.2.3. Pierre de Saint-Pierre-Aigle et de Vernon

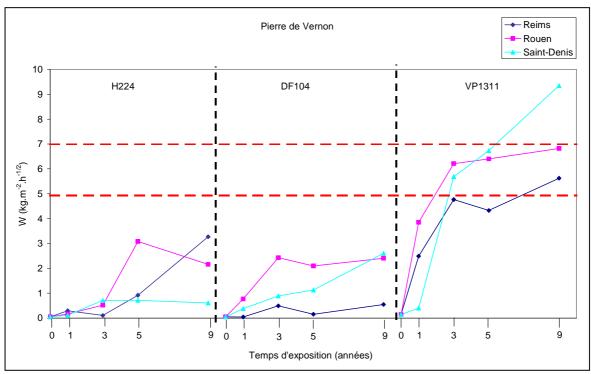


Figure 81 : Evolution de la capillarité en fonction de la durée d'exposition (VE).

Pour ces deux pierres, l'exposition entraîne une perte progressive de l'effet hydrofuge, qui est plus ou moins rapide suivant les produits, la pierre ou le site. Certains, comme les échantillons de pierre de Vernon traités avec le VP1311, montrent une perte totale de l'effet hydrofuge. En effet, les coefficients d'imbibition capillaire de ces échantillons atteignent dès 3 ans d'exposition des valeurs comprises dans l'intervalle de référence des échantillons témoins non exposés (Figure 81). D'autres,

comme les échantillons traités au DF104, exposés à Reims, restent quasiment hydrofuges, avec des coefficients inférieurs à 0,5 kg.m⁻².h^{-1/2}.

Après exposition, les coefficients d'imbibition capillaire des éprouvettes de Saint-Pierre-Aigle traitées sont supérieurs à 0,5 kg.m⁻².h^{-1/2} dès 3 ans, mais restent inférieurs aux valeurs de référence des pierres non traités, non exposés (graphiques en Annexe 9 : Données supplémentaires).

3. Efficacité résiduelle

L'efficacité résiduelle (Er_(t) [%]) des produits hydrofuges est calculée suivant l'équation suivante, d'après Vallet (Vallet et Vergès-Belmin, 1996) :

$$Er_{(t)} = \frac{W_{nontrait\acute{e}, non \exp os\acute{e}} - W_{trait\acute{e}, \exp os\acute{e}(t)}}{W_{nontrait\acute{e}, non \exp os\acute{e}}} \times 100 \quad \text{(Équation 36)}$$

Les résultats du programme « 3 Monuments » sont présentés dans le Tableau 29, et ceux du programme « Champagne-Ardenne » dans le Tableau 30.

Tableau 29 : Efficacité résiduelle (Er [%]), programme « 3 Monuments » (Les valeurs comprises entre 15 et 50 % sont en bleu, italique, les valeurs inférieures à 15 % sont en rouge, gras).

			Rei	ims			Ro	uen			Saint-	Denis	
Pierres	Produits	1	3	5	9	1	3	5	9	1	3	5	9
	H224	86	33	<i>12</i>	9	73	18	15	0	69	22	8	0
CO	DF104	68	24	6	8	67	23	0	0	37	25	25	4
	VP1311	5	<i>10</i>	<i>12</i>	0	6	8	17	18	16	25	35	22
	H224	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SM	DF104	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95
	VP1311	99	99	96	97	95	98	93	98	99	100	86	29
	H224	99	83	63	67	98	83	60	70	96	90	65	85
SPA	DF104	100	100	74	63	84	89	80	64	66	37	31	50
	VP1311	92	33	18	47	70	40	49	30	73	37	37	32
	H224	94	98	81	34	97	90	38	56	98	86	86	88
VE	DF104	99	90	97	89	84	51	58	51	92	82	77	47
	VP1311	50	4	12	0	22	0	0	0	92	0	0	0

L'efficacité des traitements sur les échantillons de pierre de Courville diminue fortement dès 1 an ou 3 ans, et atteint des valeurs inférieures à 50 % (valeurs signalées en italique/bleu dans le Tableau 29). Les échantillons traités retrouvent dès 5 ans, une capillarité similaire aux échantillons témoins non traités suivant l'hydrofuge appliqué. Sur la pierre de Courville, qui est un calcaire peu capillaire, les propriétés hydrofuges des produits ont tous une durée de vie très faible (inférieure à 3 ans), indépendamment du site d'exposition.

En revanche, sur la pierre de Saint-Maximin, qui est macroporeuse et très capillaire, l'hydrofugation, avec le H224 et le DF104, reste totalement efficace, même après 9 ans d'exposition. La perte de l'effet hydrofuge mise en évidence sur les éprouvettes de Saint-Maximin traitées au VP1311 exposées à Saint-Denis est plus rapide que sur les deux autres sites. A 9 ans, l'efficacité résiduelle est égale à 29 % alors qu'elle est encore comprise entre 93 et 98 % sur les sites de Reims et Rouen. Ceci révèle l'agressivité des conditions environnementales du site de Saint-Denis.

Sur les échantillons de pierres de Saint-Pierre-Aigle et de Vernon, l'altération de l'effet hydrofuge est partielle. Malgré une baisse manifeste, l'efficacité résiduelle reste généralement supérieure à 50 % pour les traitements H224 et DF104. En revanche, dès 3 ans, l'efficacité résiduelle du traitement

VP1311 est inférieure à 50 % pour les éprouvettes de pierre de Saint-Pierre-Aigle, et elle est proche de 0 % pour les éprouvettes de pierre de Vernon, quel que soit le site d'exposition.

En conclusion, les pierres de Saint-Pierre-Aigle et Vernon présentent un comportement intermédiaire en comparaison avec la pierre de Saint-Maximin, dont la plupart des échantillons ont gardé une hydrofugation totale, et la pierre de Courville, dont les échantillons retrouvent une capillarité analogue à celle des témoins, entre 1 et 3 ans d'exposition. En outre, un phénomène important a été mis en évidence lors du test d'imbibition capillaire sur les éprouvettes de Saint-Maximin (Figure 79), qui sont encore totalement hydrofuges. L'eau pénètre dans la pierre seulement pendant les premières minutes du test indiquant une perte de l'efficacité en surface, des produits H224 et DF104, sur une épaisseur très faible qu'il reste à déterminer.

Les résultats obtenus pour le programme « Champagne-Ardenne » montrent une grande différence de durabilité entre les deux sites (Tableau 30). L'efficacité résiduelle atteint des valeurs plus faibles sur le site de Langres que sur le site de Reims, notamment pour le traitement au VP1311. Après 6,5 ans d'exposition, le produit VP1311 est totalement inefficace sur les éprouvettes de craie de Champagne, de pierres de Charentenay et de Jaumont, exposées à Langres.

Tableau 30 : Efficacité résiduelle (Er [%]), Programme « Champagne-Ardenne » (Les valeurs comprises entre 15 et 50 % sont en bleu, italique, les valeurs inférieures à 15 % sont en rouge, gras).

Produits	H2	224	DF	104	VP1311		
Sites	Langres	Langres Reims		Reims	Langres	Reims	
Courville	9	84	21	86	19	24	
Savonnières	35	88	76	88	42	37	
Craie	100	100	Cassé	Cassé	0	89	
Charentenay	Cassé	100	Cassé	96	0	87	
Jaumont	92	96	88	93	0	36	

La craie de Champagne et la pierre de Charentenay, qui sont très poreuses et très capillaires avec des pores fins, montrent un comportement contrasté. Deux cas de figure sont observés sur les éprouvettes traitées avec le H224 et le DF104 : soit elles sont cassées en morceaux, soit elles présentent une efficacité résiduelle très élevée (entre 96 et 100 %). En revanche, aucune des éprouvettes traitées au VP1311 n'a éclaté, mais l'efficacité résiduelle a chuté. A Langres, elles ne présentent plus de propriétés hydrofuges.

Partie E. Hydrophobicité de surface

L'évolution de l'hydrophobicité de surface, suite à l'exposition aux pluies, peut être suivie par la mesure du temps d'absorption d'une microgoutte. Cependant, avant de pouvoir effectuer le test à la microgoutte sur les éprouvettes, la colonisation biologique a du être éliminée de la surface de la pierre. En effet, le recouvrement biologique peut conduire à de fortes modifications des propriétés de surface de la pierre. Certaines espèces très hydrophiles vont absorber la microgoutte, et accumuler l'eau, tandis que d'autres, ayant des propriétés hydrophobes vont empêcher l'eau de pénétrer. Après traitement avec un produit biocide, les lichens et les algues sont éliminés. La surface des échantillons est propre et homogène et le test à la microgoutte peut ainsi être effectué.

Différentes techniques, couramment utilisées dans le domaine de la conservation, ont été testées pour éliminer la couche biologique sans modifier durablement les propriétés de surface des éprouvettes hydrofugées. Cette étude est présentée dans un article « Water repellent and biocide treatments :

assessment of the potential combinations » en annexe (Annexe 10 : Article Journal of Cultural Heritage). La technique qui a été choisie in fine est l'application au pinceau d'un biocide à base d'ammonium quaternaire (Proximouss, cf. Annexe 2 : Fiches produit) renouvelée trois jours de suite, avant de laisser le produit agir un mois environ. Les fragments de microorganismes morts sont éliminés de la surface de la pierre par brossage, avec une quantité minimale d'eau. Puis une compresse de cellulose est appliquée dans le but d'enlever l'ammonium quaternaire qui serait resté dans la pierre.

Pour les échantillons traités par l'Imlar, puisque le film dégradé est discontinu à la surface, le temps d'absorption de la microgoutte dépendrait de l'endroit où la goutte est déposée. Le but de ce chapitre étant l'évaluation de la durabilité des produits hydrofuges, le décollement partiel du film d'Imlar permet de conclure que ce produit ne remplit plus ses fonctions pour protéger la pierre des attaques de la pluie. Les éprouvettes traitées par l'Imlar ne sont donc pas testées ici.

De plus, les échantillons de pierre de Vernon présentant deux états de surface différents (surface lisse ou rugueuse), le temps d'absorption de la microgoutte dépendrait du lot testé. C'est pourquoi les éprouvettes de la pierre de Vernon ne sont pas non plus testées ici.

1. Temps d'absorption après exposition

Avant exposition, le temps moyen d'absorption d'une goutte de $5 \mu l$ est égal à 3652 s ($\pm 332 s$) sur les éprouvettes traitées, quel que soit le produit appliqué et la pierre testée (Chapitre 5.Partie B.3.1).

Après 6,5 ans d'exposition, la surface des éprouvettes traitées exposées à Langres ou à Reims n'a plus de propriétés hydrophobes sauf sur deux pierres. Le temps d'absorption d'une microgoutte à la surface de la craie de Champagne traitée au H224 et DF104 est compris entre 2385 et 2726 s (Tableau 31), et pour la pierre de Charentenay traitée au H224, il est égal à 2277 s. Les angles de contact des microgouttes appartiennent aux classes 4 et 5 (respectivement =90° ou >90°), indiquant que la surface est encore hydrophobe. Il est important de remarquer ici que même sur les éprouvettes cassées, la surface n'est pas endommagée et présente des propriétés hydrophobes.

Tableau 31 : Temps d'absorption [s] des microgouttes d'eau, après 6,5 ans d'exposition, «programme « Champagne-Ardenne » (Les valeurs supérieures à 2000 s sont en bleu, italique).

Sites	Produits	CO	SA	CR	СН	JA	LA
	H224	458	8	2726	Cassé	172	417
Langres	DF104	154	30	Cassé	Cassé	113	181
	VP1311	44	23	13	67	99	134
	H224	878	375	2559	2277	450	654
Reims	DF104	144	70	2385	344	89	259
	VP1311	50	102	155	73	62	112
Non exposée	Non traitée	44	58	2	5	38	1278

Après 9 ans d'exposition, sur les sites de Reims, Rouen et Langres, la surface des pierres n'est plus du tout hydrophobe. Les temps d'absorption d'une microgoutte mesurés après exposition (Tableau 32) restent légèrement supérieurs à la valeur de référence de la pierre non traitée, non exposée, qui est égale à 132 s pour Courville, 1 s pour Saint-Maximin et 18 s pour Saint-Pierre-Aigle.

Tableau 32 : Temps d'absorption [s] des microgouttes d'eau, après 9 ans d'exposition, «programme « 3 Monuments ».

Sites	Produits	CO	SM	SPA
Reims	H224	402	1	103
	DF104	785	1	309
	VP1311	256	10	49
Rouen	H224	367	13	343
	DF104	592	5	192
	VP1311	580	11	123
Saint-Denis	H224	483	2	172
	DF104	439	2	57
	VP1311	793	11	78
Non exposée	Non traitée	138	1	24

Après exposition, les surfaces traitées avec le VP1311 perdent systématiquement leurs propriétés hydrophobes. En ce qui concerne le H224 et le DF104, ils semblent maintenir l'hydrophobicité des surfaces après 6,5 ans sur la craie de Champagne et la pierre de Charentenay.

2. Evolution en fonction de la durée d'exposition

Afin d'évaluer si la perte d'hydrophobicité de la surface a lieu tôt ou tardivement, lors de l'exposition aux pluies, les temps d'absorption à la microgoutte sont mesurées sur les séries d'éprouvettes du programme « 3 Monuments ».

Lors de l'exposition aux pluies, les temps d'absorption diminuent très rapidement pour atteindre des valeurs proches des temps d'absorption moyens pour les pierres non traitées, souvent dès un an d'exposition (Figure 82). Les tendances sont similaires pour les trois pierres, bien que les valeurs de temps d'absorption varient de l'une à l'autre, comme l'avait montrée l'étude sur les échantillons non exposés (Chapitre 5).

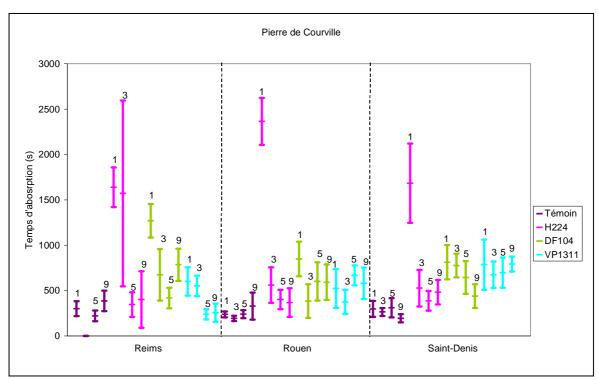


Figure 82 : Evolution du temps d'absorption d'une microgoutte en fonction de la durée d'exposition (CO).

Il n'y a que peu d'écarts de comportements entre les différents sites d'exposition (Figure 82). Seul le type d'hydrofuge appliqué semble avoir une influence sur la valeur du temps d'absorption : uniquement les éprouvettes traitées au H224 présentent des temps d'absorption encore élevés, après 1 an d'exposition aux pluies (Tableau 33). Une exception est observée à Reims : l'échantillon de pierre de Courville, traitée au H224, après 3 ans d'exposition, présente lui aussi un temps d'absorption élevé, prouvant une hydrophobicité résiduelle, en surface.

Tableau 33 : Temps d'absorption d'une microgoutte [s] pour les échantillons traités au H224, après 1 an d'exposition.

	Reims	Rouen	Saint-Denis	Non exposés
Courville	1639 ± 218	2365 ± 258	1684 ± 436	3534 ± 243
Saint-Maximin	250 ± 100	205 ± 267	521 ± 170	3698 ± 486
Saint-Pierre-Aigle	2414 ± 697	1213 ± 407	2375 ± 465	4087 ± 137

Lors de l'exposition aux pluies, l'hydrophobicité de surface disparaît rapidement. Après 1 an d'exposition, seules les pierres traitées avec du H224 présentent encore une surface ayant des propriétés hydrophobes.

Partie F. Synthèse des résultats et comparaison avec les précédents programmes d'exposition

1. Etude du taux de récession des éprouvettes non traitées

Le site de Reims, commun aux deux programmes, permet de comparer le taux de récession pour les échantillons témoins non traités. En moyenne, sur toute la durée de l'exposition, le taux de récession est compris entre 17 et 31 µm.an⁻¹ dans le cadre du programme « 3 Monuments » et 19 et 23 µm.an⁻¹ dans le cadre du programme « Champagne-Ardenne », si l'on ne tient pas compte de deux roches, la pierre de Vernon et la craie de Champagne. En effet, par leur nature, ces deux pierres ont des taux de récession très élevés, parce qu'elles sont beaucoup plus sensibles à la dissolution, mais aussi parce qu'elles subissent des pertes de matière plus importantes, par fissuration et cassure, dues notamment à l'action du gel. Ces valeurs sont très proches des taux de récession mesurés lors d'études similaires (Tableau 34). En Angleterre, pour la pierre de Portland, le taux de récession est de 24 µm.an⁻¹ pour des périodes d'exposition pouvant atteindre 3 ans (Webb et al., 1992). Et le taux de récession est estimé entre environ 25 à 45 µm.an⁻¹ pour la pierre de Salem (Indiana, USA) lors du programme d'exposition américain NAPAP (Baedecker et al., 1992).

Tableau 34 : Taux de récession de différents programmes d'exposition.

Pierres testées	Taux de récession (µm.an ⁻¹)	Références		
Marbre	4-34	Lipfert (1989)		
Pierre de Salem	25-45	Baedecker (1992)		
Pierre de Portland	24	Webb (1992)		
Pierre de Massangis	8-20	Cardell-Fernandez (2002)		

A Langres et à Rouen, les taux de récession sont plus élevés qu'à Reims : de 16 à 45 μ m.an⁻¹ et de 56 à 65 μ m.an⁻¹ respectivement. On observe sur ces deux sites une pluviométrie plus importante qu'à Reims (524 mm à Rouen, 802 mm à Langres, et seulement 322 mm à Reims) et le pH de la pluie y est plus acide, de l'ordre de 5,8-5,9, alors qu'il est neutre à Reims (6,9).

La Figure 83 représente les résultats d'une analyse factorielle par ACP des modifications des propriétés pétrophysiques des pierres exposées aux pluies et des conditions environnementales. L'analyse factorielle par ACP établit le lien entre la pluviométrie (pluie), la perte de masse (Δm), le changement de couleur (ΔE^*) et le pourcentage de surface colonisée (ADI), qui sont corrélés négativement avec le pH minimum. D'autre part les paramètres intrinsèques à la pierre sont liés. En effet, le facteur 2 regroupe la porosité et la capillarité (W) qui sont corrélées négativement avec le temps d'absorption d'une microgoutte (Tabs). Ces paramètres varient peu pendant l'exposition et influencent peu les modifications de couleur et de masse des échantillons observées après exposition.

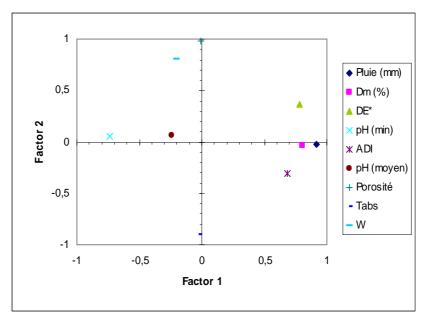


Figure 83 : ACP des paramètres pétrophysiques et des conditions environnementales, échantillons témoins, programme « 3 Monuments ».

L'analyse factorielle par ACP a permis de mettre en évidence l'importance de la quantité de pluie sur l'altération de la pierre (perte de masse, changement de couleur, développement biologique). De plus, les épisodes pluvieux avec une pluie très acide ont plus d'effets qu'un faible pH moyen. Par ailleurs, la relation entre l'altération de la pierre et la quantité de dioxyde de soufre dans l'air sur le site d'exposition n'a pas pu être établie, en raison du manque de données. Pour les polluants gazeux, les données ne concernent que les premières années d'exposition (3 ans à Rouen, 6 ans à Reims et Saint-Denis). En confirmant par l'analyse factorielle, que la quantité de pluie, ainsi que le pH, influent sur la perte de masse, les hypothèses des équations dose/réponse sont partiellement remplies. Afin de tester les différents modèles proposés, on supposera que le taux de dioxyde de soufre entraîne aussi une perte de masse.

Cependant, comme les calculs du taux de récession proviennent d'une perte de masse, et non de l'analyse des concentrations dans les eaux de ruissellement, les seules fonctions dose/réponse que l'on puisse tester ici sont celles établies par Lipfert (1989) (Equation 9), ainsi que l'équation établie lors du programme ICP Materials (Equation 16). Or il manque un paramètre nécessaire dans l'équation de Lipfert : V_d , la vitesse de déposition du soufre, qui dépend du matériau testé. C'est pourquoi la seule équation qui peut être testée avec les données récoltées dans ce programme d'exposition (Tableau 5, Tableau 6, Tableau 7) est l'équation établie pour le calcaire de Portland par le programme ICP Materials (Kučera, 2000 ; Tidblad et al., 2001) :

$$P_{surface} = 2.7[SO_2]^{0.48} e^{-0.018T} t^{0.96} + 0.019 Pluie \times [H^+]^{0.96}$$
 (Équation 16)

D'après les calculs, après neuf ans d'exposition, le taux de récession est de 43 μ m à Reims, 64 μ m à Saint-Denis et 84 μ m à Rouen. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles mesurées expérimentalement, puisque les taux de récession varient entre 17 et 65 μ m.an⁻¹ pour le programme « 3 Monuments », ce qui correspond à une récession comprise entre 153 et 585 μ m en neuf ans d'exposition. Le modèle ne s'adapte pas aux pierres testées. Toutefois, la méthode de mesure du taux de récession n'est pas détaillée pour le programme ICP Materials, et l'approximation faite dans cette étude, c'est-à-dire considérer que la perte de masse a lieu par dissolution uniquement au niveau de la face supérieure, peut entraîner une surestimation de la valeur du taux de récession.

2. Durabilité des traitements hydrofuges

L'étude a montré que dans les conditions d'exposition aux pluies des programmes « 3 Monuments » et « Champagne-Ardenne », l'Imlar a une durée de vie faible. La perte d'efficacité est due au décollement partiel du film, qui n'adhère plus à la surface de la pierre ou à la formation de lacunes dans le film. Il n'y a donc plus de barrière hydrofuge, et l'aspect visuel de la pierre est dégradé.

Pour les hydrofuges H224, DF104 et VP1311, la durabilité a été établie en fonction des valeurs de l'efficacité résiduelle Er, calculées dans la Partie D.3. Lorsque l'efficacité résiduelle est inférieure à 50 %, le produit est considéré comme n'étant plus efficace. Les durabilités des produits sont données en fonction des pierres du programme « Champagne-Ardenne » dans le Tableau 35 et des pierres du programme « 3 Monuments » dans le Tableau 36.

Tableau 35 : Durabilité des produits hydrofuges (en années), programme « Champagne-Ardenne ».

	H224	DF104	VP1311
Courville	< 6,5*	< 6,5*	< 6,5
Savonnières	< 6,5*	> 6,5	< 6,5
Craie de Champagne	> 6,5	Cassé	< 6,5*
Charentenay	> 6,5**	> 6,5**	< 6,5*
Jaumont	> 6,5	> 6,5	< 6,5

^{*} dépendance en fonction des sites d'exposition : Er < 50 % à Langres, mais Er > 50 % à Reims.

Tableau 36 : Durabilité des produits hydrofuges (en années), programme « 3 Monuments ».

	H224	DF104	VP1311
Courville	< 3	< 3	< 1
Saint-Maximin	> 9	> 9	~ 9*
Saint-Pierre-Aigle	> 9	~ 9*	< 3
Vernon	~ 9*	~ 9*	< 3

^{*} la durabilité montre une dépendance en fonction des sites d'exposition.

La durabilité du VP1311 est très faible. Elle est inférieure à 6,5 ans dans le cadre du programme « Champagne-Ardenne », et même inférieure à 3 ans pour le programme « 3 Monuments », sauf sur la pierre de Saint-Maximin. Rappelons que le manque de mesures intermédiaires dans le programme « Champagne-Ardenne » ne permet pas d'établir de façon plus précise la durée de vie du traitement. Sur les éprouvettes traitées au VP1311, la perte de l'effet hydrofuge favorise, dans certaines circonstances, la croissance de microorganismes, mais n'entraîne pas d'autre modification remarquable.

La durabilité des traitements au H224 et DF104 est nettement plus élevée sur tous les types de pierres, exception faite de la pierre de Courville. Après 6,5 ans d'exposition dans le cadre du programme « Champagne-Ardenne », l'efficacité résiduelle est encore supérieure à 50 %. Pour le programme « 3 Monuments », la durabilité est de l'ordre de 9 ans ou plus. Sur la pierre de Saint-Maximin, l'efficacité résiduelle est même de 100 % après 9 ans d'exposition.

La différence de durabilité observée entre le VP1311, microémulsion aqueuse de polysiloxanes, et les produits H224 et DF104, polysiloxanes en phase solvantée, est principalement due à la faible pénétration du VP1311 dans les substrats de notre étude (Figure 46). Ces résultats ne sont pas en adéquation avec ceux obtenus par De Witte (De Witte et al., 1995). Il avait en effet été montré que les hydrofuges sous forme de microémulsion aqueuse et ceux en solution organique présentent des

^{**} éprouvette du site de Langres cassée.

performances et des durabilités comparables. Cette étude, par vieillissement artificiel, avait été menée sur des substrats ayant des propriétés pétrophysiques diverses (briques, pierres d'Euville, Massangis et Savonnières). Le vieillissement artificiel par des cycles de variations de température et d'humidité relative n'est probablement pas suffisamment représentatif des conditions de vieillissement naturel et n'est peut être pas suffisamment discriminant pour estimer la durabilité des produits.

A contrario, sur la pierre de Courville, la durabilité des traitements est toujours très faible, quel que soit l'hydrofuge appliqué. Dans le programme « 3 Monuments », la durabilité est inférieure à 3 ans, voire même inférieure à 1 an dans le cas du VP1311 (Tableau 36). Ces résultats confirment le fait qu'une grande profondeur de pénétration augmente la durabilité du traitement (Wendler, 1997; Bromblet, 2002b), puisque, sur les pierres de Saint-Maximin, de Charentenay et la craie de Champagne, les profondeurs de pénétration des produits sont élevées, et les traitements sont durables, alors que sur la pierre de Courville, la durabilité des traitements est très faible, en particulier avec le VP1311. En effet, d'une part, les modes d'application des produits ne permettent pas d'obtenir une profondeur de pénétration correcte sur la pierre de Courville (Figure 44) et d'autre part le VP1311 est le produit ayant la plus faible profondeur de pénétration (Figure 46). Si l'hydrofuge ne peut pas pénétrer dans le réseau poreux, il forme un film à la surface, qui colmate plus ou moins les pores. L'hydrofuge est alors préférentiellement altéré sous l'action de la pluie et éventuellement par les microorganismes, puisqu'il est uniquement présent à la surface de la pierre.

Ainsi, lors du vieillissement en milieu naturel, la surface des éprouvettes traitées exposées aux pluies, perd rapidement son hydrophobicité, comme le prouve le test à la microgoutte. La perte d'hydrophobicité s'effectue de la surface vers l'intérieur de la pierre. La réduction de l'efficacité peut être causée par le dépôt de particules hydrophiles dans la partie superficielle de la pierre (Wendler, 1997), mais une détérioration du film hydrofuge proche de la surface de la pierre peut aussi avoir lieu à cause des phénomènes de dissolution causés par la pluie. L'attaque de la partie superficielle de la pierre est accrue sur les pierres hydrofugées, parce que l'humidité et les polluants atmosphériques ne sont pas entraînés à l'intérieur de la pierre (Wendler, 1997). Ainsi la période pendant laquelle la pierre est humide après la pluie est allongée et les polluants s'accumulent plus facilement à la surface.

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette perte de l'hydrophobicité en surface. L'action de la pluie endommage les liaisons physico-chimiques qui maintiennent le film à la surface des pores capillaires. Le film d'organo-silicone, qui se décolle et se casse, est éliminé par le ruissellement de l'eau. Ou alors la pluie affecte les liaisons chimiques entre la partie polaire du polymère et les groupements hydrophobes, et dans ce cas, la résine silicone est encore présente mais n'a plus d'action hydrofuge.

Cependant, ce phénomène n'affecte que la partie supérieure du traitement. En effet les mesures de capillarité montrent que dans certains cas, lorsque le traitement hydrofuge est présent en profondeur dans la pierre, l'eau ne pénètre pas profondément dans la pierre. Par exemple, la pierre de Saint-Maximin présente des coefficients d'imbibition capillaire encore inférieurs à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}, après 9 ans d'exposition aux pluies, indiquant une efficacité totale de l'hydrofuge à limiter la pénétration de l'eau dans la porosité de la pierre. Grâce à la forte pénétration du produit dans la pierre très poreuse, le produit présent en profondeur est encore totalement efficace après 9 ans d'exposition.

Les mesures de capillarité et d'angle de contact mettent donc en évidence la présence d'une couche ayant perdu ses propriétés hydrophobes à la surface de la pierre (« couche altérée ») qui recouvre la partie de la pierre traitée encore hydrophobe, comme le montre schématiquement la Figure 84.

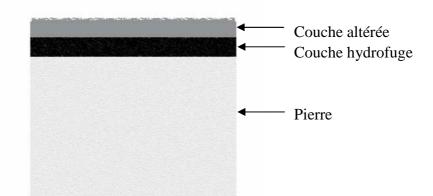


Figure 84 : Altération de l'hydrofuge sur une éprouvette traitée exposée aux pluies.

Puterman (2000) avait déjà observé un comportement semblable sur des prismes de mortier traités avec des produits hydrofuges et exposés sur site pendant deux ans ou vieillis artificiellement. Le même comportement avait aussi été observé sur des échantillons de pierre, après vieillissement artificiel (Bruchertseifer et al., 1995). Par des mesures similaires (angle de contact et imbibition capillaire) il avait été mis en évidence que la surface externe de l'éprouvette perdait une partie de son hydrophobicité, mais que cette dégradation de l'organo-silicone en contact avec l'extérieur n'atteignait pas les parties internes. Ainsi, le matériau traité dans son volume présentait toujours des propriétés hydrophobes.

Néanmoins, la présence d'une partie altérée à la surface de l'éprouvette, qui est encore totalement hydrofuge en profondeur, facilite le développement de microorganismes. Souvent la rugosité de surface augmente avec l'altération. Or un degré élevé de rugosité crée de meilleures conditions physiques pour l'établissement des microorganismes : la probabilité de colonisation dans les niches croit avec la rugosité (Krumbein, 1995). D'autre part, la présence de la partie altérée au dessus de la pierre hydrofugée permet à l'eau de pluie de stagner à la surface de la pierre, créant ainsi un allongement de la période pendant laquelle la pierre est humide (en anglais, « Time of Wetness »). Ceci favorise le développement des microorganismes (Von Plehwe-Leisen et al., 1996), qui vont ensuite participer aux processus d'altération de la pierre et/ou du produit hydrofuge.

Chapitre 7. Evolution des propriétés des pierres hydrofugées : éprouvettes abritées des pluies

L'hydrofugation d'une façade ou d'une sculpture a pour but de protéger la pierre contre les altérations causées par la pluie. L'étude de l'efficacité ainsi que de la durabilité des quatre hydrofuges sur des pierres exposées aux pluies a fait l'objet des deux chapitres précédents.

Cependant, sur un édifice, certaines parties de la façade ou même la statuaire sont protégées et ne sont pas soumises à l'action de la pluie. L'évolution des pierres hydrofugées, dans de telles circonstances, est méconnue. C'est pourquoi ce chapitre s'intéresse à l'impact des traitements hydrofuges sur des éprouvettes exposées sous abri, soumises uniquement à la pollution particulaire et gazeuse.

Seul le programme « 3 Monuments » est concerné, puisque le programme « Champagne-Ardenne » ne comportait pas d'échantillons exposés à l'abri de la pluie.

Partie A. Evolution de la masse

Lors de l'exposition sous abri, les poussières et les particules se déposent à la surface de la pierre sans pouvoir être lessivées par la pluie, ainsi une augmentation de la masse des éprouvettes est attendue. Le suivi de la masse est donc le premier paramètre permettant de quantifier le dépôt sur les échantillons. Dans la suite de cette partie, $\Delta m \, [\mu g.m^{-2}]$ correspond à la différence de masse par unité de surface, qui est calculée en rapportant la différence de masse mesurée sur les éprouvettes avant et après exposition à la surface de la face principale de l'éprouvette. De la même façon que pour le calcul du taux de récession dans le Chapitre 6.Partie A.3, on a supposé que la perte de matière n'a lieu que sur la face supérieure exposée aux pluies, on considère ici que l'apport de matière s'effectue uniquement sur la face principale exposée, en rapportant la différence de masse à la surface d'une face et non à la surface totale de l'éprouvette. Les modifications observées sur les surfaces latérales sont hétérogènes et difficilement quantifiables, puisque le dépôt de poussières et de particules est perturbé par la présence des points de vissage du système de fixation des éprouvettes.

1. Echantillons non traités

L'évolution de la différence de masse par unité de surface (Δm) des éprouvettes « témoin » non traitées de chaque pierre est représentée en fonction de la durée d'exposition sur la Figure 85 pour les trois sites. Une tendance nette à l'augmentation de la masse des échantillons est observée quel que soit le site d'exposition et quel que soit le type de pierre, sauf pour la pierre de Vernon, dont les évolutions semblent relativement chaotiques. En effet, des pertes de matières notables ont été observées sur certains échantillons de pierre de Vernon après l'exposition sous abri (échantillons exposés 5 ans à Saint-Denis ou 9 ans à Reims). Comme il a été expliqué précédemment, la qualité des échantillons exposés est très disparate, et certains échantillons de pierre de Vernon présentaient déjà des fragilités avant leur exposition.

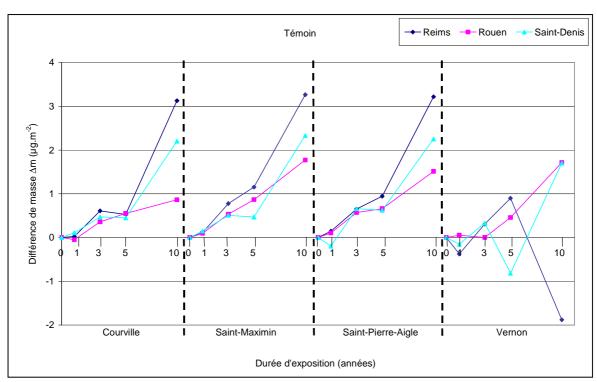


Figure 85 : Variations de la différence de masse par unité de surface en fonction de la durée d'exposition pour les éprouvettes non traitées.

On remarque, sur la Figure 85, que la prise de masse la plus importante a lieu à Reims alors que c'est à Rouen qu'elle est la plus faible. De plus, on remarque que les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle ont un comportement relativement similaire : après 10 ans d'exposition, la prise de masse est comprise entre 1,51 et 3,27 µg.m⁻². Pour ces deux pierres (Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle), l'augmentation de la masse est quasi-linéaire en fonction de la durée d'exposition. En revanche, la différence de masse pour les éprouvettes de pierre de Courville augmente plus faiblement pendant les cinq premières années d'exposition, mais croit de façon importante entre 5 et 10 ans sur les sites de Reims et Saint-Denis. Après 10 ans d'exposition, la différence de masse par unité de surface est égale à 0,86 µg.m⁻² à Rouen, 2,20 µg.m⁻² à Saint-Denis et 3,13 µg.m⁻² à Reims.

2. Influence des produits sur la prise de masse

L'effet des traitements vis-à-vis de l'évolution de la différence de masse par unité de surface est étudié pour chacune des pierres (Figure 86 et Figure 87), sans tenir compte du temps d'exposition. Cependant, pour chaque série le point ayant la différence de masse (Δ m) la plus faible correspond généralement au premier point de mesure, à 1 an d'exposition, alors que la différence de masse la plus grande est celle mesurée après 10 ans d'exposition.

De manière générale, pour les éprouvettes traitées comme pour les échantillons non traités, la prise de masse est plus grande à Reims, qu'à Saint-Denis ; et elle est plus faible à Rouen que sur les deux autres sites.

Sur la pierre de Vernon, les produits ont une action peu visible (Figure 86), à cause des irrégularités des échantillons et des pertes de masse dues à des cassures. Toutefois, l'Imlar et le VP1311 semblent les moins efficaces : les maximums sont aussi élevés pour l'Imlar et le VP1311 que pour les échantillons non traités, alors que le H224 et le DF104 limitent la prise de masse de façon visible.

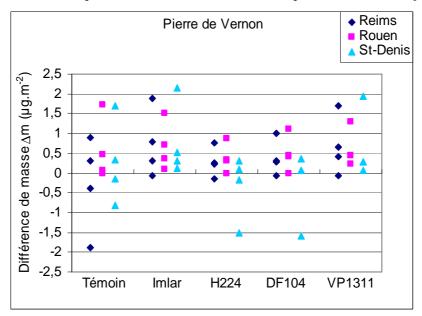


Figure 86 : Variations de la masse pour les éprouvettes traitées, pierre de Vernon.

Les variations de masse par unité de surface sont représentées pour chaque traitement sur la Figure 87, pour les pierres de Courville, Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle. L'Imlar a peu d'effet sur la prise de masse des éprouvettes : il ne la limite que faiblement. En effet, alors que la prise de masse maximum varie de 0,86 à 3,22 μg.m⁻² pour les échantillons non traités, elle varie entre 1,03 μg.m⁻² et 2,83 μg.m⁻² pour les éprouvettes traitées à l'Imlar. En revanche, les trois produits hydrofuges siliconés limitent de façon notable la prise de masse. L'effet est plus perceptible sur les sites de Reims et Saint-Denis, où les valeurs de différence de masse sont plus élevées qu'à Rouen. Ainsi, pour les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, exposées à Reims et Saint-Denis, les valeurs maximales de différence de masse varient entre 2,25 et 3,27 μg.m⁻² pour les éprouvettes non traitées et entre 0,51 et 1,76 μg.m⁻² pour les éprouvettes traitées avec des produits siliconés. En outre, pour les éprouvettes traitées, la différence entre les sites s'atténue fortement, puisque la prise de masse est plus faible. On remarque toutefois une exception : le VP1311 ne limite pas la prise de masse sur la pierre de Courville ; il a même tendance à l'augmenter sur les sites de Rouen et Saint-Denis. En effet, alors que les maxima atteints sur les éprouvettes non traitées étaient de 0,86 μg.m⁻² à Rouen et 2,20 μg.m⁻² à Saint-Denis, ils sont égaux à 1,59 μg.m⁻² et 2,47 μg.m⁻² sur les éprouvettes traitées au VP1311.

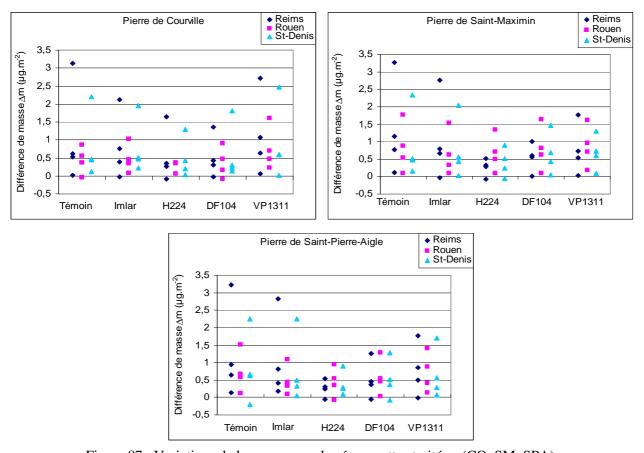


Figure 87 : Variations de la masse pour les éprouvettes traitées, (CO, SM, SPA).

Pour les pierres de Courville, de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, l'Imlar ne diminue que faiblement la prise de masse, tandis que les trois produits silicones la limitent de façon plus importante.

En ce qui concerne les hydrofuges, le produit acrylique Imlar n'a que peu d'impact sur l'évolution de la masse. Après 10 ans d'exposition, les échantillons traités présentent une prise de masse légèrement plus faible que celle des échantillons témoins. Par contre, les silicones (H224, DF104, VP1311) diminuent presque de moitié la prise de masse vis-à-vis des échantillons témoins. On peut classer les produits silicones en fonction de leur capacité à limiter la prise de masse : H224 > DF104> VP1311.

Partie B. Evolution de la couleur

Lors d'une exposition sous abri, l'accumulation de poussières et de particules, à la surface des échantillons, conduit à une baisse du facteur de réflexion, qui est défini comme le rapport du flux lumineux réfléchi au flux incident pour une radiation donnée. Pour l'étude de l'encrassement des façades en milieu urbain, le paramètre de luminance, L*, du système CIELAB, peut être utilisé pour évaluer le facteur de réflexion (Grossi et al., 2003). Dans cette partie, les variations de la luminance sont donc principalement étudiées pour évaluer l'encrassement des pierres, car le « soiling » se manifeste principalement par l'assombrissement de la surface. Seulement dans certains cas particuliers, les paramètres de chromaticité a* et b* seront pris en compte.

1. Evolution de l'assombrissement pour les échantillons non traités

L'assombrissement est estimé par la différence de luminance de la surface de l'éprouvette avant et après exposition (ΔL^*). La représentation de la différence de la luminance en fonction de la durée d'exposition, pour les trois sites d'exposition (Figure 88), permet de distinguer des comportements différents selon les pierres. Alors que la tendance générale est une décroissance de la luminance, pour les pierres de Saint-Maximin, de Saint-Pierre-Aigle et de Vernon, la pierre de Courville présente des variations plus complexes, en fonction de la durée d'exposition. Le cas de cette pierre fait donc l'objet d'une étude à part.

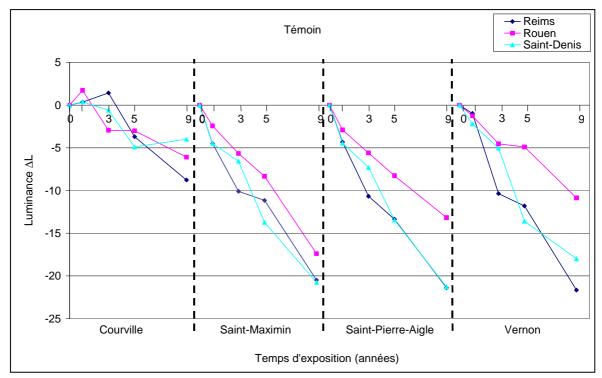


Figure 88 : Variations de la différence de luminance (avant et après exposition) en fonction de la durée d'exposition pour les éprouvettes non traitées.

1.1. Pierres de Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle et Vernon

La différence de luminance décroît au cours du temps, dès le début de l'exposition, quasi-linéairement (Figure 88). Après 10 ans d'exposition, les valeurs de différence de luminance sont de l'ordre de -20 sur les sites de Reims et Saint-Denis, et varient entre -10,9 et -17,4 sur le site de Rouen. Ce dernier se différencie nettement des deux autres sites. Les valeurs de la différence de luminance y sont plus faibles, sur toute la durée d'exposition.

Sur le site de Reims où l'encrassement est le plus rapide, la différence de luminance baisse fortement au début de l'exposition, jusqu'à 3 ans. Ce phénomène ralentit ensuite et après 10 ans d'exposition l'encrassement est similaire à Reims et à Saint-Denis.

On peut définir un taux d'encrassement, ou taux de soiling (Viles et Gorbushina, 2003), correspondant à la valeur absolue de la pente de la courbe $\Delta L=f(t)$ de la Figure 88.

Tableau 37 : Taux d'encrassement (en an⁻¹), sur la durée totale de l'exposition.

	Saint-Maximin	Saint-Pierre-Aigle	Vernon	Moyennes
Reims	2,12	2,28	2,44	2,28
Rouen	1,87	1,40	1,16	1,48
Saint-Denis	2,26	2,30	2,10	2,22
Movennes	2.08	1.99	1.90	

Sur la durée totale d'exposition (Tableau 37), les sites de Reims et de Saint-Denis ont des taux d'encrassement similaires (2,28 et 2,22 an⁻¹, en moyenne sur toutes les pierres), valeurs bien supérieures au taux d'encrassement moyen à Rouen, égal à 1,48 an⁻¹.

En revanche, lors de la première partie de l'exposition (Tableau 38), l'encrassement est beaucoup plus important à Reims avec un taux moyen d'encrassement de 3,47 an⁻¹, contre seulement 1,92 an⁻¹ à Saint-Denis.

Tableau 38: Taux d'encrassement (en an-1), de 0 à 3 ans d'exposition.

	Saint-Maximin	Saint-Pierre-Aigle	Vernon	Moyennes
Reims	3,29	3,50	3,63	3,47
Saint-Denis	2,02	2,29	1,64	1,92

Les données du Tableau 38 permettent aussi de comparer le taux d'encrassement en fonction des pierres. La pierre qui s'encrasse le plus est la pierre de Saint-Maximin, qui est la plus rugueuse (Figure 104), avec une moyenne, sur les différents sites, de 2,08 an⁻¹. En particulier, son taux d'encrassement est important par rapport à celui des deux autres pierres, en milieu peu pollué comme Rouen : 1,87 an⁻¹ contre 1,40 et 1,16 an⁻¹ respectivement pour les pierres de Saint-Pierre-Aigle et Vernon.

1.2. Pierre de Courville

La pierre de Courville présente un comportement à part (Figure 88). En effet, au début de l'exposition, les échantillons ont tendance à s'éclaircir, puisque la différence de luminance est positive avant de diminuer et devenir négative, à partir de 1 ou 3 ans d'exposition suivant le site. Après 10 ans d'exposition, la différence de luminance est comprise entre -4,9 et -8,8.

Lors de l'exposition, les paramètres de chromaticité de la pierre de Courville varient : a* diminue, tandis que b* augmente (Figure 89), tandis qu'ils restent similaires pour les autres pierres (cf. Annexe 9 : Données supplémenataires). En moyennant tous les échantillons témoins, a* passe de -0,2 à -0,5 et b* de 11,2 à 18,5. La modification de teinte induite est un très léger verdissement, mesuré par la diminution du paramètre a*, non perceptible par l'œil humain, et un net jaunissement, noté par l'augmentation du paramètre b*, visible à l'œil.

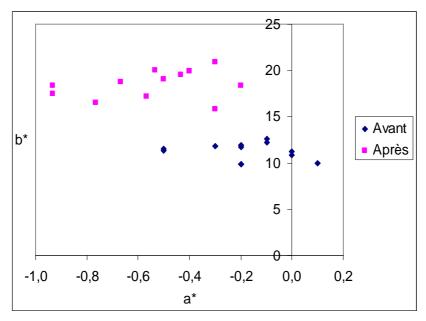


Figure 89 : Paramètres de chromaticité des échantillons témoins de pierre de Courville, avant et après exposition.

2. Influence des produits sur les variations de luminance

Comme pour les échantillons témoins, les variations de couleur sur les échantillons hydrofugés sont traitées d'une part sur les pierres de Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle et Vernon, dont les paramètres chromatiques varient peu, et d'autre part sur la pierre de Courville, afin d'étudier, dans ce cas particulier, l'impact des produits à la fois sur l'encrassement de la pierre et sur son jaunissement naturel.

De même que pour les échantillons témoins, la différence de luminance ΔL est calculée sur l'échantillon traité, avant et après exposition.

2.1. Pierres de Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle et Vernon

A la différence des échantillons témoins, l'évolution de l'encrassement sur les échantillons traités n'est pas toujours linéaire en fonction du temps d'exposition, même si l'encrassement augmente lors de l'exposition. Ainsi, sur la Figure 90, la différence de luminance pour la pierre de Saint-Maximin a une évolution quasi-linéaire sur les sites de Rouen et de Saint-Denis. A Reims, pour les échantillons traités, la différence de luminance décroît plus fortement pendant les trois premières années. C'est pourquoi les taux d'encrassement ne peuvent pas être systématiquement calculés pour toutes les séries d'échantillons.

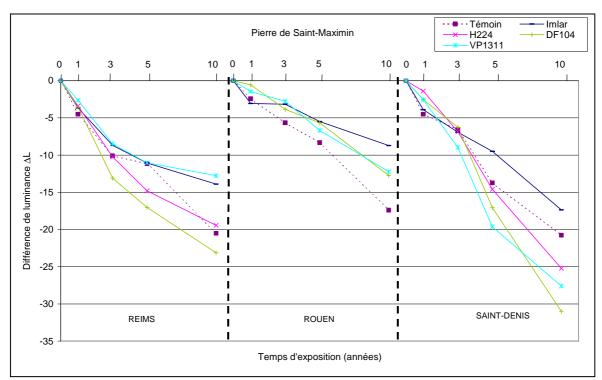


Figure 90 : Evolution de la différence de luminance de la pierre de Saint-Maximin, en fonction des produits et des sites.

La Figure 91 représente les différences de luminance en fonction des produits sans indication du temps d'exposition. Dans chaque série, le point ayant la différence de luminance (ΔL^*) la plus faible correspond logiquement au premier point de mesure, à 1 an d'exposition, alors que le point le plus bas est celui mesuré après 10 ans d'exposition.

L'effet des produits n'est pas identique sur toutes les pierres, et on observe souvent de grandes différences d'un site à l'autre pour un même produit. Dans tous les cas, l'Imlar induit une baisse de luminance moins importante quel que soit le site. Alors que la différence de luminance atteint des valeurs maxima comprises entre -20,5 et -21,7 pour les échantillons non traités, elle reste inférieure à -17,4 pour tous les échantillons traités avec l'Imlar.

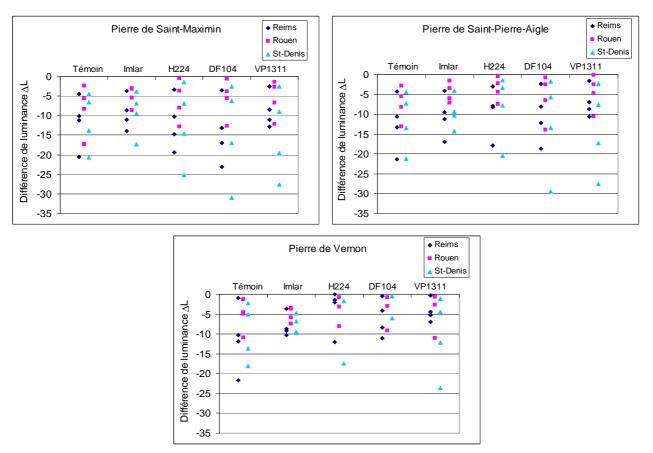


Figure 91: Variations de la luminance en fonction des produits (SM, SPA et VE).

2.1.1. Site de Reims

Sur la pierre de Vernon non traitée, la différence de luminance atteint un maximum de -21,7 alors qu'elle varie entre -10,4 et -12,1 pour les échantillons traités. La baisse de luminance induite par les traitements est d'environ 50 %. Les produits provoquent donc une baisse visible de l'encrassement. Pour les pierres de Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle, l'effet des traitements est plus variable. L'Imlar et le VP1311 réduisent plus ou moins l'encrassement : ΔL* est de -20,5 et -21,7, pour les échantillons témoins, et passe à des valeurs comprises entre -10,6 et -16,9 pour les échantillons traités. Le H224 et le DF104 n'ont pas vraiment d'effet, ΔL* reste proche de -20. Le DF104 a même tendance à augmenter la différence de luminance, pour la pierre de Saint-Maximin.

2.1.2. Site de Saint-Denis

A Saint-Denis, le comportement des éprouvettes exposées à l'abri des pluies est tout à fait particulier. Bien que les échantillons témoins présentent des encrassements similaires à ceux du site de Reims, les échantillons traités ne se comportent pas de la même façon. Le traitement par des produits silicones augmente presque systématiquement l'encrassement. La différence de luminance varie de -20,4 jusqu'à -29,5, valeur atteinte par la pierre de Saint-Pierre-Aigle traitée avec le DF104. L'augmentation de l'encrassement place les produits silicones dans l'ordre suivant DF104 > VP1311 > H224 > Témoin.

2.1.3. Comparaison des taux d'encrassement à Rouen

Rouen est le seul site où la différence de luminance diminue linéairement en fonction du temps d'exposition (Figure 90). Les taux d'encrassement ont donc pu être calculés (Tableau 39), afin de comparer l'efficacité des produits à limiter l'encrassement.

Tableau 39: Taux d'encrassement (en ar	1 ⁻¹), sur toute la durée d'exposition.
--	---

	Témoin	Imlar	H224	DF104	VP1311
Saint-Maximin	1,87	0,88	1,50	1,42	1,37
Saint-Pierre-Aigle	1,40	0,80	0,86	1,58	1,21
Vernon	1,16	0,73	0,99	1,07	1,25
Moyennes	1,48	0,80	1,12	1,39	1,28

L'Imlar conduit à une forte baisse du taux d'encrassement, et ce, quelle que soit la pierre. En moyenne, le taux d'encrassement passe de 1,48 an⁻¹ pour les témoins, à 0,80 an⁻¹ pour les échantillons traités. Les traitements par le DF104 et le VP1311 n'ont que peu d'effet sur le taux d'encrassement : on observe une très légère diminution de 1,48 an⁻¹ à 1,39 et 1,28 an⁻¹. Quant au H224, il a tendance à induire une baisse du taux d'encrassement, plus ou moins importante suivant le type de pierre.

2.2. Pierre de Courville : étude de l'encrassement et du jaunissement

Pour la pierre de Courville, les variations de luminance sont les mêmes d'un site à l'autre (Figure 92), mis à part deux échantillons traités par le H224 et le DF104 à Saint-Denis. On a une homogénéité du vieillissement de la pierre, qui apparaît indépendant du climat et de l'environnement.

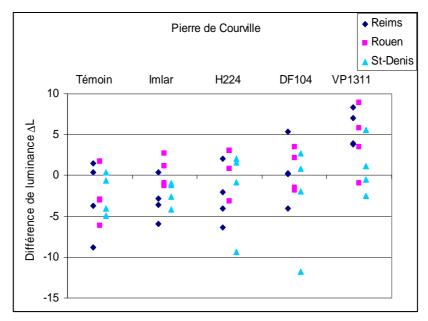


Figure 92 : Variations de la différence de luminance en fonction des produits, Pierre de Courville.

Le traitement par l'Imlar et le H224 entraı̂ne peu de modifications de la luminance, en comparaison avec le témoin. Dans tous les cas, ΔL^* varie entre +5 et -10. Pour le DF104 et le VP1311, la différence de luminance tend vers des valeurs globalement positives. Lors de l'exposition, ces deux produits silicones éclaircissent nettement la pierre.

Puisque les paramètres de chromaticité varient lors de l'exposition, pour les échantillons témoins, le tracé de la chromaticité C* en fonction de la luminance L*, pour tous les échantillons traités (Figure 93) témoigne de l'influence des produits hydrofuges sur l'évolution de la chromaticité.

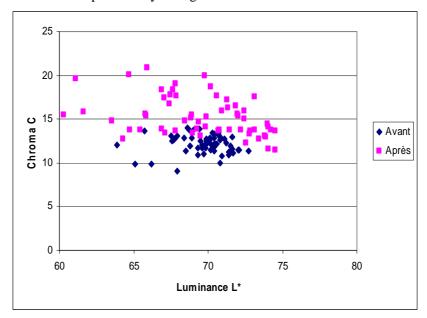


Figure 93 : Chromaticité en fonction de la luminance de la pierre de Courville, avant et après exposition.

Après exposition, il y a une plus grande dispersion des valeurs. Selon l'axe des abscisses, qui représente la luminance, la dispersion indique que certains échantillons s'assombrissent alors que d'autres s'éclaircissent. La valeur moyenne avant et après exposition varie peu, mais l'écart-type, critère pour évaluer la dispersion, double (Tableau 40). Selon l'axe des ordonnées, il y a une dispersion des valeurs de chromaticité C*, mais aussi une augmentation générale. La comparaison des valeurs moyennes de b* et de C*, dans le Tableau 40, prouve que l'augmentation de la chromaticité C* correspond en fait uniquement à l'augmentation du paramètre b*, puisque la valeur de a* est négligeable par rapport à la valeur de b* pour la pierre de Courville.

Tableau 40 : Moyennes et écart-types des paramètres de couleur (avant et après exposition).

	L*	a*	b*	C*
Avant exposition	$69,7 \pm 1,7$	-0.1 ± 0.2	$12,2 \pm 1,0$	$12,2 \pm 1,0$
Après exposition	$69,3 \pm 3,7$	-0.7 ± 0.4	$15,3 \pm 2,2$	$15,3 \pm 2,2$

Afin d'étudier de façon détaillée les valeurs du paramètre de chromaticité, qui varie le plus, les valeurs de b* avant et après exposition pour les différents traitements hydrofuges sont donc représentées sur la Figure 94 : Paramètre b* en fonction des traitements, avant et après exposition.. La plus grande augmentation du paramètre b* lors de l'exposition est observée sur les éprouvettes non traitées : en moyenne, b* augmente de $11,2~(\pm0,9)$ avant exposition à $18,5~(\pm1,4)$ après exposition. b* varie aussi de façon significative sur les éprouvettes traitées au H224 et au DF104, alors qu'il est quasiment constant sur les éprouvettes traitées à l'Imlar et au VP1311.

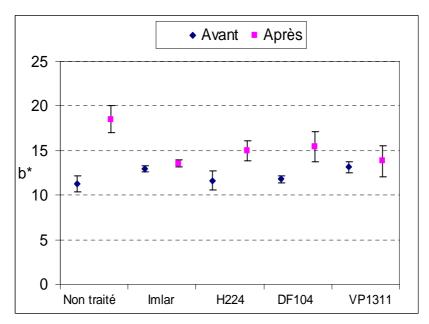


Figure 94 : Paramètre b* en fonction des traitements, avant et après exposition.

Lors de l'exposition des échantillons non traités de pierre de Courville, la luminance varie peu en moyenne : les plaquettes s'éclaircissent pendant les premières années d'exposition avant de s'encrasser. En revanche, la chromaticité de ces éprouvettes varient fortement, puisque le paramètre b* augmente de façon importante, indiquant le jaunissement de la pierre. Les éprouvettes traitées au H224 et au DF104 montrent un comportement similaire : la luminance varie peu et le paramètre b* augmente, mais plus faiblement que sur les éprouvettes non traitées. Au contraire, les éprouvettes traitées à l'Imlar et au VP1311 s'éclaircissent de façon plus prononcée pendant l'exposition, et jaunissent très peu.

3. Quantification de la surface recouverte par les particules

A partir des mesures de couleur, il est possible d'estimer le pourcentage de surface couverte par les particules (Tableau 41), noté EAC, en utilisant l'équation proposée par Lanting (Lanting, 1986), dans laquelle le facteur de réflexion est assimilé à la luminance L*.

$$\frac{L^*}{L_0^*} = (1 - AC) + \frac{L_p^*}{L_0^*} AC$$
 (Équation 37)

où L* est la luminance de la surface encrassée, L_0^* la luminance initiale de la surface, et L_p^* la luminance d'une surface entièrement recouverte de particules ($L_p^*\approx30$) (Grossi et al., 2003), et AC est la fraction de surface couverte de particules (EAC=100 x AC).

Il a été prouvé que pour une valeur d'EAC supérieure à 0,2 %, la population note un début d'encrassement et que lorsque EAC dépasse 5 %, l'édifice est considéré à un niveau d'encrassement nécessitant un nettoyage (Lanting, 1986).

Tableau 41 : Pourcentage de surface couverte par les particules (EAC) après 10 ans d'exposition (Les valeurs inférieures à 5 % sont en bleu, italique).

		Témoin	Imlar	H224	DF104	VP1311
	Courville	21,7	14,8	16,0	-0,4	-10,2
REIMS	Saint-Maximin	44,3	32,7	43,0	51,8	28,8
KEIVIS	Saint-Pierre-Aigle	41,9	34,1	35,0	36,4	20,7
	Vernon	41,3	19,4	23,3	22,6	14,2
ROUEN	Courville	14,5	3,2	7,8	4,7	2,6
	Saint-Maximin	36,3	20,3	29,0	28,6	27,2
	Saint-Pierre-Aigle	25,1	14,4	14,6	27,4	20,6
	Vernon	21,4	15,3	16,0	18,1	22,3
	Courville	11,4	10,6	23,7	28,3	6,2
SAINT-	Saint-Maximin	44,3	40,9	55,9	68,1	61,6
DENIS	Saint-Pierre-Aigle	41,5	28,6	39,4	58,2	54,6
	Vernon	34,4	18,8	32,9	1,0	47,5

Bien que les valeurs du Tableau 41 soient probablement surestimées (Pio et al., 1998), la plupart d'entre elles sont largement au-dessus des limites établies d'après l'avis du public. La moyenne de surface couverte de particules sur l'ensemble des pierres est de 29,8 %.

Seuls quelques échantillons traités de pierre de Courville ont une valeur d'EAC inférieure à 5 % (notés en bleu dans le Tableau 41).

La valeur de 1 % obtenue pour la pierre de Vernon, traitée au DF104 et exposée à Saint-Denis, semble être une erreur de mesure.

Partie C. Hydrophobicité de surface

L'évolution de l'hydrophobicité de surface, lors de l'exposition, est suivie par la mesure du temps d'absorption/évaporation d'une microgoutte. Le temps d'évaporation d'une microgoutte à la surface d'une pierre totalement hydrofuge a été déterminé dans le Chapitre 5.Partie B.3.1 ; il est compris entre environ 3000 et 4000 s.

L'étude des échantillons témoins n'apporte pas d'information. Les temps d'absorption sont très courts, de l'ordre de la seconde pour les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, et de l'ordre de la centaine de secondes pour la pierre de Courville, et ne varient pas après exposition. Dans les Figure 95, Figure 96 et Figure 97, seuls les résultats des échantillons traités sont présentés.

Les résultats des mesures de temps d'absorption sur les éprouvettes traitées montrent de grands écarts de comportements entre les différents sites d'exposition. Les sites sont donc étudiés séparément.

Comme on l'a vu précédemment (Chapitre 6.Partie A), les échantillons de pierre de Vernon peuvent présenter des grandes différences de propriétés notamment en regard avec l'état de surface et les propriétés capillaires. Ceci avait déjà été remarqué avant exposition (notes personnelles JM Vallet). Aussi, ces éprouvettes de pierre de Vernon n'ont pas été étudiées dans cette partie du test de la microgoutte.

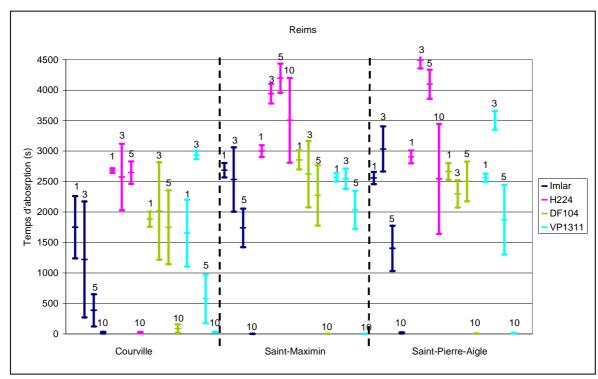


Figure 95 : Variations du temps d'absorption de microgouttes, en fonction de la durée d'exposition (années), site de Reims (CO, SM, SPA).

Sur le site de Reims (Figure 95), la tendance est à la baisse du temps d'absorption en fonction de la durée d'exposition. Sur la plupart des échantillons, la baisse est minime pendant les premières années d'exposition suivie d'une forte chute du temps d'absorption entre 5 et 10 ans d'exposition, pour atteindre des valeurs de l'ordre de la seconde à 10 ans. Sur deux échantillons, pierres de Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle traitées au H224, le temps d'absorption augmente au début de l'exposition avant de diminuer entre 5 et 10 ans. La baisse n'est cependant pas très importante, puisque les valeurs à 1 et 10 ans sont du même ordre de grandeurs, entre 2500 et 3500 s.

La dispersion des valeurs augmente avec la durée d'exposition, indiquant que l'altération qui provoque la perte d'hydrophobicité est hétérogène sur la surface de l'échantillon.

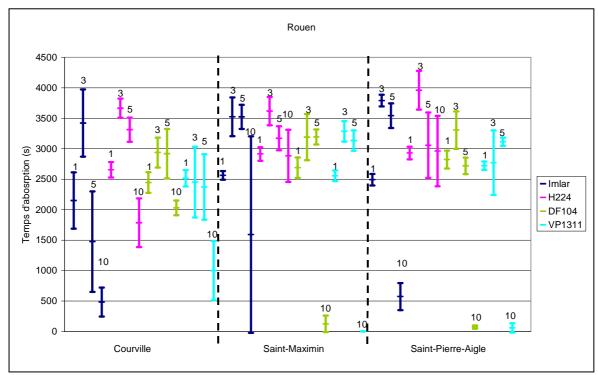


Figure 96 : Variations du temps d'absorption de microgouttes en fonction de la durée d'exposition, site de Rouen (CO, SM, SPA).

A Rouen, le temps d'absorption augmente systématiquement entre 1 an et 3 ans d'exposition, puis se stabilise ou diminue légèrement entre 3 et 5 ans, avant de décroître plus fortement entre 5 et 10 ans. Pour les échantillons de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, toutes les valeurs à 1, 3 et 5 ans sont supérieurs à 2500 s, prouvant que la surface est hydrophobe (Figure 96). Mais, pour les échantillons traités au DF104 et VP1311, la décroissance entre 5 et 10 ans est telle qu'au bout de 10 ans, la surface est totalement hydrophile. A nouveau, les échantillons des deux pierres traités au H224, se singularisent. Le temps d'absorption ne décroît pas de façon significative entre 5 et 10 ans, et les valeurs à 1 an et à 10 ans sont similaires, égales à 3000 s environ.

Pour la pierre de Courville, les valeurs fluctuent un peu plus, mais après 10 ans d'exposition, le temps d'absorption reste supérieur à 500 s, quel que soit le traitement.

Les valeurs sont relativement homogènes pour les échantillons de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, mis à part une exception (Saint-Maximin, traité par l'Imlar, après 10 ans d'exposition). La dispersion des valeurs sur la pierre de Courville s'accroît à partir de 5 ans.

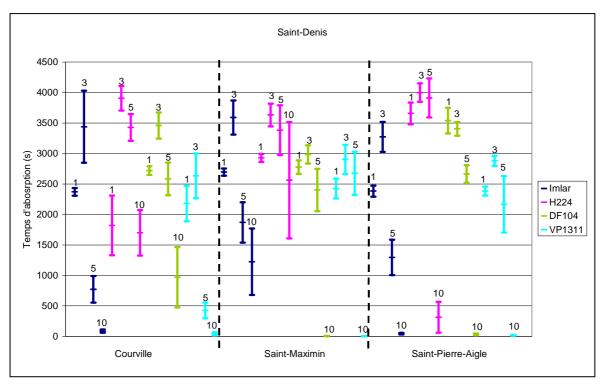


Figure 97 : Variations du temps d'absorption de microgouttes en fonction de la durée d'exposition, site de Saint-Denis (CO, SM, SPA).

Le site de Saint-Denis montre une très grande hétérogénéité des valeurs moyennes de temps d'absorption. Il semble y avoir peu de similitudes d'évolution entre les différentes pierres. La tendance générale observée est une augmentation du temps d'absorption entre 1 an et 3 ans (Figure 97), comme sur le site de Rouen (Figure 95). Ensuite deux cas se distinguent : soit le temps d'absorption chute fortement entre 3 et 5 ans, cas des échantillons traités avec l'Imlar ; soit il se stabilise et chute entre 5 et 10 ans, cas des échantillons traités avec le DF104 et le VP1311.

A Saint-Denis, la surface des échantillons exposés durant 10 ans n'est plus hydrophobe, à quatre exceptions près, dont deux échantillons traités au H224.

En conclusion, des tendances communes à tous les sites sont notées. Le temps d'absorption sur la surface traitée avec le DF104 et le VP1311, après 10 ans d'exposition, atteint des valeurs de l'ordre de la seconde, témoignant que la surface est redevenue hydrophile. C'est aussi le cas de la majorité des éprouvettes traitées avec l'Imlar. En revanche, la plupart des échantillons traités avec le H224 sont encore hydrophobes, après 10 ans d'exposition.

Partie D. Quantification des teneurs en sels solubles

Dans cette partie de l'étude, la pierre de Vernon n'est pas prise en compte, car son état de surface varie fortement entre les deux lots de pierre. De plus, le prélèvement des poudres aurait été hasardeux étant donné l'état des éprouvettes.

1. Teneur des différents éléments

Les résultats des analyses sur les poudres prélevées à la surface des échantillons (entre 0,0 et 0,4 mm de profondeur) montrent que les ions détectés dans les pierres de l'étude, par chromatographie ionique, sont les chlorures (Cl⁻), les nitrates (NO₃⁻) et les sulfates (SO₄²⁻) pour les anions, et le sodium (Na⁺), le magnésium (Mg²⁺), le calcium (Ca²⁺) et dans une moindre mesure le potassium (K⁺) pour les cations. Toutefois, les concentrations en ions dans la solution, pour certains d'entre eux, ne sont pas significatives, et varient très peu d'un échantillon à l'autre. Les moyennes, sur les trois sites, des concentrations en ions pour les éprouvettes non traitées sont présentées dans le Tableau 42, en fonction de la durée d'exposition. Ainsi, les deux seuls ions, dont les variations, en fonction du temps et en fonction du type de pierres, ne sont pas négligeables, sont le calcium et le sulfate.

Tableau 42 : Valeurs moyennes sur les trois sites des différents ions dans les pierres non traitées (g/100 g de pierre).

		Na ⁺	K ⁺	Mg^{2+}	Ca ²⁺	CI.	NO ₃	SO_4^{2-}
	1 an	0,02	0,02	0,01	0,28	0,00	0,00	0,41
Courville	3 ans	0,01	0,01	0,01	0,54	0,01	0,01	0,91
Courvine	5 ans	0,01	0,01	0,02	0,69	0,01	0,01	1,25
	10 ans	0,01	0,00	0,01	0,55	0,03	0,04	1,70
	1 an	0,01	0,00	0,03	0,40	0,01	0,00	0,64
Saint-	3 ans	0,02	0,00	0,04	0,86	0,02	0,02	1,73
Maximin	5 ans	0,02	0,00	0,03	1,14	0,02	0,02	2,49
	10 ans	0,04	0,00	0,03	1,17	0,06	0,07	3,77
	1 an	0,01	0,00	0,01	0,38	0,00	0,00	0,48
Saint-Pierre-	3 ans	0,01	0,00	0,01	0,84	0,01	0,01	1,49
Aigle	5 ans	0,02	0,00	0,01	1,17	0,02	0,02	2,49
	10 ans	0,05	0,00	0,02	1,31	0,06	0,06	2,83

L'augmentation de la quantité de sulfates à la surface de la pierre vient du dépôt sec de soufre lors du processus de sulfatation de la pierre. Deux raisons permettent d'expliquer l'augmentation en calcium, mesurée dans les solutions: d'une part l'apport externe par le dépôt de particules souvent riches en calcium, d'autre part la néoformation de gypse (CaSO₄, 2H₂O) à la surface de la pierre par réaction du dioxyde de soufre atmosphérique avec les substrats calcitiques. En effet, à 20°C, température du laboratoire où les échantillons de poudre ont été mis en solution, la solubilité du gypse dans l'eau pure est égale à 0,205 g/100g H₂O, c'est-à-dire 300 fois plus soluble que la calcite, dont la solubilité est de 0,00066 g/100g H₂O (Lide, 2003), donc lors de la mise en solution, les ions calcium sont principalement issue de la solubilisation du gypse.

Pour les trois pierres étudiées, à la surface des éprouvettes (entre 0 et 0,4 mm de profondeur), la concentration en ion calcium dans la solution est fonction linéaire de la concentration en sulfates (Figure 98). Les pentes des droites de régression sont égales à 0,85 pour la pierre de Courville ($R^2 = 0,9470$), 0,92 pour la pierre de Saint-Maximin ($R^2 = 0,9454$) et 1,03 pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle ($R^2 = 0,9803$). Ces valeurs sont très proches de 1, la valeur attendue pour le gypse. Pour les pierres de Courville et de Saint-Maximin, la surconcentration en calcium indique que le prélèvement ne contient pas uniquement du gypse, mais sûrement aussi de la calcite, qui s'est donc partiellement dissoute.

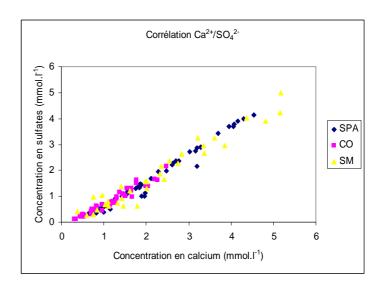


Figure 98 : Corrélation entre la concentration en sulfates et la concentration en ion calcium (CO, SM, SPA exposées sur les trois sites).

La concentration du calcium à la surface des échantillons suit les variations de concentration des sulfates et dépend principalement de la sulfatation. Ainsi, lors de l'analyse des résultats de chromatographie ionique, seules les variations de la concentration en sulfates sont étudiées.

2. Sulfatation des échantillons non traités en fonction des sites et des lithotypes

Sur la Figure 99, le taux de sulfates à la surface de la pierre (0 à 0,4 mm de profondeur) est représenté pour les échantillons témoins aux différentes durées d'exposition, en comparant les trois sites. Une très nette différence apparaît entre le site de Reims et ceux de Rouen et Saint-Denis. Le taux de sulfates après 10 ans d'exposition est de 2,20 % à Reims pour la pierre de Saint-Maximin, alors qu'il atteint 3,86 % à Saint-Denis et 5,25 % à Rouen.

De manière générale, c'est à Rouen que le taux de sulfatation est le plus élevé, avec un taux moyen sur l'ensemble des échantillons, de 1,46 % contre 1,39 % en moyenne à Saint-Denis, et 0,69 % à Reims.

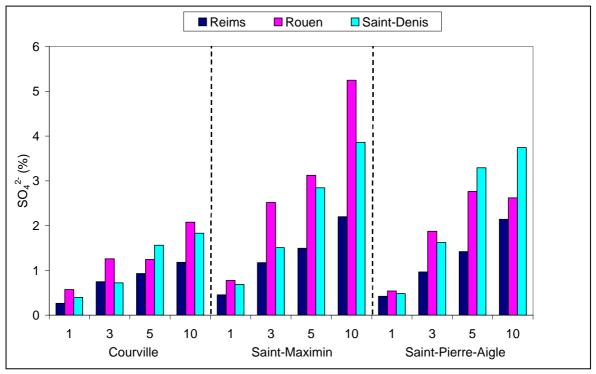


Figure 99 : Taux de sulfatation en fonction de la durée d'exposition pour les éprouvettes non traitées.

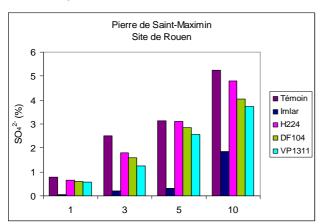
D'autre part, dès 3 ans d'exposition, la pierre de Courville présente des taux de sulfates inférieurs à ceux des deux autres pierres. La valeur maximum atteinte après 10 ans d'exposition à Rouen, est de 2,08 % pour la pierre de Courville, alors que les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle atteignent des valeurs comprises entre 3 et 4 %. La pierre de Courville est une pierre très dense, avec une plus faible porosité (18,5 %), et une surface compacte et lisse. Le dépôt de soufre sec est donc plus faible qu'à la surface des pierres de Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle. Les valeurs du taux de sulfates étant peu élevées pour la pierre de Courville, la différence entre les sites est peu notable. Cependant, à 10 ans, le taux de sulfate à Reims (1,18 %) reste inférieur à ceux de Rouen et Saint-Denis (respectivement 2,08 % et 1,83 %).

C'est d'ailleurs la pierre la plus poreuse qui présente le taux de sulfatation moyen le plus élevé. La pierre de Saint-Maximin a un taux de sulfates de 2,16 % sur l'ensemble des pierres non traitées exposées, alors qu'il est de 1,82 % pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle et de 1,07 % pour la pierre de Courville. C'est aussi sur la pierre de Saint-Maximin que le maximum est atteint : 5,25 % à Rouen, après 10 ans d'exposition.

3. Influence des produits hydrofuges sur la sulfatation

Deux exemples des variations du taux de sulfates en fonction de la durée d'exposition sont présentés pour les produits hydrofuges sur la Figure 100 : la pierre de Saint-Maximin exposée sur le site de Rouen et la pierre de Saint-Pierre-Aigle exposée sur le site de Saint-Denis (les résultats pour les autres pierres sont présentés en Annexe 9 : Données supplémentaires).

Pour les deux exemples présentés sur la Figure 100, on remarque que les éprouvettes traitées à l'Imlar sont les seules à présenter des taux de sulfatation nettement inférieurs à ceux des éprouvettes non traitées. Le taux de sulfates à la surface de la pierre de Saint-Maximin non traitée varie de 0,78 % à 5,25 % entre 1 et 10 ans, alors qu'il varie seulement entre 0,05 % et 1,86 % sur les éprouvettes traitées à l'Imlar. Cette différence entre les éprouvettes non traitées et celles traitées à l'Imlar est accentuée sur la pierre de Saint-Pierre-Aigle, exposée à Saint-Denis : le taux de sulfates varie entre 0,48 % et 3,74 % sur les éprouvettes non traitées et entre 0,01 % et 0,26 % sur les éprouvettes traitées à l'Imlar. L'Imlar réduit significativement la sulfatation à la surface des éprouvettes.



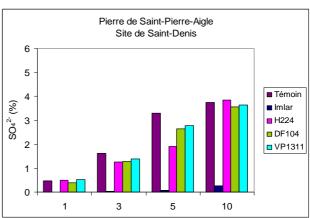


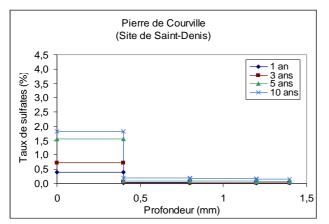
Figure 100 : Taux de sulfates, en fonction des produits hydrofuges et de la durée d'exposition. Exemples des pierres de Saint-Maximin à Rouen et de Saint-Pierre-Aigle à Saint-Denis.

D'après la Figure 100, les taux de sulfates sur les éprouvettes traitées par des produits hydrofuges à base de silicone (H224, DF104, VP1311) sont similaires à ceux mesurés à la surface des éprouvettes non traitées, parfois légèrement inférieurs.

L'Imlar, produit filmogène à base d'acrylique et de Téflon réduit considérablement la sulfatation à la surface des échantillons tandis que les produits hydrofuges à base de silicones n'ont que peu d'influence. Malgré une modification certaine de l'humidité à la surface de la pierre, la présence des produits hydrofuges H224, DF104 et VP1311 ne permet de pas de diminuer notablement le dépôt de soufre et la formation de gypse.

4. Estimation de la profondeur de pénétration des sulfates

Afin de savoir si la sulfatation a eu lieu en profondeur, les échantillons non traités exposés à Saint-Denis ont été étudiés plus en détails, puisque ce site montre de forts taux de sulfates à la surface des pierres. Les prélèvements de poudre réalisés sur quatre profondeurs (0-0,4 mm; 0,4-0,8 mm; 0,8-1,2 mm; 1,2-1,6 mm) ont été analysés. Les résultats pour les pierres de Courville et de Saint-Maximin sont représentés sur les graphiques de la Figure 101.



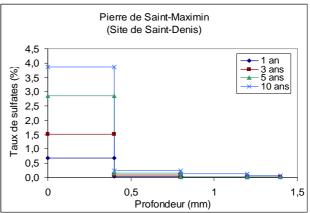


Figure 101 : Taux de soufre en fonction de la profondeur. Exemple des pierres de Courville et de Saint-Maximin, Site de Saint-Denis.

Les résultats présentés sur les deux graphiques de la Figure 101 concordent : le pourcentage de sulfates dans la pierre diminue fortement entre le premier prélèvement (0 à 0,4 mm de profondeur) et le deuxième (0,4 à 0,8 mm), et reste stable pour les autres profondeurs. L'augmentation du pourcentage de sulfates n'a lieu qu'en surface.

Sur un calcaire compact (pierre de Courville), comme sur un calcaire très poreux (pierre de Saint-Maximin), le phénomène de sulfatation reste superficiel. Ce n'est qu'après 10 ans d'exposition que le taux de sulfate entre 0,4 et 0,8 mm croit légèrement ($SO_4^{2^-} = 0,21$ % pour la pierre de Courville et $SO_4^{2^-} = 0,25$ % pour la pierre de Saint-Maximin). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Girardet (Girardet et Furlan, 1995), qui avaient montré que même sur un calcaire très poreux et réactif au SO_2 , comme la molasse de Berne, la diffusion du soufre est très limitée, après deux ans d'exposition en milieu urbain. La presque totalité du soufre est localisée dans une profondeur de 0 à 0,2 mm. Il n'y a donc pas de réaction en profondeur.

Partie E. Synthèse

Le vieillissement en milieu naturel sous abri induit des changements visuels très importants de la pierre, mais surtout très rapides. Dès trois ans d'exposition, les modifications de couleur à la surface de certaines pierres sont visibles par l'œil humain (Figure 88). Or l'aspect du monument a un impact

très important pour le public. L'actuelle augmentation de la pollution particulaire implique des encrassements très rapides sur les façades, d'autant plus remarquables si des travaux de restauration ont eu lieu récemment (Lefèvre, 2005).

Le but de cette synthèse est de déterminer s'il existe des relations entre les différents paramètres mesurés sur les éprouvettes : la prise de masse, l'encrassement et le taux de sulfatation. Toutefois, le manque de données environnementales locales ne permet pas d'établir ou de vérifier une relation, du type fonction dose/réponse, entre la quantité de particules et le taux d'encrassement des pierres ou entre la quantité de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote et la sulfatation des éprouvettes.

La pierre de Courville, qui, par sa nature présente des particularités colorimétriques, sera traitée séparément.

1. Etude de l'encrassement en fonction de la prise de masse et du taux de sulfatation

L'évolution de la couleur des éprouvettes exposées à l'abri des pluies dépend fortement du site d'exposition, de même que le taux de sulfatation. Ainsi, les encrassements les plus importants sont observés sur les éprouvettes exposées sur les sites de Reims et de Saint-Denis, tandis que les taux de sulfatation les plus élevés sont mesurés sur les éprouvettes exposées à Saint-Denis et à Rouen.

Afin d'étudier s'il existe un lien entre la sulfatation et l'encrassement à la surface des éprouvettes, la différence de luminance (ΔL^*) est représentée en fonction du taux de sulfates (SO_4^{2-}) sur la Figure 102, pour les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle (éprouvettes non traitées et traitées avec des produits silicones). Une relation qui semble linéaire est établie entre les deux paramètres pour chaque site d'exposition. Cette représentation met en évidence les différences d'environnement entre les sites.

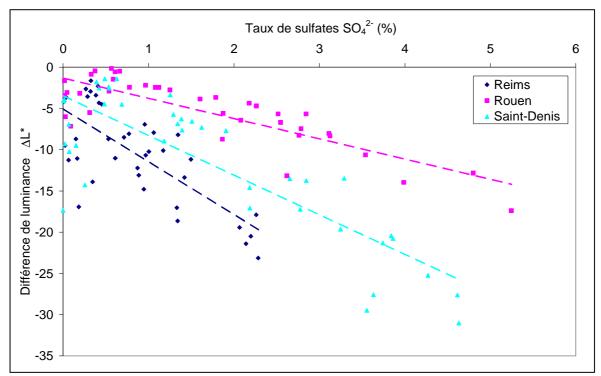


Figure 102 : Evolution du taux de sulfates en fonction de la différence de luminance pour les éprouvettes non traitées et traitées par les produits silicones H224, DF104, VP1311. Pierres de Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle exposées en situation abritée.

A Reims, la sulfatation des éprouvettes est faible ($SO_4^{2-} < 3$ %), alors que l'encrassement est relativement important. En effet, les quantités de polluants atmosphériques présentées dans le Tableau 7 prouvaient que l'air aux abords de la Cathédrale Notre-Dame de Reims contenait une quantité importante de particules et de suies carbonées, qui se déposent à la surface des pierres et les encrassent, mais il y avait peu de dioxyde de soufre susceptible de réagir avec la pierre pour former du gypse. Au contraire, à Rouen, l'encrassement est faible ($\Delta L^* > -20$), alors que le taux de sulfatation est relativement important, atteignant des valeurs entre 4 et 5 %. Ces observations semblent contradictoires vis-à-vis du taux de polluants particulaires (PM_{10}) mesuré à Rouen (Tableau 7), qui est de l'ordre de 32,7 μ g.m⁻³, valeurs la plus élevée des trois sites d'exposition. Cependant, l'environnement aux abords du site d'exposition de la cathédrale de Rouen ne correspond pas à celui des sites de mesure de la qualité de l'air de la ville de Rouen. Le site d'exposition de Saint-Denis est le site plus chargé en particules encrassantes et est également le plus riche en dioxyde de soufre gazeux : les valeurs de différence de luminance y sont les plus importantes (jusqu'à –30) de même que les valeurs de taux de sulfatation qui atteignent 5 %.

Bien que les éprouvettes des différents sites ne présentent pas un encrassement et un taux de sulfatation semblables, les augmentations de masse observées sur les trois sites sont relativement similaires. La prise de masse a des causes différentes suivant les sites, que l'on peut étudier en représentant la différence de luminance (ΔL^*) en fonction de la différence de masse par unité de surface (Δm), pour les éprouvettes de pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, sur la Figure 103.

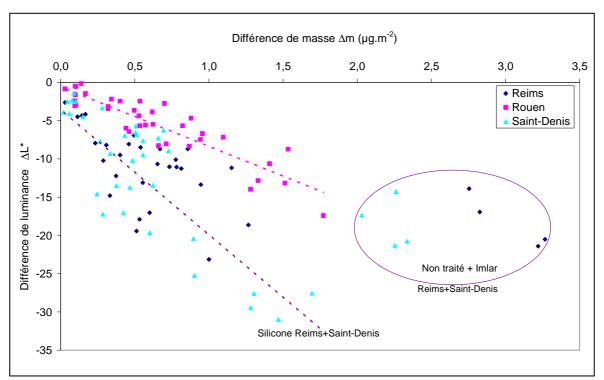


Figure 103 : Evolution de la différence de luminance en fonction de la différence de masse. Echantillons des pierres de Saint-Maximin, Saint-Pierre-Aigle exposés en situation abritée.

Le tracé de la différence de luminance en fonction de la différence de masse montre qu'une relation linéaire peut être établie entre ces deux paramètres. L'encrassement et la prise de masse sont donc liés. Cette relation souligne la situation particulière du site de Rouen vis-à-vis des deux autres sites d'exposition. En effet, le comportement des éprouvettes exposées en situation abritée à Rouen est

assez similaire, quel que soit le traitement hydrofuge appliqué, et la variation de la luminance y est plus faible que sur les deux autres sites. A Reims et à Saint-Denis, on observe deux groupes dont le comportement diffère. D'une part, les éprouvettes non traitées et traitées à l'Imlar présentent un comportement similaire aux éprouvettes exposées à Rouen, bien que les valeurs de différence de masse et de différence de luminance soient beaucoup plus élevées. D'autre part, les éprouvettes traitées avec des produits silicones (H224, DF104 et VP1311) présentent un encrassement plus important que les éprouvettes exposées à Rouen, pour une différence de masse équivalente.

On peut donc supposer que l'augmentation de la masse à Reims et à Saint-Denis est principalement due au dépôt de poussières et de particules à la surface des éprouvettes, puisque l'encrassement et l'augmentation de la masse présentent des valeurs élevées. En revanche, pour une différence de masse donnée, l'encrassement est plus faible à Rouen, qu'à Saint-Denis ou Reims. Dans ce cas, soit la nature des particules et des poussières est différente et conduit à un plus faible encrassement, soit un autre facteur intervient sur l'augmentation de la masse. Or, d'après la Figure 102, le taux de sulfates à la surface des éprouvettes exposées à Rouen est élevé. La sulfatation contribue donc au gain de masse des éprouvettes. Lorsque le gypse se forme par apport extérieur à la surface ou dans la porosité, le gain de masse correspond à la masse de gypse formé (Équation 38).

$$\Delta m = m_{gypse} = m_{SO_4^{2-}} \frac{M_{gypse}}{M_{SO_4^{2-}}}$$
 (Équation 38)

Le gain de masse est donc directement relié au taux de sulfates (SO₄²⁻ [%]) mesuré par chromatographie ionique, suivant l'équation 39.

$$\Delta m \approx 1.79 \times SO_4^{2-}$$
 (en g/100 g de pierre) (Équation 39)

En revanche, dans le cas des pierres calcaires, le gypse se forme également par réaction de la calcite de la pierre avec le dioxyde de soufre, selon l'équation 2 (cas du « dépôt sec ») ou l'équation 5 (cas de la pluie acide).

$$SO_2 + CaCO_3 + 2 H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4, 2 H_2O + CO_2$$
 (Équation 2)
 $H_2SO_4 + CaCO_3 + 2 H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4, 2 H_2O + H_2CO_3$ (Équation 5)

Si l'on fait l'hypothèse que tout le gypse formé est uniquement produit par la réaction de la calcite avec le dioxyde de soufre, le gain de masse Δm est égal à la différence entre la masse de gypse formé et la masse de calcite ayant réagi. La quantité de gypse formé est directement reliée à la quantité de sulfates mesurée sur l'éprouvette, de même que la quantité de calcite, puisque d'après les équations 2 et 5, une mole de calcite réagit pour former une mole de gypse (Equation 40).

$$\frac{m_{gypse}}{M_{gypse}} = \frac{m_{SO_4^{2-}}}{M_{SO_4^{2-}}} = \frac{m_{caclcite}}{M_{calcite}} \qquad \text{(Équation 40)}$$

$$\text{Donc} \quad \Delta m = m_{gypse} - m_{calcite} = m_{SO_4^{2-}} \frac{\left(M_{gypse} - M_{calcite}\right)}{M_{SO_4^{2-}}} \qquad \text{(Équation 41)}$$

Le gain de masse est donc directement relié au taux de sulfates (SO₄²⁻ [%]) mesuré par chromatographie ionique, suivant l'équation 42.

$$\Delta m \approx 0.75 \times SO_4^{2-}$$
 (En g/100 g de pierre) (Équation 42)

Dans le cas de la sulfatation des pierres calcaires, les deux mécanismes peuvent avoir lieu : une partie du gypse est formée à la surface ou dans la porosité par apport extérieur et une partie du gypse est

épigénique, résultant de la transformation de la calcite en gypse. Le gain de masse est donc une moyenne pondérée des gains calculés dans les équations 39 et 42.

En conclusion, l'analyse des données obtenues dans cette étude, met en évidence l'importance du proche environnement sur l'encrassement, par rapport à la pollution de fond, qui est responsable de la sulfatation. Les éprouvettes, exposées à l'abri, sur le site de Rouen présentent de forts taux de sulfatation, mais elles ne sont que très peu encrassées. La quantité de dioxyde de soufre gazeux est importante sur le site de la cathédrale de Rouen, à cause des industries présentes aux alentours de la ville. Mais la quantité de particules et de poussières y est faible, puisque les particules viennent en grande partie du trafic automobile, et que le quartier autour de la cathédrale de Rouen est piétonnier, et le site d'exposition des éprouvettes abritées est enclavé dans la Cour d'Albane. A l'opposé, les éprouvettes exposées au pied de la cathédrale de Reims, ville dont la pollution de fond est faible, sont très fortement encrassées, mais peu sulfatées. Bien que la ville de Reims soit relativement peu polluée, le trafic automobile n'était jusqu'à présent pas limité devant le parvis de la cathédrale de Reims, et même, les bus de tourisme et de ville circulaient à quelques mètres. Ainsi, en raison de la présence d'un important trafic automobile, la quantité de particules dans l'air était fortement augmentée, localement, et donc le taux d'encrassement des pierres était élevé. Sur le site de Saint-Denis, les éprouvettes présentent des taux de sulfatation et des encrassements élevés, à cause de l'importance du trafic automobile et de la pollution industrielle à proximité.

En outre, il est généralement considéré que le dépôt de particules est responsable de la perte d'hydrophobicité de la surface de la pierre abritée des pluies (Wendler, 1997; Charola, 2003). La perte d'hydrophobicité a été mise en évidence sur certaines éprouvettes par le test à la microgoutte dont les résultats ont été présentés dans le Chapitre 7.Partie C. C'est pourquoi il est recommandé de maintenir propres les surfaces traitées non exposées à la pluie, afin de conserver leurs propriétés hydrofuges (Charola, 2003).

2. Cas de la pierre de Courville

Les mesures de couleur ont mis en avant le comportement particulier de la pierre de Courville lors du vieillissement. Après 10 ans d'exposition en milieu naturel, à l'abri de la pluie, la pierre s'est peu assombrie, comparativement aux autres roches de l'étude, mais a fortement jauni, probablement du à l'oxydation du fer présent naturellement dans la pierre. Sa surface s'éclaircit au début de l'exposition, avant de s'assombrir faiblement, alors que les trois autres pierres présentent un encrassement très important, qui augmente linéairement pendant les dix années d'exposition. De plus, l'augmentation de la masse des éprouvettes et la sulfatation à la surface de la pierre sont plus faibles que sur les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle. En effet, la pierre de Courville montre une faible prise de masse, en particulier pendant les premières années d'exposition. Toutes ces observations indiquent que l'état de surface de la pierre de Courville ne facilite pas le dépôt des particules.

Dans la littérature (Simon et Snethlage, 1996; Grissom et al., 2000), le paramètre le plus souvent utilisé pour étudier la rugosité des pierres est Ra, la moyenne arithmétique des écarts à la moyenne sur le profil de rugosité. Dans le programme « 3 Monuments », un paramètre analogue a été mesuré sur les éprouvettes avant exposition : Pa est la moyenne arithmétique des écarts à la moyenne sur le profil brut, dont sPa est la moyenne sur la surface totale. Le paramètre de rugosité sPa est représenté pour les quatre pierres de l'étude sur la Figure 104. La pierre de Courville est plus lisse que les autres, avec un paramètre moyen égal à $5 \,\mu m$, tandis que les pierres de Vernon et Saint-Pierre-Aigle ont un paramètre

moyen respectivement égal à 9 et 10 µm et que le paramètre de rugosité est de 36 µm pour la pierre de Saint-Maximin.

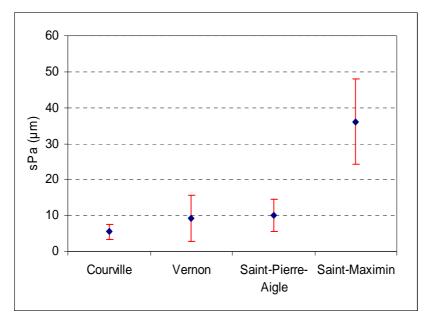


Figure 104 : Rugosité moyenne des pierres (sPa), programme « 3 Monuments ».

Une étude détaille plus précisément la rugosité des pierres du programme « 3 Monuments » (Leroux, 2001). Ainsi, la surface de la pierre de Courville présente majoritairement des creux, avec peu de pics en saillie, contrairement à la surface de la pierre de Saint-Pierre-Aigle, qui est composée de parties en saillies un peu plus hautes, ou contrairement à la pierre de Saint-Maximin qui est très rugueuse avec des pics et des creux d'amplitude importante.

Or l'encrassement est directement relié à la rugosité de la pierre, puisque la pierre de Saint-Maximin, qui a la surface la plus rugueuse (sPa = $36 \, \mu m$), s'encrasse le plus rapidement. Son taux de « soiling » est de $1,80 \, an^{-1}$, alors qu'il est égal à $1,40 \, an^{-1}$ pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle et égal à $1,16 \, an^{-1}$ pour la pierre de Vernon (voir Tableau 39). Ainsi, puisque la pierre de Courville est la moins rugueuse et que sa surface comporte peu de pics en saillie, le dépôt de particules et les poussières est faible à sa surface. C'est pourquoi on observe une faible augmentation de la masse et de l'encrassement sur cette pierre. Cependant, après une exposition prolongée ($5 \, ans$), l'état de la surface a été suffisamment modifié pour créer des conditions plus favorables au dépôt de particules. Soit les quelques particules déposées augmentent la rugosité, notamment en formant des pics à la surface, soit elles attirent et fixent les nouvelles particules par des interactions physico-chimiques, les forces de Van der Walls par exemple. Enfin il est aussi possible que le dépôt en surface soit composé de sels hygroscopiques, qui maintiennent une humidité élevée à la surface de l'échantillon, facilitant ainsi le dépôt et la rétention de particules.

La rugosité de la pierre de Courville permet d'expliquer le faible encrassement observé sur les différents sites, même les plus pollués, cependant des mesures supplémentaires de surfaces spécifiques permettraient sans doute d'expliquer la faible réactivité de cette pierre vis-à-vis de la sulfatation.

Des mesures supplémentaires seraient aussi nécessaires afin d'expliquer le jaunissement de la surface de la pierre lors de l'exposition. On peut néanmoins supposer que le jaunissement est dû à la présence de fer présent dans la pierre qui diffuse vers la surface et s'oxyde en contact avec l'oxygène de l'air et

la vapeur d'eau, puisque même en faible quantité, les oxydes de fer donnent une teinte jaune aux pierres calcaires.

3. Effet des produits et cas particulier de l'Imlar

L'exposition à l'abri des pluies met en évidence la particularité du produit acrylique Imlar vis-à-vis des autres produits. Les produits silicones (H224, DF104, VP1311) limitent la prise de masse des éprouvettes. Les prises de masses mesurées à la surface des éprouvettes traitées sont inférieures de 50 % par rapport à la prise de masse sur les éprouvettes non traitées. Il est possible de classer les produits en fonction de leur capacité à limiter la prise de masse : H224 > DF104> VP1311. Toutefois, la sulfatation et l'encrassement à la surface des éprouvettes traitées avec des produits silicones sont similaires à ceux observés sur les éprouvettes non traitées et parfois même plus importants (Figure 91; Figure 100). Les éprouvettes traitées avec les produits silicones (H224, DF104, VP1311) s'encrassent aussi rapidement et au moins autant que les surfaces des éprouvettes non traitées. Vleugels (Vleugels et al., 1994) avait déjà remarqué que généralement, les traitements hydrofuges ne limitent pas l'encrassement à la surface des pierres, abritées des pluies. En outre, l'analyse des sels solubles par chromatographie ionique montre que les taux de sulfates à la surface des éprouvettes traitées avec des produits silicones sont semblables à ceux mesurés à la surface des éprouvettes non traitées.

En revanche, l'Imlar n'a que peu d'impact sur l'évolution de la masse. Après exposition, les éprouvettes traitées avec l'Imlar présentent une prise de masse similaire à celle des éprouvettes non traitées. Néanmoins, il est aussi le seul produit à limiter la sulfatation et l'encrassement à la surface des pierres (Figure 91). En effet, les taux de sulfates mesurés à la surface des éprouvettes traitées à l'Imlar sont très faibles ($SO_4^{2-} < 0.35$ % sauf sur la pierre de Saint-Maximin à Rouen, où le taux de sulfates atteint 1,86 %). Bien que l'Imlar engendre les plus gros changements de couleur lors du traitement (ΔE^* était systématiquement supérieur à 3 quelle que soit la pierre), l'aspect de la pierre traitée évolue peu lors de l'exposition.

En conclusion, pour les éprouvettes exposées sous abri, l'Imlar, produit filmogène à base d'acrylique et de Téflon, limite de façon visible l'encrassement ainsi que la sulfatation, mais n'a pas d'influence sur la prise de masse, alors que les produits H224, DF104 et VP1311, à base de silicones, limitent la prise de masse, mais ils augmentent l'encrassement et ne permettent pas de limiter la sulfatation.

Dans cette étude, l'Imlar est le seul produit acrylique et filmogène. La formation du film, à base d'acrylique et de Téflon, à la surface des éprouvettes modifie fortement leurs propriétés, notamment leur rugosité. Mais les propriétés hydrofuges de l'Imlar sont moins performantes que celles des produits silicones. Par exemple, l'hydrophobicité de surface est plus importante pour les pierres traitées avec des produits silicones que les pierres traitées par l'Imlar (Tableau 16).

On peut supposer que cette différence d'hydrophobicité entre les deux types de produits influe sur la nature des particules qui se déposent à la surface des éprouvettes. Les particules qui se déposent à la surface des éprouvettes traitées à l'Imlar et des éprouvettes non traitées sont claires, mais ont une masse importante alors que les particules qui se déposent à la surface des éprouvettes traitées avec des produits silicones sont très noires et ont une masse très faible, comme les particules carbonées des émissions automobiles. La nature différente des particules et des poussières permettrait d'expliquer la différence observée entre le produit, Imlar, et les produits silicones en ce qui concerne la prise de masse et l'encrassement.

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la capacité de l'Imlar à empêcher la sulfatation des éprouvettes. On peut supposer que le dioxyde de soufre gazeux s'adsorbe et/ou réagit avec le film

acrylique, il ne peut donc réagir avec la calcite pour former du gypse, ou on peut supposer que la surface spécifique du film est très faible, limitant ainsi la réaction de sulfatation.

Chapitre 8. Nettoyage des éprouvettes abritées des pluies : ouvrabilité et rendu final en fonction de l'hydrofuge

Le chapitre précédent a montré que les traitements hydrofuges n'empêchent pas l'encrassement, ni la sulfatation, à la surface des éprouvettes exposées à l'abri des pluies. Il est donc nécessaire, dans le cadre d'une étude globale de l'impact des traitements hydrofuges sur les surfaces abritées, d'envisager des travaux de nettoyages ultérieurs. Deux techniques de nettoyage couramment utilisées dans le domaine du patrimoine, le microsablage et le laser, ont été testées sur les éprouvettes traitées et non traitées, dans le but d'évaluer l'impact des produits hydrofuges sur la facilité et la qualité du nettoyage. Seul le programme « 3 Monuments » est concerné, puisque le programme d'exposition « Champagne-Ardenne » ne comportait pas d'échantillons, exposés à l'abri de la pluie. De plus, les éprouvettes exposées pendant 1 an n'ont pas été nettoyées, puisque leur aspect n'avait été que très peu modifié durant l'exposition. Enfin, les éprouvettes de pierre de Vernon n'ont pas été considérées dans ce chapitre, en raison des disparités de leur état de surface.

Partie A. Observations macroscopiques

L'examen à l'œil nu est la méthode la plus simple pour évaluer le nettoyage et fournit de nombreuses informations sur l'état de surface de l'éprouvette (propreté, couleur, abrasion, homogénéité des nettoyages...) (Vergès-Belmin, 1995 ; Vergès-Belmin, 1996). Ces premières observations de l'état des surfaces nettoyées sont complétées, le cas échéant, par une étude à la loupe binoculaire. Les photos des éprouvettes sont rassemblées en Annexe 8 : Fiches plaquettes. Les résultats des observations sont résumés dans un tableau, pour chaque type de pierre (Tableau 43 ; Tableau 44 ; Tableau 45).

De façon générale, après nettoyage par microsablage ou laser, les éprouvettes de pierre de Courville présentent des surfaces propres et uniformes. Les éprouvettes de pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, nettoyées au laser, apparaissent également propres et homogènes, tandis que leurs surfaces nettoyées par microsablage ont un aspect grisâtre, plus sale et souvent plus hétérogène (Tableau 44; Tableau 45). Des différences entre les traitements sont observables. Les éprouvettes non traitées et traitées au VP1311 apparaissent souvent moins propres que les autres.

L'observation à la loupe binoculaire des surfaces nettoyées par microsablage prouve que les salissures sont encore présentes pour les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle. En effet, ces deux pierres sont plus rugueuses que la pierre de Courville (Figure 104), avec de nombreuses irrégularités en creux où les salissures peuvent rester piégées. En outre, le nettoyage par microsablage augmente la rugosité de la surface. Les surfaces nettoyées des éprouvettes de pierre de Courville exposées à Reims montrent des signes d'abrasion (Tableau 43). De même les surfaces nettoyées des éprouvettes de Saint-Pierre-Aigle montrent des irrégularités (Tableau 45). Sur la pierre de Saint-Maximin, qui est la plus rugueuse des trois, un déchaussement des grains est observé sur certaines éprouvettes après nettoyage par microsablage. Après nettoyage, on observe également des grains d'alumine, piégés dans la rugosité des pierres.

Les surfaces nettoyées au laser, qui présentent pour la plupart une surface propre et uniforme, ont généralement une teinte plus jaune que la couleur initiale (observable sur le cercle de prélèvement au milieu de l'éprouvette, dans les photos en Annexe 8 : fiches plaquettes). Ce changement de couleur est

plus difficilement identifiable sur la pierre de Courville, puisque cette pierre avait déjà naturellement jauni lors de l'exposition (Chapitre 7.Partie B.1.2). En revanche sur la pierre de Saint-Pierre-Aigle, qui est assez blanche et claire à l'origine, la teinte jaune des surfaces nettoyées est nettement visible, et particulièrement marquée sur les éprouvettes non traitées (Tableau 45).

Les éprouvettes traitées à l'Imlar présentent une particularité : le film d'Imlar présente des bulles et des petits trous dans lesquels se logent les salissures. Ces salissures restent piégées dans les trous et ne peuvent être nettoyées, ni par microsablage ni par laser. La surface de l'échantillon nettoyé a un aspect blanchâtre, due à la présence du film, avec des ponctuations noires (Figure 105).

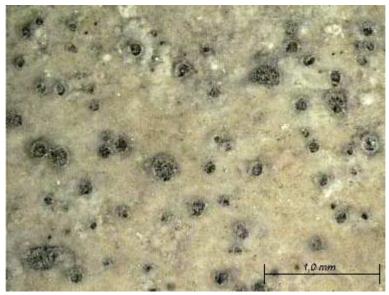


Figure 105 : Salissures nichées dans les trous du film d'Imlar (Exemple de la pierre de Courville).

Tableau 43 : Observations visuelles du nettoyage, Pierre de Courville (J=jaune, G=gris).

Sites	Traitements	Années	Mic	crosabl	age		Laser	T	Remarques
			Propreté	Couleur	Abrasion	Propreté	Couleur	Abrasion	
Reims	Témoin	3 5 9		J J J	++	_	J JJ JJ		
	Imlar	3 5 9	-			-			
	H224	3 5 9			+		JJ		
	DF104	3 5 9			+		JJ		
	VP1311	3 5 9			+		JJ		
Rouen	Témoin	3 5 9		Ј Ј			JJ JJ		
	Imlar	3 5 9							
	H224	3 5 9							
	DF104	3 5 9							
	VP1311	3 5 9							
Saint- Denis	Témoin	3 5 9					J		
	Imlar	3 5 9							Film inhomogène, présence de trous
	H224	3 5 9					J		
	DF104	3 5 9					J J		
	VP1311	3 5 9			+		J J	+	

Tableau 44 : Observations visuelles du nettoyage, Pierre de Saint-Maximin (J=jaune, G=gris).

Sites	Traitements	Années	Microsablage		Laser			Remarques	
			Propreté	Couleur	Abrasion	Propreté	Couleur	Abrasion	
			Pro	ပိ	Ab	Pro	ပိ	Ab	
		3			+				
	Témoin	5 9	-	G GG	++		J JJ		
	Imlar	3		00	1 1		33		
		5							
		9	-	G	+ +		J		Film invisible
Reims	H224	5			+		J		
		9		G	+++		J		
	DF104	<u>3</u> 5			+		J		
	DF104	9		G	++++		J		
		3							
	VP1311	5	-	GG	+		G		
		9		GG	+		G		
	Témoin	5							
		9			+		J		
	Imlar	3							Présence film, surface très lisse.
		5 9							
	H224	3							
Rouen		5					_		
		9			+		J		
	DF104	5			+				
		9			++		JJ		
	VP1311	3					T		
		5 9		G G	+ +		J		
	Témoin	3							
		5	-	G	++		J	+	
		9		G	+++		J	+	
	Imlar	5							Dépôt blanc
Saint- Denis		9	-						1
	H224	3		<u> </u>	+				
		5 9	-	G GG	+++		J		
	DF104	3		30	111		,		
		5		G	+		J		
		9	-	G	+		J		
	VP1311	5	-	G	+		J		
		9		G	+	-	J		

Tableau 45 : Observations visuelles, Pierre de Saint-Pierre-Aigle (J=jaune, G=gris).

Sites	Traitements	Année s	Microsablage			Laser			Remarques
			Propreté	Couleur	Abrasion	Propreté	Couleur	Abrasion	
Reims	Témoin	3 5 9		G	+ +		J J JJ		
	Imlar	3 5 9	-	G			Ј Ј		Saletés dans trous
	H224	3 5 9	-		+ +		J		
	DF104	3 5 9			+		JJ		
	VP1311	3 5 9 3			+ +				
Rouen	Témoin	5 9 3	-				J		
	Imlar	5 9 3					J		
	H224	5 9					J		
	DF104	5 9					J		
	VP1311	5 9 3		G	+		J J		
Saint-Denis	Témoin	5 9 3	-				JJJ 3		
	Imlar	5 9 3	-	G			J		
	H224	5 9 3	-				J		
	DF104	5 9 3			+ +		J		
	VP1311	5 9		G					

Partie B. Colorimétrie

La colorimétrie permet de quantifier les changements de couleur observés visuellement. On discutera séparément l'évolution de chacun des paramètres. En effet, d'après les observations macroscopiques des éprouvettes, les surfaces nettoyées sont plus claires, après élimination de l'encrassement, mais certaines présentent également une teinte jaune. On s'attend donc à une augmentation de la luminance des échantillons (L*), ainsi qu'à une variation des paramètres de chromaticité, particulièrement l'axe jaune/bleu b*.

1. Pierre de Saint-Maximin

La Figure 106 rassemble les valeurs de la luminance avant exposition, après exposition, et après nettoyage au microsablage et au laser. Que les pierres soient traitées ou non, les variations de luminance durant les différentes étapes sont les mêmes. Tout d'abord, on observe une baisse de la luminance lors de l'exposition, avec une augmentation de la dispersion des valeurs, qui s'explique par des durées d'exposition différentes et donc des encrassements différents pour les éprouvettes d'un même groupe. Puis, suite au nettoyage, la luminance augmente. Pour les éprouvettes non traitées, les valeurs de luminance après nettoyage restent légèrement inférieures à la luminance de la pierre non exposée. En ce qui concerne les éprouvettes traitées, quel que soit le traitement, les valeurs de luminance après nettoyage sont très proches des valeurs mesurées avant exposition. De plus, le nettoyage entraîne une diminution de la dispersion des valeurs de luminance, mais une différence est observée entre les traitements. La dispersion des valeurs pour les éprouvettes non traitées et pour les éprouvettes traitées au VP1311 est plus grande que pour les autres éprouvettes. Ceci correspond aux observations macroscopiques des éprouvettes : les éprouvettes non traitées et celles traitées au VP1311 présentaient un aspect gris, sale et hétérogène (Tableau 44). Ainsi, les techniques du microsablage et du laser permettent un nettoyage plus efficace et plus uniforme sur les éprouvettes de pierre de Saint-Maximin traitées à l'Imlar, au H224 et au DF104 que sur les éprouvettes non traitées et traitées au VP1311.

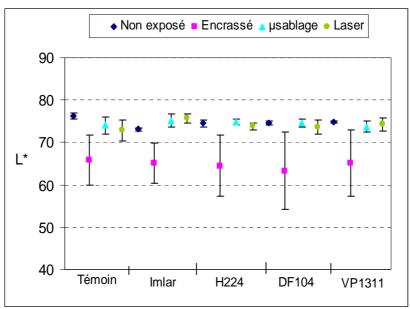


Figure 106 : Variations de la luminance L* pour les différents traitements, avant et après nettoyage.

Le tracé des variations de la chromaticité en fonction de la luminance (Figure 107a) met en évidence la dispersion des valeurs de luminance après exposition, puis le regroupement de ces valeurs après nettoyage, tandis que la chromaticité varie majoritairement lors du nettoyage laser. De plus, la Figure 107b prouve que ce sont les variations du paramètre b*, l'axe jaune/bleu, qui influent le plus sur l'augmentation de la chromaticité lors du nettoyage laser.

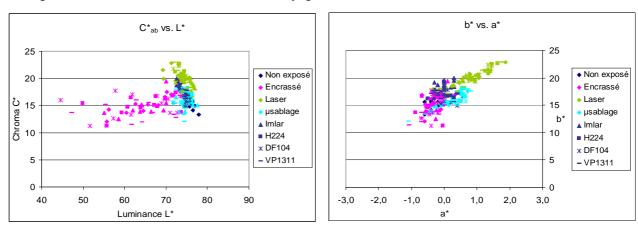


Figure 107 : (a) Variations de la chromaticité en fonction de la luminance, (b) Variations des paramètres de chromaticité.

Pour étudier en détail les variations des paramètres de chromaticité en fonction des traitements hydrofuges, leurs valeurs sont représentées pour chaque traitement, sur la Figure 108. Avant exposition, les valeurs de a* et b* pour les éprouvettes traitées sont légèrement supérieures à celles des éprouvettes non traitées. Après exposition, on observe une baisse des paramètres de chromaticité pour les échantillons traités pour atteindre les valeurs des échantillons non traités, qui n'ont pas été modifiées pendant l'exposition. Avec les deux techniques de nettoyage, a* et b* augmentent de façon identique pour toutes les éprouvettes, sauf celles traitées par l'Imlar, dont l'augmentation est moindre. Cependant, l'augmentation des paramètres de chromaticité est toujours supérieure dans le cas du nettoyage laser.

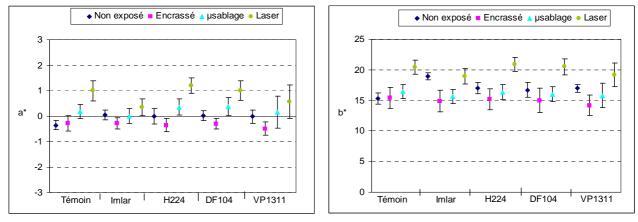


Figure 108 : Variations des paramètres de chromaticité a* et b* pour les différents traitements, avant et après nettoyage.

Après nettoyage, les éprouvettes non traitées sont encore légèrement encrassées. Par rapport à la pierre d'origine, les surfaces nettoyées sont légèrement plus rouges (augmentation du paramètre a*) et plus jaunes (augmentation du paramètre b*). La teinte jaune est plus prononcée sur les surfaces nettoyées au laser.

2. Pierre de Saint-Pierre-Aigle

Pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle, les variations de la chromaticité en fonction de la luminance sont représentées sur la Figure 109a. Alors que les valeurs de luminance diminuent logiquement à cause de l'exposition, elles augmentent après le nettoyage pour atteindre des valeurs supérieures à celles mesurées sur les éprouvettes non exposées. Après nettoyage, la surface des éprouvettes apparaît plus claire que celle des éprouvettes non exposées. La chromaticité varie de façon visible uniquement lors du nettoyage laser. Sur la représentation détaillée des paramètres de chromaticité (Figure 109b), le paramètre a* diminue d'une unité lors du microsablage, tandis qu'une baisse plus faible est observée lors du nettoyage laser, mais accompagnée d'une augmentation du paramètre b*.

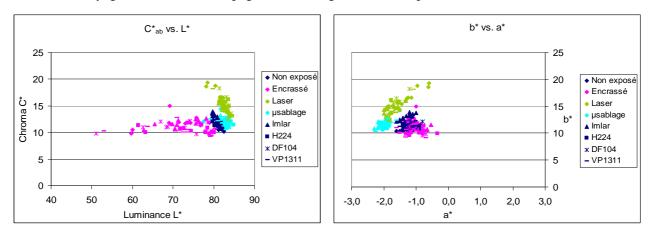


Figure 109 : (a) Variations de la chromaticité en fonction de la luminance, (b) Variations des paramètres de chromaticité.

La Figure 110 permet d'étudier l'influence des traitements sur les variations de luminance au cours du nettoyage. L'éclaircissement au cours du nettoyage, remarqué sur la Figure 110, n'a lieu que dans le cas des éprouvettes traitées. En effet, lors du nettoyage, les éprouvettes non traitées retrouvent leur luminance d'origine (avant exposition), égale à 81,5.

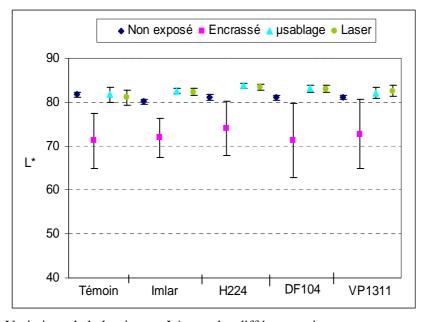
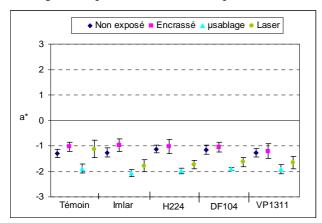


Figure 110 : Variations de la luminance L* pour les différents traitements, avant et après nettoyage.

L'étude détaillée des variations des paramètres de chromaticité (Figure 111) montre une diminution du paramètre a* sur tous les échantillons lors du nettoyage par microsablage, et uniquement pour les éprouvettes traitées, lors du nettoyage laser. Le paramètre b* varie principalement dans le cas du nettoyage laser, son augmentation étant plus marquée sur les éprouvettes non traitées que sur celles traitées. En effet, pour les éprouvettes non traitées, le paramètre b* augmente de 6 unités, alors qu'il n'augmente que de 2 ou 3 sur les éprouvettes traitées.



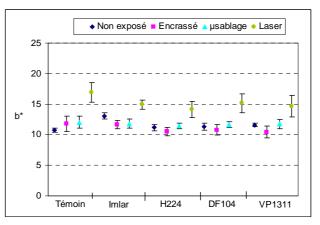


Figure 111 : Variations des paramètres de chromaticité a* et b* pour les différents traitements, avant et après nettoyage.

Les éprouvettes témoins de pierre de Saint-Pierre-Aigle retrouvent, par le nettoyage, leur clarté d'origine mais la teinte, après nettoyage laser, tend très nettement vers le jaune (augmentation du paramètre b*), et légèrement vers le vert (baisse du paramètre a*). En revanche, après nettoyage, les éprouvettes traitées sont plus claires et légèrement plus jaunes que les éprouvettes non exposées.

3. Pierre de Courville

Le comportement particulier de la pierre de Courville a été mis en évidence dans le chapitre précédent (Chapitre 7.Partie B.1.2). Cette pierre s'éclaircit pendant les premières années d'exposition, avant de s'encrasser, mais surtout, elle jaunit lors de l'exposition. La représentation des variations de la luminance (Figure 112) permet de prouver que la luminance ne varie presque pas lors de l'exposition, mais en revanche, qu'elle subit une augmentation importante lors du nettoyage. Les deux techniques, microsablage et laser, conduisent au même résultat : une augmentation de la luminance égale à 4 unités pour les éprouvettes non traitées, et une augmentation de l'ordre de 7 unités pour les échantillons traités avec l'Imlar, le H224 et le DF104. L'augmentation atteint 10 unités pour les éprouvettes traitées au VP1311.

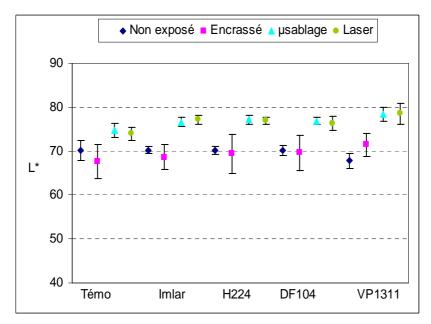


Figure 112 : Variations de la luminance L* pour les différents traitements, avant et après nettoyage.

Si la luminance varie peu lors de l'exposition, la chromaticité est largement modifiée, phénomène visible sur la Figure 113a, où sont représentées les variations de chromaticité en fonction de la luminance. Lors du nettoyage, la luminance ainsi que la chromaticité augmente. En traçant les variations des paramètres de chromaticité (Figure 113b), il apparaît que l'augmentation de la chromaticité est principalement due à l'augmentation du paramètre b*.

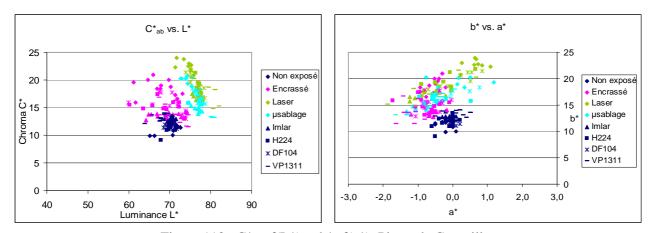
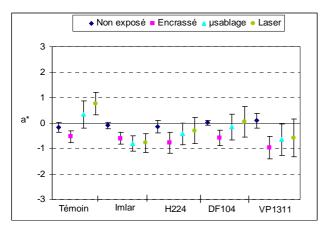


Figure 113 : $C^*_{ab}=f(L^*)$ et $b^*=f(a^*)$, Pierre de Courville.

L'étude détaillée des paramètres de chromaticité en fonction des traitements (Figure 114) montre que les éprouvettes non traitées ont un comportement différent des éprouvettes traitées. a* et b* augmentent beaucoup plus fortement pour les éprouvettes non traitées ; de plus, l'effet est plus marqué lors du nettoyage laser (augmentation de 12 unités) que lors du microsablage (augmentation de 8 unités). Pour les éprouvettes traitées, le paramètre a*, qui diminue lors de l'exposition, présente des valeurs inférieures ou égales à celles des éprouvettes avant exposition. Dans les cas de l'Imlar et du VP1311, a* est nettement inférieur à la valeur d'origine. Pour ces deux traitements, le paramètre b* augmentent d'environ 2 unités lors du microsablage et de 4 unités lors du nettoyage laser. Les éprouvettes traitées au H224 ou DF104 présentent une augmentation plus forte du paramètre b* : d'environ 5 unités lors du microsablage et de 8 unités lors du nettoyage laser.



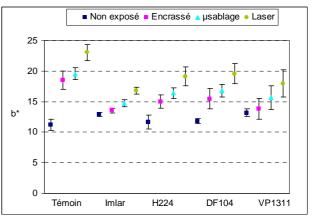


Figure 114 : Variations des paramètres de chromaticité a* et b* pour les différents traitements, avant et après nettoyage.

Partie C. Evaluation de l'hydrophobicité de surface après nettoyage

L'encrassement des plaquettes a parfois conduit à une perte de l'hydrophobicité de surface. Le test de la microgoutte est donc appliqué sur les éprouvettes nettoyées, afin d'évaluer si le nettoyage permet la restauration des propriétés hydrophobes à la surface des plaquettes.

Cette partie s'intéresse donc uniquement aux plaquettes traitées, qui ont été nettoyées, c'est-à-dire dont le temps d'exposition est supérieur à 3 ans.

1. Pierre de Saint-Maximin

Les résultats du test à la microgoutte pour les éprouvettes de pierre de Saint-Maximin, exposées à Rouen sont présentés Figure 115 : les temps d'absorption, mesurés sur les surfaces encrassées non nettoyées et sur les surfaces nettoyées au microsablage et au laser, sont représentés en fonction des traitements.

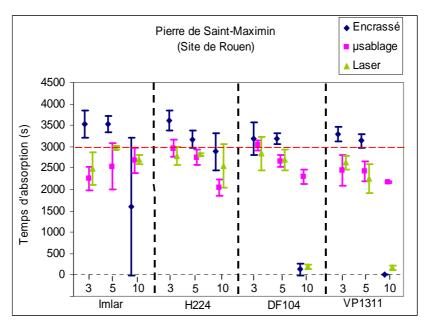


Figure 115 : Variations du temps d'absorption d'une microgoutte en fonction des traitements et de la durée d'exposition, avant et après nettoyage (Pierre de Saint-Maximin, site de Rouen).

Le temps d'absorption est supérieur à 3000 s pour les éprouvettes traitées, exposées 3 et 5 ans. Cette valeur limite, représentée par une ligne hachurée rouge sur la Figure 115, correspond à la valeur seuil du temps d'absorption au-delà de laquelle la surface traitée est considérée totalement hydrophobe. Cette valeur est déterminée à partir des mesures faites sur les échantillons traités non exposés, en Chapitre 5.Partie B.3.1. Sur ces éprouvettes dont la surface est hydrophobe, le nettoyage modifie peu le temps d'absorption des microgouttes. Le temps d'absorption est légèrement plus court sur les surfaces nettoyées par microsablage et laser, mais les valeurs restent proches de la valeur seuil des 3000 s.

Après 10 ans d'exposition, le temps d'absorption diminue sur les éprouvettes traitées par l'Imlar, il est alors égal à 1600 s. Quelle que soit la durée d'exposition, les valeurs obtenues sur les surfaces nettoyées sont plus faibles que la valeur seuil, comprises entre 2250 et 3000 s. Les surfaces nettoyées présentent une certaine hydrophobicité, mais elles ne sont pas totalement hydrophobes.

Malgré une baisse visible en fonction de la durée d'exposition, le temps d'absorption d'une microgoutte sur les éprouvettes traitées avec le H224 est toujours de l'ordre de 3000 s, indiquant que la surface reste hydrophobe même après 10 ans d'exposition. Le temps d'absorption sur les surfaces nettoyées est légèrement inférieur à celui des surfaces non nettoyées, mais reste du même ordre de grandeur.

Ces observations sont également valables pour les éprouvettes traitées au DF104 et VP1311, ayant 3 et 5 ans d'exposition. Après 10 ans d'exposition, cependant, la surface des éprouvettes n'est plus hydrophobe, son temps d'absorption est proche de 0 s. Après microsablage, le temps d'absorption s'allonge considérablement, il atteint 2300 s sur l'éprouvette traitée au DF104 et 2180 s sur l'éprouvette traitée au VP1311, indiquant que la surface nettoyée présente des propriétés hydrophobes. En revanche, sur la surface nettoyée au laser, le temps d'absorption reste très faible (190 s pour le DF104 et 170 s pour le VP1311), équivalent au temps d'absorption sur la surface encrassée.

2. Pierre de Saint-Pierre-Aigle

Pour les éprouvettes de pierre de Saint-Pierre-Aigle, exposées sur le site de Saint-Denis les résultats sont détaillés, sur la Figure 116.

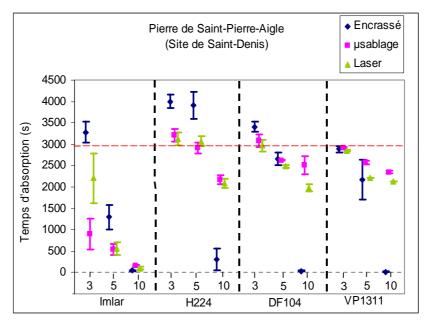


Figure 116 : Variations du temps d'absorption d'une microgoutte en fonction des traitements et de la durée d'exposition, avant et après nettoyage (Pierre de Saint-Pierre-Aigle, site de Saint-Denis).

Pour les traitements H224, DF104 et VP1311, l'évolution du temps d'absorption est similaire. Les valeurs mesurées, sur les éprouvettes non nettoyées après exposition de 3 et 5 ans, sont très élevées, supérieures ou proches de la valeur seuil des 3000 s, représentée par la ligne hachurée rouge sur la Figure 116. Sur ces éprouvettes, le temps d'absorption mesuré sur les surfaces nettoyées au microsablage ou au laser n'est pas modifié de façon significative. En revanche, après 10 ans d'exposition, les éprouvettes ont un temps d'absorption proche de 0. Dans ce cas, après nettoyage, le temps d'absorption s'allonge fortement et atteint des valeurs comprises entre 1980 et 2510 s. Une partie de l'hydrophobicité de surface est restaurée par le nettoyage.

Au contraire, dans le cas des éprouvettes traitées à l'Imlar, le temps d'absorption sur les surfaces nettoyées est inférieur au temps d'absorption sur les surfaces encrassées. Le film d'Imlar est peut être endommagé lors du nettoyage. Ainsi après 10 ans d'exposition, la microgoutte est très rapidement absorbée, même sur les surfaces nettoyées. Il n'y a plus d'effet hydrofuge à la surface de l'éprouvette.

3. Pierre de Courville

La Figure 117 présente les résultats obtenus sur les éprouvettes de pierre de Courville, exposées sur le site de Reims. Toutes les valeurs sont inférieures à la valeur seuil du temps d'absorption sur une surface totalement hydrophobe. Sur la pierre de Courville, après exposition, l'hydrophobicité n'est que partielle.

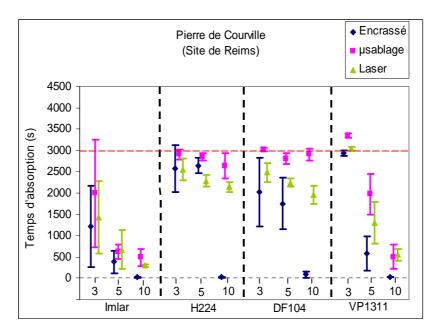


Figure 117 : Variations du temps d'absorption d'une microgoutte en fonction des traitements et de la durée d'exposition, avant et après nettoyage (Pierre de Courville, site de Reims).

Une perte de l'hydrophobicité de surface est observée au cours de l'exposition, sur les éprouvettes traitées par l'Imlar, jusqu'à atteindre des valeurs proches de 0 s à 10 ans. Le temps d'absorption sur les surfaces nettoyées est légèrement supérieur à celui sur les surfaces non nettoyées, mais il reste largement inférieur à la valeur seuil obtenue sur une surface totalement hydrophobe.

Après 10 ans d'exposition, le temps d'absorption sur une éprouvette traitée au H224 est proche de 0. Le temps d'absorption sur cette même éprouvette, après nettoyage, est de l'ordre de 2500 s, équivalent aux valeurs obtenues sur les éprouvettes à 3 et 5 ans d'exposition. Une partie de l'hydrophobicité est retrouvée après nettoyage.

Les éprouvettes traitées au DF104 perdent leur hydrophobicité au fur et à mesure de l'exposition, puisque le temps d'absorption diminue. Le nettoyage par microsablage permet d'obtenir des valeurs de temps d'absorption proches de la valeur seuil de 3000 s. Le nettoyage laser n'est pas aussi efficace : bien que les valeurs après nettoyage soient supérieures à celles obtenues sur les surfaces non nettoyées, le temps d'absorption est seulement compris entre 1960 s et 2480 s.

Sur les éprouvettes traitées au VP1311, le temps d'absorption après nettoyage est encore faible (de l'ordre de 500 s sur l'éprouvette exposée 10 ans), même s'il a augmenté par rapport au temps d'absorption mesuré sur les surfaces non nettoyées. La surface nettoyée des éprouvettes traitées au VP1311 n'est plus hydrophobe.

Partie D. Synthèse : Effets comparés de deux nettoyages sur des éprouvettes hydrofugées

1. Influence du nettoyage sur la couleur des éprouvettes

Les particularités de la pierre de Courville sont confirmées par l'étude colorimétrique effectuée lors du nettoyage des éprouvettes exposées à l'abri des pluies. L'assombrissement était très faible pendant l'exposition, voire nul dans le cas des éprouvettes traitées au VP1311. Lors du nettoyage, la surface

s'éclaircit très nettement et les valeurs de luminance, comprises entre 73,9 et 78,5, sont supérieures à la valeur de référence de la pierre non traitée, non exposée, égale à 70,2. Le nettoyage modifie donc de façon importante l'aspect de la surface de la pierre de Courville. Une différence importante est observée entre les traitements en ce qui concerne la teinte jaune observée sur les surfaces nettoyées. Les éprouvettes traitées au H224 et au DF104 ont un comportement plus similaire aux éprouvettes non traitées : la surface des éprouvettes présente une teinte jaune plus prononcée, que la surface des éprouvettes traitées à l'Imlar et au VP1311. Déjà dans le Chapitre 7.Partie B.2.2, on remarquait que l'Imlar et le VP1311 limitaient le jaunissement naturel de la pierre de Courville lors de l'exposition.

Les deux autres pierres (Saint-Maximin et Saint-Pierre-Aigle) présentent un comportement similaire lors du nettoyage. Les deux graphiques de la Figure 118 présentent la variation de la luminance lors du nettoyage en fonction de la variation de luminance lors de l'exposition, sur les pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle, d'une part pour le microsablage (Figure 118a) et d'autre part pour le laser (Figure 118b).

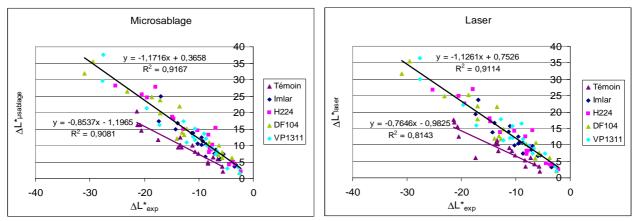
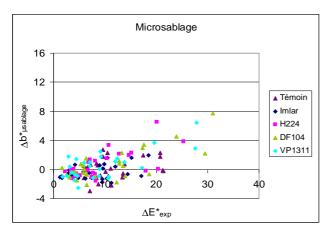


Figure 118 : Variation de la luminance après nettoyage en fonction de la variation de la luminance après l'exposition (SM et SPA). (a) Microsablage, (b) Laser.

Pour les deux techniques de nettoyage, le coefficient directeur de la droite de régression est inférieur à -1 pour les échantillons non traités : les variations de luminance lors du nettoyage sont plus faibles que les variations de la luminance lors de l'exposition. L'encrassement à la surface des éprouvettes n'est donc pas totalement éliminé lors du nettoyage, que ce soit par microsablage ou par laser. En revanche, pour ces deux pierres, le coefficient directeur de la droite de régression est supérieur à -1 pour les éprouvettes traitées indiquant que la variation de luminance à la surface des éprouvettes traitées est plus importante pendant le nettoyage que lors de l'exposition. Les éprouvettes traitées s'éclaircissent plus qu'elles ne s'étaient encrassées. Le nettoyage par microsablage et par laser conduit globalement à un éclaircissement des éprouvettes traitées par rapport à leurs couleurs d'origine.

Outre la luminance, le paramètre b* de l'axe jaune/bleu varie fortement lors du nettoyage, quel que soit le type de pierre. Les variations de b* lors du nettoyage (Δb *) sont représentées en fonction de la différence globale de couleur lors de l'exposition (ΔE *_{exp}) sur la Figure 119, pour le microsablage (Figure 119a) et le laser (Figure 119b).



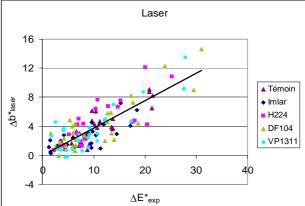


Figure 119 : Variations du paramètre b* pendant le nettoyage en fonction de la différence globale de couleur lors de l'exposition (SM, SPA, CO). (a) Microsablage, (b) Laser.

La teinte jaune observée à la surface des éprouvettes nettoyées est plus prononcée après le nettoyage laser : Δb^* varie entre 0 et 14,6 pour le nettoyage au laser, tandis qu'il est inférieur à 7,8 après le microsablage. De plus, il n'y a pas de corrélation entre les variations du paramètre b^* après microsablage (Δb^*) et l'encrassement (ΔE^*_{exp}), alors que les variations du paramètre b^* après nettoyage au laser augmente avec l'encrassement (Figure 119b). Ce résultat soutient l'hypothèse qui suppose que la teinte jaune des éprouvettes nettoyées est due à la présence de substances organiques acides ou de fer dans la croûte noire qui se déposent et/ou réagissent à la surface de la pierre, juste en dessous de la croûte. En effet puisque la quantité des substances organiques augmente avec l'encrassement, la teinte jaune des surfaces nettoyées est aussi plus prononcée, lorsque l'encrassement augmente.

2. Influence de l'encrassement sur l'hydrophobicité de surface

D'après les résultats obtenus lors du test à la microgoutte, on constate que le microsablage et le laser permettent de retrouver partiellement l'effet hydrofuge à la surface des éprouvettes nettoyées, alors qu'il avait totalement disparu sur les éprouvettes encrassées. C'est le cas de la plupart des éprouvettes traitées au H224 et au DF104. Toutefois, les surfaces nettoyées ne sont jamais totalement hydrophobes. En effet, les temps d'absorption mesurés sur les surfaces nettoyées restent toujours inférieurs à 3000 s. Cependant, il arrive aussi qu'une surface nettoyée ne présente plus du tout d'effet hydrofuge. En effet, la plupart des éprouvettes traitées à l'Imlar et au VP1311 présentent, après nettoyage, des temps d'absorption très faibles (inférieurs à 500 s). Dans ce cas, les propriétés du film hydrofuge ont été détériorées par l'encrassement présent à la surface de la pierre. Dans le cas spécifique de l'Imlar, le microsablage élimine probablement une partie du film à la surface des éprouvettes.

D'autre part, le temps d'absorption sur une surface nettoyée au laser est généralement inférieur à celui mesurée sur une surface nettoyée par microsablage. Ainsi, deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette observation :

L'hydrophobicité sur une surface microsablée et sur une surface nettoyée au laser est différente, puisque la surface microsablée est constituée de quelques restes de gypse, de particules et de pierre hydrofugée, alors que la surface nettoyée au laser est plutôt recouverte de gypse. En effet, le nettoyage laser élimine uniquement les particules noires de la couche encrassée, alors que le microsablage peut éliminer aussi une partie de la pierre et faire apparaître la pierre hydrofugée.

On suppose que l'hydrofuge est détérioré par l'encrassement qui se dépose à la surface de l'éprouvette lors de l'exposition. Ainsi, lorsque l'on mesure le temps d'absorption sur une surface nettoyée au laser, la goutte est déposée sur un film hydrofuge détérioré lors de l'encrassement. Il ne présente donc plus de propriétés hydrophobes. Le nettoyage par microsablage, qui abrase une partie de la pierre atteint une zone plus en profondeur : la goutte est déposée sur une surface où le film est moins détérioré, voire presque intact.

Toutefois, le nettoyage par microsablage augmente la rugosité de la surface, ce qui laisse présager un réencrassement plus rapide sur ces surfaces nettoyées, puisque, comme on l'a vu précédemment (Chapitre 7.Partie B.1.1), les surfaces rugueuses s'encrassent plus rapidement que les surfaces lisses.

Chapitre 9. Conclusion

Notre étude concerne le vieillissement en milieu naturel de pierres traitées par des produits hydrofuges, selon deux modes d'exposition (exposées aux pluies ou abritées des pluies). L'interaction des multiples paramètres (4 produits hydrofuges, 8 lithotypes, 5 sites d'exposition) permet d'évaluer les facteurs influant sur la durabilité des traitements. L'intérêt de la recherche présentée ici est double. Tout d'abord, cette étude est l'une des rares à avoir abordé le vieillissement à moyen terme (10 ans) de pierres traitées par des produits hydrofuges. Le vieillissement naturel de la pierre a fait l'objet de nombreuses études, notamment dans le cadre de programmes d'exposition internationaux. C'est le cas du programme ICP Materials (Kučera, 2000; Tidblad et al., 2001) qui concernait divers matériaux exposés pendant 8 ans (1987-1995). La deuxième originalité réside dans le fait qu'elle envisage non seulement le vieillissement des pierres exposées aux pluies, mais aussi celui des pierres abritées. Ces deux cas d'exposition sont pris en compte pour évaluer la durée de vie des traitements et identifier leurs principaux facteurs d'altération, suivant leur positionnement sur le monument.

Le vieillissement des pierres hydrofugées et situées en position abritée sur une durée aussi longue n'avait pas encore été étudié à notre connaissance. Ce travail constitue donc une avancée significative dans le domaine de la conservation de la pierre.

Les deux situations de vieillissement sont d'abord étudiées sur des pierres non traitées, afin de mettre en évidence leurs facteurs d'altération et comprendre les mécanismes mis en jeu. Les deux modes d'exposition permettent d'étudier d'une part la dissolution de la pierre calcaire et le développement de microorganismes lorsque les éprouvettes sont exposées aux pluies, et d'autre part l'encrassement et la sulfatation lors de l'exposition sous abri.

Lors de l'exposition aux pluies, on observe rapidement une diminution de la masse des éprouvettes, principalement due à la dissolution de la calcite par les pluies. Sur certaines pierres plus sensibles, qui sont capillaires à pores fins (comme les pierres de Vernon ou de Charentenay et la craie de Champagne utilisées dans cette étude), des cassures, fractures et desquamations ont été observées, entraînant de fortes pertes de masse voire la destruction totale des éprouvettes. Le développement de microorganismes est un processus beaucoup plus lent, puisque ce n'est qu'après cinq ans d'exposition que la colonisation biologique est suffisamment développée pour être visible à l'œil nu à la surface des éprouvettes.

L'importance de ces deux altérations (dissolution et colonisation biologique) dépend principalement des conditions environnementales du site d'exposition. Plus particulièrement, une analyse statistique par ACP a permis de mettre en évidence que la pluviométrie est corrélée positivement à la perte de masse, au changement de couleur et au développement biologique, trois manifestations de l'altération de la pierre. En outre, les altérations sont plus importantes sur un site présentant quelques épisodes pluvieux avec une pluie très acide que sur un site ayant des précipitations à faible pH moyen annuel. Les taux de récession, c'est-à-dire la perte de pierre en fonction du temps, que nous avons obtenus, sont du même ordre de grandeur que ceux des programmes d'exposition cités dans la littérature. Cependant, nous nous sommes rendu compte que les taux de récession calculés à partir de la fonction dose/réponse établie pour le calcaire de Portland lors du programme ICP Materials (Kučera, 2000; Tidblad et al., 2001) ne correspondent pas à ceux que nous avons mesurés. Les fonctions dose/réponse, reliant le taux de récession aux conditions environnementales, ne peuvent donc pas être généralisées. Ainsi, les fonctions dose/réponse, telles qu'elles sont calculées actuellement, présentent

l'inconvénient d'être spécifiques à un lithotype. La prise en compte des propriétés intrinsèques des pierres, comme la porosité, la capillarité ou la cinétique d'évaporation, lors de l'établissement du modèle pourrait permettre une généralisation des fonctions dose/réponse.

Le vieillissement en milieu naturel sous abri induit des changements visuels très importants et très rapides, puisque déjà après trois ans d'exposition, les modifications de couleur à la surface de certaines pierres sont visibles par l'œil humain. L'actuelle augmentation de la pollution particulaire implique des encrassements toujours plus rapides sur les façades, d'autant plus remarquables que les façades ont été nettoyées récemment (Lefèvre, 2005).

L'analyse des données (masse, couleur, taux de sulfates) obtenues dans cette étude, confirme la prédominance de l'impact du proche environnement sur l'encrassement, par rapport à la pollution de fond, qui elle est responsable de la sulfatation. Les sites du programme « 3 Monuments » présentent des conditions environnementales nettement différenciées dont les répercutions sur les éprouvettes ont pu être quantifiées. Les éprouvettes exposées à l'abri, sur le site de Rouen présentent de forts taux de sulfatation, mais elles ne sont que très peu encrassées, tandis que les éprouvettes exposées au pied de la cathédrale de Reims sont très fortement encrassées, mais peu sulfatées. Enfin sur le site de Saint-Denis, l'encrassement et le taux de sulfatation sont élevés. En effet, la quantité de dioxyde de soufre gazeux est importante dans la ville de Rouen, à cause des industries présentes aux alentours. Mais sur le site d'exposition des éprouvettes, enclavé dans une cour au pied de la cathédrale située dans un quartier piétonnier, la quantité de particules et de poussières y est faible, puisque les particules viennent en grande partie du trafic automobile. A l'opposé, la ville de Reims est peu polluée, mais le trafic automobile n'était jusqu'à présent pas limité devant le parvis de la cathédrale de Reims. Quant au site de Saint-Denis, il montre à la fois une forte pollution de fond et une forte pollution de proximité, conduisant à la sulfatation et à l'encrassement des éprouvettes qui y étaient exposées.

Une fois les facteurs d'altération mis en évidence sur les éprouvettes de pierres non traitées, l'influence des traitements sur le vieillissement des pierres est analysée. Mais avant d'évaluer la durabilité des traitements hydrofuges en milieu naturel, il était nécessaire de s'intéresser d'abord à l'influence du traitement sur les propriétés pétrophysiques des substrats. C'est pourquoi la première partie de notre protocole expérimental s'attache à la détermination de l'efficacité des traitements hydrofuges. La méthodologie adoptée pour cette première partie correspond à celle d'une étude préalable pour la sélection d'un produit hydrofuge, pour laquelle la littérature (Sasse et Snethlage, 1997) s'accorde sur le choix suivant : le traitement le plus efficace est celui qui présente le caractère hydrophobe le plus important, tout en induisant les plus faibles variations de couleur et la plus faible réduction de la perméabilité à la vapeur d'eau possibles. Ensuite la durabilité des traitements hydrofuges est étudiée séparément pour les deux types d'exposition (aux pluies ou à l'abri), suivant leurs caractéristiques spécifiques (colonisation biologique lors de l'exposition aux pluies, importance de la sulfatation lors de l'exposition sous abri). Enfin, une étude propre aux pierres abritées des pluies a été effectuée, afin d'observer l'influence des traitements sur le nettoyage par microsablage et par laser. Pour cette étude spécifique, le protocole a été établi d'après Vergès-Belmin (1996).

Les produits étudiés ont été choisis lors de la mise en place du programme « 3 Monuments » car ils appartenaient aux différentes classes chimiques d'hydrofuges alors présentes sur le marché. De plus, le H224 et l'Imlar bénéficiaient d'une bonne réputation sur les chantiers de restauration français, alors que le DF104 était largement utilisé dans d'autres pays d'Europe, comme l'Italie. Enfin le VP1311

représentait un produit d'avenir : le remplacement des solvants organiques par l'eau le rend moins nocif pour les utilisateurs et l'environnement.

Lors de l'application, l'Imlar, une dispersion acrylique, qui selon le fabricant contient du Téflon, forme un film relativement visible à la surface des éprouvettes. Ce traitement satisfait rarement les critères de recommandations cités précédemment (Sasse et Snethlage, 1997). En effet, l'angle de contact est toujours inférieur à 90°, quelle que soit la pierre, et le coefficient de capillarité est toujours supérieur à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}. De plus, les effets secondaires dus aux traitements sont importants, notamment les changements de couleur de la surface de la pierre. En outre, l'étude a montré que l'Imlar a une durée de vie faible dans les conditions d'exposition aux pluies. La perte d'efficacité est due à la formation de lacunes dans le film ou à son décollement partiel, lorsqu'il n'adhère plus à la surface de la pierre. Les microorganismes se développent alors dans les lacunes à la surface de la pierre mise à nu. Il n'y a donc plus de barrière hydrofuge. De plus la couleur naturelle de la pierre ainsi mise à nu contraste fortement avec la couleur plus foncée de la pierre traitée. L'esthétique de la surface s'en trouve endommagée. Cependant, lorsque les éprouvettes sont exposées sous abri, l'Imlar limite de façon importante l'encrassement ainsi que la sulfatation.

Alors que l'Imlar se dépose pour former un film à la surface de la pierre, les produits silicones pénètrent dans le réseau poreux et le réseau polymèrique couvre la paroi des pores. Les propriétés hydrofuges des produits H224, DF104 et VP1311 sont beaucoup plus importantes que celles de l'Imlar. Pour ces produits, la classe d'angle à la surface des éprouvettes traitées est généralement égale à 5 et le coefficient de capillarité est inférieur à 0,1 kg.m⁻².h^{-1/2}. Leur effet est pratiquement indépendant du type de pierre sur laquelle le traitement est appliqué. Alors que l'hydrophobicité obtenue par les traitements au H224 correspond dans tous les cas aux recommandations (classe d'angle de 5, et W $\leq 0.1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$), le DF104 présente une exception, sur la pierre de Courville, ce qui le classe en deuxième position en ce qui concerne l'efficacité. Le VP1311 est le produit silicone le moins efficace : les coefficients de capillarité des pierres traitées ne satisfont pas toujours les recommandations et les effets secondaires (transfert de la vapeur d'eau et couleur) sont parfois importants. C'est aussi le produit qui présente les plus faibles profondeurs de pénétration : 0,4 mm en moyenne dans le cadre du programme « 3 Monuments » et 1 mm dans le cadre du programme « Champagne-Ardenne », alors que le H224 et le DF104 atteignent des profondeurs comprises entre 2,1 et 4,2 mm, en moyenne. La moindre pénétration des micro-émulsions par rapport aux polysiloxanes en solution organique a déjà été vérifiée sur divers matériaux comme les pierres naturelles et les briques (Geich, 2004) ou les mortiers (Puterman, 2000). Ainsi, la mauvaise performance du VP1311, comparativement au H224 et DF104, est sûrement une conséquence de sa faible profondeur de pénétration.

Lors de l'exposition aux pluies, la durabilité du VP1311 est très faible. Elle est inférieure à 3 ans dans le programme « 3 Monuments », sauf sur la pierre de Saint-Maximin. La perte de l'effet hydrofuge favorise dans certaines circonstances, la croissance de microorganismes, mais n'entraîne pas d'autre modification remarquable. En revanche, la durabilité des traitements au H224 et DF104 est nettement plus élevée sur la plupart des types de pierres, les meilleurs résultats étant observées sur les pierres macroporeuses, comme la pierre de Saint-Maximin. La faible durabilité des micro-émulsions aqueuses observée lors de cette étude est décevante, puisque ce type de produit a été conçu pour remplacer ceux en solution organique. L'exposition à long-terme en milieu naturel a permis de mettre en évidence une nette différence de durabilité entre les microémulsions aqueuses et les produits en solution organique, observation qui n'avait pu être faite lors d'autres études. Par exemple, après deux ans d'exposition en

milieu naturel, Puterman (2000) observait que l'efficacité était la même pour les deux types de produits appliqués sur des mortiers. De même De Witte (De Witte et al., 1995) notait une perte d'efficacité similaire pour les deux types de produits appliqués sur un calcaire (la pierre d'Euville) lors de tests de vieillissement artificiel.

Dans le cas de l'exposition à l'abri des pluies, les produits silicones ne présentent pas d'effet favorable. Ils ne permettent pas de limiter la sulfatation et ont même plutôt tendance à favoriser l'encrassement de la pierre.

Dans une dernière partie, des tests de nettoyage ont été effectués sur les éprouvettes encrassées lors de l'exposition sous abri. Tout d'abord, l'analyse des différentes éprouvettes a permis de mettre en évidence que la teinte jaune observée sur les éprouvettes après nettoyage au laser augmente avec l'encrassement. Ce résultat soutient les hypothèses qui supposent que la teinte jaune est due à la présence de substances dans la croûte noire (acides organiques, oxydes de fer etc...) qui se déposent et/ou réagissent à la surface de la pierre, juste en dessous de la croûte. Ainsi, puisque la quantité des substances dans la croûte noire augmente avec l'encrassement, la teinte jaune augmente aussi avec l'encrassement. Ces substances sont éliminées par le microsablage qui n'est pas une méthode sélective et qui peut donc conduire à l'élimination d'une partie de la pierre. A l'inverse, le nettoyage laser élimine uniquement la couche encrassée, à la surface de la pierre.

La présence de produit hydrofuge permet un nettoyage plus aisé que sur une surface non traitée. Alors que l'encrassement à la surface des éprouvettes non traitées de pierres de Saint-Maximin et de Saint-Pierre-Aigle n'est pas totalement éliminé lors du nettoyage, la surface des éprouvettes traitées est totalement nettoyée et elle apparaît même plus claire que la pierre traitée non exposée, en particulier pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle. Toutefois, le microsablage peut avoir des effets néfastes lorsque le produit est juste présent à la surface, puisqu'elle élimine en partie la couche superficielle de la pierre. En outre, d'après les observations macroscopiques, le microsablage semble augmenter la rugosité de surface, ce qui laisse présager un réencrassement plus rapide sur les surfaces nettoyées, puisque, comme on l'a vu précédemment en comparant les taux de « soiling », les surfaces rugueuses s'encrassent plus rapidement que les surfaces lisses. Enfin, cette étude sur le nettoyage a permis de mettre en évidence que les produits silicones limitent la teinte jaune observée à la surface des éprouvettes nettoyées par laser, quel que soit le type de pierre. La présence du traitement hydrofuge limiterait donc la migration des substances responsables de la teinte jaune depuis la croûte noire vers la pierre.

Les particularités de la pierre de Courville ont été mises en évidence à chaque étape de cette étude. Dans les deux programmes d'exposition « 3 Monuments » et « Champagne-Ardenne », on observe que la durabilité des traitements sur la pierre de Courville est toujours très faible lors de l'exposition aux pluies, quel que soit l'hydrofuge appliqué. La pierre de Courville, de même que la pierre de Langres, est faiblement poreuse mais surtout très peu capillaire. Ces deux pierres contiennent un grand nombre de pores fins, inférieurs à 0,2 µm. Les modes d'application des produits hydrofuges utilisés lors du traitement des éprouvettes n'ont pas permis d'obtenir une profondeur de pénétration satisfaisante sur ces pierres. Si l'hydrofuge ne peut pas pénétrer dans le réseau poreux, il est localisé dans la subsurface de la pierre et colmate plus ou moins les pores. L'hydrofuge est alors préférentiellement altéré sous l'action de la pluie, puisqu'il est uniquement présent à la subsurface de la pierre. Ces résultats confirment le fait qu'une grande profondeur de pénétration augmente la durabilité des traitements

hydrofuges (Wendler, 1997; Bromblet et al., 2002b). Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude confirment l'importance des propriétés pétrophysiques des roches sur la pénétration du produit lors de l'hydrofugation par des silicones, comme l'avait noté Fischer (1993), pour le H224 notamment. En effet, il a été montré que les pierres les plus capillaires présentent les plus grandes profondeurs de pénétration, quel que soit le type de produit hydrofuge appliqué et son mode d'application. Aussi, il est nécessaire d'optimiser les conditions d'application en fonction du type de substrat afin d'obtenir une meilleure consommation en produit et une meilleure profondeur de pénétration.

Les mesures de couleur, réalisées sur les éprouvettes vieillies sous abri puis nettoyées ou non, ont aussi mis en avant le comportement particulier de la pierre de Courville. Après 10 ans d'exposition en milieu naturel, à l'abri de la pluie, la pierre s'est peu assombrie, comparativement aux autres roches de l'étude, mais elle a fortement jauni. Sa surface s'éclaircit au début de l'exposition, avant de s'assombrir faiblement, alors que les trois autres pierres présentent un encrassement, qui augmente linéairement pendant les dix années d'exposition. De plus, le nettoyage laser accentue le jaunissement de la surface de la pierre de Courville. Les traitements ont des effets différents. En effet, les éprouvettes traitées au H224 et au DF104 ont un comportement plutôt similaire aux éprouvettes non traitées, tandis que les traitements à l'Imlar et au VP1311 limitent le jaunissement de la surface de la pierre, lors de l'exposition mais aussi lors du nettoyage. Des mesures supplémentaires seraient nécessaires afin de vérifier si le jaunissement de la surface de la pierre de Courville lors de l'exposition est du à la migration du fer vers la surface de la pierre et à son oxydation en contact avec l'oxygène de l'air et l'humidité.

Si les données collectées au cours de ce travail ont permis de répondre en partie aux questions posées, de nombreux points restent encore à approfondir, étant donné la variété des thèmes abordés. Cette étude présente donc l'avantage d'ouvrir des perspectives de recherche. Parmi les sujets qu'il serait intéressant de développer et dont l'étude dépasse le cadre du sujet traité ici, on peut citer :

- L'étude de la « patine » de la pierre de Courville, afin d'expliquer le phénomène de jaunissement observé à la surface de la pierre lors de l'exposition, et ainsi comprendre pourquoi certains traitements (Imlar et VP1311) limitent ce phénomène.
- L'étude chimique et microstructurale des éprouvettes traitées, afin de déterminer si la perte d'hydrophobicité est due à la disparition de l'hydrofuge, à sa détérioration ou à son recouvrement par des particules hydrophiles.

Chapitre 10. Références

- AIRPARIF, 1994. Campagne de mesure de la qualité de l'air devant la Basilique Saint-Denis.
- Aldi A., Alessandrini G., Casarino A., Pedemonte E. and Peruzzi R., 1995. Evaluation of the effectiveness of protective treatments for slate from the Val Di Lavagna (Italy). Proc. International Colloquium on Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments, Rome (Italy), June 19-21 1995. Eds. ICCROM, pp. 285-300
- Alvarez de Buergo Ballester M. and Fort Gonzalez R., 2001. Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials. Progress in Organic Coatings, 43, pp. 258-266.
- Appolonia L., Fassina V., Matteoli U., Mecchi A.M., Nugari M.P., Pinna D., Peruzzi R., Salvadori O., Santamaria U., Scala A. and Tiano P., 1995. *Methodology for the evaluation of protective products for stone materials, part II: experimental tests on treated samples.* Proc. International Colloquium on Methods for Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments, Rome (Italy), June 19-21 1995. Eds. ICCROM, pp. 301-316.
- Arnold A. and Zehnder K., 1989. *Salt weathering on monuments*. Proc. 1st International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Bari (Italy), June 7-10 1989. Ed. F. Zezza, pp. 31-58.
- Asmus J.F., 1976. *The development of a laser statue cleaner*. Proc. 2nd International Symposium on the Deterioration of Building Stones, Athens (Greece), September 27-October 1st 1976. pp. 137-141.
- Baedecker P.A., Reddy M.M., Reimann K.J. and Sciammarella C.A., 1992. *Effects of acidic deposition on the erosion of carbonate stone Experimental results from the U.S. National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP)*. Atmospheric Environment, 26B (2), pp. 147-158.
- Bignot G. et Aubry M.P., 1973. *La craie Géologie de la craie dans le bassin parisien*. Bulletin de liaison du laboratoire des ponts et chaussés, Spécial V, octobre 1973.
- Billy C., 1995. Altération des pierres et microorganismes. Ed. Coquerelles. 115p.
- Blanc A., 1990. La pierre de Vernon (Eure) et son utilisation dans les monuments. Proc. 115ème Congrès national des sociétés savantes « Carrières et constructions en France et dans les pays limitrophes », Avignon (France), 9-12 avril 1990. Ed. J. Lorenz et P. Benoit, pp. 237-246.
- Boutin F., 2000. Efficacité comparée de produits protecteurs appliqués aux pierres de la région Champagne-Ardenne. Rapport interne Cercle des Partenaires du Patrimoine, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. 69p.
- Boutin F., 2001. *Comparative study of the efficiency of protective treatments applied to stone*. Proc. Hydrophobe III: 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Hannover (Germany), September 25-26 2001. Eds. K. Littmann and A.E. Charola, pp. 233-244.
- Boutin F. and Leroux L., 2000. *Colour weight evolution of limestones protected by water-repellent after three years ageing period in urban conditions*. Proc. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice (Italy), June 19-24 2000. Ed. V. Fassina, vol. 2, pp. 197-205.
- Bromblet P., 2000. Laser or micro-sandblasting? Investigations into the process of decision. Proc. Turm Fassade Portal: Colloquium zur Bauforschung, Kunstwissenschaft und

- Denkmalpflege an den Domen von Wien, Prag und Regensburg. Regensburg (Germany), September 27-30, 2000. pp. 91-93.
- Bromblet P. et Vergès-Blemin V., 1996. *L'élimination des sulfates sur la statuaire calcaire de plein air : une habitude discutable*. Proc. 7^{èmes} Journées d'études de la SFIIC « Le dessalement des matériaux poreux », Poitiers (France), 9-10 mai 1996, pp. 55-64.
- Bromblet P., Leroux L. et Orial G., 2002. L'impact de l'environnement sur les altérations des pierres en œuvre. Pierre Actual, 790, pp. 58-68.
- Bromblet P., Mertz J.D., Vergès-Belmin V. et Leroux L., 2002. *Consolidation et hydrofugation de la Pierre*. Monumental, pp. 201-243.
- Bromblet P., Labouré M. and Orial G., 2003. *Diversity of cleaning procedures including laser for the restoration of carved portals in France over the last 10 years*. Journal of Cultural Heritage, 4 (supplement 1), pp. 17-26.
- Bromblet P. et Vieweger T., 2005. *Le laser de nettoyage de la pierre et la restauration des sculptures*. Pierre Actual, 829, pp. 86-94.
- Bruchertseifer C., Brüggerhoff S., Grobe J. and Stoppek Langner K., 1995. Long-term exposure of treated natural stone Development and first results of a testing concept. Proc. 1st International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft (Nederland), November 9-10 1995. Eds. F.H. Wittmann, T. Siemes and L. Verhoef, pp. 27/1-27/11.
- Brunet-Imbault B., 1999. Étude des patines de pierres calcaires mises en œuvre en région Centre : caractérisation de l'évolution de la minéralogie et du milieu poreux. Effets comparés de différents nettoyages. Thèse. Université d'Orléans, Sciences des Matériaux. 241p.
- Butlin R.N., Coote A.T., Devenish M., Hughes I.S.C., Hutchens C.M., Irwin J.G., Lloyd G.O., Massey S.W., Webb A.H. and Yates T.J.S., 1992. *Preliminary results from the analysis of stone tablets from the National Materials Exposure Programme (NMEP)*. Atmospheric Environment, 26B (2), pp. 189-198.
- Cachier H., Sarda Estève R., Oikonomou K., Sciare J., Bonazza A., Sabbioni C., Greco M., Reyes J., Hermosin B. and Saiz-Jimenez C., 2004. *Aerosol characterization and sources in different European urban atmospheres: Paris, Seville, Florence and Milan.* Proc. International Workshop on Air Pollution and Cultural Heritage, Seville (Spain), December 1-3 2003. Eds. C. Saiz-Jimenez, A.A. Balkema, pp. 3-14.
- Calia A., Mecchi A.M., Quarta G. and Rossi-Doria P., 1996. Water-repellent treatments for the conservation of calcareous tuff "Carparo". Proc. 8th International Congress on Conservation and Deterioration of Stone, Berlin (Germany), September 30-October 4 1996. Ed. J. Riederer, vol. 2, pp. 1075-1081.
- Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C. and Vittori O., 1982. Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in urban area. Atmospheric Environment, 16 (9), pp. 2253-2259.
- Cardell-Fernandez C., Vleugels G., Torfs K. and Van Grieken R., 2002. The process dominating Ca dissolution of limestone when exposed to ambient atmospheric conditions as determined by comparing dissolution models. Environmental Geology, 43, pp. 160-171.
- Carmeliet J., 2001. Water transport liquid and vapour in porous materials: understanding physical mechanisms and effects from hydrophobic treatments. Proc. Hydrophobe III: 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Hannover (Germany), September 25-26 2001. Eds K. Littman, and A.E. Charola, pp. 171-178.

- Chabas A., 1997. Rôle de l'environnement atmosphérique et marin dans la dégradation des marbres et du granite de Délos (Cyclades Grèce). Thèse. Université Paris XII, Sciences et Technologie. 204p.
- Charola A.E., 2003. *Water repellents and other "protective" treatments: a critical review*. International Journal of Restoration of Buildings and Monuments, 9 (1), pp.3-22.
- Charola A.E., 2004. *Stone deterioration in historic buildings and monuments*. Proc. 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Stockholm (Sweden), June 27-July 2, 2004. Eds. D. Kwiatkowski and R. Löfvendahl, vol. 1, pp. 3-14.
- Charola A.E., Santamaria U. and Laurenzi Tabasso M., 1985. *The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin*. Proc. 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne (Switzerland), September 25-27 1985. Eds. Laboratoire de conservation de la pierre, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, vol. 2, pp. 739-747.
- Charola A.E. and Delgado Rodrigues J., 1996. *Discussions and conclusions of the round-table on water-repellent treatments*. Science and Technology for Cultural Heritage, 5 (1), pp. 111-114.
- Chen J., Blume H.P. and Beyer L., 2000. Weathering of rocks induced by lichen colonization a review. Catena, 39, pp. 121-146.
- Chrisment A., 2006. De la couleur à la colorimétrie : mesure, qualité de la couleur et nouvelles applications à l'apparence colorée. Proc. 12èmes journées d'études de la SFIIC « Couleur et temps : la couleur en conservation et restauration », Paris (France), 21-24 juin 2006, pp. 22-27.
- Ciabach, J. and Lukaszewicz W., 1993. *Silicone emulsion concentrate VP1311 as a natural water-repellent for natural stone*. Proc. International RILEM/UNESCO Congress on Conservation of Stone and other Materials, Paris (France), June 29 July 1993, pp.697-704.
- Cooper M., Emmony D. and Larson J., 1992. *A comparative study of the laser cleaning of limestone*. Proc. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon (Portugal), June 15-18 1992. Ed. by J.D. Rodrigues, F. Henriques, F.T. Jeremias, vol. 3, pp. 1307-1315.
- Cooper M., Zafiropulos V. and Fotakis C., 1998. *Laser Cleaning in Conservation : An Introduction*. Ed. by M. Cooper, 98 p.
- CRPG, 1999. Caractérisation physico-chimique de pierres calcaires.
- Delgado Rodrigues J. and Charola A.E., 1996. *General report on water-repellent treatments*. Science and Technology for Cultural Heritage, 5 (1), pp. 93-103.
- De Witte E., 1994. Essais comparatifs de 6 produits hydrofuges sur 2 pierres calcaires. Rapport d'étude.
- De Witte E., De Clercq H., De Bruyn R. and Pien A., 1995. *Systematic testing of water repellent agents*. Proc. 1st International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft (Nederlands), November 9-10 1995. Eds. F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes, L.G.W. Verhoef, pp. 5/1-5/11.
- Dullien F.A.L., 1992. *Porous Media Fluid transport and pore structure*, 2nd Edition. Ed. Academic Press. 574p.
- Dessandier D., 1995. Etude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de Touraine Application à la durabilité des pierres en œuvre. Thèse. Université de Tours, Sciences de la Terre. 279p.
- EN-ISO 15148, 2002. *Hygrothermal performance of building materials and artefacts Determination of water-absorption coefficient by partial immersion.*

- Esbert R.M., Díaz-Pach F., Grossi C.M., Alonso F.J. and Ordaz J., 2001. *Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castiall y León, Spain)*. Atmospheric Environment, 35 (2), pp. 441-452.
- Esbert R.M., Grossi C.M., Rojo A., Alonso F.J., Montoto M., Ordaz J., Pérez de Andrés M.C., Escudero C., Barrera M., Sebastian E., Rodriguez-Navarro C. and Elert K., 2003. *Application limits of Q-switched Nd:YAG laser irradiation for stone cleaning based on colour measurements*. Journal of Cultural Heritage, 4 (supplement 1), pp. 50-55.
- Fassina V., 1988. *Air pollution in relation to stone decay*. In the Notes from the International Venetian Courses on Stone Restoration: Deterioration and Conservation of Stone. Eds. L. Lazzarini and R. Pieper, pp. 111-181.
- Faugère J.G. et Derion J., 1993. *Les agressions atmosphériques sur les monuments*. Proc. Patrimoine et Environnement, Verneuil-en-Hallate (France), 12 mars 1993. Eds. Institut National de l'Environnement industriel et des risques, pp 9-37.
- Felix C., 1995. *Peut-on consolider les grès tendres du plâteau suisse avec le silicate d'éthyle ?* Proc. Congrès LCP: « Conservation et restauration des biens culturels », Montreux (Suisse), 24-29 septembre 1995. Ed. R. Pancella, pp. 267-274.
- Ferreira Pinto A.P. and Delgado-Rodrigues J., 2000. Assessment of durability of water repellents by means of exposure tests. Proc. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice (Italy), June 19-24 2000. Ed. V. Fassina, vol. 2, pp. 273-285.
- Fischer C., 1993. Importance des propriétés pétrophysiques et des interactions physico-chimiques dans l'hydrofugation des roches par des silicones. Thèse. Université Louis Pasteur de Strasbourg, Institut de géologie. 237p.
- Fitzner B. und Snethlage R., 1982. Einfluss der Porosität auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine. Bautenschutz und Bausanierung, 3, pp. 97-103.
- Fronteau G., 2000. Comportements télogénétiques des principaux calcaires de Champagne-Ardenne, en relation avec leur faciès de dépôt et leur séquençage diagénétique. Thèse. Université de Reims Champagne-Ardenne. 303p.
- Fronteau G., 2000. L'oolithe vacuolaire : caractéristiques, mise en œuvre et altération. Bulletin d'information des géologues du bassin de Paris, 37 (3), pp. 34-39.
- Fronteau G., 2003. Les pierres de Champagne-Ardenne. Pierre Actual, 805, pp.88-96.
- Furlan V. et Girardet F., 1988. *Vitesse d'accumulation des composés atmosphériques du soufre sur diverses natures de pierre*. Proc. 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun (Poland), September 12-14 1988. Nicholas Copernicus University press Dept, pp. 187-196.
- Furlan V. et Girardet F., 1991. *Pollution atmosphérique et durabilité des pierres de construction*. Proc. La Détérioration des Matériaux de Construction, La Rochelle (France), 12-14 juin 1991, pp. 79-91.
- Gavino M., Hermosin B., Vergès-Belmin V., Nowik W. and Saiz-Jimenez C., 2005. *New insights on the chemical nature of stone yellowing produced after laser cleaning.* In Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis. Ed. R. Van Grieken and K. Janssens, pp. 149-157.
- Geich H., 2004. *Recent developments in protecting facades with silicones*. Proc. 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Stockholm (Sweden), June 27 July 2 2004. Eds. D. Kwiatkowski and R. Löfvendahl, pp. 363-369.
- Girardet F. et Furlan V., 1983. Mesure de la vitesse d'accumulation des composés soufrés sur des éprouvettes de pierre exposées en atmosphère rurale urbaine. Proc. 4th International Congress

- on Deterioration and Preservation of Stone Objects, Louisville (USA), July 7-9 1982. Eds. K.L. Gauri and J.A. Gwinn, pp. 159-168.
- Girardet F. et Furlan V., 1988. *Vitesse d'accumulation des composés atmosphériques du soufre sur diverses natures de pierre*. Proc. 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun (Poland), September 12-14, 1988, pp. 187-196.
- Girardet F. et Furlan V., 1992. *Pollution atmosphérique et réactivité des pierres*. Proc. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon (Portugal), June 15-18 1992. Eds. J.D. Rodrigues, F. Henriques, F.T. Jeremias, vol. 1, pp. 153-161.
- Girardet F. et Furlan V., 1995. Mesure de l'effet protecteur de produits de traitement face au SO2 atmosphérique et des changements de couleur sur les échantillons de pierre exposés en site réel. Proc. International Colloquium on Methods for Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments, Rome (Italy), June 19-21 1995. Eds. ICCROM, pp. 341-347.
- Grissom C.A., Charola A.E. and Wachowiak M.J., 2000. *Measuring surface roughness on stone: back to basics*. Studies in Conservation, 45 (2), pp. 73-84.
- Grossi C.M., Esbert R.M., Díaz-Pache F. and Alonso F.J., 2003. *Soiling of building stones in urban environments*. Building and Environment, 38 (1), pp. 147-159.
- Grossi C.M., Brimblecombe P., Esbert R.M. and Alonso F.J., 2007. *Color change in architectural limestones from pollution and cleaning*. Color Research and Application, 32 (4), pp. 320-331.
- Guillitte O. and Dreesen R., 1995. Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessments tools of building materials. The Science of the Total Environment, 167 (1-3), pp. 365-374.
- Hammecker C., 1993. *Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre*. Université Louis Pasteur de Strasbourg, Institut de géologie. 254p.
- Hirschwald J., 1908. Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit. Ernst, Wilhelm & Sohn, Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH. Berlin. 675p.
- Honeyborne D., 1990. *Surface treatments*. In Conservation of Building and Decorative Stones. Eds J. Ashurst and F.G. Dimes, vol. 2, pp.155-165.
- Hutchinson A.J., Johnson J.B., Thompson G.E., Wood G.C., Sage P.W. and Cooke M.J., 1992. *The role of fly-ash particulate material and oxide catalysts in stone degradation*. Atmospheric Environment, 26A (15), pp. 2795-2803.
- ICOMOS. Illustrated glossary on stone deterioration. http://lrmh-ext.fr/icomos/consult/index.htm
- James, 1981. *Lichens and air pollution*. A booklet to accompany the wallchart of the same name. Eds. British Museum and BP Education Services, London.
- Johansson L.G., Linqvist O. and Mangio R.E., 1988. *Corrosion of calcareous stones in humid air containing SO*₂ and NO₂. Durability of Building Materials, 5, pp. 439-449.
- Klein S., Fekrsanati F., Hildenhagen J., Dickmann K., Uphoff H., Marakis Y., Zafiropulos V., 2001. Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths. Applied Surface Science, 171, pp. 242-251.
- Koestler R. ans Santoro E., 1988. Assessment of the susceptibility to biodeterioration of selected polymers and resins. Getty conservation Institute.
- Koestler R.J., Warscheid T. and Nieto F., 1997. *Biodeterioration: risks factors and their management*. In Report of the Dahlem Workshop "Saving Our Architectural Heritage: The Conservation of Historic Stone Structures", Berlin (Germany), March 3-8 1996. Eds. N.S. Baer and R. Snethlage, pp. 25-36.

- Kučera V., 2000. Dose-response functions as a basis for assessment of acceptable levels. Proc. 4th European Commission Conference on Research for Protection, Conservation and Enhancement of Cultural Heritage: Opportunities for European Enterprises, Strasbourg (France), 22-24 novembre 2000. Eds. A. Brandt- Grau, S. Pérez-Vitoria, M. Chapuis and J. Leissner, pp. 45-50.
- Krumbein W., Gorbushina A.A., 1995. On the interaction of water repellent treatments of building surfaces with organic pollution, micro-organisms and microbial communities. Proc. 1st International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft (Nederlands), November 9-10 1995. Eds. F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes, L.G.W. Verhoef, pp. 29/1-29/10.
- Krumbein W., 2004. *Life on and in stone an endless story?* Proc. 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Stockholm (Sweden), June 27-July 2 2004. Eds. D. Kwiatkowski and R. Löfvendahl, vol. 2. pp. 259-266.
- Labouré M., Bromblet P, Orial G., Wiedemann G., Simon-Boisson C., 2000. *Assessment of laser cleaning rate on limestones and sandstones*. Journal of Cultural Heritage, 1 (supplement 1), pp. 21-27.
- Ladrech F., 1996 : Etude de la pollution atmosphérique en dioxyde de soufre et oxydes d'azote, sur le site historique rémois « Cathédrale Notre-Dame Palais du Tau ». Mémoire de maîtrise.
- Lanting R.W., 1986. Black smoke and soiling. Aerosols, pp. 923-932.
- Laurent J., 1948. L'Argonne et ses bordures. Thèse. Université de Paris. 42p.
- Lazzarini L., Asmus J.F. and Marchesini L., 1972. *Lasers for the cleaning of statuary: initial results and potentialities*. Proc. 1st International Symposium on the Deterioration of Building Stones, La Rochelle (France), September 11-16 1972, pp. 89-94.
- Lebart L., Morineau A., Fénelon, J.P., 1979. Traitement des données statistiques, méthodes et programmes. Ed. Dunod.
- Lefèvre R.A., 1995. Une gangue noire sur notre patrimoine. Synergie environnement, 6, pp. 77-83.
- Lefèvre R.A., 2005. *Les interactions avec le patrimoine bâti*. Pollution par les particules atmosphériques: état des connaissances et perspectives de recherche. Ed. La Documentation Française, pp. 237-251.
- LERM, 1996. Caractérisation physico-chimique de pierres calcaires, Programme II.1, Etude de la pollution atmosphérique sur trois monuments représentatifs. Rapport n°96.2614.001.01.A
- LERM, 1999. Etude relative à l'application de produits protecteurs sur des pierres de la région Champagne-Ardenne. Rapport n°99.4519.001.01.A. 15p.
- Leroux L., 2001. Durabilité des matériaux employés pour la conservation de la pierre de la cathédrale Notre-Dame de Rouen : suivi en conditions atmosphériques polluées. Champs-sur-Marne : Cercle des partenaires du patrimoine. 158p.
- Leroux L., Boutin F., 2002. 5 années d'exposition aux pluies d'éprouvettes de pierres calcaires hydrofugées : premiers résultats. Proc. Art et Chimie, les Polymères, Paris (France), 15-16 octobre 2002, pp. 132-137.
- Lide D.R., 2003. *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 84th Edition 2003-2004. CRC Press.
- Lipfert F.W., 1989. Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings. Atmospheric Environment, 23 (2), pp. 415-429.
- Lisci M., Monte M. and Pacini E., 2003. *Lichens and higher plants on stone: a review*. International Biodeterioration and Biodegradation, 51 (1), pp. 1-17.

- Livingston R.A., 1992. *Graphical methods for examining the effects of acid rain and sulfur dioxide on carbonate stones*. Proc. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon (Portugal), June 15-18 1992, Eds. J. Delgado-Rodrigues, F. Henriques, F. Telmo Jeremias, vol. 1, pp. 375-383.
- Maire, 1973. *La gaize d'Argonne Autoroute A4, Tronçon Sainte-Menehould La voie sacrée* ; étude géologique et géotechnique.
- Mamillan M., 1991. *Protection des surfaces*. Dans Connaissance de la Pierre, Mémento CATED n°81, pp. 45-51.
- Mansfield T., 1992. Sources of building soiling and a review of the stone cleaning industry. Proc. International Conference on Stone Cleaning and the Nature, Soiling Decay Mechanism of Stone, Edinburgh (UK), April 14-16 1992, pp. 84-93.
- Martin G., 2004. Atout Eure, la pierre de Vernon. Pierre Actual, 810, pp. 78-86.
- Mertz, J.D., 1991. *Structures de porosité et propriétés de transport dans les grès*. Thèse: texte remanié. Université Louis Pasteur de Strasbourg, Institut de géologie. 149p.
- Miller A., Dionisio A., Macedo M.F., 2006. *Primary bioreceptivity: a comparative study of different Portugese lithotypes*. International Biodeterioration and Biodegradation, 57 (2), pp. 136-142.
- MULTI-ASSESS, 2004. Model for a multi-pollutant impact and assessment of threshold levels for cultural heritage. Final report. www.corr-institute.se/MULTI-ASSESS
- Newby P.T., Mansfield T.A. and Hamilton R.S., 1991. *Sources and economic implications of building soiling in urban areas*. The Science of the Total Environment, 100, pp. 347-365.
- Nicholson D.T., 2001. *Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones*. Earth Surface Processes and Landforms, 26, pp. 819-838.
- Nieminen P. and Usinoka R., 1988. *The role of pore properties of rocks in the decay problem of building stones*. Proc. Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites, Eds. Maricos & Kouris eds, pp. 809-813.
- Noël P., 1970 : *Les carrières françaises de pierre de taille*. Ed. Société de Diffusion des Techniques du Bâtiment et des Travaux Publiques.
- NORMAL, 1983. Dosaggio dei sali solubili, Documento NORMAL 13/83.
- O'Brien P.F., Bell E., Orr T.L.L. and Cooper T.P., 1995. *Stone loss rates at sites around Europe*. The Science of the Total Environment, 167 (1-3), pp. 111-121.
- OIML, 1996. Echelle d'humidité relative de l'air certifiée par rapport à des solutions saturées de sels Recommandation Internationale.
- Orial G. et Gaufillet J.P., 1989. Nettoyage des monuments historiques par désincrustation photonique des salissures. Proc. « Technologie industrielle, conservation restauration du patrimoine culturel », Nice (France), 19-22 septembre 1989. Eds. Association française des techniciens des peintures, vernis, encres et adhésifs et Section française de l'institut international de conservation, pp. 118-125.
- Ortega-Calvo J.J., Arino X., Hernandez-Marine M. and Saiz-Jimenez C., 1995. *Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms*. The Science of the Total Environment, 167 (1-3), pp. 329-341.
- Pien, A. and Vanhellemont, Y., 2003. A comparison of European test procedures for water-repellent products. International Journal of Restoration of Buildings and Monuments, 9 (1), pp. 79-96.
- Pio C.A., Ramos M.M., Duarte A.C., 1998. *Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in urban environment*. Atmospheric Environment, 32 (11), pp. 1979-1989.

- Puterman M., 2000. *Hydrophobic materials How effective are they?* Proc. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice (Italy), June 19-24 2000. Eds. V. Fassina, vol. 2, pp. 443-452.
- RILEM, 1980. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement / Recommandations provisoires, RILEM Commission 25-PEM. Matériaux et Constructions, 13 (75), pp. 175-253.
- Roches de France, 1998. Ed. Pro-Roc
- Rodriguez-Navarro C. and Sebastian E., 1996. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. Science of The Total Environment, 187 (2), pp.79-91.
- Rodriguez-Navarro C., Elert K., Sebastian E., Esbert R.M., Grossi C.M., Rojo A., Alonso F.J., Montoto M. and Ordaz J., 2003. *Laser cleaning of stone materials: an overview of current research*. Reviews in Conservation, 4, 2003, pp. 65-82.
- Roth, 1982. Siliconates Résines Silicones Silanes Siloxanes. Baugewerbe, cahier 2, pp. 1-7.
- Rousset B., 2001. *Transferts par capillarité et évaporation dans des roches: rôle des structures de porosité*. Thèse. Université Louis Pasteur de Strasbourg, Institut de Géologie. 203 p.
- Sasse H.R. and Snethlage, R., 1997. *Methods for evaluation of stone conservation treatments*. In Report of the Dahlem Workshop "Saving Our Architectural Heritage: The Conservation of Historic Stone Structures", Berlin (Germany), March 3-8 1996. Eds. N.S. Baer and R. Snethlage, pp. 223-243.
- Seaward M.R.D., 1997. Major *Impacts Made by Lichens in Biodeterioration Processes*. International Biodeterioration and Biodegradation, 40 (2-4), pp. 269-273.
- Simon S. and Snethlage R., 1996. *Marble weathering in Europe. Results of the europecare-euromarble exposure programme 1992-1994*. Proc. 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin (Germany), September 30-October 4 1996. Ed. J. Riederer. vol. 1, pp. 159-166.
- Steiger M., Wolf F. and Dannecker W., 1993. Deposition and enrichment of atmospheric pollutants on building stones as determined by field exposure experiments. Proc. International RILEM/UNESCO Congress on the Conservation of Stone and other Materials, Paris (France), June 29-July 1 1993. Ed. M.J. Thiel, pp. 35-42.
- Thomachot C. and Jeanette D., 2002. Evolution of the petrophysical properties of two types of Alsatian sandstone subjected to simulated freeze-thaw conditions. In Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Eds. Siegesmund S., Weiss T., Vollbrecht A. Geological Society London, 205, pp.19-32.
- Tidblad, J., Kučera V., Mikhailov A.A., Henriksen J., Kreislova K., Yates T., Stöckle B. and Schreiner M., 2001. *UN ECE ICP Materials: Dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure.* Water, Air and Soil Pollution, 130, pp. 1457-1462.
- Torfs K. and Van Grieken R., 1997. Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. Atmospheric Environment, 31 (15), pp. 2179-2192.
- Urzi C. and Krumbein W.E., 1994. *Microbiological Impacts on the Cultural Heritage*. In Report of the Dahlem Wokshop on "Durability and Change: The Science, Responsibility, and Costs of Sustaining Cultural Heritage", Berlin (Germany), December 6-11 1992. Eds. W.E. Krumbein, P. Brimblecombe, D.E. Cosgrove and S. Staniforth, pp. 107-135.

- Vallet J.M., 1996. *Impact de la pollution atmosphérique sur les produits hydrofuges pour la pierre des monuments du bassin de Paris*. Rapport interne Cercle des Partenaires du Patrimoine, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. 39p.
- Vallet J.M., 2000. *La protection des pierres: guide sur les hydrofuges de surface*. Eds. Cercle des partenaires du patrimoine. 55p.
- Vallet J.M., Vergès-Belmin V., 1995. *Influence de la pollution atmosphérique sur le vieillissement naturel des produits de protection de la pierre appliqués sur les monuments historiques*. Proc. 10th World Clean Air Congress, Espoo (Finland), May 28-June 2 1995. Eds. J. Kamari, M. Tolvanen, P. Antilla, R.O. Salonen, vol. 3, pp. 445-446.
- Vallet J.M., Vergès-Belmin V., 1996. Efficacité résiduelle après 24 ans de vieillissement naturel de produits de protection à base de « résines silicones » appliqués sur pierres calcaires. Proc. 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin (Germany), September 30-October 4 1996. Ed. J. Riederer, vol.2, pp. 1297-1307.
- Venaille O., 1997. Etude du traitement de matériaux de construction par ablation Laser. Caractérisation et interprétation de l'interaction laser-matériau. Thèse. Université d'Orléans, Sciences Appliquées. 173p.
- Vergès-Belmin V., 1994. Pseudormorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism. Atmospheric Environment, 28 (2), pp. 295-304.
- Vergès-Belmin V., 1995. *Nettoyage des pierres des monuments français par laser Comparaison avec d'autres méthodes, microsablage et compresse chimique*. Proc. Congrès LCP: "Conservation et restauration des biens culturels", Montreux (Suisse), 24-29 september 1995. Ed. R. Pancella, pp. 481-490.
- Vergès-Belmin V., 1996. Towards a definition of common evaluation criteria for the cleaning of porous building materials: a review. Science and Technology for Cultural Heritage, 5 (1), pp. 69-83.
- Vergès-Belmin V., 2001. *Altération des pierres mises en œuvre*. Géomécanique environnementale, risques naturels et patrimoine. Eds. Schrefler B., Delage P., pp. 191-231.
- Vergès-Belmin V., Pichot C. et Orial G., 1993. *Elimination de croûtes noires sur marbre et craie : à quel niveau arrêter le nettoyage ?* Proc. International RILEM/UNESCO Congress on the Conservation of Stone and others Materials, Paris (France), June 29-July 1, 1993. Ed. M.J. Thiel, pp. 534-541.
- Vergès-Belmin V. et Bromblet P., 2000. Le nettoyage de la pierre. Monumental, 2000, pp. 220-273.
- Vergès-Belmin V. and Dignard C., 2003. *Laser yellowing: myth or reality?* Journal of Cultural Heritage, 4 (supplement 1), pp. 238-244.
- Viénot F., 2006. *Introduction à la couleur: de l'expérience visuelle à la mesure*. Proc. 12^{èmes} journées d'études de la SFIIC « Couleur et temps : la couleur en conservation et restauration », Paris (France), 21-24 juin 2006, pp. 13-21.
- Viles H.A., Taylor M.P., Yates T.J.S. and Massey S.W., 2002. *Soiling and decay of N.M.E.P. limestone tablets*. The Science of the Total Environment, 292 (3), pp. 215-229.
- Viles H.A., and Gorbushina A.A., 2003. Soiling and microbial colonisation on urban roadside limestone: a three year study in Oxford, England. Building and Environment, 38 (9-10), pp. 1217-1224.
- Vleugels G., Fobe B., Dewolfs R. and Van Grieken R., 1994. *Surface composition of bare and treated limestones after ambient exposure*. The Science of the Total Environment, 151 (1), pp. 59-69.
- Von Plehwe-Leisen E., Warscheid T. and Leisen H., 1996. Studies of long-term behaviour of conservation agents and microbiological contamination on twenty years exposed treated

- *sandstone cubes*. Proc. 8th International Congress on Conservation and Deterioration of Stone, Berlin (Germany), September 30-October 4 1996. Ed. J. Riederer, vol. 2, pp. 1029-1037.
- Warscheid T. and Braams J., 2000. *Biodeterioration of stone: a review*. International Biodeterioration and Biodegradation, 46 (4), pp. 343-368.
- Webb A. H., Bawden R. J., Busby A. K., Hopkins J. N., 1992. *Studies on the effects of air pollution on limestone degradation in Great Britain*. Atmospheric Environment, 26B (2), pp.165-181.
- Wendler E., 1997. *New materials and approaches for the conservation of stone*. In Report of the Dahlem Workshop on "Saving our Architectural Heritage: The Conservation of Historic Stone Structures", Berlin (Germany), March 3-8 1996. Eds. N.S. Baer and R. Snethlage, pp.181-196.
- Wendler E., Klemm D.D. and Snethlage R., 1991. *Contour scaling on building facades Dependence on stone type and environmental conditions*. In Steinkonservierung 1984-1990, 3, München: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Zentrallabor, pp. 15-22.
- Wittenburg C., and Dannecker W., 1994. *Salt enrichment in building stones by deposition of sulfur and nitrogen containing species from urban atmospheres*. Proc. 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Venice (Italy), June 22-25 1994. Eds. V. Fassina, H. Ott and F. Zezza, pp. 179-183.
- Zafiropulos V., Balas C., Manousaki A., Marakis Y., Melesanaki K., Pouli P., Stratoudaki T., Klein S., Hildenhagen J., Dickmann K., Mujat C., Dogariu A., Maravelaki Kalaitzaki P., Luk Yanchuk B.S.S., 2003. *Yellowing effect and discoloration of pigments: experimental and theoretical studies*. Journal of Cultural Heritage, 4 (supplement 1), pp. 249-256.

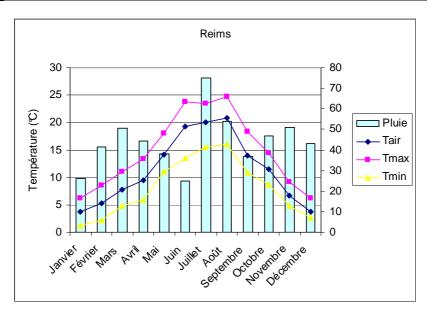
ANNEXES

ANNEXE 1 : Données climatiques et analyses des eaux de pluie

REIMS

_	Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)	Jour de gel
1995	12,2	12,5	12,0		76,5	
1996						
1997						
1998						
1999	7,1	9,7	4,5			
2000	6,6	15,6	7,8	578,2		
2001	12,4	16,0	9,2	564,2	73,6	
2002	11,1	14,9	8,0	506,8	69,8	
2003	11,1	16,3	6,0	479,2		
2004						
2005						
Moyenne	11,4	14,8	8,1	532,1	74,9	

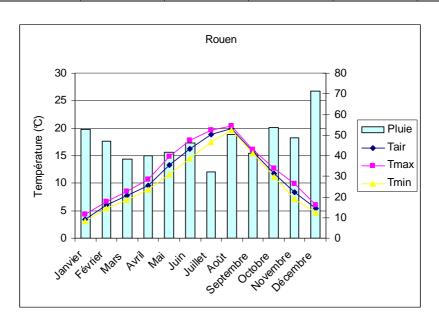
		Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)
Moyenne	Janvier	3,7			26,2	86,5
	Février	5,3	8,5	2,2	41,6	77,0
	Mars	7,7	11,1	4,9	50,6	73,4
	Avril	9,5	13,4	5,9	44,2	70,6
	Mai	14,1	18,0	11,0	38,0	74,3
	Juin	19,3	23,8	13,5	25,0	60,0
	Juillet	20,1	23,5	15,6	75,1	67,0
	Août	20,8	24,8	16,0	53,9	61,2
	Septembre	14,0	18,4	11,0	37,1	79,9
	Octobre	11,5	14,4	8,7	46,8	81,1
	Novembre	6,7	9,2	4,8	50,9	81,3
	Décembre	3,7	6,2	2,6	43,1	86,1



ROUEN

	Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)	Jour de gel
1995	12,4	12,7	12,2	186,8	72,1	
1996	10,4	10,6	10,1	173,4	74,5	
1997	11,5	11,7	11,2	235,4	79,5	
1998	11,5	11,7	11,2	706,2	79,5	
1999	12,3	12,6	12,1	857,5	72,7	
2000				797,4		
2001				720,2		
2002	8,5	17,0	8,4	547,2	86,1	
2003	6,0	10,4	4,3	676,2	87,6	
2004	8,9	13,1	5,1	334,6	79,0	
2005						
Annuel	10,2	12,5	9,3	523,5	78,9	

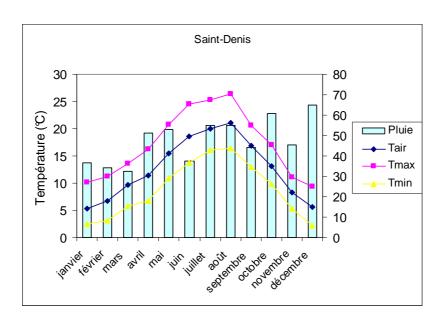
		Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)
Moyenne	Janvier	3,5	4,3	3,0	52,7	84,9
	Février	6,0	6,7	5,4	47,1	78,0
	Mars	7,7	8,6	6,9	38,5	75,6
	Avril	9,7	10,7	8,8	40,1	69,9
	Mai	13,4	14,8	11,7	41,7	69,9
	Juin	16,3	17,9	14,6	46,2	71,4
	Juillet	18,9	19,7	17,5	32,0	70,0
	Août	20,0	20,4	19,7	50,5	71,1
	Septembre	15,8	16,1	15,5	41,1	74,9
	Octobre	11,8	12,7	11,1	53,8	81,1
	Novembre	8,3	9,9	7,1	48,5	86,2
	Décembre	5,3	6,1	4,7	71,3	85,0



SAINT-DENIS

_	Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)	Jour de gel
1995	15,0	18,4	11,5	414,1	68,1	
1996	12,8	16,0	9,7	451,2	71,5	
1997	12,8	16,3	9,2	557,0	73,1	
1998	12,4	15,6	9,3	572,4	69,6	
1999	13,0	16,3	9,8	714,0	72,8	
2000	13,0	19,6	9,9	796,8	79,2	8
2001	12,4	17,6	6,3	735,0	72,1	16
2002	13,2	19,6	9,5	489,4	75,4	12
2003	13,1	19,0	8,2	474,4	74,3	30
2004	13,0	17,8	10,0	442,6	68,5	12
2005	13,4	17,0	9,9	269,6	68,8	16
Moyenne	13,1	17,6	9,4	537,9	72,1	16

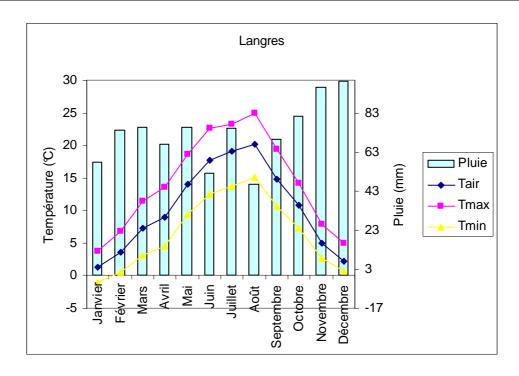
		Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)
Moyennes	janvier	5,3 10,2 2,4		36,5	83,3	
	février	6,7	11,2	3,2	34,3	76,5
	mars	9,7	13,5	5,7	32,5	74,2
	avril	11,5	16,3	6,7	51,2	66,7
	mai	15,4	20,8	11,0	52,8	67,4
	juin	18,6	24,5	13,7	37,4	64,1
	juillet	20,1	25,3	16,1	55,0	63,2
	août	21,1	26,4	16,5	55,2	61,8
	septembre	16,8	20,7	12,9	44,3	70,1
	octobre	13,2	17,1	9,9	60,9	78,6
	novembre	8,2	11,1	5,3	45,5	82,9
	décembre	5,6	9,4	2,2	65,0	84,5



LANGRES

	Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)	Jour de gel
1999	12,3	16,1	8,5	554,2		
2000	7,2	14,2	6,9	1016,8		
2001	9,9	13,5	6,2	1111,8	79,5	
2002	10,6	14,4	6,8	791,4	77,7	
2003	11,0	15,4	6,7	538,0	69,9	
2004						
2005						
Moyennes	10,2	14,7	7,0	802,4	75,7	47

		Tair (℃)	Tmax (℃)	Tmin (℃)	Pluviométrie (mm)	HR (%)
Moyenne	Janvier	1,4	3,8	-1,0	58,1	88,9
	Février	3,6	6,8	0,5	74,4	79,0
	Mars	7,3	11,4	3,2	76,0	72,8
	Avril	9,0	13,5	4,5	67,3	67,6
	Mai	14,0	18,6	9,5	75,9	74,0
	Juin	17,7	22,7	12,4	52,2	68,7
	Juillet	19,1	23,3	13,7	75,4	66,9
	Août	20,2	25,0	15,1	46,8	72,8
	Septembre	14,9	19,4	10,7	69,7	77,7
	Octobre	10,7	14,2	7,3	81,3	82,4
	Novembre	5,0	7,8	2,7	96,4	88,4
	Décembre	2,2	5,0	0,6	99,4	89,9



REIMS

	рН	S (µS.cm ⁻¹)	CI ⁻ (mg.I ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.l ⁻¹)	Na ⁺ (mg.l ⁻¹)	K ⁺ (mg.l ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)
1995	6,7	68,6	2,5	1,2	2,7	1,1	1,5	0,5	0,2	9,7
1996	7,2	132,8	3,1	1,5	3,8	0,8	1,5	0,8	0,3	20,1
1997	7,6	195,3	7,1	2,3	8,0	0,6	3,4	1,3	0,8	61,2
1998	7,2	107,6	4,9	1,4	5,5	1,0	2,6	0,9	0,4	23,5
1999	6,5	51,7	2,9	1,5	2,0	1,6	1,6	0,8	0,2	4,6
2000	6,6	48,2	3,6	1,2	1,7	1,3	2,0	0,6	0,2	4,2
2001	6,5	39,3	2,2	1,1	1,3	1,1	1,5	0,4	0,2	3,1
2002	6,7	63,6	3,4	1,2	1,8	2,6	2,0	1,0	0,3	3,8
2003	6,7	42,7	3,3	1,2	1,3	0,3	1,9	0,3	0,2	4,6
2004										
2005										·
Moyenne	6,9	87,6	3,7	1,4	3,3	1,3	2,0	0,8	0,3	16,1

ROUEN

	рН	S (μ S.cm ⁻¹)	CI ⁻ (mg.I ⁻¹)	NO ₃ - (mg.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.l ⁻¹)	Na ⁺ (mg.l ⁻¹)	K ⁺ (mg.l ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)
1995	5,8	59,8	4,3	1,2	3,6	1,1	2,4	0,8	0,3	5,4
1996	5,4	55,6	4,2	1,2	2,7	1,5	2,5	0,9	0,3	4,1
1997	6,1	69,9	5,8	1,0	4,1	1,5	3,4	1,0	0,3	5,3
1998	6,0	54,0	4,7	0,8	2,6	1,7	2,8	0,8	0,3	2,9
1999	5,8	41,9	3,5	0,8	1,9	1,0	2,1	0,5	0,2	2,4
2000	5,7	45,2	3,3	1,2	2,0	1,5	1,9	0,5	0,2	2,7
2001	5,9	43,3	3,2	0,7	1,8	1,2	2,0	0,8	0,2	2,3
2002	6,1	38,3	3,6	0,8	1,6	0,7	2,2	0,5	0,3	2,2
2003	5,0	44,6	3,4	1,4	5,6	0,5	2,1	0,7	0,3	2,6
2004	•		·							
2005	•		·							
Moyenne	5,8	50,0	4,0	1,0	2,8	1,2	2,4	0,7	0,3	3,3

SAINT-DENIS

	рН	S (μS.cm ⁻¹)	Cl ⁻ (mg.l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.l ⁻¹)	Na ⁺ (mg.l ⁻¹)	K ⁺ (mg.l ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)
1995	6,3	63,3	2,5	1,7	3,0	0,8	1,6	0,9	0,2	9,0
1996	6,5	73,5	3,8	2,1	3,4	1,3	2,3	1,5	0,3	9,0
1997	7,2	97,0	4,9	0,8	2,5	1,1	3,0	1,2	0,2	6,9
1998	6,9	53,5	3,2	0,8	2,2	1,3	2,2	1,0	0,2	5,6
1999	6,7	44,7	2,4	1,0	1,7	0,8	1,5	0,4	0,2	5,3
2000	6,2	36,5	2,0	0,9	1,5	1,1	1,2	0,5	0,2	3,6
2001	6,0	42,1	2,0	1,4	1,4	0,7	1,3	0,7	0,2	3,9
2002	6,7	51,5	3,2	1,2	1,5	1,1	2,0	1,0	0,3	4,6
2003	5,1	78,8	3,0	4,0	2,1	2,2	1,7	2,1	0,6	4,4
2004										
2005										
Moyenne	6,4	57,9	2,9	1,5	2,1	1,2	1,8	1,0	0,3	5,7

LANGRES

	рН	S (µS.cm ⁻¹)	Cl ⁻ (mg.l ⁻¹)	NO ₃ (mg.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.l ⁻¹)	Na ⁺ (mg.l ⁻¹)	K ⁺ (mg.l ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)
1999	6,0	9,8	1,0	0,2	0,3	0,1	0,5	0,1	0,0	0,8
2000	6,1	40,0	1,4	1,2	1,0	1,0	0,9	0,4	0,1	2,0
2001	5,8	24,2	1,1	1,0	0,6	0,7	0,6	0,3	0,1	1,6
2002	6,3	33,2	1,4	1,2	0,9	1,1	0,8	0,7	0,1	2,1
2003	5,3	30,0	1,3	1,6	0,7	0,4	0,6	0,2	0,3	2,5
Moyenne	5,9	31,5	1,3	1,2	0,8	0,8	0,7	0,4	0,2	2 ?0

REIMS

	NO (μg.m ⁻³)	NO ₂ (μg.m ⁻³)	SO ₂ (μg.m ⁻³)	FN (µg.m ⁻³)
1995		39,1	8,0	
1996	15,6	35,5	9,7	17,1
1997	17,3	34,9	6,2	30,0
1998	14,1	38,5	4,1	25,4
1999	12,3	35,0	4,2	19,2
2000	15,5	38,0	4,5	18,6
2001				
2002				
2003				
2004				
2005	_			
Moyenne	15,0	36,8	6,1	22,1

ROUEN

	NO (m-3)	NO ₂	SO ₂	FN (3)
	(µg.m ⁻³)	(µg.m ⁻³)	(µg.m ⁻³)	(µg.m ⁻³)
1995	29,8	40,5	24,5	25,6
1996	37,1	45,2	23,5	30,4
1997	35,9	43,4	21,7	42,2
1998				
1999				
2000				
2001				
2002				
2003				
2004				
2005				
Moyenne	34,3	43,0	23,2	32,7

SAINT-DENIS

	NO	NO ₂	SO ₂	FN
	(µg.m ⁻³)	(µg.m ⁻³)	(µg.m ⁻³)	(µg.m ⁻³)
1995	38,4	53,3	15,7	20,3
1996	29,3	47,5	16,5	21,3
1997	31,2	52,5	15,7	22,3
1998	31,1	56,5	15,3	17,4
1999	22,6	50,7	12,8	15,5
2000	24,2	52,3	13,2	17,8
2001				
2002				
2003				
2004				
2005				
Moyenne	29,5	52,1	14,9	19,1

ANNEXE 2: Fiches produits



NOTICE TECHNIQUE

Type

térieur, à base d'une émulsion acrylique pure à 100% et de TEFLON*-e de DU PONT. IMLAR* CPC est une protection incolore pour l'extérieur comme pour l'in-

Champ d'application

relles, pierre bleue, fibre ciment, etc... contre les agressions chimiques (pluies acides...), l'eau, le gel, les moisissures, les micro-organismes et les salissures. Assurer la protection de supports minéraux tels que béton, pierres natu-

Propriétés générales

· incolore, ne dénature pas l'aspect des supports

résiste aux agressions chimiques de la pollution atmosphérique

résistance très élevée à la diffusion du CO.

perméabilité à la vapeur d'eau : 198 g/m²/24 heures

émulsion aqueuse non polluante

hydrophobe

 protège la pierre naturelle contre l'érosion (effritement) bonnes propriétés d'imprégnation

 anti-salissures: contient du TEFLON"-e résiste aux rayons ultraviolets

possède une fonction anti-graffiti 'I'IMLAR" peut être teinté

Propriétés physiques

1,025 - 1,050 densité à 20°C :

31 - 34% extrait sec en poids :

5 à 10 m²/L pouvoir couvrant théorique

mat : 10 échelle Gardner à 60° 300 à 400 mPa.s brillant spéculaire : viscosité à 20°C :

u CO₂ = 3 400 000 résistance à la diffusion :

15 à 60 min. selon de milieu ambiant

· temps de séchage

= 136 m SD *o

u H₂O = 4 850

SD 40 = 0,19 m

16 L en bidon de 20 L à l'abri du gel conditionnement :

> Propriétés de mise en œuvre

Matériel

IMLAR* CPC peut être appliqué au pistolet airless (prévoir buse, de 413 ou 415 avec un angulaire de 213) ou au pistolet ordinaire à air comprimé, au rouleau ou à la brosse. En cas d'emploi d'un pistolet basse pression, la pression doit être en per-manence de 3 bars au moins pour assurer une bonne nébulisation.

= 0,5 -0,9 mm Pression maximale



CONSOMMATION CONSOMMATION RENDEMENT on g/m² en m²/litre	néant 200 5	150 6,6	20% ou 50%* 6,2	120 8,3	100 10	20% ou 50%* 6,2	120 8,3	20% 180 5,5	2 a a
SUPPORTS	Béton	Béton rude lavé	Pierre naturelle très poreuse (nous consulter)	Pierre naturelle poreuse	Pierre naturelle non poreuse	Brique poreuse 20% (nous consulter)	Brique (nous consulter)	Fibre ciment	itifformiton noticetoral

 Dans le cas d'une dilution à 50% d'eau, ne pas humidifier le support, humidification impérative pour les autres applications.

REMARQUE

situe entre 5 et 10 m²/L. Pour le déterminer avec exactitude, effectuer un essai préalable. Comme le rendement dépend de la porosité du support la moyenne se

Nettoyage du matériel d'application

Nettoyer à l'eau immédiatement après usage. Si le pistolet ne doit plus être utilisé pendant un certain temps, le plonger dans l'eau.

Préparation du support

- Le support doit être propre, exempt de poussière, graisse, suie, moisissures et micro-organismes.
- Evider et rejointoyer les joints friables ou dégradés. Réparer les fissures, crevasses et autres défauts.
 - 3. Contrôler l'étanchéité des encadrements de fenêtres, de la toiture, etc... Le cas échéant, procéder aux réfections requises

Exemple d'application

BETON:

- La première couche d'IMLAR* CPC doit toujours être appliquée sur béton humide
- Laisser sécher pendant 60 minutes environ avant d'appliquer la se-
 - Pour une bonne prévention de la carbonatation, prévoir une consommation d'environ 100 g/m²/la couche.



REMARQUES

- Bien mélanger le produit de préférence mécaniquement avant de procéder à son application.
- Ne pas procéder à l'application lorsque la température ambiante et du support est inférieure à 5°C.
- L'application d'une couche trop épaisse sur un matériau humide ou non peut donner lieu à la formation d'un dépôt blanchâtre; le même phénomène peut être provoqué par des coulures et des chevauche ments, qu'il y a lieu d'éliminer à la brosse sèche ou au rouleau.
 - Nettoyer immédiatement à l'eau claire les éclaboussures sur portes et
- en général, entre 85% et 95%. La protection assurée dans le temps L'hydrofugation obtenue dépend de la porosité du substrat et se situe, est supérieure à la moyenne de celle des produits hydrophobes cou-Entreposer le produit à l'abri du gel.

Recommandations

- Lors de l'application au pistolet basse pression, régler la pression en vue de maintenir une bonne pulvérisation (3 bars).
- Brosses et rouleaux : traiter de préférence à la brosse les petites surfaces rugueuses, au rouleau lacqueur les surfaces lisses, le béton lissé par exemple.
 - Les surfaces rugueuses seront traitées de préférence au pistolet. Si ce n'est pas possible, appliquer le produit au rouleau et enlever l'excédent à la brosse à chauler.
 - Vous référer à notre cahier des clauses techniques (A LIRE ATTENTIVEMENT)

Temps de séchage

De 15 à 60 minutes selon les conditions atmosphériques (température, humidité, vent) et la porosité des matériaux à protéger.

(dans le cas d'une dilution

vient la formation de surépaisseurs. L'aspersion peut se faire à la lance d'arrosage ou au nettoyeur haute pression. Dès l'absorption de l'eau par Avant d'appliquer IMLAR" CPC sur des supports, il faut les humidifier, car cec favorise la pénétration du produit, améliore son rendement et préle support, appliquer IMLAR* CPC sur le support encore humide. Les sup-Humidification du support à 20% d'eau ou pur)

Procédure de traitement des briques (dans le cas d'une dilution à 20% d'eau)

NOUVEAUTÉ

L'application au pistolet fournit le meilleur résultat final ; si ce procédé

céder immédiatement à l'application d'IMLAR* CPC ; d'où un gain de

temps substantiel et une réduction du coût d'application

ports à traiter avec IMLAR* CPC doivent être tenus humides en permanence. Après avoir nettoyé le support à l'eau sous pression, on peut pro-

- n'est pas utilisable, appliquer IMLAR* CPC au rouleau, puis, après obtention d'une couche transparente, éliminer les coulures et l'excédent de produit à la brosse à chauler.
 - Appliquer 2 couches diluées à 20% d'eau (mouillé sur mouillé)

Possédons maintenant un IMLAR* brillant, pour les surfaces polles, bétonmarbre, etc..

Nous consulter pour mise en œuvre.

Doerken-France S.A.

Edition n° 1 - Janvier 1994

CLEAR PROTECTIVE COATING

Sahier des charges

IMLAR®

CLEAR PROTECTIVE COATING

1175 T

TECHNOLOGIE DU PONT DE NEMOURS

Pour la protection et l'hydrofugation des façades, toitures..

BUREAU VERITAS

17 bis, place des Reflets, La Défense 2 - 92400 Courbevoie

CENTRE TECHNIQUE EUROPÉEN DOCUMENT EXAMINÉ LE 09-03-94

Le présent document doit obligatoirement être accompagné du RAPPORT D'ENQUETE TECHNIQUE NOUVELLE n°883 UTN 793118 du 14-03-94

Ox et Procédés Le Responsable de la Division Technologie()Matéria

valable jusqu'au 1"-04-97

P. GORDY

DOERKEN FRANCE S.A. - 16, rue de la Bourse - 68100 Mulhouse - Tél. 89 56 22 66 - Fax : 89 56 40 25 - Télex Doerken881 290 F

Doerken-France S.A.

- NATURE DU PRODUIT

IMLAR CPC 1175 T est un revêtement incolore et invisible de protection pour EXTÉ-RIEUR et INTÉRIEUR à base de dispersion 100% acrylique pur, de TEFLON* E et de silice coloídale.

II - USAGE

(lavés, architectoniques, cellulaire, gravillons, etc...), ciments (enduit au mortier), amainte-ciment, pierres naturelles ou reconstituées, tuiles, briques, ardoises, granits, marbres, etc... contre la pollution, les agressions chimiques (CO, SOs), l'eau, le gel, les moisissures, i es micro-organismes, les salissures, les grafitis, etc..., sur les fa. IMLAR CPC 1175 T assure la protection des supports minéraux tels que : bétons cades, toitures (*), etc.

(*) Les toitures devront avoir une pente minimale, par rapport à l'horizontale, de 30 degrés. L'IMLAR CPC ne doit pas, néanmoins, être appliqué sur des toitures soumises aux intempéries hivernales pendant plusieurs mois (neige et gel).

III - PROPRIÉTÉS PARTICULIERES

- Incolore, ne dénature pas l'aspect des supports // mais peut-être teinté et transformé en LASURE.
- Résiste aux agressions chimiques.
- Résistance très élevée à la diffusion de CO₂ et du SO₂, ce qui limite la carbonatation des bétons, la corrosion des armatures et la sulfatation de la pierre.
- Perméabilité à la vapeur d'eau 198 g/m² / 24 heures P.V. VERITAS DLC/L 7 87333/A.
- Hydrofuge
- Résistance à la fissuration : jusqu'à 3/10 mm P.V. VERITAS DLC/L 7 87333 A : Ponte - les microfissures.
- Bonnes propriétés d'imprégnation
- Protège la pierre naturelle de l'érosion (effritement).
- Résiste aux rayons ultraviolets (U.V.), aux alcalis, aux moisissures et algues.
- Anti-salissures et fonction anti-graffiti : contient du TEFLON* E.
- Peut et doit être appliqué sur supports humides mais non ruisselants.
- Dispersion en phase aqueuse qui respecte l'environnement



POPKE

IV - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES :

•	Densité à 20°C	_
•	Viscosité à 20°C	0
•	Extrait sec	8

DOBKE

00 à 400 mPa.s. 025 - 1,050 31 - 34 %

5 à 10 m²/L Traction / allongement -----Pouvoir couvrant -----

150 %

 Brillant spéculaire ------ Temps de séchage -----Résistance à la diffusion▼

Mat: 10 (échelle Gardner) sous 60°

15 à 60 mn environ selon milieu ambiant H₂O gaz = 4.850 μ SD 40 μm = 0,19 mn CO₂ = 3.400.000 µ SD 40 µm = 136 m

V - MISE EN ŒUVRE :

1. - PRÉPARATION DES SUPPORTS

- sures par lavage H.P., micro-sablage, traitement anticryptogamique ou autre procédé Elimination des salissures, poussières, graisses, suie, micro-organismes et moisis-
- Réparation des fissures, crevasses, des joints friables ou dégradés
 - Reprise des épaufrures.
- Rebouchage et régréage des éclatements.
- Traitement des armatures corrodées, apparentes ou sous-jacentes
- Passivation des fers apparents
- Contrôle d'étanchéité de la toiture, des encadrements de fenêtre, etc.
- Raccords ou reprises d'enduits défectueux

2. - APPLICATION

a) Supports poreux :

pour favoriser sa pénétration, améliorer son rendement et éviter la formation de sur-épaisseurs. Les supports doivent être tenus humides pendant toute la durée de l'ap-L'IMLAR CPC doit toujours être appliqué sur supports humides mais non ruisselants. plication : l'aspersion peut se faire à la lance d'arrosage ou au nettoyeur H.P.

b) Supports non poreux :

Attendre le séchage complet avant application

c) Remarques :

L'IMLAR CPC doit être bien mélangé, de préférence mécaniquement, avant l'application. Il doit être entreposé à l'abri du gel, et peut être appliqué dès que la température ambiante et du support est supérieure à 5°C, et l'humidité inférieure à 90%.

L'hydrofugation obtenue est de 85 à 95% selon la porosité du substrat. La durée de la protection est supérieure à celle des produits hydrophobes courants L'éventuelle formation d'un dépôt blanchâtre, due à une application trop épaisse, se-ra facilement éliminée à la brosse sèche.



Doerken-France S.A.

DOBKE 2 couches croisées la 2*** après disparition de l'aspect blanchâtre de la 1ère - Environ 10 mm et 20°C et 60% H.R. Au moins 1 heure entre les 2 couches. OBSERVATIONS RENDEMENT m²/ litre 6,5 LES 2 COUCHES 2 CONSOMMATION en pur gr/m² 150 200 DILUTION tère couche Néant % 20

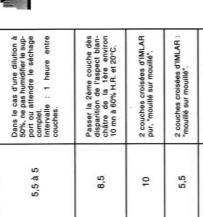
Béton rude lavé

Mortiers

hydrauliques

Bétons

SUPPORTS



20

%

20

Pierre naturelle

ou brique

poreuse

8

Néant

Pierre dure

180

20

Amiante

180 à 200

2ème couche :

très poreuse ou brique très poreuse

20 %

% 09

Pierre naturelle

3. - MATÉRIEL

- IMLAR CPC peut être appliqué au pistolet airless (buse 413 ou 415, angulaire 213) au pistolet à air comprimé, au pulvérisateur, au rouleau ou à la brosse
- Pour l'application au pistolet basse pression, une bonne nébulisation sera obtenue à 3 bars (buse 0,5/0,9 mm), au pulvérisateur pression 2,5 bars. Pulvériser à environ Les surfaces rugueuses seront traitées de préférence au pistolet ou pulvérisateur. 30 cm du support.
- En cas d'application au rouleau, retirer l'excédent à la brosse à chauler
- Les surfaces lisses seront traitées au rouleau laqueur
- Nettoyer le matériel à l'eau immédiatement après usage.
- Immerger le pistolet dans l'eau.

4. - TEMPS DE SÉCHAGE

De 15 à 60 mn. Selon les conditions atmosphérique et la porosité du matériau traité.



L'IMLAR Clear Protective Coating 1175 T est fabriqué et distribué en EUROPE par EWALD DORKEN dans ses usines de HERDECKE (5804) en Allemagne sous licence DU PONT DE NEMOURS.

MLAR et TEFLON E : Marques déposées DU PONT DE NEMOURS



16 L en bidon de 20 L

4 Len bidon de 5 L

pour permettre la dilution

DOBKEN

Se conserve un an en emballage d'origine fermé, dans un endroit frais mais sec et à l'abri du gel

VII - ENTRETIEN :

Aucun entretien - Un lavage à l'eau est toutefois conseillé périodiquement pour les supports rugueux et à reliefs apparents.

VIII - GARANTIE :

1. - RAPPORTS D'ESSAIS :

- Rapport d'enquête "technique nouvelle" VERITAS
- Essais sur traitement hydrofuge de façade PV VERITAS (T.7.87.333/A)
- Essais diffusion CO2 et vapeur d'eau Institut du Dr Ing KLOPFER DORTMUND Allemagne du 28/03/1984
 - Essais sur maconnerie monuments historiques IMLAR CPC seul PV CEBTP du 13/04/89
 - Essais sur consolidant GANICIN + hydrofuge IMLAR PV CEBTP du 05/12/88 et 30/03/1989

2. - DEMANDE DE GARANTIE :

Suppression des grafilitis : Eli-miner la couche superficielle d'IMLAR avec un décapant peinture puis laver à l'eau H.P. avant application d'IMLAR pur.

5,5 - 5

180 à 200

Néant

Protection Anti-Graffiti

Une fiche signalétique doit être établie par l'Entreprise, et remise 15 jours avant le commencement des travaux.

La garantie implique la réalisation d'une surface témoin en présence d'un représentant du fabricant.

X - FABRICANT :



RHODORSIL® HYDROFUGEANT 224

Avril 1994

FICHE TECHNIQUE

	1		
	()
	ï		7
	1		2
	ì		:
	4		٥
	9		5
	٩	1	2

Le RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 est un oligomère alkylpolysi-

loxanique destiné à la protection de façades contre l'humidité

Le RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 repousse l'eau et laisse respirer les murs.

L'expérience acquise depuis plus de 30 ans montre que les hydrofuges silicones constituent une bonne solution à ces exigences, surtout lors-qu'il s'agit de tralter des matériaux de construction dont il faut préserver l'aspect naturel pour des raisons esthétiques.

Le RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 bénélicle de procès-verbaux d'essais, délivrés par les organismes officiels suivants :

CEBTP (Centre Expérimental de Recherches et d'Etudes du Bâtiment

CSTC (Centre Scientifique et Technique de la Construction - Belgique) : et des Travaux Publics) : PV 2122.6.050 du 05/12/88.

PV DE 2003/5 HD-340/133-28 du 03/06/86.

BUREAU VERITAS : PV DSC/DCG/DLC/L 7 87 283 du 24/11/87.

Nous tenons ces documents à votre disposition.

Avantages

gnation qui limite de façon durable la pénétration des eaux de pluie et Le RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 permet de réaliser une impréde ruissellement dans les murs et façades sans s'opposer à leur respi-

Le RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 a été spécialement formulé pour obtenir les avantages suivants :

SECHAGE RAPIDE sur tous les supports neutres ou alcalins. L'EF-

- FET PERLANT apparaît ainsi dans les heures qui suivent l'appli-
- FORT POUVOIR DE PENETRATION dans tous les matériaux usuels.
- FORTE RESISTANCE à la PENETRATION DE L'EAU par capillarité.
- THES FAIBLE MODIFICATION de la POROSITE NATURELLE DU MATERIAU.
- MENT (gel-dégel, U.V., etc.) grâce à la structure stable des liaisons siloxaniques qu'il forme avec les sites réactifs des supports. · RESISTANCE REMARQUABLE AUX AGENTS DE VIEILLISSE-
- SURCOUCHABILITE par la plupart des peintures en dispersion aqueuse vinyl acryl, des peintures silicones, ou des Pilolites (test préalable indispensable).



Avantages	En outre, ce produit bénéficie des caractéristiques suivantes :
(suite)	 absence de toxicité, une fois appliqué,
	• point d'éclair élevé,
The second secon	 excellente stabilité au stockage.
Caractéristiques	Aspect
Mise en œuvre	Formulation d'une solution prête à l'emploi Le produit doit être appliqué fortement dilué. A titre d'exemple, on dilue- ra 10 litres de RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 pour 100 litres de solution prête à l'emploi.
	Préparation des supports • Seules les surfaces verticales ou fortement inclinées sont concernées par ce type de traitement. • Les supports doivent être :
	Secs : - après une pluie attendre au moins 24 heures, ou dans le cas d'un net- toyage de façade à l'eau sous pression, attendre 3 jours (temps sec).
	Sains: - éliminer par brossage les éléments de faible adhérence (sur supports friables, poudreux ou encrôtés) colmater les fissures de plus de 0,3 mm nettoyer les surfaces présentant des salissures.
	Dans tous les cas, éviter le nettoyage avec des détergents chimiques acides ou alcalins et des tensio-actifs cationiques. • Lorsqu'il s'agit de maçonneries neuves, il est conseillé d'attendre 28 jours avant d'effectuer le traitement.
	Mode d'application Par étendage Avec une brosse plate sur des matériaux très rugueux ou au rouleau (pouvant être alimenté en continu par une pompe de type AIRLESS) - réservé à des petites surfaces.
	Par arrosage Avec un pulvérisateur sans air ou un pistolet AIRLESS avec buse à jet variable.
	Remarques: • Quel que soit le mode d'application choisi, il est nécessaire d'appliquer jusqu'à refus du support : l'hydrofuge doit couler sur 30 à 40 cm. • Une seule couche suffit souvent : cependant, pour les supports très poreux par exemple, l'application d'une seconde couche est nécessaire dès que l'aspect brillant de la première couche a disparu.

Mise en œuvre (suite)

· Une solution d'un litre à 6 % de RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 peut suffire pour traiter 3 m² de support, mais cette quantité peut varier car elle dépend essentiellement de la nature du subjectile et de sa capacité d'absorption (de 0,2 à 3 litres par m² selon les subjectiles). A titre indicatif, les consommations suivantes ont été notées :

fibro ciment

0,3 à 0,5 1/m² 0,3 à 0,5 1/m² 0,6 à 0,8 1/m² 0,6 à 1,2 1/m² 0,6 à 2 1/m² - mortiers, bétons: crépis minéraux:

- briques: - pierres : Les performances d'hydrofugation des matériaux traités ne seront optimales que s'il est appliqué une quantité suffisante de RHODORSIL HYDROFUGEANT 224. Il est indispensable d'effectuer un test préalable sur le support à

"hydrofugation Contrôle de

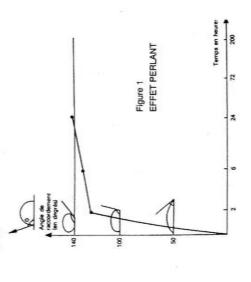
Divers tests permettent de contrôler sur chantier le traitement hydrofu-ge : visualisation de l'EFFET PERLANT, test à la pipe préconisé par certains organismes officiels.

A titre d'illustration, citons aussi quelques performances du RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 vériflées en laboratoire

Effet perlant

Sur une éprouvette de fibrociment fraîchement hydrofugée (dépôt en matières actives : 10 g/m²), on dépose à intervalles réguliers 1 goutte d'eau calibrée (2 ml), dont on mesure l'angle de raccordement à la surface de l'éprouvette.

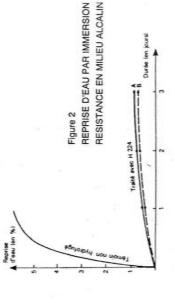
En moins de deux heures, l'angle de raccordement est supérieur à 120°; à l'évidence l'apparition de l'effet perlant est très rapide (voir figu-



l'hydrofugation Contrôle de

Reprise d'eau par immersion - Résistance en milleu alcalin

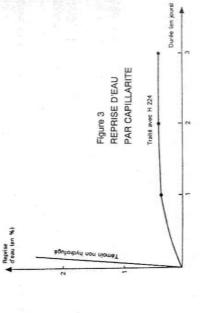
Sur une éprouvette de mortier de ciment fraîchement hydrofugée (dépôt de matières actives : 20 g/m²), on mesure la reprise d'eau par Immersion (voir figure 2 - courbe A). On immerge ensuite l'éprouvette pendant 7 jours dans une solution de chaux (pH 13), puis on la sèche 3 mols à 20°C et Humidité Relative 50%. On mesure alors à nouveau la reprise d'eau par immersion (voir figure 2 - courbe B) ; la résistance de l'hydrofugation aux agents alcalins s'avère très bonne.



Reprise d'eau par capillarité

Le matériau hydrofugé est immergé seulement de quelques millimètres dans l'eau, et la quantité d'eau remontant par capillarité est suivie pendant plusieurs jours.

20 g/m²) : la reprise d'eau est très faible et se stabilise très rapidement La figure 3, donne les résultats sur brique (dépôt en matières actives : dans le temps.

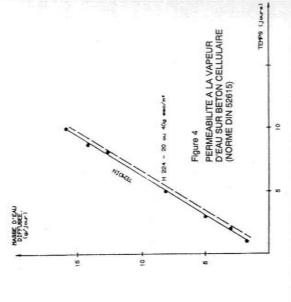


Contrôle de l'hydrofugation (sulte)

Perméabilité à la vapeur d'eau

Une éprouvette de béton cellulaire est hydrofugée avec la solution hydrofugeante à raison de 20 ou 40 g/m² en produit sec.

La perméabilité à la vapeur d'eau est testée selon une méthode normalisée. On ne constate pas de diminution sensible de la porosité du matériau traité vis-à-vis du matériau témoin.



Conditionnement	Le RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 est normalement livré en fûts de 200 kilos.
Stockage et durée limite d'utilisation	Le RHODORSIL HYDROFUGEANT 224 peut être stocké pendant 18 mois consécutifs à la date de livraison, à température inférieure à 30°C, en emballages d'origine non ouverts. Utiliser le produit dès l'ouverture des emballages.
Sécurité	Consulter la Fiche de Données de Sécurité du RHODORSIL HYDRO- FUGEANT 224.

Avertissement aux utilisateurs

Ce document contient des informations données de bonne foi et fondées sur l'état actuel de nos connaissances. Elles n'ont qu'une valeur indicative et n'impliquent, par conséquent, aucun engagement de notre part notamment en cas d'atteinte aux droits appartenant à des tiers du

fait de l'utilisation de nos produits. La Société RHONE-POULENC CHIMIE GARANTIT QUE SES PRO-DUITS RESPECTENT SES SPECIFICATIONS DE VENTES. Ces informations ne doivent pas se substituer aux essais préliminaires indispensables pour s'assurer de l'adéquation du produit à chaque usage envisagé.

Il appartient aux utilisateurs de s'assurer du respect de la Législation

locale et d'obtenir les homologations et autorisations éventuellement nécessaires. Les utilisateurs sont invités à vérifier qu'ils sont en possession de la dernière vareinn du présent document la Sociale RHONE POUI FNC

Les utilisateurs sont invités à vérifier qu'ils sont en possession de la dernière version du présent document, la Société RHONE POULENC CHIMIE étant à leur disposition pour fournir toute information complémentaire.



RHÔNE-POULENC CHINNE SCHELLH SPECHOLIES CHANGLES ACTIVITÉ BLICONES TEL: 639 22/51900 - FAX: 639 22/51988 - TX 205/FIF FIE: 639 22/51900 - FAX: 639 22/51988 - TX 205/FIF PKS: NAVITERE B 442 041 508

190

SIL 94 114

PRODOTTI ATTREZZATURE E IMPIANTI AL SERVIZIO DEL RESTAURO



SILICONE RESIN

DF 104 Silicone Resin

product features Cures on mesonry to form water repellent film

Vapor permeable

PRODOTTO DRY FILM 104

potential benefits

- Reduced cracking and spalling
 Reduced surface efflorescence and staining Improved building protection
- - Permits evaporation of internal moisture

flammable solvents. When solvents are usud, prupul This General Electric elicone recin contuing voletila, solvents are used, storage, mixing and use must be must be considered toxic and must be used only w safety preceutions must be abserved. All sulventer well-ventilated areas. Exposure to high vapor concentration must be avoided. When flankriable in areas away from heat, sparks, open flames or other sources of ignition.

Products Division, Similar information for solventa and other chemicals used with the product may be request from General Electric Company, Silicone Material Safety Data Sheets are available upon obtained from your suppliers.

considered or used as specifications. Assistance and

Typical Product Data values should not be

DF 104 is a clear silicone resin solution. Supplied at

product description

70% silicone content, DF 104 silicone resin has been used to formulate quality mesonry water

specifications

recommendations are available by contacting Guneral Electric Company, Silicone Products Division.

handling and safety

32C (100F).

storage

When ittured at room temperature, DF 104 silicone renal will have a shulf life of up to 6 months. Storage muthyl ulcohol. This may lower the Flash Point below must be municained in the original properly sealed evaporation. Moisture may cause generation of containur to avaid contamination and solvent

ordering instructions

contact Ganeral Electric Company, Silicone Products products distributors. For the name of your nearest discributor or for more information on this product, Waterford, New York 12188, or the Silicone Sales Electric Company or from authorized GE silicone Division, Rubber and Fluid Products Department, DF 104 allcona resin is available from General Department office nearest you

typical product data

VALUE 70±1 Aramatic 150 Aramatic 50v

Specific Gruvity (25C, 77F) Denkty, Iby/Spirity Viscosity, Brookleid RVF (25C, 77F) cp

20-100 Clear to Signaly Yallow Liquid 1 Appearance Color, Gardner

Exhaustive tests have shown that while reasonably

addition nor the speed is significant so long as the

two constituents are thoroughly agitated after

addition of one to the other.

adequate water repellency is achieved by treating masonry with 3% DF 104 silicone resin, optimum

results can be achieved only with formulations containing 5% silicone resin solids. A 5% silicone

solution is a requirement of both the Federal

Specification SS-W-110 and the Canadian Government Specification 58-GP-1P.

Up to 8 Months Storage Stability Shelf Life 25C (77F)

(212F) diameter aluminum cup for 30 minutes ut 1006 (212F)

Mineral Spirits (Specific Gravity OF 104 (70%)

13 parts by weight 17 parts by valume TOTAL 14 parts by weight 18 parts by volume Mix the components thoroughly. Neither the order of

1 part by volume

1 part by weight

For bust purformance and durability, it is suggested

formulation

sucone mesonry water repellents for treating above

grade silicious structural masonry, including brick,

OF 104 silicons resin has been used in formulating

applications

repellents.

mortar, concrete, stucco, concrete black, slug block

ecommended for use on limestone or marble

cinder block, and unglazed tile. It is not

that DF 104 silicone resin be formulated at 5%

silicone. A formulation which will provide a 5%

silicane solution follows:

PERTY	VALUE
ne Content, 9/61	70 ± 1
100	Argmetic 150
Vien	Aromatic Sulvanta
	Minaral Spirts

Flash Point—Pansky
Martens Closed Cup °C (°F)² 40 (104) Minmum

Moisture contamination will lower Flush Point

C.T.S. B.R. SROTT ALTAVILLA VICENTINGS WIND TO A LANGUAGE STREET KALIAN TONGGARI, ZA, OOLEG MOMA VAN M. TOOGENING OF STYNESS VAN MELL (GALI SPECIO SOOR OF EESTO KIGHENTINO (FI)

use of such materials in the infringement of any putent.

claim or warrant that in your particular circumstances, the results you will obtain from the use of the product will be the same as those described in this communication, or that you will find the information or recommandations complete, accurate, or useful. The Company accepts no liability, in negligence or otherwise, for any damage resulting from your reliance on the information or recommendations in this communication. You should test the material to determine if the material is suitable, and/or our claims are communication. You should test the material to determine if the material is suitable, and/or our claims avaid, in your particular circumstances. None of the possible or suggested uses of the materials in this communication are a license under any General Electric patent covering such use or a recommendation for

As General Electric Company has no control over the use to which others may put the material, it does not

PRODOTTI ATTREZZATURE E IMPIANTI AL SERVIZIO DEL RESTAURO



40 Rue Lauriston 75116 PARIS

Télex, 613813 F

HYDROFUGEANT SILICONE WACKER 1311

Le WACKER VP 1311 est un concentré d'hydrofugeant diluable à l'eau destiné aux matériaux de construction minéraux.

CARACTERISTIQUES

- Concentré de silicone liquide sans solvant, sans eau.
- Respectueux de l'environnement.
 Immédiatement dilusble à l'eau, ne nécessitant ni longue préparation ni le recours à des grosses installations de mélangeage.
- La microémulsion obtenue après dilution peut être mise en oeuvre dans
 - - L'eau courante propre est appropriée pour la dilution.

PROPRIETES PHYSIQUES

Liquide jaunâtre jusqu'à rougeâtre 0,99 g/cm³ Env. 18 mm²/s + 29° C +310° C Point d'inflammation Point d'éclair Viscosité Apparence Densité

DOMAINES D'APPLICATION

WACKER VP 1311 est recommandé pour :

- L'hydrofugation incolore par imprégnation de matériaux de construction minéraux poreux tels que crépi, briques, béton, pierres calcaires,
 - pierres naturelles, peintures minérales. - En tant que primaire pour peinture.
- L'hydrofugation par injection pour lutter contre les remontées capil-

DILUTION

Pour une hydrofugation incolore par impréquation, il y a lieu de diluer le WACKER VP 1311 avec de l'eau dans un rapport en poids de 1:10.

En tant que primaire ou en tant qu'hydrofugeant par injection une dilution plus importante est possible.

Lors de la dilution, il convient d'abord de mélanger le VP 1311 avec la même quantité d'eau en poids, puis de poursuivre la dilution.

On obtient ainsi une microémulsion opalescente en couches fines translu-

Les indications données dans la présente notice correspondent aux conditions terribules. L'éxperieur ne s'on trouve pas pour autinnt disponée de procéder avez soin à des contrôles de ricciption négatés aux cas d'aspètes. Nous nous avez soin à des contrôles de ricciption négatés aux cas d'aspètes. Nous nous avez voir et de modifier au camatéristiques de nos procédits dans le cardre du progrès fechnique ou par suire d'une évolution utérieure liée aux conditions d'entreprise. Les préconsations données dans la présente notice dévent faire.

l'objet de controles et d'essais appropriés car, lors de la mise en œuvre, certains letteurs inféliperatist de nous interviennent, localment lors de l'Utilisation de matéries premières fournes par des tiers. Le fait que nous apors donné une préconlisation ne disponse pas l'acheteur ou l'utilisateur d'Alucider et de régler primme la question de la contralégon éventuelle de droits de propriété industrielle appartemant à des tiers.

MISE EN OEUVRE

En cas d'application en tant qu'agent d'imprégnation ou en tant que primaire, le VP 1311 dilué doit être appliqué 2 fois mouillé, c'est-Le WACKER VP 1311 sous forme diluée doit être utilisé le jour même. à-dire sans séchage intermédiaire, sur le rapport.

successives de façon à éviter toute interruption dans l'application. Il est conseillé de ne traiter les façades que par petites surfaces

Le mode d'imprégnation peut être la pulvérisation, le pinceau l'immersion. Dans le cas de l'injection, le VP 1311 dilué peut être utilisé sous ou sans pression.

STOCKAGE ET MANIPULATION

Le WACKER VP 1311 concentré peut être stocké pendant 6 mois. Les fûtș doivent être fermés, protégés des rayonnements du solaire, à une tem pérature inférieure à 30°C. Le produit dilué à un point d'éclair de plus de 50°C et un p.H.- de 5,1. Il est conseillé de porter des gants et des lunettes de protection cas de manipulation.

Produit rentrant dans le champ d'application de GEFSTOFFV (26.08.1986) Inflammable, irritable, pas polluant.

Caractérisé par la Croix Saint-André.

Taux R : 10, 20, 22, 36/37.

Taux S : 7/8 et 24/25.

CONSEILS IMPORTANTS SUR LA MISE EN DEUVRE

Dans le domaine des hydrofugeants, le WACKER VP 1311 s'illustre par une technologie entièrement nouvelle :

ratoire, nous disposons encore relativement peu d'expérience dans l'appli-cation pratique de ce produit, celui-ci étant encore en phase de dévelop-Aux côtés de recherches très étendues et de nombreux résultats en labopement.

Par conséquent, il y a lieu de pratiquer à des essais systématiques sur des surfaces test.

Bautenschutzmittel Masonry Water Repellents

Silicon-Bautenschutzmittel Wacker 1311 Silicone Masonry Water Repellent Wacker 1311

Kennzeichen Silicon-Bautens trat (SMK) auf d

Silicon-Bautenschutzmittel Wacker 1311 ist ein Silicon-Microemulsions-Konzentrat (SMK) auf der Basis von Silanen und oligomeren Alkoxysiloxanen, welches mit Wasser vermischt Microemulsionen ergibt. In verdünnter Form wird es zur wasserabweisenden Imprägnierung saugender mineralischer Baustoffe verwendet.

Characteristics

Silicone Masonry Water Repellent Wacker 1311 is a silicone microemulsion concentrate (smc) based on silanes and oligomeric alkoxysiloxanes, which, when mixed with water, produces microemulsions. In diluted form it is used to impart water repellency to absorbent mineral building materials.

Merkmale

Features

wasser- und lösernittelfreies Silioonkonzentrat
 spontan, d.h. ohne technisch anspruchsvolle
 Mischgeräte, mit Wasser mischbar
 for sophisticated mixing devices

mit Trinkwasser verdünnen

 die mit Wasser aktivierten Sillcon-Microemulsionen sind noch am Tage der Herstellung zu

ieraneiten

Anwendung Applications

Silicon-Bautenschutzmittel Wacker 1311 wird in sedicine Masonry Water Repellent Wacker 1311 verdünnter Form für die Oberflächenhydropho- in its dituted form, is recommended for impartbluding saugender mineralischen Baton aowie auf mit mineralischen Farben gestrichene Flächen mit mineralischen Farben gestrichene Flächen those coaled with mineral paints.

Eigenschaften

Product Data

Silan-/Siloxangehalt %
Silane/siloxangehalt %
Wintstoffgehalt Gent %
Austive ingredient content % w/w
Aussehen %
Appearance
Farbe
Colour
Dictite
Density

Verarbeitung Processing

Das mit Wasser verdünnte Silloon-Bautenscutzmittel Wacker 13 ti str noch am Tage der Verdünnung zu verarbeiten, d.h. es soli stets nur so viel Produkt verdünnt werden wie am gelben Tag noch verarbeitet werden kann. Die Verdünnung soll 3-4mal drucklos, chne Vernebelung sehr satt naß in naß auf die Baustoffoberfläche aufgetragen werden. Das Flutverfahren wird bevorzugt empfohlen. Der zu behandeinde Baustoff soll keine Feuchtflecken aufweisen, d.h. opfläch frocken erscheinen. Bei der Ausführung der Imprägnierarbeiten sind die Hinweise des Merkblattes "Fassadenimprägierung mit Silicon-Bautenschutzmitteln – Technische Durchführung" zu beschlen.

• ardünnung Dilution

Fit die Verdümung von Sillicon-Bautenschutzmittel Wacker 1311 eignet sich ein normales
sauberes Trinkwaseer. Beim Zusammenmischen des Wacker 1311 mit dem Wasser ist
die Mischung kurz urzurühren. Es entstehen
fehrtelilige opsleszlerende Microemulisionen, die
auch, wenn sie schon nicht mehr einsatztäbig
sind (überlagert), ihr Aussehen nicht verändem,
im allgemeinen werden gute Resultate erzielt,
wenn Wacker 1311 in 1:7-Verdümung zum Einsatz kommt.

Silicon-Bautenschutzmittel Wacker 1311 kann in unverdünnter Form in geschlossenem Gebinde mindestens 9 Monate gelagert werden. Die Lagerung bei Temperaturen über + 30°C ist zu vermeiden und die Gebinde sind vor einer direkten Sonnenbestrahlung zu schützen.

Storage Stability

activated with water must be used on the day

of production

silicone microemulsions which have been

dilute with drinking water

Lagerfähigkeit

Slicone Masonry Water Repellent Wacker 1311 dituted with water should be used on the day on which it has been diluted, I.e. only the amount of product to be used on the same day should be diluted.

The dilution should be applied in 3-4 coats, without pressure and serosolization, highly saturated, wit in wet, to the surface of the building material. Application by flooding is recommended. The building material to be treated should not show any stains due to moisture, i.e. it should appear optically dry. Impregnation should be carried out observing the guidelines of our leaflet "Fassadeningrite guidelines of sur leaflet "Fassadeningrite guidelines of buildingrite guidelines of selection buildingrite guidelines." Tachingche Durofildinung" (Facade impregnation Using Silicone Masonry Water Repellents - Tachingche Procedure).

Clean standard drinking water is suitable for the dillution of Silicone Masonry Water Repellent Wacker 1311. When adding water to Wacker 1311 the mixture should be stirred for a short time. Fine-particle opslescent micro-errulsions, whose appearance will not change even if they can no longer be used due to the expiration of the pot life, will result.

in general, good results will be obtained when diuting Wacker 1311 with water in a ratio of 1.7 Undiluted Silloone Masonry Water Repellent Wacker 1311 has a minimum pot life of 9 months if stored in sealed containers. Storage at temperatures exceeding 30°C must be avolded. The containers must be protected from direct sunlight.

Ole In disease Mandate Introduce entigo-other den dezabligen Bland. Dev Abreitmei ist von erogialispen Eingangsprofiuhren im Einzeital hierduch nicht entburden. Ardeurigen der Produkenschlieh in Fahreit entburden. Ardeurigen der Produkenschlich in Fahreit entburden. Ardeurigen der Produkenschlich bedrüge witerbent schlan forsterntes oder durch beinsellich bedrüge witerbent weitung brohaten wir env. Olle in fallense Weitung Beweitung brohaten wir ver v. Olle in fallen in eine nicht beweitung beinschlieher ableiten gegen Berüngen Felkoren wirdered der Veründshag, intelssoridere bei der Verwerdung von Robertzfelen Ürflickt, digene perfüngen von der Verpflichtung, das Problem die ent. Verfetzung wen Schutzechten Dritter solbes zu überprifier und gegebenentials suszuknissen.

yellowish to reddish

gelblich bis rötlich

clear

kdar,

ca. 67

München, April 1992

The data presented in this leaflet are in accordance with the present start of our knowledge, but on our absolve the user from centrally chrecking all supplies, invariables but needed with the winess of the registro start product contentants within the ecope of technical progress or new development. The necessary of technical progress or new development. The necessary is white the content is sellest should be cheeked by prelimitarity triels because of conditions during processing one which we have no control, especially where other panklet the makeful see date before the second panklet the makeful see also being used. The recommendations of horse contentions of the progressing one processing of infringement of thrick parties of infringement of thrick parties of significant of thrick parties of significant.

Wacker-Chemie GmbH Geschäftsbereich S Hanns-Seidel-Platz 4 · D-8000 München 83 Telefon (089) 62 79-01 · Telex 529 12156 Telefex (089) 62 79-1771

12

7 25

mm²/s

Flammpunkt

/iskosität

/iscosity

lash point

4626 4.92 (9.91)

Fiche de Données de Sécurité (91/155/CEE)

Imprime le: 23.08.93, travaille le : 23.08.93 Version:

Page: 1/4

WACKER

0102294 HYDROFUGENT SILICONE POUR BATIMENT 1311

Identification de la substance/préparation et de la société/entreprise

::

Identification de la substance ou de la préparation: Nom commercial: 0102294 HYDROFUGENT SILICONE POUR BATIMENT 1311

1.2

Wacker Chemie GmbH Identification de la société/entreprise: Fabricant/Fournisseur

08677/83-0 Pour toute information contacter le dpt. A-CG Infos. d'urgence Té léphone:

Téléfax: 086677/83-5590 Téléphone: 08677/83-4888 Appel d'urgence Corps des pompiers

D 84480 Burghausen

Nationalité/C.P./Lieu:

Rue/B.P.:

Postfach 12 60

Composition/informations sur les composants

2.2 Caractérisation chimique (préparation):

Identification:Résine alkyl silicone avec des groupes alkoxys

Composants dangereux:

10-20-36/37 11-23/25 10-35 6,5 13,5 0,3 Polydiméthylsiloxane à fonction amine 000078-10-4 Silicate de tétraéthyle Identification 000064-19-7 Acide acétique 000067-56-1 Methanol

Principaux dangers

3.1 Dangers essentiels pour l'homme et l'environnement: CE-R: 10-41

Inflammable. Risque de lésions oculaires graves.

4. Mesures de premiers secours

4.1 Informations supplémentaires:

après inhalation:

4.2

faire en sorte que la personne dispose d'air frais. Appeler un médecin et lui donner la référence exacte du produit. après contact avec la peau:

Nettoyer aussitôt avec beaucoup d'eau ou à l'eau et au savon. Oter immédiatement les vêtements souillés et mouillés. après contact avec les yeux: 4.4

Rincer aussitöt å grande eau pendant 10 å 15 minutes et appeler un médecin.

après ingestion: 4.5

Faire boire beaucoup d'eau par petites gorgées et faire vomir. Consulter aussitôt un avis médical et montrer La substance décompose le méthanol en grande quantité au contact de l'eau (idem dans l'estomac ou les l'emballage ou l'étiquette. Conseils pour le médecin: 4.6

intestins), c'est pourquoi il ne faut pas négliger les empoisonnements par le méthanol ainsi que le temps de réaction

5. Mesures de lutte contre l'incendie

de plusieurs jours!

Moyens d'extinction appropriés: 5.1

poudre d'extinction, sable, mousse résistante aux alcools, gaz carbonique.

5.3 Risques particuliers résultant de l'exposition à la substance/préparation, aux produits de la combustion, aux gaz Moyens d'extinction à éviter pour des raisons de sécurité: produits:

Utiliser des masques respiratoires autonomes. Equipement de protection spécial: 5.4

Fiche de Données de Sécurité (91/155/CEE)

Imprime le: 23.08.93, travaillé le : 23.08.93 Version: 1

0102294 HYDROFUGENT SILICONE POUR BATIMENT 1311

Page: 2/4

WACKER

Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle:

6.1 Précautions individuelles:

Porter des équipements de sécurité personnels (voir paragraphe 8.3)

Précautions pour la protection de l'environnement: Respecter la réglementation locale. 6.2

6.3 Méthode de nettoyage:

Ramasser par un moyen mécanique et éliminer en respectant la réglementation. Faire absorber par un produit tel que la diatomite et éliminer en respectant la réglementation.

Informations supplêmentaires: 6.4

08677/83-3100

Téléfax:

Téléphone: 08677/83-2222

Eliminer les sources d'inflammation.

Manipulation et stockage:

Manipulation: 7.1 Prēcautions à prendre pour une manipulation sans danger: Veiller à une bonne ventilation des locaux de stockage et de

Refroidir à l'eau les récipients en danger. Tenir à l'écart des flammes nues, des sources de chaleur et des Précautions à prendre contre un incendie ou une explosion: Eviter l'accumulation de charges électrostatiques. étincelles.

7.2

Conditions de sécurité exigées pour le stockage et les containers:

Conditions de stockage pour les matières incompatibles:

Conserver le récipient indications supplémentaires sur les conditions de stockage: Tenir hors de portée des enfants. bien fermé et à l'abri de l'humidité.

8. Contrôle de l'exposition/protection individuelle

8.1 Informations supplémentaires sur la conception technique du système:

Substances associées avec paramètres de contrôle spécififiques tels que valeurs limites:

mg/m3 F/G 000078-10-4 Silicate de tétraéthyle Produit No.-CAS

8.3

Mesures générales de protection et d'hygiène: Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation. Equipement de protection individuelle nécessaire: Eviter le contact avec les yeux et la peau.

Protection respiratoire: masque à gaz, filtre A (gaz organiques) en cas d'exposition longue ou intense. Protection des mains: gants en PVC, gants en caoutchouc.

Protection des yeux: lunettes étanches.

Propriétés physiques et chimiques

9.1 Aspect:

Couleur.... jaunatre Etat physique: liquide

Odeur..... faible

Changement d'état..... Données de sécurité: 9.5

Méthode (67/548/CE):

30

52

00 20 310 Point d'éclair...... Température inflammatoire..... = Inflammabilité..... Auto-inflammabilité.....

hPa Pression de vapeur..... Propriétés comburantes..... Dangers d'explosion..... Limite d'explosivité.....

DIN 51757 500 g/1 H20 25 °C hPa 20 0,97 g/cm3 å Solubilité dans l'eau..... miscible sans restriction - 56'0 ьн.....

Fiche de Données de Sécurité (91/155/CEE)

0102294 HYDROFUGENT SILICONE POUR BATIMENT 1311

Fiche de Données de Sécurité (91/155/CEE)

Page: 4/4

WACKER

Imprimé le: 23.08.93, travaillé le : 23.08.93 Version:

14. Régulations de transport

DIN 51562

14.1 Transport par route/chemin de fer ADR/RID et GGVS/GGVE:

GGVS / GGVE..... ADR / RID.....

Recommandations de sécurité pour le transport routier n305 lableau de securité - échelle du danger: 30 UN Nº: 1993

Désignation du produit

Dénomination....: Contient de l'Alkylalkoxysilane

Express..... Jusqu'à 45 1 / ne dépassant pas 50 kg par colis symboles d'expédition: Liquide inflammable 14.2 Transport national ADN/ADNR

14.3 Transport maritime IMDG/GGVmer:

Groupe d'emballage: ill 1993 MFAG: 360 UN Nº.: 6MS..... 3-06 Classe IMDG/GGVmer...: 3.3 Pollution maritime...: non Nom chimique technique:

Nom technique.....: Contient de l'Alkylalkoxysilane Proper ship.name...: Flammable liquids, n.o.s.

Symboles d'expédition: Liquide inflammable/3

Transport aérien ICAO-TI et IATA-DGR: Page..... 3345 14.4

Groupe d'emballage: III UN/1D Nº.:1993 Classe ICAO/IATA....: 3 Nom chimique technique:

Nom technique..... Contient de l'Alkylalkoxysilane Proper ship.name...: Flammable liquids, n.o.s.

Symboles d'expédition: Flèche doubleLiquide inflammable/3

Max.net.: 220 L Max.net.: 60 L Envois par avion....: non autorisé Règle d'emballage...: PAC:

14.5 Transport/autres données:

Département MS-TGG, Téléfax 08677/83-5589, Téléphone: 08677/83-4950 Pour toute information concernant le pt.14:Régul.de transp.:

Informations règlementaires

Symbole et désignation des dangers du produit.....: 15.1 Classification selon la directive CE:

/ Inflammable Irritant

Inflammable. Risque de lésions oculaires graves. CE-S: 7/9-23-24-26-51

Conserver le récipient bien fermé dans un endroit bien ventilé. Ne pas respirer vapeurs, aérosols. Eviter le contact avec la peau. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Utiliser seulement dans des zones bien ventilées.

15.2 Directives nationales:

Matter andications:

n.u. : non utilisable - n.s. : non subordonné

Ces données indiquent uniquement les conditions de sécurité du/des produit(s) et s'appuient sur l'état actuel de nos d'une traité de garantie légal. Vous tirez les spécifications de livraison des feuilles de renseingement des produits connaissances. Elles ne dressent pas une liste exhaustive de propriétes du/des produit(s) décrit(s) dans le sens

Page: 3/4

WACKER

Imprimé le: 23.08.93, travaillé le : 23.08.93 Version:

20 52 10 mPa.s à 0102294 HYDROFUGENT SILICONE POUR BATIMENT 1311 Coeff. de distribution octanol/eau...:

Viscosité..... Indications supplémentaires: 6.3

Décomposition thermique:

 Stabilité et réactivité 10.0 Informations générales:

Aucune réaction dangereuse connue si les règles de stockage et de manipulation sont respectées.

10.1 Conditions à éviter:

10.2 Substances à éviter:

Réagit lentement avec eau en formant du/des méthanol, éthanolet en abaissant le point d'éclair.

10.3 Produits de décomposition dangereux:

Si les règles de stockage et de manipulation sont respectées aucun connu. Des mesures prises à 150 °C et au delà ont montré qu'il se produit une décomposition oxydante qui libère une faible quantité de formaldéhyde.

11. Informations toxicologiques

11.1 Toxicité aiguë:

Valeur LD/LC50 significative pour la classification:

Espèce Valeur/gamme de la valeur Exposition:

2000 mg/kg

rat rat

dermal oral

Symptomes specifiques sur les bêtes d'après les tests: après exposition aigué(voie respiratoire) : A la concentration maximale pouvant être atteinte, aucune mortalité lors d'expériences sur l'animal. Evaluation par analogie avec un peau:aucun/uneindication d'une réaction allergique.Dilution à 10 % dans l'eau: Irrite les yeux. produit similaire déjà examiné : Risque de lésions oculaires graves. Sensibilisation de la

11.4 Informations toxicologiques supplémentaires:

jusqu'au coma ou jusqu'à la mort. Une résorption percutanée est possible. Après un temps de retard, risque de lésion Selon la littérature, le méthanol (67-56-1) est irritant pour les muqueuses, desséchant pour la peau et narcotisant du coeur, des reins, du foie et des nerfs optiques (cécité). Attention i Le produit peut hydrolyser dans l'appareil gastro-intestinal et méthanol peut apparaître.

Informations écologiques

12.1 Informations sur l'élimination (persistance et dégradabilité)

12.2 Comportement dans le milieu naturel (environnement):

Il n'existe aucune donnée.

Il n'existe aucune donnée. 12.3 Effets écotoxíques:

Il n'existe aucune donnée.

Ne pas laisser pénètrer dans les eaux naturelles, les eaux usées et le sol. 12.4 Informations écologiques supplémentaires:

Considérations relatives à l'élimination

13.1 Produit:

Recommandation: Elimination par incinération dans une installation pour déchets spéciaux. Les petites quantités peuvent être brûlées dans une installation pour les ordures ménagères. Respecter la réglementation locale. N° du type de déchet (class. All.) 55903

13.2 Emballage contaminé:

ANNEXE 3 : Analyses chimiques des pierres

Analyses chimiques, résultats en pourcentages massiques (LERM, 96)

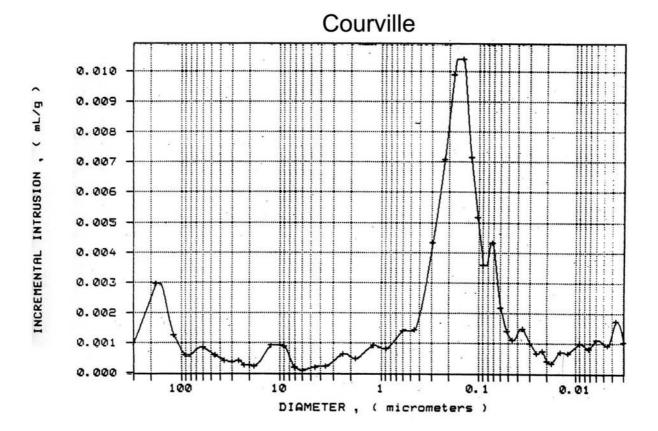
	Courville	Saint	Saint Pierre	Vernon
		Maximin	Aigle	
Perte au feu	42,11	41,1	38,98	44,85
SiO2	4,63	6,6	11,18	0,89
Al ₂ O ₃	0,29	0,11	0,18	0,16
Fe ₂ O ₃	0,39	0,3	0,08	0,09
CaO	51,34	51	48,17	45,2
MgO	0,6	0,6	0,75	8,36
Na ₂ O	0,11	0,02	0,08	0,02
K ₂ O	0,07	0,03	0,09	0,01
TiO ₂	0,01	0,008	0,009	0,006
MnO	0,007	0,004	0,007	0,02
SrO	0,2	0,07	0,07	0,04
SO ₃	0,18	0,2	0,2	0,17
S^{2-}	0,003	0,003	0,005	0,005
Correction				
O_2	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002
excédentaire				
Cl ⁻	0,12	0,16	0,11	0,12
NO ₃	0,037	0,035	0,037	0,036
NO_2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NH ₄ ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	100,09	100,24	99,95	99,97

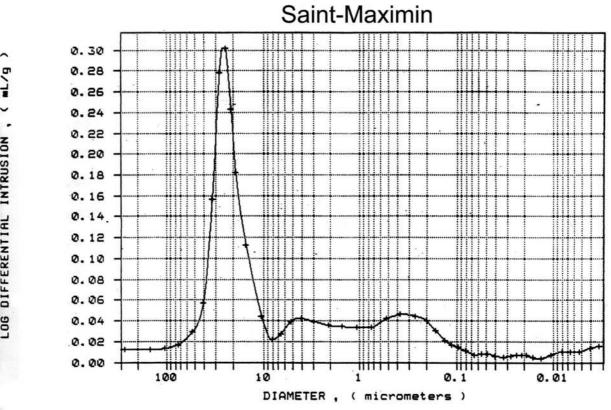
Analyses chimiques, résultats en pourcentages massiques (CRPG, 99)

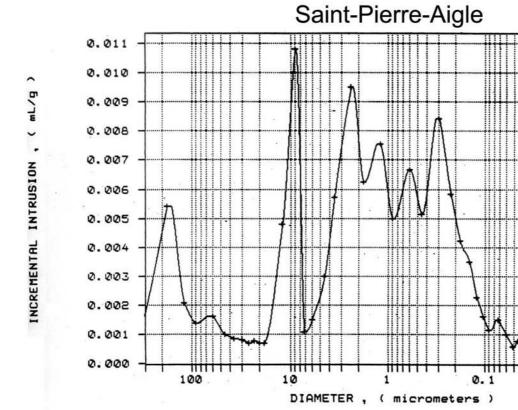
	Courville	Savonnières	Craie	Charentenay	Jaumont
Perte au feu	41,09	43,06	42,15	41,38	42,2
SiO ₂	4,9	0,68	1,31	0,11	1,18
Al ₂ O ₃	0,74	0,21	0,56	0,04	0,36
Fe ₂ O ₃	0,39	0,25	0,15	0,02	1,24
CaO	50,59	53,91	53,8	55,09	53,81
MgO	0,58	0,65	0,21	0,32	0,39
Na ₂ O	0,07	0,02	0,02	0,01	0,02
K ₂ O	0,11	0,02	0,07	traces	0,02
TiO ₂	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01
MnO	traces	traces	0,01	traces	0,09
S^{2-}	0,065	0,08	0,016	0,024	0,024
Cl ⁻ (ppm)	168	56	21	25	108
Total	99,95	98,76	98,3	96,9	99,84

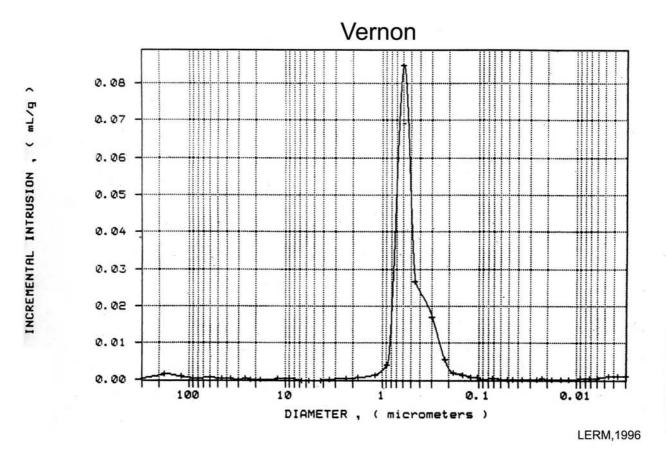
ANNEXE 4 : Porosimétrie mercure des pierres





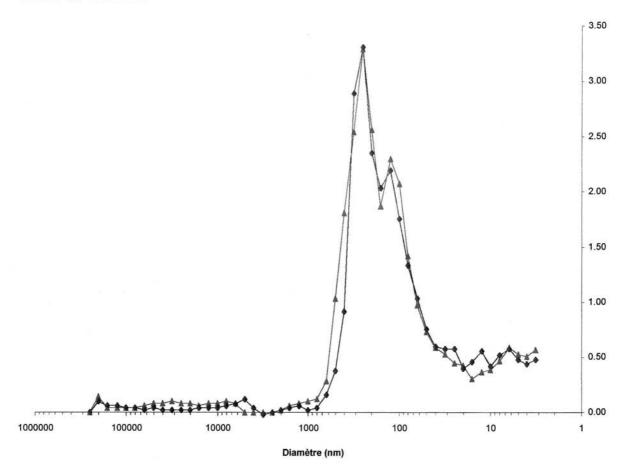


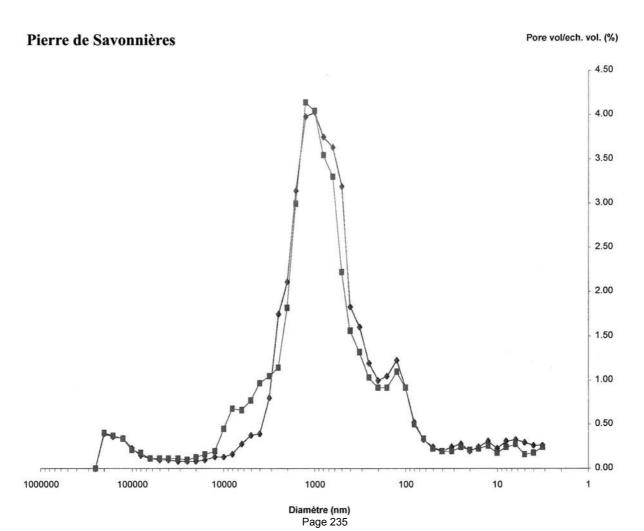




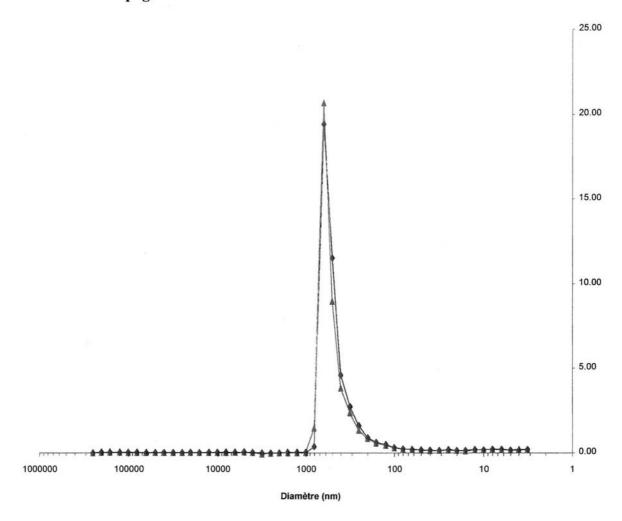
0.01

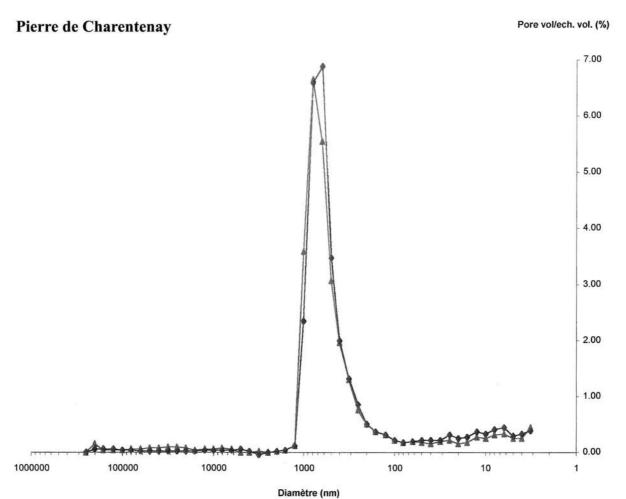






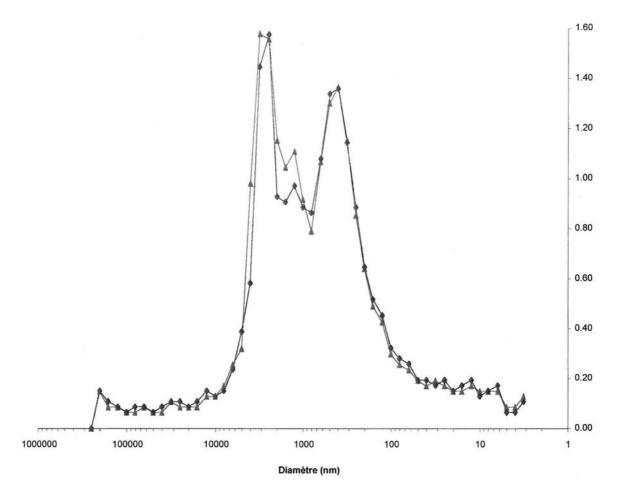
Pore vol/ech. vol. (%)





Page 236

Pierre de Jaumont



LERM,1999

ANNEXE 5 : Etude spécifique de la pierre de Vernon

Porosité

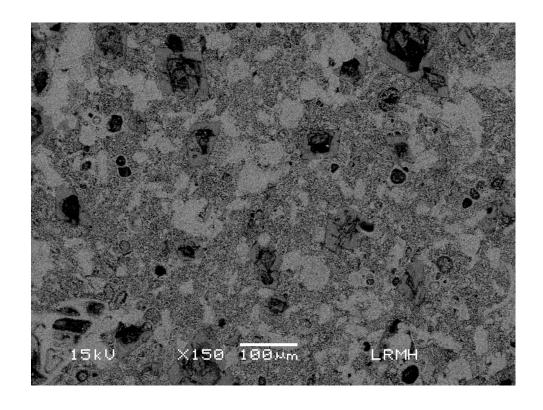
	N ₄₈ (%)	N _{Hg} (%)	D _{Hg} (µm)
G18	19,8	25,9	0,28
G39	19,3		
G49*	22,7	25,4	0,26
G52	22,1		
G71*	22,8	26,4	0,31
G72*	22		

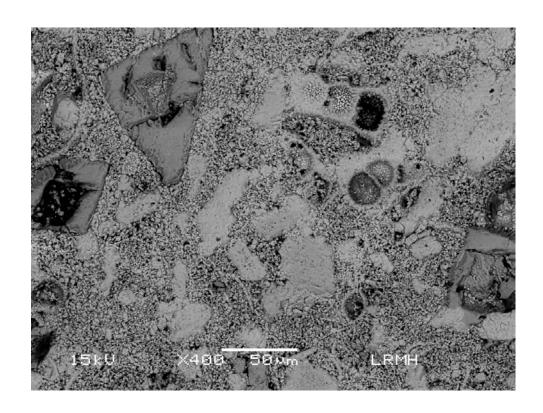
Mesure vitesse du son

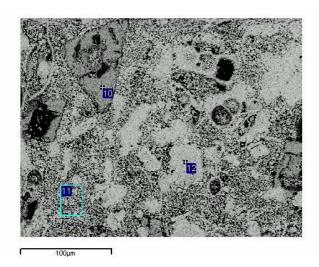
	D (mm)	T1 (µs)	T2 (µs)	Tmoyen	V (km.s ⁻¹)
G15	70,54	13,5	13,2	13,35	5,28
G17	70,46	13,2	13,2	13,2	5,34
G18	68,64	12,2		12,2	5,63
G21	68,7	12,5	12,2	12,35	5,56
G22	70,37	13,2	13,2	13,2	5,33
G25	70,38	12,9	12,9	12,9	5,46
G39	69,21	12,9	12,9	12,9	5,37
G49*	68,4	18,7	18,4	18,55	3,69
G52	68,19	17,7	17,7	17,7	3,85
G63*	67,79	17,1	17,1	17,1	3,96
G64*	66,98	17,4	16,8	17,1	3,92
G66*	67,01	17,1	17,4	17,25	3,88
G67*	67,86	17,4	17,4	17,4	3,90
G72*	68,63	17,4	17,4	17,4	3,94

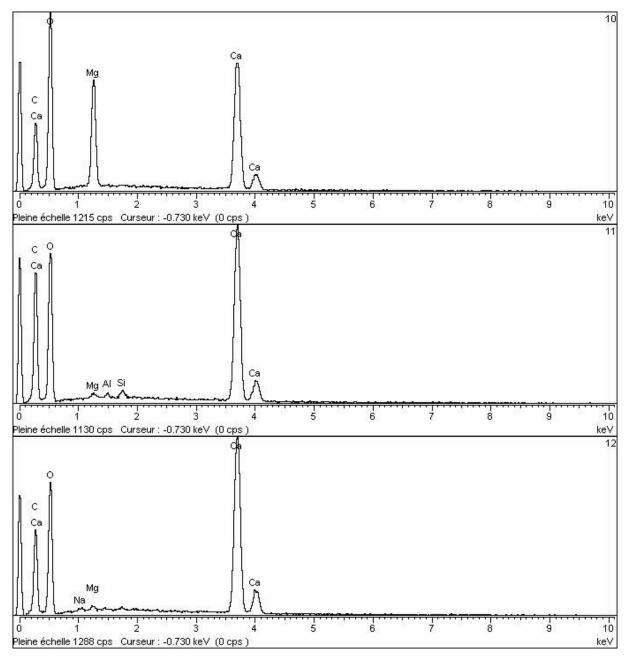
Etude du microfaciès par analyse au microscope optique et microscope électronique à balayage.

H2 type « lisse »

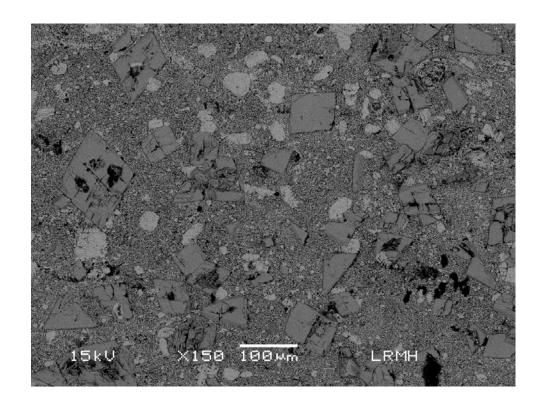


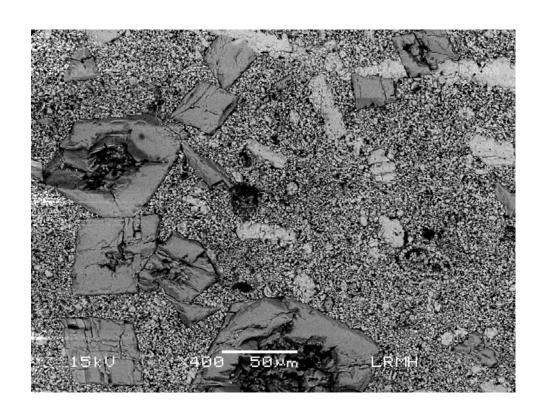


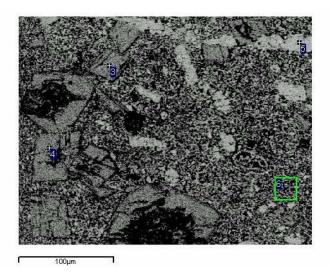


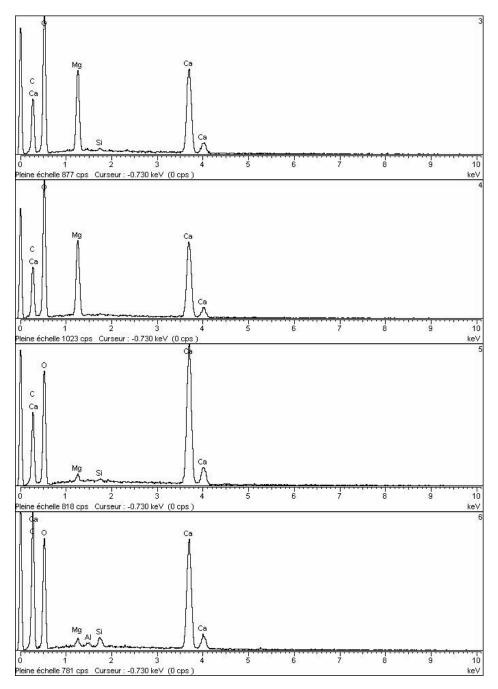


G74 type « rugueuse»



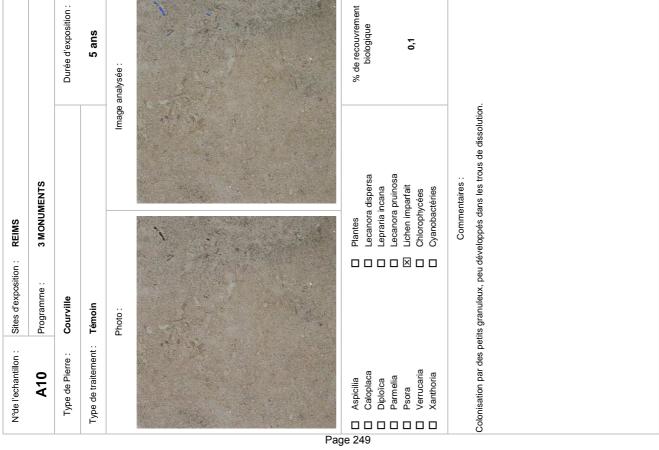






ANNEXE 6: Fiches pierres

		Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 2,4	onisées par des petits lichens de lichens imparfaits noirs qui e recouverte par le film d'Imle
Sites d'exposition: REIMS	Programme : 3 MONUMENTS	Courville	Imlar	Photo:	 □ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa ☒ Lichen imparfait ☒ Chlorophycées ☒ Cyanobactéries 	Commentaires : granuleux, gris/beige, peu développés (lichen imparfait). Et on observe des traces de lichens imparfaits noirs qui percent dans le film d'Imlar. Un dépôt alguaire se développe à la surface de la pierre recouverte par le film d'Imla
N°de l'echantillon :	A12	Type de Pierre : Co	Type de traitement : Im	4	Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	Le film d'Imlar se décolle de granuleux, gris/beige, peu c percent dans le film d'Imlar



		Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique	o	oirs dans les irrégularités de la
ion: REIMS	3 MONUMENTS			lmage		 □ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa ☒ Lichen imparfait ☒ Chlorophycées ☒ Cyanobactéries 	Commentaires : surface. surface.
N°de l'echantillon : Sites d'exposition :	A22 Programme :	Type de Pierre : Courville	Type de traitement : DF104	Photo :	Aspicilia Caloplaca	Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	faible dissolution. Rare biocolonisa ce.
ž		<u> </u>	Ту			0000	Très faib surface.

La surface de la pierre est constituée de zones grises et de zones plus claires. Les parties blanches, plus proches de la couleur d'origine de la pierre, représentent les parties intactes de la pierre, peu affectées par la dissolution et la colonisation biologique. Les parties grises présentent une faible dissolution, avec le développement de petits lichens imparfaits noirs. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 5 ans 0,5 Image analysée : Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Commentaires: 3 MONUMENTS Lichen imparfait Lepraria incana Cyanobactéries Chlorophycées Sites d'exposition : REIMS Programme: Courville Photo: H224 Type de traitement: N°de l'echantillon : Type de Pierre : A18 Verrucaria Caloplaca Xanthoria Diploïca Parmelia Aspicilia Psora Page 250

N de l'echantillon :	Sites d'exposition :	SAINT-DENIS	
A31	Programme :	3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Courville		Durée d'exposition :
Type de traitement :	Témoin		5 ans
	Photo:	mage	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	000000	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 7,9
Développement préfér	entiel de la biocolonisati	Commentaires : Développement préférentiel de la biocolonisation dans les irrégularités de la surface.	

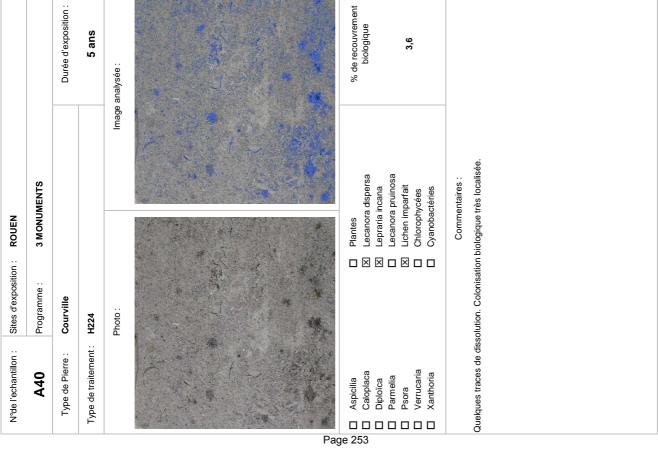
		Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :		% de recouvrement biologique 0,1	bas à droite présentente u
ition: REIMS	3 MONUMENTS			Image		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa X Lichen imparfait Chlorophycées X Cyanobactéries	Commentaires : Quelques creux de dissolution où les lichens imparfaits se développent. Le coin en bas à droite présentente u dissolution et une biocolonisation plus importante.
N°de l'echantillon : Sites d'exposition :	A26 Programme :	Type de Pierre : Courville	Type de traitement: VP1311	Photo:		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria	Quelques creux de dissolution où les lichens impa dissolution et une biocolonisation plus importante.
N°de		Typ	Type (V. 1		Quelque

	Commentaires : Le film d'Imlar recouvre très partiellement la surface de l'échantillon. La distribution du film est très hétérogène. La colonisation biologique se développe uniquement sur la surface de la pierre qui n'est plus protégée par le film d'Imlar.		Aspicilia Caloplaca Diploica		Photo : Image analysée :	Type de traitement: Imlar 5 ans	Type de Pierre : Courville Durée d'exposition :	A36 Programme: 3 MONUMENTS	N°de l'echantillon : Sites d'exposition : ROUEN
--	---	--	------------------------------	--	--------------------------	---------------------------------	---	----------------------------	---

		Durée d'exposition	5 ans	Image analysée :	% de recouvremer biologíque 5,5	
osition: ROUEN	3 MONUMENTS			Image	□ Plantes □ Lecanora dispersa 区 Lepraria incana □ Lecanora pruinosa 区 Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries	
N°de l'echantillon : Sites d'exposition :	A32 Programme :	Type de Pierre : Courville	Type de traitement : Témoin	Photo:	Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	
) Š		 	ξ.			

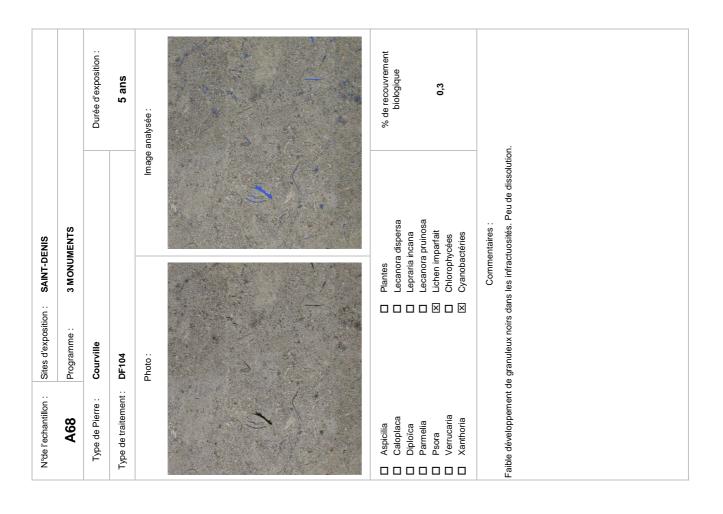
Page 252

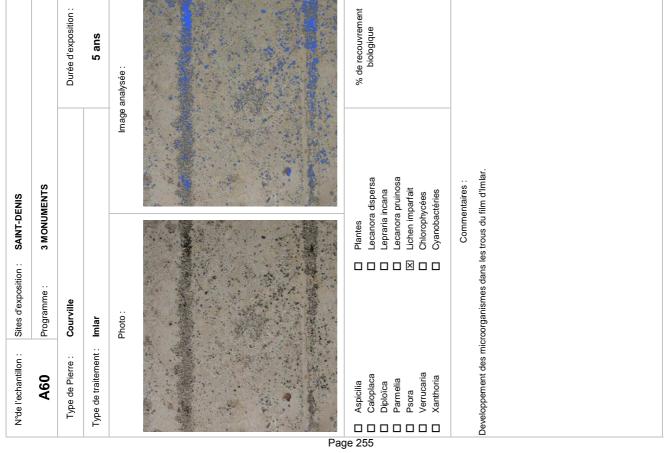
Z	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	ROUEN	
	A43	Programme :	3 MONUMENTS	
	Type de Pierre :	Courville		Durée d'exposition :
F	Type de traitement:	DF104		5 ans
		Photo:	Image	Image analysée :
	Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 0,7
Diss	olution générale de e, mais lichens impa	Commentaires : Dissolution générale de la surface: peu de trous profonds, ma faible, mais lichens imparfaits de tailles relativement importantes.	Commentaires : Dissolution générale de la surface: peu de trous profonds, mais surface érodée. Colonisation biologique très faible, mais lichens imparfaits de tailles relativement importantes.	Colonisation biologique três



	Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 3,3	autour des défauts (coquilles, ntent une dissolution plus faible
SAINT-DENIS 3 MONUMENTS			lmag	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Surface recouverte de petits lichens imparfaits, dont la quantité augmente autour des défauts (coquilles, cristallisations) de la pierre. Les parties blanches au centre de la surface présentent une dissolution plus faible et sont très peu colonisées.
Sites d'exposition : Programme :	Courville	H224	Photo:		le petits lichens imparf spere. Les parties blan sées.
N°de l'echantillon : A56	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Surface recouverte di cristallisations) de la et sont très peu colonis

		Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 3,1	
Sites d'exposition : ROUEN	Programme : 3 MONUMENTS	Courville	VP1311	Photo: Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa X Lichen imparfait Chlorophycées	
N°de l'echantillon : Sit	A48	Type de Pierre : Co	Type de traitement : VP	Ę	Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora	Très faible colonisation de la surface.





N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : REIMS	
C10	Programme : 3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Saint-Maximin	Durée d'exposition :
Type de traitement :	Témoin	5 ans
	Photo:	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa ☒ Lichen imparfait ☒ Chlorophycées ☒ Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 2,1
Peu de dissolution: form surface. Très faible color	Commentaires : Surface. Très faible colonisation.	mbreux cristaux de calcite présent e

		Durée d'exposition :	5 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique 0,4	surface. Présence de lichens impa coquilles.
SAINT-DENIS	3 MONUMENTS			lmage 	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Quelques signes de dissolution. Très très faible colonisation de la surface. Pr parsemés sur toute la surface. Concentration plus importante près des coquilles.
Sites d'exposition :	Programme :	Courville	VP1311	Photo:		issolution. Très très faurface. Concentration p
N°de l'echantillon :	A72	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria	uelques signes de d arsemés sur toute la s

N°de l'echantillon :	Sites d'exposition: REIMS	
C18	Programme : 3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Saint-Maximin	Durée d'exposition :
Type de traitement :	H224	5 ans
	Photo: Image	Image analysée :
		% de recouvrement biologique
☐ Diploïca ☐ Parmelia ☐ Psora	☐ Lepraria incana☐ Lecanora pruinosa☐ Lecanora pruinosa☐ Lichen imparfait	4.0
☐ Verrucaria ☐ Xanthoria	☐ Chlorophycées ☒ Cyanobactéries	÷
Début de dissolution. dissolution.	Commentaires : dissolution: surface irrégulière. Développement de petits lichens imparfaits dans les creux de dissolution.	nparfaits dans les creux de

		Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique	0,2	ichens imparfaits.
REIMS	3 MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Jecanora mininosa	Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Surface très homogène.Peu de creux de dissolution. Très faible développement de lichens imparfaits.
Sites d'exposition :	Programme :	Saint-Maximin	Imlar	Photo:			Peu de creux de dissol
N°de l'echantillon :	C14	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica		Surface très hom ogène

Page 257

N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : Re Programme : 3	ROUEN 3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Saint-Maximin		Durée d'exposition :
Type de traitement :	VP1311		5 ans
	Photo:	lmage 8	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria		Plantes Lecanora dispersa Leptraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 6,2
as de dissolution. Colc de l'éprouvette, qui lui d	Calonisation biologique princip de l'éprouvette, qui lui donne cette teinte verdâtre.	Commentaires : Pas de dissolution. Colonisation biologique principalement d'origine alguaire. Présence d'algues vertes sur le haut de l'éprouvette, qui lui donne cette teinte verdâtre.	ice d'algues vertes sur le ha

Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 5 ans 0,1 Image analysée : Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Lecanora dispersa Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Sites d'exposition : REIMS Plantes Surface irrégulière. Peu de développement biologique. Saint-Maximin Programme : Photo: Type de traitement: DF104 N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria C22 Caloplaca Diploïca Parmelia Aspicilia Psora Page 258

		Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 5,0	s colorés (jaune et orange).
	3 MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Nette dissolution. Colonisation par les lichens imparfaits mais aussi par des lichens colorés (jaune et orange).
ROUEN	3 MONU					Comms imparfaits
Sites d'exposition :	Programme :	Saint-Maximin	Témoin	Photo:		isation par les lichen
N°de l'echantillon :	C32	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia R Psora Verrucaria	Nette dissolution. Color

Importante dissolution. Surface de l'éprouvette très grises: dépôt possible de salissures en plus de la colonisation biologique par les lichens imparfaits noirs. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 5 ans 0,4 Image analysée: Lecanora pruinosa Lichen imparfait Lecanora dispersa Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Lepraria incana Sites d'exposition : SAINT-DENIS ____ Saint-Maximin Programme: Type de traitement: Témoin Photo: N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia ဌ Aspicilia Psora Page 259

C40	Programme :	3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	: Saint-Maximin		Durée d'exposition :
Type de traitement :	nt: H224		5 ans
	Photo:	Image	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa	% de recouvrement biologique
		Cyanobactéries	7,5
Surface légèrement	i irrégulière. Développemer	Commentaires : Surface légèrement irrégulière. Développement biologique très parsemé sur la surface.	2006.

		Durée d'exposition :	5 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique	9,0	visisbles sur le film d'Im
Sites d'exposition : ROUEN	me: 3 MONUMENTS	aximin		Image		□ Lecanora pruinosa 区 Lichen imparfait □ Chlorophycées 区 Cyanobactéries	Commentaires : de dissolution. Quelques rares points noirs visisbles aits.
Sites d'e	Programme :	Saint-Maximin	mlar	Photo:			ne, pas
N°de l'echantillon :	C36	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia□ Caloplaca□ Diploïca	□ Parmelia□ Psora□ Verrucaria□ Xanthoria	surface très homogène, pas de yanobactéries et lichens imparfaits.

N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : ROUEN	
C48	Programme : 3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Saint-Maximin	Durée d'exposition :
Type de traitement :	VP1311	5 ans
	Photo:	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria	□ Plantes □ Lecanora dispersa ⊠ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa ⊠ Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 10,2
Faible dissolution. Déve développées à gauche d	Commentaires : développées à gauche de la surface. Des espèces plus	ur toute la surface. Des espèces plus

Surface assez homogène. Peu de creux de dissolution. Deux espèces de lichens présentes à la surface: des lichens imparfaits et Lecanora dispersa. Concentration plus importante de lichens sur la partie gauche de l'éprouvette. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 5 ans 6,3 Image analysée : Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Commentaires: 3 MONUMENTS Lepraria incana Lichen imparfait Cyanobactéries Chlorophycées Sites d'exposition : ROUEN Saint-Maximin Programme: Type de traitement: **DF104** Photo: N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia **C44** Aspicilia Psora Page 261

z	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	SAINT-DENIS	
	C64	Programme :	3 MONUMENTS	
	Type de Pierre :	Saint-Maximin		Durée d'exposition :
Ļ	Type de traitement :	H224		5 ans
		Photo:	lmage ar	Image analysée :
	Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 5,0
Ω Θ.	ut de dissolution. Fa	ible développement d	Commentaires : Début de dissolution. Faible développement de lichens imparfaits, visible sur le haut de la figure.	de la figure.

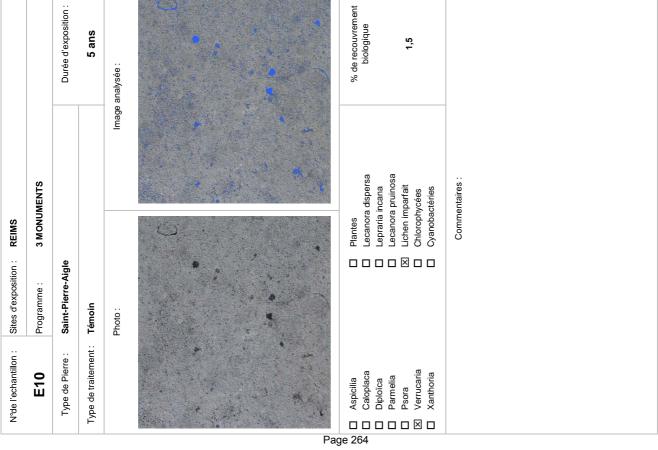
		Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique	0,8	
Sites d'exposition : SAINT-DENIS	Programme : 3 MONUMENTS	Saint-Maximin	Imlar	Photo :	☐ Plantes ☐ Lecanora dispersa ☐ Lepraria incana	 □ Lecanora pruinosa ☒ Lichen imparfait □ Chlorophycées ☒ Cyanobactéries 	Commentaires : Faible dissolution. Surface grisâtre: dépôt de poussières et lichens imparfaits.
N°de l'echantillon :	090	Type de Pierre :	Type de traitement :		☐ Aspicilia ☐ Caloplaca ☐ Diploïca	□ Parmelia □ Psora □ Verrucaria □ Xanthoria	-aible dissolution. Surfe

Page 262

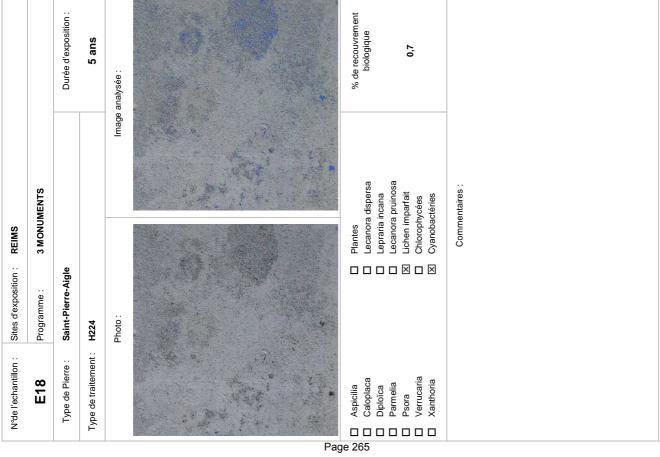
N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	SAINT-DENIS	
C72	Programme :	3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Saint-Maximin		Durée d'exposition :
Type de traitement :	VP1311		5 ans
	Photo:	Image	lmage analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia	0000	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa	% de recouvrement biologique
		Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	0,0
Faible dissolution. Surfa	ce grisâtre due à un dér	Commentaires : Faible dissolution. Surface grisâtre due à un dépôt de poussières. Peu de colonisation biologique.	on biologique.

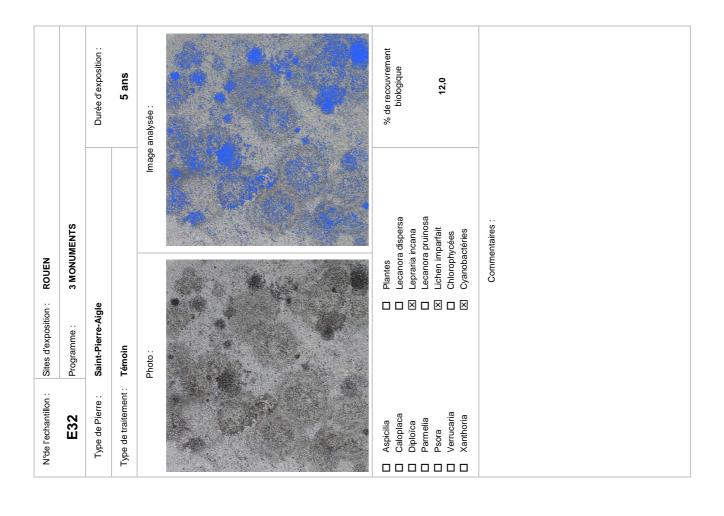
Programme: 3 MONUMENTS Programme: 3 MONUMENTS Photo: Photo: Photo: Plantes Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Lecanora pruinosa Chlorophycées Cyanobactéries Cyanobactéries Cyanobactéries Cyanobactéries Commentaires :			Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique	2,3	
: ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ;			imin		Image			Commentaires :
	Sites d'exp	Programme	Saint-Max	DF104	Photo:			
Type de l'aliant d	N°de l'echantillon :	C68	Type de Pierre :	Type de traitement :			Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Faible dissolution.

N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	REIMS	
E14	Programme :	3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	: Saint-Pierre-Aigle		Durée d'exposition :
Type de traitement :	nt: Imlar		5 ans
	Photo:	Image	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique c0,1
		Commentaires :	

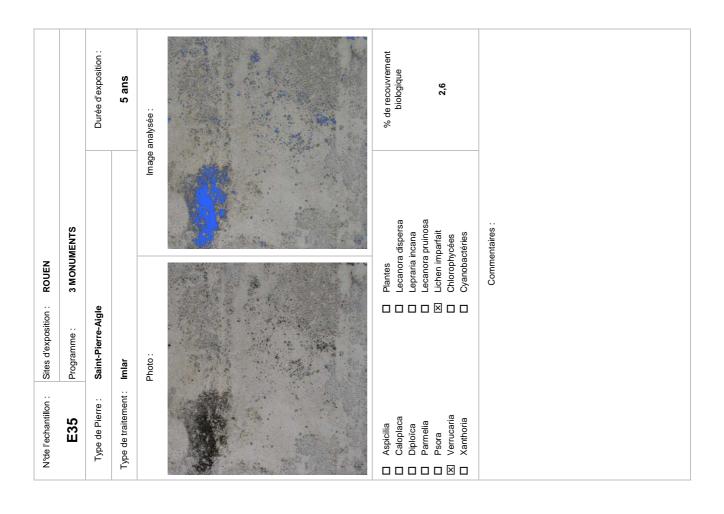


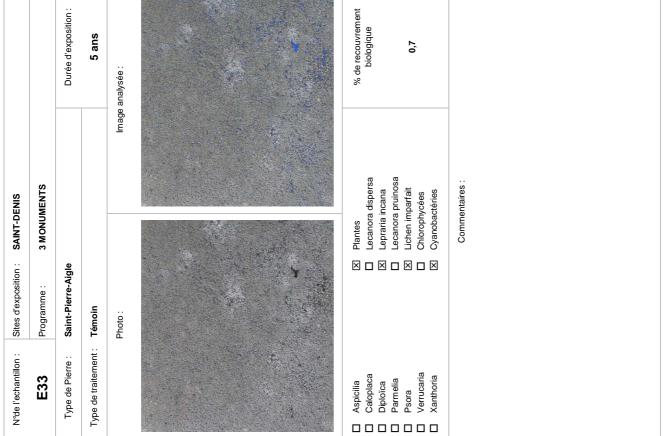




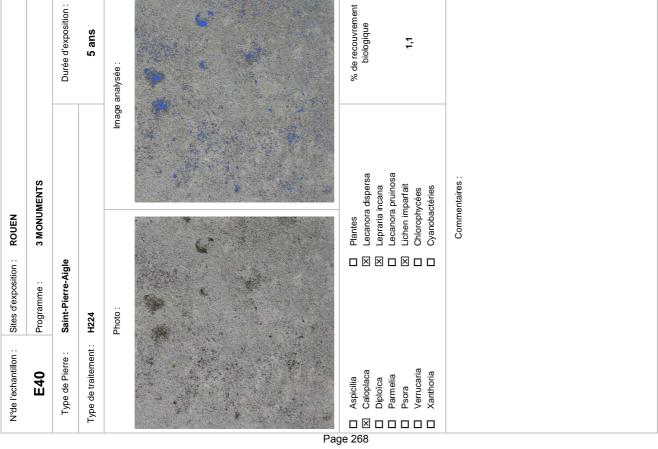


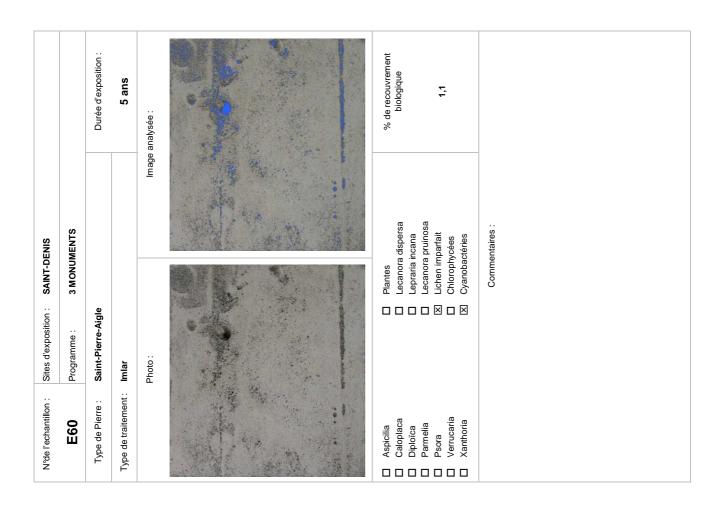


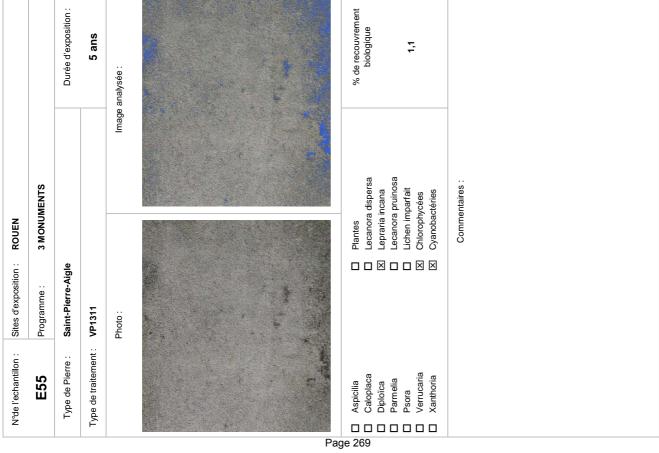


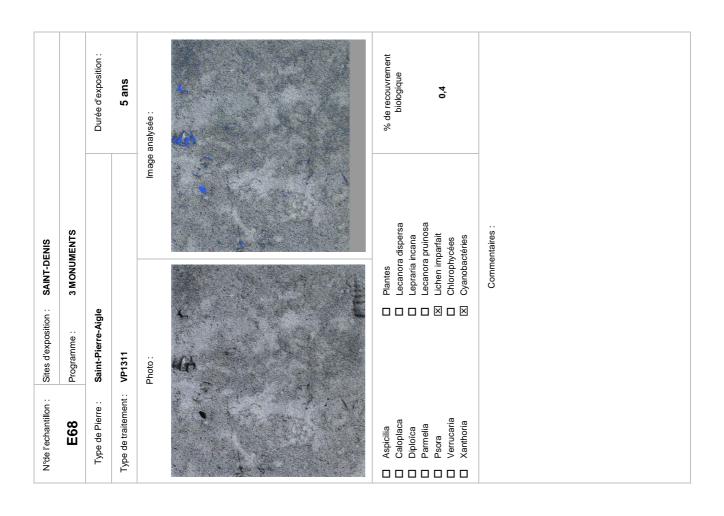


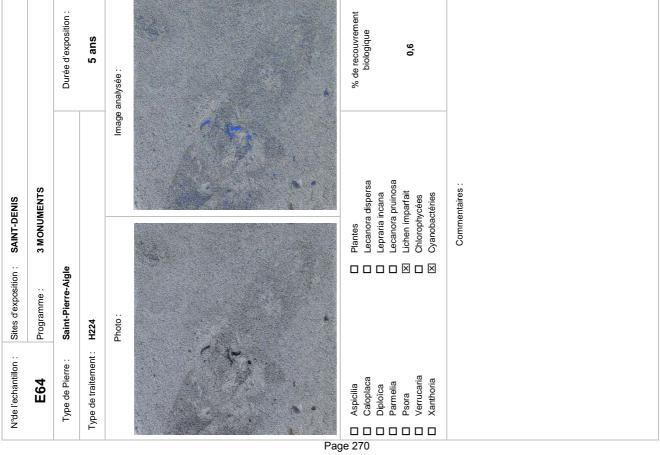




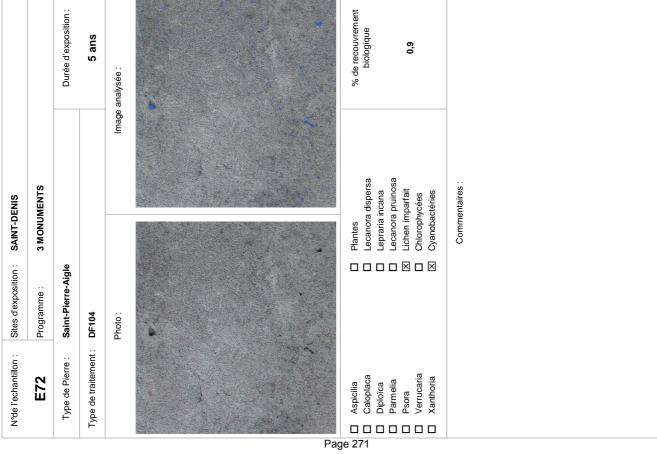




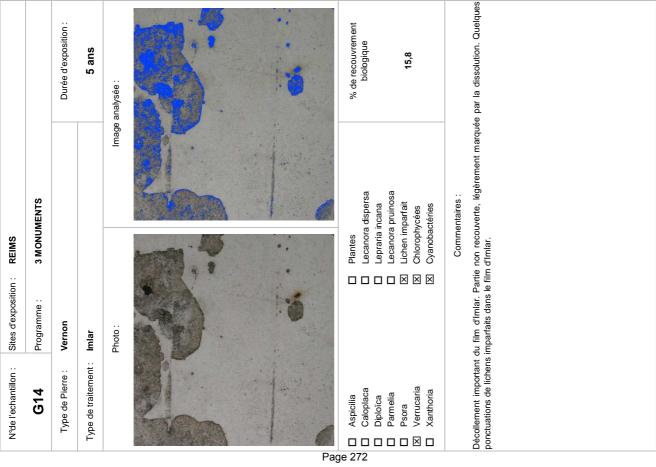




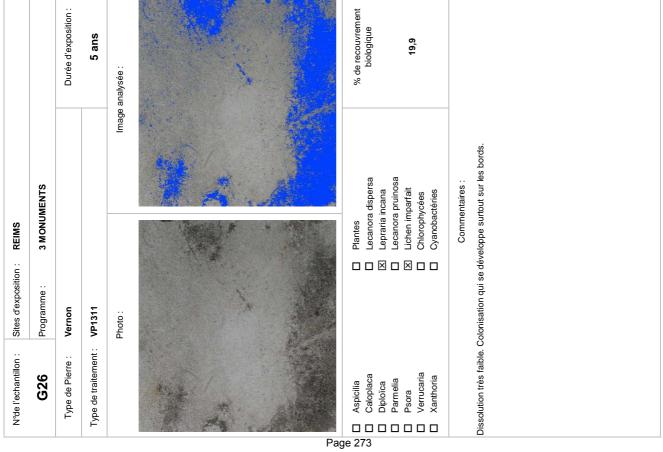
z	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	REIMS	
	89	Programme :	3 MONUMENTS	
	Type de Pierre :	Vernon		Durée d'exposition :
Ļ	Type de traitement :	H224		5 ans
		Photo:	Image ar	Image analysée :
	Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 0,3
Pas	de dissolution. Colo	nisation biologique trè	Commentaires : Pas de dissolution. Colonisation biologique très faible, surtout par des algues.	



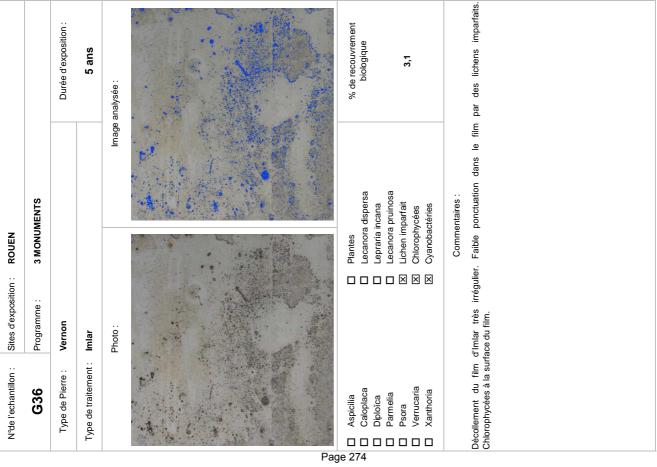
ontillon. Citos doveracition. DEIMC	Programme:	Pierre: Vernon Durée d'exposition :	raitement: DF104 5 ans	Photo : Image analysée :	lia Plantes % de recouvrement laca Lecanora dispersa biologique ca Lepraria incana Lecanora pruinosa sila Ichen imparfait 0,3 saria Ichorophycées oria Icyanobactéries	Commentaires : Pas de dissolution. Colonisation biologique très faible, surtout par des algues.
· acliitacdocii obela	G22	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicitia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Pas de dissolution. Cc

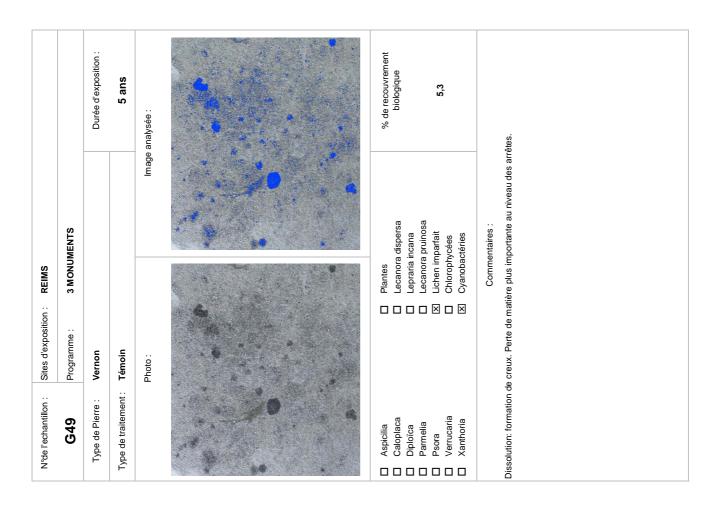


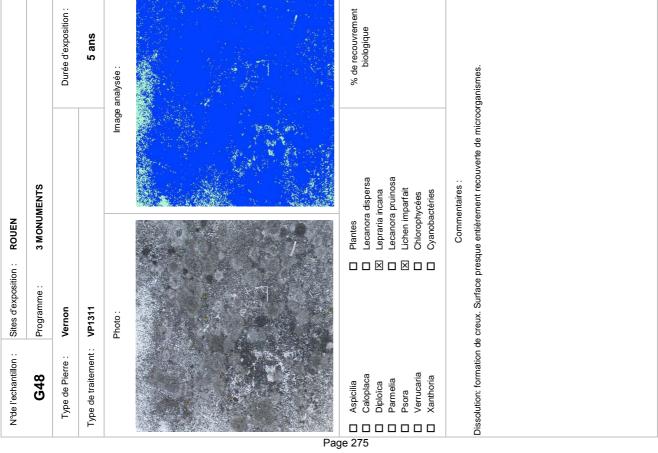


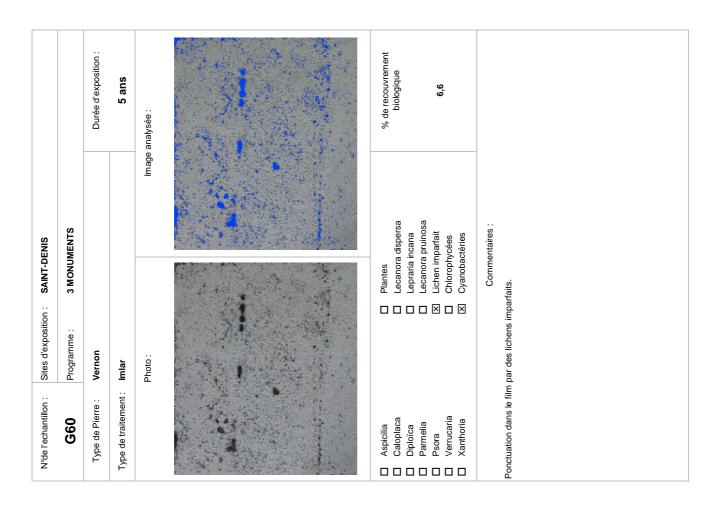


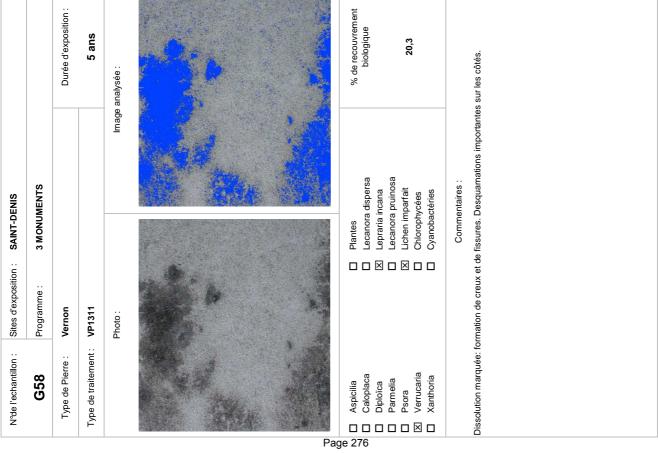
Sites d'exposition : ROUEN Vernon H224 Photo : Photo : Photo : Commentaires : C		_	Durée d'exposition :	5 ans	Image analysée :		% de recouvrement biologique 6,3	outte d'eau.
G40 Progra G40 Progra G40 Progra Se de traitement: H224 Se de traitement: H224 Photo: Photo: Photo: Acrucaria Acru								Commentaires : nent biologique semble marquer la présence de gc
\$\frac{1}{2} \frac{1}{2}	: uoli		Type de Pierre : Vernor	Type de traitement: H224	Photo:	THE STATE OF THE S	Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	de dissolution. Le recouvrer











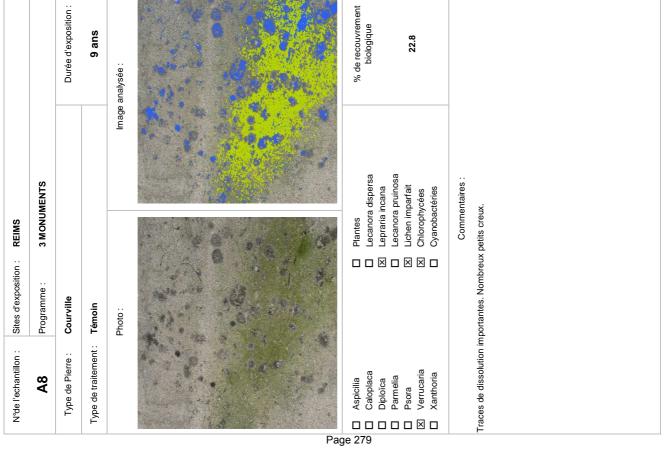
re Plerre : Vernon Durée d'exposition : traitement : DFhoto : 5 ans Photo : Image analysée : Im	Type de traitement : 1	•	3 MONUMENTS	
Photo : Image analy Imag		Vernon		Durée d'exposition :
Photo: Image analy		DF104		5 ans
a a Blantes a Lecanora dispersa a Lecanora pruinosa ia Lecanora pruinosa Chlorophycées ria Cyanobactéries		Photo:	lmage s	analysée :
a Plantes a Lecanora dispersa a Lepraria incana ia Lecanora pruinosa \times Lichen imparfait arria Chlorophycées ria Syanobactéries				
	Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria		flantes ecanora dispersa epraria incana ecanora pruinosa ichen imparfait Allorophycées Aanobactéries	% de recouvrement biologique 6,4

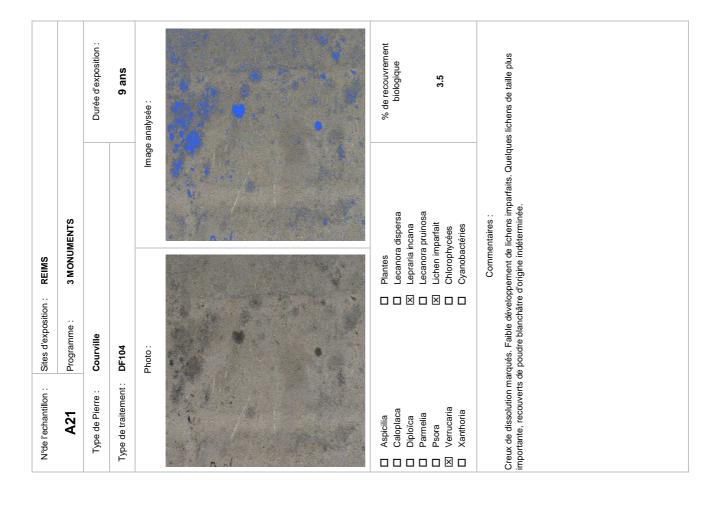
Dissolution faible. Quelques físsures superficielles. Présence localisée de sels à la surface ? Répartition homogène de la colonisation biologique à la surface. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 5 ans 0,1 Image analysée: Lecanora pruinosa Lichen imparfait Lecanora dispersa Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Lepraria incana Sites d'exposition : SAINT-DENIS Programme: Vernon Photo: Type de traitement: H224 N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia **G64** Aspicilia Psora Page 277

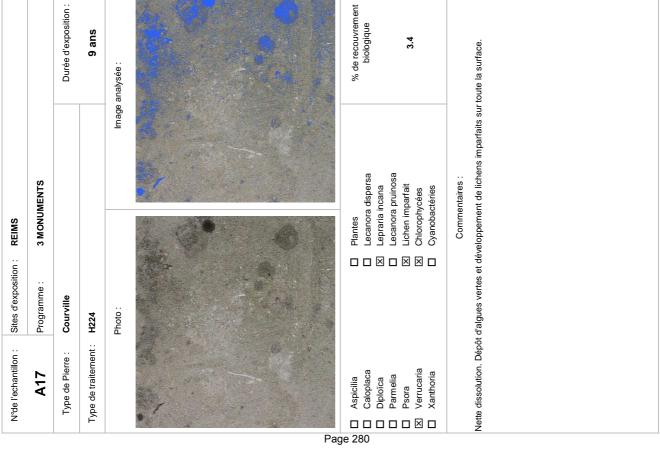
Type de Pierre : Vernon Type de traitement : Ténoin Photo : Fhoto : Fanoin Aspicilia Plantes Plante	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	SAINT-DENIS	
Type de traitement: Témoin 5 ans Photo: Photo: Aspicilia Caoplaca Calopiaca Caronovement Diploica Caoplaca Caronovement Diploica Caoplaca Caronovement Caoplaca Caronovement Caoplaca Caronovement Caoplaca Caronovement Caoplaca Caronovement Caoplaca Caronovement Caoplaca Caoplaca Caronovement	671	Programme :	3 MONUMENTS	
Type de traitement: Temoin Photo: Photo: Aspicilia Aspicilia Dipiora	Type de Pierre :	Vernon		Durée d'exposition :
Photo: Image analysée :	Type de traitement :	Témoin		5 ans
Aspicilia Plantes % de recouvrement Caloplaca Lecanora dispersa % de recouvrement Diploica Lecanora pruinosa Lochen Imparfait Surface entièrement recouverte de lichens imparfaits, dont les granules sont plus ou moins concentrés, formant ainsi des zones plus ou moins sombres.		Photo:	mage	analysée :
Aspicilia				
Commentaires : Surface entièrement recouverte de lichens imparfaits, dont les granules sont plus ou moins concentrés, formant ainsi des zones plus ou moins sombres.	,		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 94,2
	Surface entièrement rer ainsi des zones plus ou	couverte de lichens in moins sombres.	Commentaires : nparfaits, dont les granules sont plus c	ou moins concentrés, formant

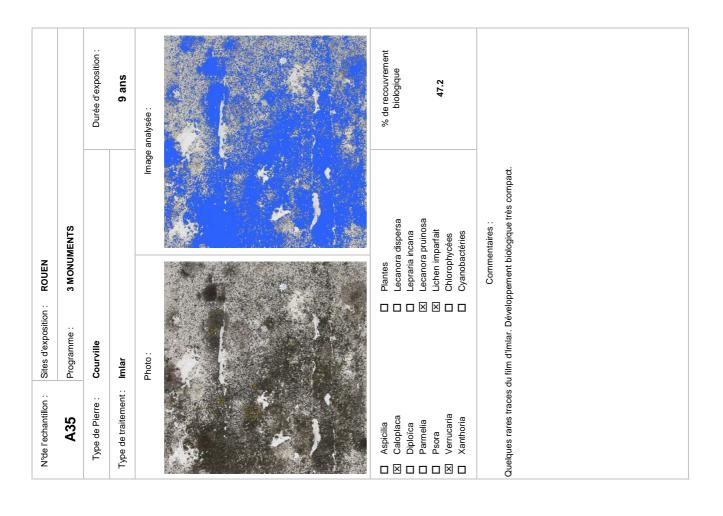
		Durée d'exposition :	5 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique	25,9	
7	3 MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana	Lecanora prunosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires :
Sites d'exposition : ROUEN	Programme : 3 MONU	Vernon	Témoin	Photo:		☐ Lecanor ☐ Lichen i ☐ Chlorop ☐ Cyanob	
N°de l'echantillon :	G70	Type de Pierre :	Type de traitement :			□ Parmelia□ Psora⊠ Verrucaria□ Xanthoria	Dissolution: formation de creux.

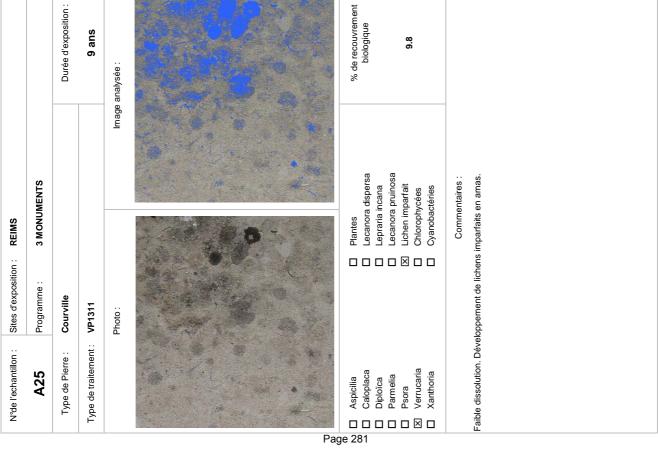
		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 5.0	e d'algues vertes r. Quelques trous de lichens
REIMS	3 MONUMENTS			lma	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Creux de dissolution dans les parties non recouvertes par le film d'Imlar. Présence d'algues vertes majortitairement sur la partie haute de l'éprouvette, mais pas sur la surface d'Imlar. Quelques trous de lichens imparfaits dans le film d'Imlar.
Sites d'exposition :	Programme:	Courville	: Imlar	Photo:		dans les parties non recou a partie haute de l'éprouve n d'Imlar.
N°de l'echantillon :	A13	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora S Verrucaria Xanthoria	Creux de dissolution majortitairement sur l imparfaits dans le filn

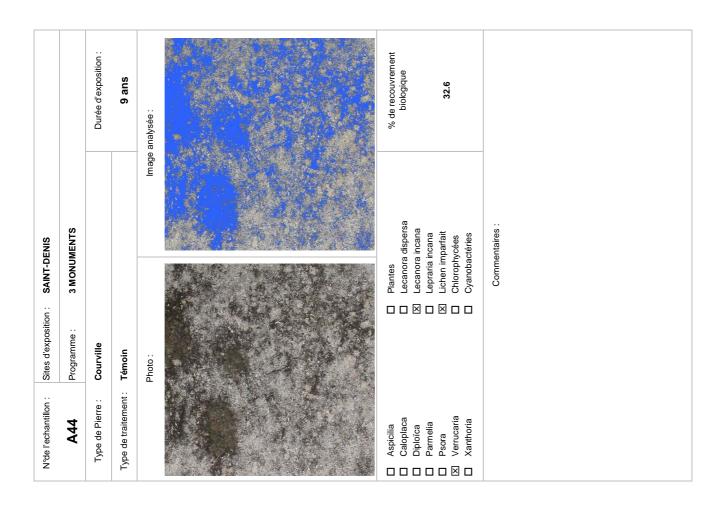


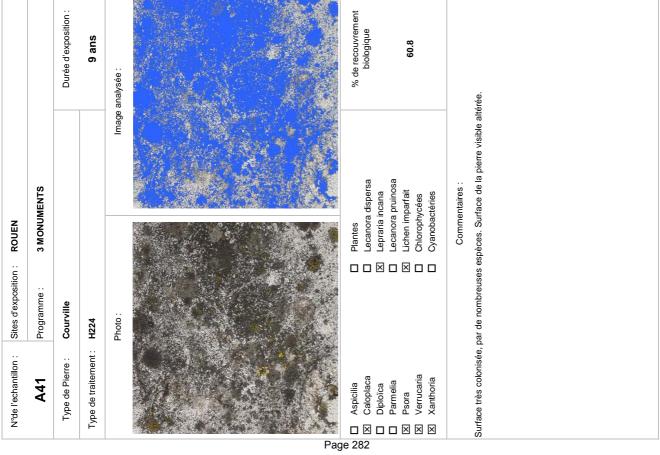


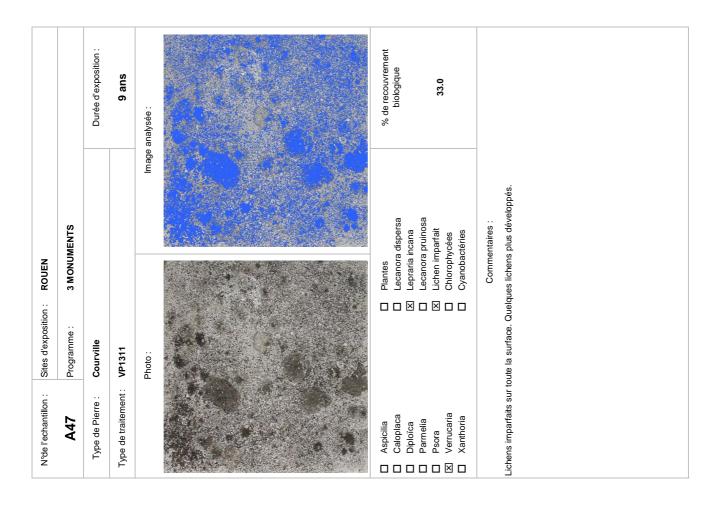


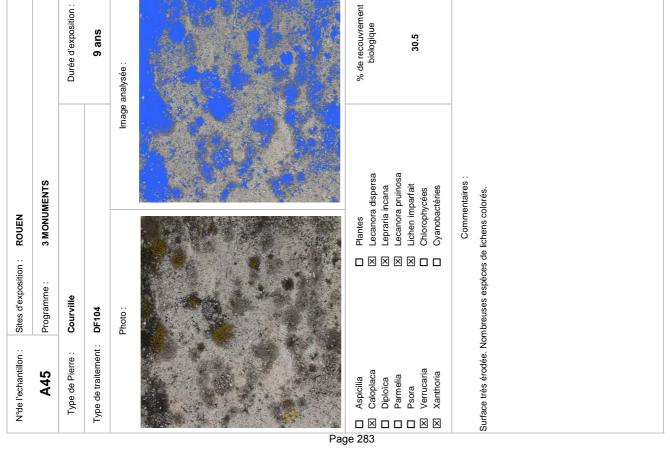


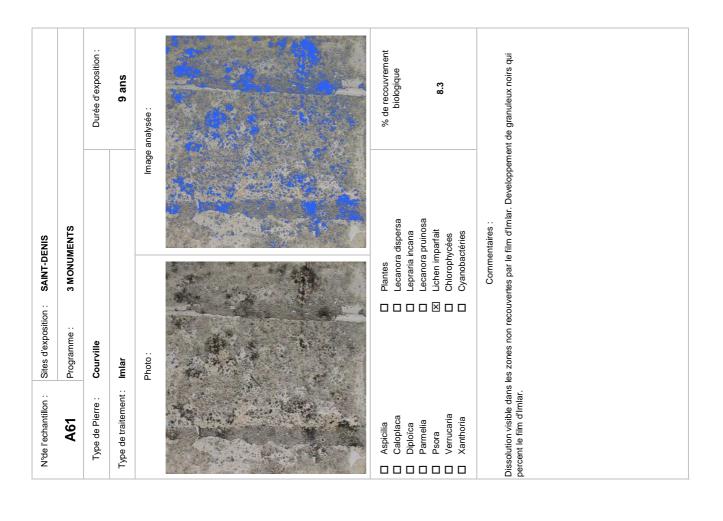


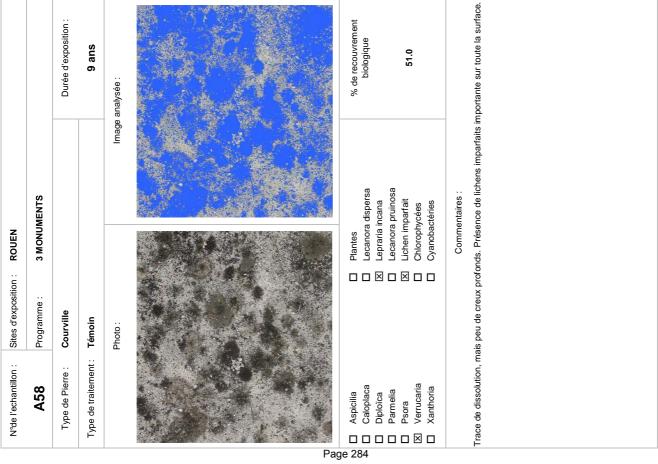


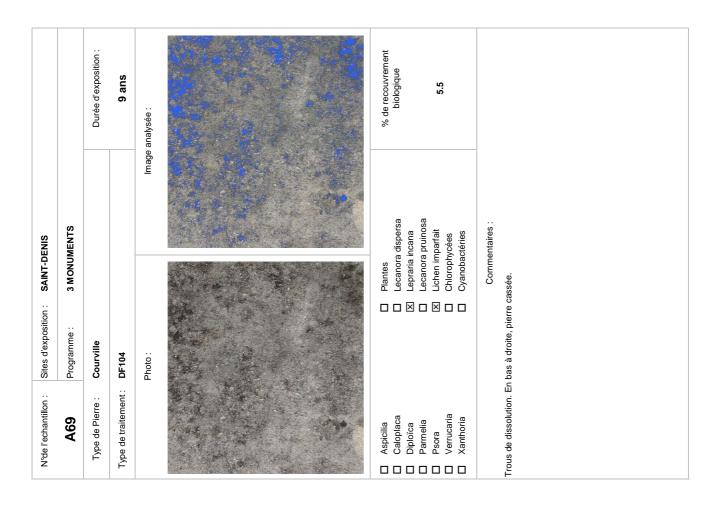


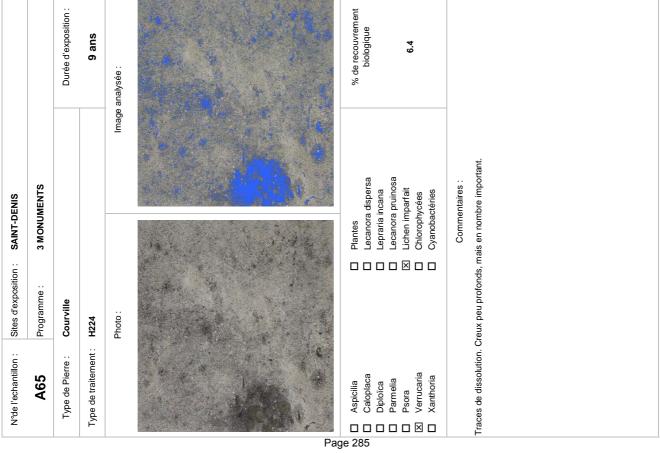












	Sites d'exposition : REIMS	
60	Programme : 3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Saint-Maximin	Durée d'exposition :
Type de traitement :	Témoin	9 ans
	Photo:	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Nerrucaria Xanthoria	Plantes Lecanora dispersa Epraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées	% de recouvrement biologique 1.1
Dissolution avancée, pe imparfaits sur toute la d'oiseau.	Commentaires : Dissolution avancée, perte de grains de calcite. Grains ternes (dépôt depoussières ?). Developpement de lichens imparfaits sur toute la surface et de quelques lichens plus développés localement. Marque blanche: rejection d'oiseau.	apoussières ?). Developpement de lichens és localement. Marque blanche: rejectior

		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 0.2	oritairement le long des
Sites d'exposition : SAINT-DENIS	Programme : 3 MONUMENTS	Courville	VP1311	Photo :	□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa ⊠ Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries	Commentaires : Surface très peu colonisée, mais dissolution importante. Petits lichens imparfaits majoritairement le long des irrégularités.
N°de l'echantillon :	A73	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Surface très peu colon irrégularités.

		Durée d'exposition :	9 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique 0.2	rganismes dans les creux de
REIMS	3 MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Dissolution marquée: formation de creux. Grains ternes. Croissance de microorganismes dans les creux de dissolution.
Sites d'exposition : F	Programme : 3	Saint-Maximin	H224	Photo:		formation de creux. Gra
N°de l'echantillon :	C17	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Jissolution marquée: f Jissolution.

		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 1.7	ssolution reste faible. Quelque de façon plus importante.
REIMS	3 MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Le filmd'Imlar recouvre bien les grains. Surface plus creusée que 5 ans, mais dissolution reste faible. Quelque parties non recouverte par le film d'Imlar, où les lichens imparfaits se développent de façon plus importante.
Sites d'exposition :	Programme :	Saint-Maximin	Imlar	Photo:		bien les grains. Surfa oar le film d'Imlar, où le
N°de l'echantillon :	C13	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	Le filmd'Imlar recouverte parties non recouverte p

Page 287

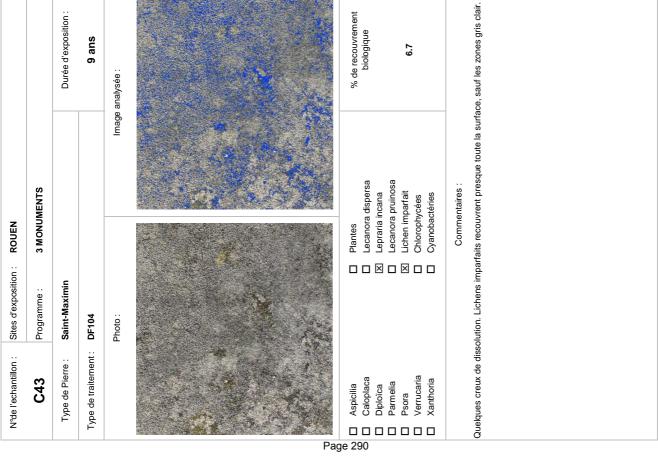
		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 1.0	
ition: REIMS	3 MONUMENTS	<u>.</u>			□ Plantes ⊠ Lecanora dispersa □ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa ☒ Lichen imparfait ☒ Chlorophycées □ Cyanobactéries	Commentaires : oiologique.
n : Sites d'exposition :	Programme :	e: Saint-Maximin	ent: VP1311	Photo:		Faible dissolution. Faible colonisation biologique.
N°de l'echantillon :	C24	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	raible dissolution.

		Durée d'exposition :	9 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique 0.3	es pertes de grains observ
REIMS	3 MONUMENTS			таде	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : La dissolution se traduit par la formation de nombreux creux peu profonds. Quelques pertes de grains observ Faible colonisation.
Sites d'exposition :	Programme :	Saint-Maximin	DF104	Photo:		par la formation de n
N°de l'echantillon :	C21	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	La dissolution se traduit Faible colonisation.

		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 2.4	très peu colonisées.
SAINT-DENIS	3 MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Dissolution très importante. Importante perte de grains. Quelques parties grisâtres très peu colonisées.
	3 MON					Com de grains
Sites d'exposition :	Programme :	Saint-Maximin	Témoin	Photo:		nte. Importante perte
N°de l'echantillon :	C42	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	ssolution très importar
Z			Ė.			Dis

Dissolution importante visible par l'importance de la colonisation biologique. Importante variété des espèces de microorganismes. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 9 ans 10.5 Image analysée : Lecanora pruinosa Lichen imparfait Lecanora dispersa Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Lepraria incana Sites d'exposition : ROUEN Saint-Maximin Programme: Photo: Type de traitement: Imlar N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria **C35** Caloplaca Diploïca Parmelia Psora □ 🗵 🗵 🗆 🗆 🗆 Page 289

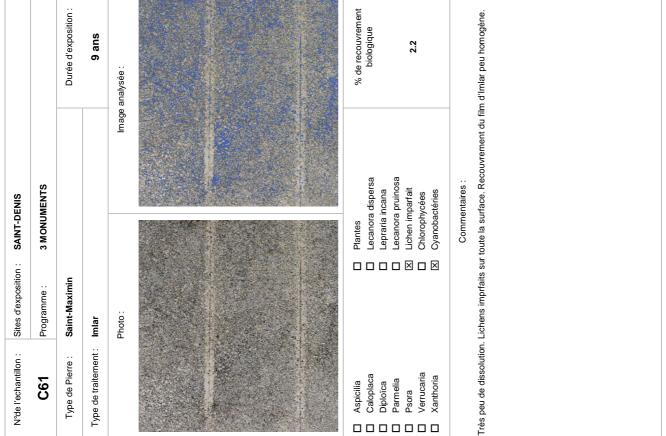
Type de traitement:	Drograma .	MONIMENTS	
	Programme :	3 MONUMENTS	Duráe d'exposition :
	VP1311		9 ans
ш	Photo:	Image	 mage analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 21.7
Colonisation biologique très diverse.	rès diverse.	Commentaires :	



		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 10.5	auses espèces présentes.
ROUEN	3 MONUMENTS			lmage	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Creux de dissolution assez profonds. Quelques pertes de grains de calcite. Nombreuses espèces présentes.
Sites d'exposition :	Programme :	Saint-Maximin	H224	Photo:		sez profonds. Quelque
N°de l'echantillon :	C58	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	Creux de dissolution as

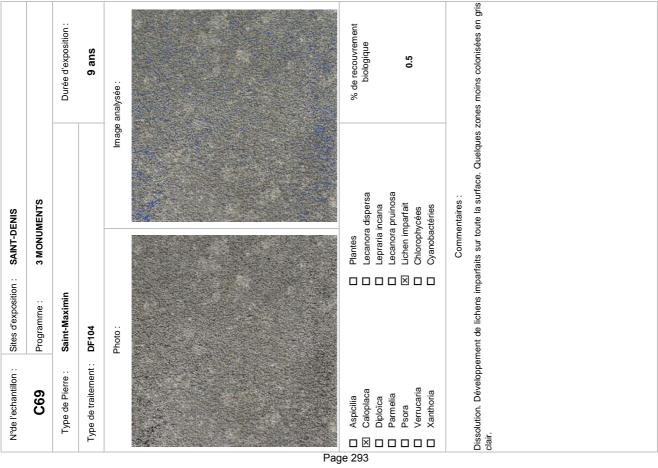
Très nette dissolution, assez homogène sur toute la surface. Peu de trous profonds, car perte de grains importante. Lichens imparfaits sur toute la surface. Développement de lichens de taille plus importante assez localisée. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 9 ans 1.3 Image analysée: Lecanora pruinosa Lecanora dispersa Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Lepraria incana Lichen imparfait Sites d'exposition : ROUEN \boxtimes \square \boxtimes \square \square \square Saint-Maximin Programme: Type de traitement: **Témoin** Photo: N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia **C**56 Aspicilia Psora □ 🗵 🗆 🗆 🗆 🗆 Page 291





Page 292

	Durée d'exposition :	9 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique 0.1	re et terne. Faible colonisation
SAINT-DENIS 3 MONUMENTS			lmag	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Dissolution importante sur toute la surface. Cristaux de calcite d'aspect sombre et terne. Faible colonisation biologique.
Sites d'exposition : Programme :	Saint-Maximin	VP1311	Photo:		sur toute la surface. (
N°de l'echantillon : C73	Type de Pierre :	Type de traitement:		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Dissolution importante biologique.



		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique	ss coins de la pierre ou sur les arêtes reloppe fortement. De nombreux trous
Sites d'exposition : REIMS	Programme : 3 MONUMENTS	Saint-Pierre-Aigle			□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa 区 Lichen imparfait 区 Chlorophycées 区 Cyanobactéries	Commentaires : On observe très nettement que le film d'Imlar s'est décollé, surtout dans les coins de la pierre ou sur les arêtes. Dans les zones non protegées par le film, la colonisation biologique se développe fortement. De nombreux trous sont observés dans le film, où des lichens imparfaits se développent.
N°de l'echantillon :	E13 Progra	Type de Pierre : Saint-l	Type de traitement: Imlar	Photo:	Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	On observe très nettement que Dans les zones non protegées sont observés dans le film, où d

La surface est partagée en zones plus ou moins altérées. Dans les zones claires, la dissolution et la colonisation biologique y sont très faibles. D'autres zones ont une dissolution plus marquée ou un recouvrement biologique important. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 9 ans 8.2 Image analysée : Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Commentaires: 3 MONUMENTS Lichen imparfait Lepraria incana Cyanobactéries Chlorophycées Sites d'exposition : REIMS Plantes Saint-Pierre-Aigle Programme: Type de traitement: **Témoin** Photo: N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca **E**3 Parmelia Aspicilia Psora Page 294

N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	REIMS	
E19	Programme :	3 MONUMENTS	
Type de Pierre :	Saint-Pierre-Aigle		Durée d'exposition :
Type de traitement :	: DF104		9 ans
	Photo:	Image	lmage analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 1.1
Surface de la pierre p la colonisation biologi	Surface de la pierre peu altérée. Quelques zone la colonisation biologique plus développée.	Commentaires : Surface de la pierre peu altérée. Quelques zones plus foncées sur l'image, où la dissolution est plus importante et la colonisation biologique plus développée.	ssolution est plus importante

Surface de la pierre peu altérée. Quelques zones plus foncées sur l'image, où la dissolution est plus importante et la colonisation biologique plus développée. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 9 ans 1.2 Image analysée: Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Lichen imparfait Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Lepraria incana Sites d'exposition : REIMS Saint-Pierre-Aigle Programme: Photo: Type de traitement: H224 N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia E17 Aspicilia Psora Page 295

	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : ROUEN		
	E34	Programme : 3 MONUMENTS	MENTS	
	Type de Pierre :	Saint-Pierre-Aigle		Durée d'exposition :
F	Type de traitement :	Imlar		9 ans
		Photo:	lmage a	Image analysée :
	Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incanaa Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 44.1
O O C	ouvertes par le dével	Commentaires : Quelques rares zones blanches où le film d'Imlar est encore intacte. Les zones sans film sont entièrement recouvertes par le développement biologique.	Commentaires : nlar est encore intacte. Les zones	sans film sont entièrement

		Durée d'exposition :	9 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique 27.1	es. Parties plus foncées: z
	MENTS MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Parties blanches: parties peu marquées par la dissolution, et parties peu colonisées. Parties plus foncées: z
-	Sites d'exposition :	Saint-Pierre-Aigle	VP1311	Photo:		es peu marquées par la ès attérées.
TOTAL TOTAL	N de l'echantillori :	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Parties blanches: parties peu mar colonisées ou zones très altérées.

		Durée d'exposition :	9 ans	image analysée :	% de recouvrement biologique 42.3	ace. Nombreuses espèces d
20	3 MONUMENTS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Dissolution de façon homogène. Peu de creux, car disparition des grains en surface. Nombreuses espèces de microorganismes, certaines pouvant recouvrir les autres.
Nall Ca . acitiocaxo la sotiO		Aigle	Témoin	Photo:	Plantes Lecanor. E Lecanor. Lichen ir Chloropt Cyanobe	Comme Dissolution de façon homogène. Peu de creux, car disprinteroorganismes, certaines pouvant recouvrir les autres.
. aclitacator I oboly		: erre	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Xerrucaria	Dissolution de façon hor microorganismes, certair

% de recouvrement biologique Durée d'exposition : 9 ans 33.2 Image analysée : Dissolution. Importante colonisation, surtout par des lichens imparfaits et des caloplaca. Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Lichen imparfait Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Lepraria incana Sites d'exposition : ROUEN Saint-Pierre-Aigle Programme: Photo: Type de traitement: H224 N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia E41 Psora □ 🗵 🗵 🗆 🗆 🗆 Page 297

	Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 10.4	
Sites d'exposition : ROUEN Programme : 3 MONUMENTS	Saint-Pierre-Aigle			□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lepraria incana □ Lecanora pruinosa □ Lichen imparfait □ Chlorophycees □ Cyanobactéries	Commentaires : reux profonds.
		ent: VP1311	Photo:		gène. Peu de c
N°de l'echantillon : E56	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria	Dissolution homogène. Peu de creux profonds.

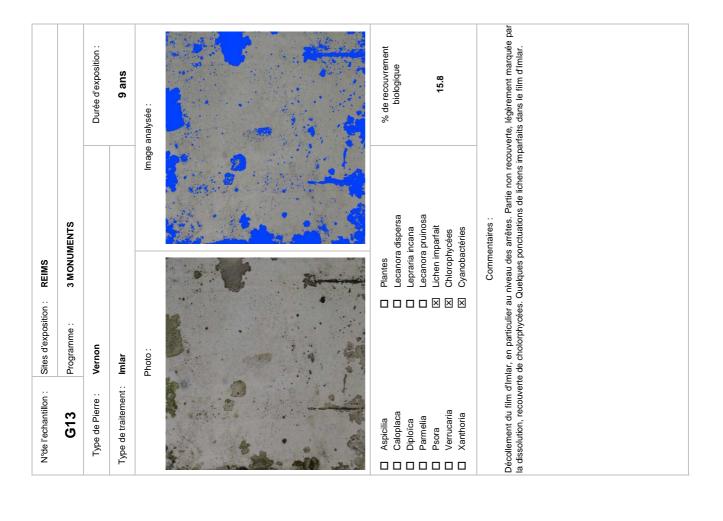
Dans la partie basse de la figure, dissolution inhomogène: formation de creux où les microorganismes commencent à se développer. Zones blanches: peu de dissolution, peu de colonisation. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 9 ans 9.8 Image analysée: Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Commentaires: 3 MONUMENTS Lepraria incana Lichen imparfait Cyanobactéries Chlorophycées Sites d'exposition : ROUEN \boxtimes \square \square \boxtimes \square \boxtimes Saint-Pierre-Aigle Programme: Type de traitement: **DF104** Photo: N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia E47 Aspicilia Psora Page 298

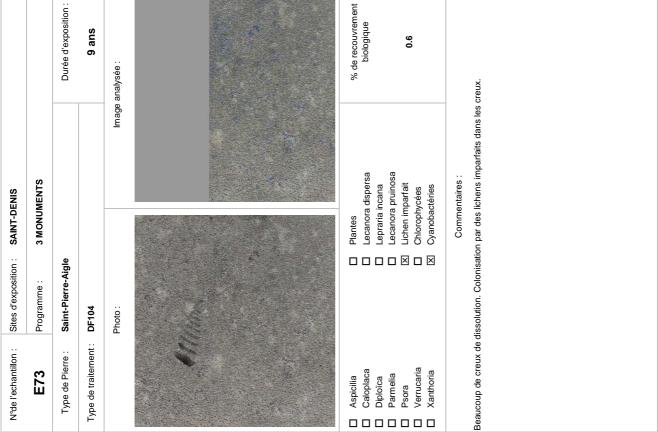
	Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 14.7	ar des lichens imparfaits. Trous
SAINT-DENIS 3 MONUMENTS			lmage	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : dans le film d'Imlar. dissolution importante, et colonisation par des lichens imparfaits. Trous
Sites d'exposition : S	Saint-Pierre-Aigle	lmlar	Photo:		par le film d'Imlar: dissolu se développent des lichen
N°de l'echantillon : E61	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Xerrucaria Canthoria	Partie non recouverte dans le film d'Imlar où :

% de recouvrement biologique Durée d'exposition : 9 ans 28.8 Image analysée: Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Lecanora dispersa Commentaires: 3 MONUMENTS Chlorophycées Cyanobactéries Sites d'exposition : SAINT-DENIS Dissolution très marquée. Zones plus ou moins colonisées. Saint-Pierre-Aigle Programme: Type de traitement: Témoin Photo: N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia E59 Psora Page 299

N°de l'echantillon :	ianillon .	Olfes d'exposition .		
<u>й</u>	E69	Programme :	3 MONUMENTS	
Type de	Type de Pierre :	Saint-Pierre-Aigle		Durée d'exposition :
Type de tr	Type de traitement :	VP1311		9 ans
		Photo:	<u> </u>	Image analysée :
Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	lia aca sa Alia saria oria		Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique 1.9
Parties blan marquées, 1 au fond des	Parties blanches: parties peu tou marquées, formation de creux p au fond des creux de dissolution.	peu touchées par la c creux profonds. Seul solution.	Commentaires : Parties blanches: parties peu touchées par la dissolution, peu colonisées. Parties grises, sombres: dissolution très marquées, formation de creux profonds. Seuls les grains restent en surface. Colonisation par lichens imparfaits au fond des creux de dissolution.	grises, sombres: dissolution tr olonisation par lichens imparfa

Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 9 ans 1.6 Image analysée : Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Lecanora dispersa Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Sites d'exposition : SAINT-DENIS Dissolution faible. Colonisation biologique très faible. Saint-Pierre-Aigle Programme: Photo: Type de traitement: H224 N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia E65 Aspicilia Psora Page 300





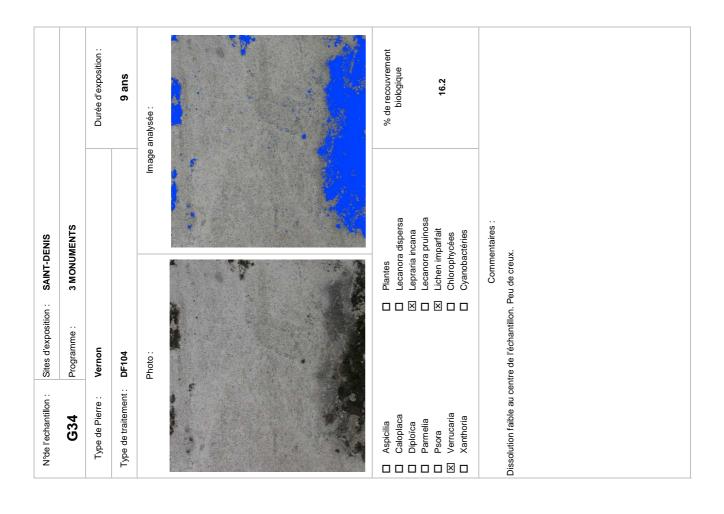
Page 301

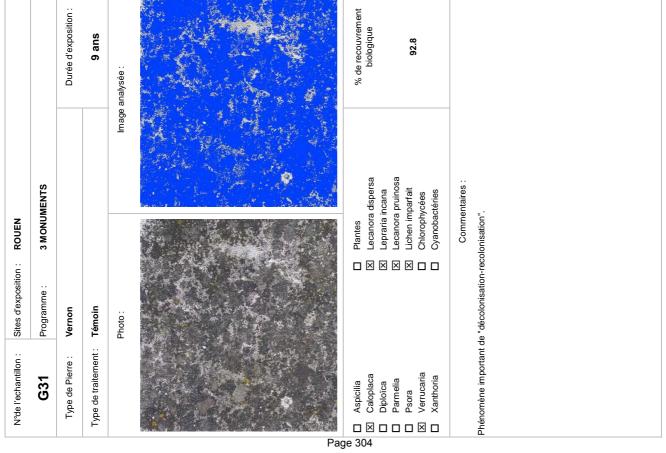
		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 3.0	anches à gris clair: zones de
Sites d'exposition: REIMS	Programme: 3 MONUMENTS	uo	nio		□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lecanora praincana □ Lecanora pruinosa □ Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries	Commentaires : Surface grise sombre: dissolution importante et dépôt de poussières. Zones blanches à gris clair: zones de dissolution plus faible, légèrement colonisées par des lichens imparfaits.
N°de l'echantillon : Sites	G18 Prog	Type de Pierre : Vernon	Type de traitement : Témoin	Photo:	Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Norrucaria Xanthoria	Surface grise sombre: disso dissolution plus faible, légèrei

Peu de dissolution. Quelques fissures apparaissent sur les bords (prémices de desquamation). Dépôt très complexe d'algues. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique 9 ans 5.5 Image analysée: Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Lichen imparfait Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Lepraria incana Sites d'exposition : REIMS Programme: Vernon Photo: Type de traitement: H224 N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria **G17** Caloplaca Diploïca Parmelia Aspicilia Psora Page 302

		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique		70.1		s au milieu des recouvrements
REIMS	3 MONUMENTS			lmage	Plantes Lecanora dispersa	Lepraria incana Lecanora pruinosa	Lichen imparfait Chlorophycées	Cyanobactéries	Commentaires : Zone gris centrale légèrement touchée par la dissolution. Quelques zones grises au milieu des recouvrements biologiques plus marquée par la dissolution.
Sites d'exposition : R	Programme: 3	Vernon	VP1311	Photo:				X	èrement touchée par la d iée par la dissolution.
N°de l'echantillon :	G25	Type de Pierre :	Type de traitement :		☐ Aspicilia ☐ Caloplaca	☐ Diploïca ☐ Parmelia			one gris centrale légè piologiques plus marque

	Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique	0.2	quamation).
REIMS			Image	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana	Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Peu de dissolution. Quelques fissures apparaissent sur les bords (prémices de desquamation).
ition :	Vernon	DF104	Photo:			iques fissures apparaiss
N°de l'echantillon :	Type de Pierre :	Type de traitement :			□ Parmelia □ Psora □ Verrucaria □ Xanthoria	Peu de dissolution. Que





G41 Programme: 3 MONUMENTS Durée d'exposition: Type de traitement: H224 9 ans Photo: Image analysée: 9 ans A spicilla Image analysée: 9 ans Caloplaca Lecanora dispersa % de recouvrement Diploica Elecanora dispersa % de recouvrement Diploica Elecanora dispersa % de recouvrement Diploica Elecanora dispersa % de recouvrement Elecanora dispersa Elecanora pruinosa 69.0 Elecanora pruinosa Chlonophycées Chlonophycées Elecanora dispersa Chlonophycées Chlonophycées Elecanora dispersa Chlonophycées Chlonophycées Elecanora dispersa Chlonophycées Chlonophycées	Type de Pierre: Vernon Type de Pierre: Vernon Type de Fierre: Vernon Type de Fierre: Vernon Photo: Aspicilia Pernesa de persa analysée: Cammentaires: Connes latérales peu colonisées, très marquées par la dissolution. Coints abinrés, desquamation.	G41 Type de Pierre : pe de traitement : PAsnicilia	3 MONUMENTS	Durée d'exposition : 9 ans
Type de Pierre : Vernon Type de traitement : H224 9 ans Photo : Image analysée : 9 ans Photo : Photo : % de recouvement A spicilia Diploica % de recouvement Diploica E Lecranora dispensa % de recouvement Diploica E Lecranora pruinosa % de recouvement Diploica E Lichentia inneana % donobactéries Marrithoria Chlorophycées Chlorophycées Marrithoria Chlorophycées Chlorophycées A xanthoria Chlorophycées Chlorophycées Marrithoria Chlorophycées Chlorophycées	Type de tailement: H224 Type de trailement: H224 Photo: Aspícilia	Type de Pierre :		Durée d'exposition : 9 ans analysée :
Type de traitement: H224 Photo: Photo: Ph	Type de traitement: H224 Photo: Aspicilia Aspicilia Beard and spersa Calophaca Cal	ype de traitement :		
Photo: Photo: Image analysée:	Photo: Aspicilia Caloplaca Diplora Depora Parmalia Parmalia Parmaria Commentarites Co	Asololiia		analysée :
Aspicilia Plantes % de recouvrement biologique biologique biologique Chroniseas Chroniseas Chroniseas Chroniseas Chroniseas Chroniseas Chromentaires : Commentaires : Commentaires : Commentaires Commentaires : Chroniseas Commentaires : Commentaire	Aspicilia Plantes % de recouvrement biologique Diploica Ecanora dispersa biologique biologique Calopica Ecanora prunosa Calopica C	A CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR		
Aspicilia Aspicilia Plantes % de recouvrement calopiaca Plantes	Aspicilia □ Plantes % de recouvrement Caloplaca □ Lecanora dispersa % de recouvrement □ Diploica □ Lecanora pruinosa biologique □ Parmelia □ Lecanora pruinosa □ Chlorophycées □ Verucaria □ Chlorophycées □ Cyanobactéries □ Xanthoria □ Cyanobactéries □ Cyanobactéries Zones latérales peu colonisées, très marquées par la dissolution. Coins abimés, desquamation.			
Commentaires : Zones latérales peu colonisées, très marquées par la dissolution. Coins abimés, desquamation.	Commentaires : Zones latérales peu colonisées, très marquées par la dissolution. Coins abimés, desquamation.			% de recouvrement biologique 69.0
		ones latérales peu colonisées, t	Commentaires : très marquées par la dissolution. Coins abimés, d	ssquamation.

		Durée d'exposition :	9 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologíque	54.9	
	3 MONUMENTS			lmage	Plantes Lecanora dispersa Lepraria incana	ecanora pruinosa ichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires :
Sites d'exposition : ROUEN	Programme : 3 MONU	Vernon	Imlar	Photo:		Lecanora pruinc Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	
N°de l'echantillon :	G35	Type de Pierre :	Type de traitement :		AspiciliaCaloplacaDiploïca	□ Parmelia □ Psora ☒ Verrucaria □ Xanthoria	Quelques restes du film d'Imlar.

Durée d'exposition : 9 ans Image analysée :
expositio ans
Su
1
1900 (A) - W. 1 - W.
% de recouvrement biologique

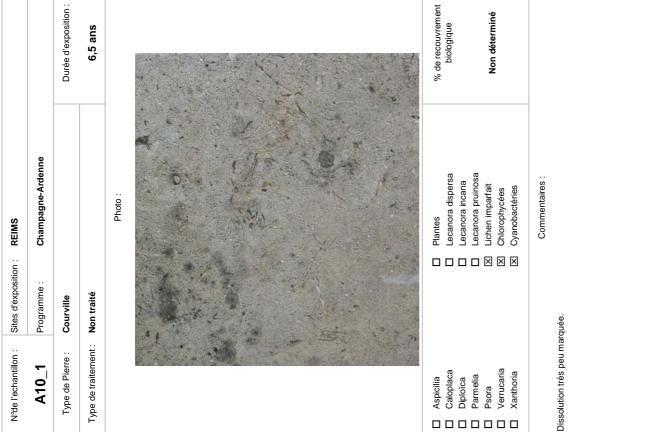
Type de traitement: Imlar Photo: Programme: 3 MONUMENTS				
G61 Programme: 3 MONUMENTS Type de Pierre: Vernon Photo: Image analysée: Aspoilla Plantes Caloplaca Lecanoral despersa Pamella Lecanoral despersa Pamella Lecanoral despersa Pamella Lecanoral despersa Pamella Lecanoral necesa Pamella Lecanoral pruincea Commentaires: Commentaires: Commentaires: Commentaires: Commentaires: Commentaires:	N de l'echantillon :		AIS	
Type de traitement: Imlar Photo: Aspicilia Aspicilia	G61		ENTS	
Type de traitement: Imiar Photo: Aspicilia Aspicilia Caloptaca Deloica Deloi	Type de Pierre :	Vernon		Durée d'exposition :
Photo: Aspicilia Calopiaca Diploica Di	Type de traitement :	lmlar		9 ans
A spicilia Caloptaca Calop		Photo:	Image a	ınalysée :
□ Aspicilia Plantes % de recouvrement □ Caloplaca Lecanora dispersa biologique □ Diploica Lepararia incana biologique □ Parmelia Lecanora pruinosa 46.8 □ Verucaria Chlorophycées Chlorophycées □ Verucaria Chlorophycées Cyanobactéries □ Xanthoria Cyanobactéries Commentaires : Commentaires : Commentaires : Auetric été éliminés.				
Commentaires : Quelques faibles restes du film d'Imlar. Grande zone blanchâtre: partie sans film où d'anciens lychens semblent avoir été éliminés.			ispersa sana ruinosa arfait ées	% de recouvrement biologique biologique 46.8
	Quelques faibles restes avoir été éliminés.	Commer d'Imlar. Grande zone bla	taires : ichâtre: partie sans film où	i d'anciens lychens sembler

		Durée d'exposition :	9 ans	Image analysée :	% de recouvrement biologique 47.8	Commentaires : Echantillon cassé en deux. Arrêtes très abimées. Importante perte de matière. Zones, où le lychen a été éliminé, en cours de recolonisation (algues et lichens imparfaits). Phénomène important de "décolonisation-recolonisation".
ENIS	MENTS			Image	Plantes ecanora dispersa epraria incana ecanora pruinosa ichen imparfait Chlorophycées	Commentaires : . Importante perte de matière. Zoi ens imparfaits). Phénomène i
Sites d'exposition : SAINT-DENIS	ne: 3 MONUMENTS				Plantes Lecanora disperdicable Lecanora pruino Lecanora pruino Lichen imparfait Chlorophycees Cyanobactéries	Commo Stes très abimées. Impor (algues et lichens in
Sites d'ex	Programme	Vernon	: Témoin	Photo:		ié en deux. Arrêtes recolonisation (a
N°de l'echantillon :	G57	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria	Echantillon cassé en en cours de recol recolonisation".
Z			r			en reco

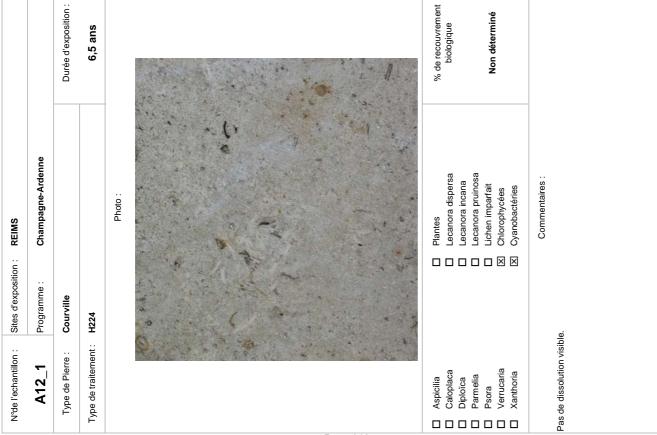
Sites d'exposition : SAINT-DENIS Vernon VP1311 Photo : Photo : Plantes Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Lecanora pruinosa Lecanora pruinosa Lecanora pruinosa Chlorophycées Cyanobactéries Commentaires : Commentaires			Durée d'exposition :	9 ans	lmage analysée :	% de recouvrement biologique 29.7	inciennement colonisées, où
G73 Programme: 3 MON Type de Pierre: Vernon pe de traitement: VP1311 Photo: Photo: Photo: Photo: Photo: Com Samthoria Aspicilia Vernucaria	-DENIS	IUMENTS			lmag	s ora dispersa la incana ora pruinosa imparfait phycées oactéries	mentaires : Zones blanches: parties a sées.
G73 Progra G73 Progra Type de Pierre: Verno pe de traitement: VP131 pe de traitement: VP131 pe de traitement: VP131 Photo: Photo: Photo: Photo: Photo: Aspicilia Calopiaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria Xanthoria tes très abimées. Importa a été éliminé. Quelques			-	_			Comnte perte de matière. rares zones non coloni
z i f	N°de l'echantillon : Sites c		Type de Pierre : Verno	Type de traitement: VP131	Photo:		rêtes très abimées. Importa then a été éliminé. Quelques

% de recouvrement biologique Durée d'exposition : 9 ans 0.7 Image analysée : Lepraria incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Lecanora dispersa Commentaires: Chlorophycées Cyanobactéries 3 MONUMENTS Sites d'exposition : SAINT-DENIS Dissolution: fissures et profonds. Très peu colonisé. Programme: Vernon Photo: Type de traitement: H224 N°de l'echantillon : Type de Pierre : Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia **G**65 Aspicilia Psora Page 308





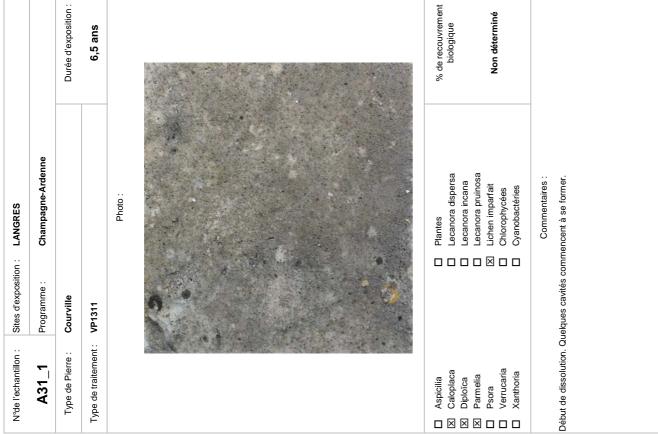




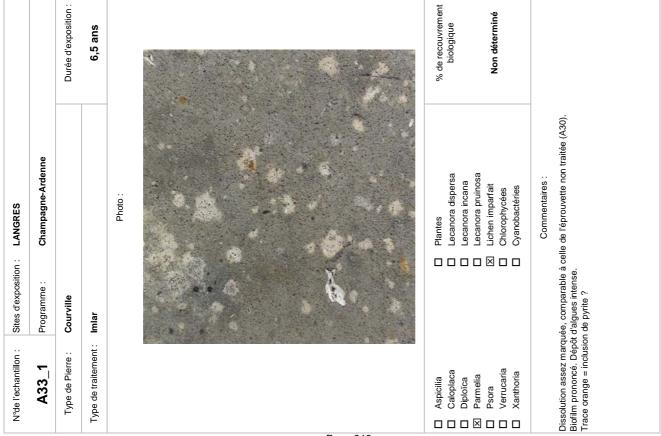
		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologíque	Non déterminé	été éliminées, mais les 'emplacement des milioles ou
LANGRES	Champagne-Ardenne			Photo:		Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Importante dissolution avec dépôts de petites particules. Les zones tendres ont été éliminées, mais les coquillages restent en place lorsqu'ils sont présents. Les trous correspondent à l'emplacement des milioles ou débris de milioles qui ont disparus. Trace orange = inclusion de pyrite ? Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette.
Sites d'exposition :	Programme :	Courville	Non traité				Importante dissolution avec dépôts de petites pa coquillages restent en place lorsqu'ils sont prése débris de milioles qui ont disparus. Trace orange = inclusion de pyrite ? Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette.
N°de l'echantillon :	A30_1	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca	Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Importante dissolution avec dépôts c coquillages restent en place lorsqu'il débris de milioles qui ont disparus. Trace orange = inclusion de pyrite ? Présence d'acariens à la surface de
N°de l'echantill	A30_1	Type de Pier	Type de traiten				

Quelques trous de dissolution en formation. Développement de lichens imparfaits dans les cavités. Recouvrement asse homogène du dépôt alguaire. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique Non déterminé 6,5 ans Champagne-Ardenne Lecanora incana Lecanora pruinosa Lecanora dispersa Commentaires: Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries Photo: Sites d'exposition : REIMS Programme: Courville Type de traitement: **DF104** N°de l'echantillon : Type de Pierre : A14_1 Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia Aspicilia Psora _____

		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de reconstrament	biologique	Non déterminé	(#) (#) (#) (#) (#)	e de l'eprouvente.	
Sites d'exposition : LANGRES	Programme : Champagne-Ardenne	Courville	4	Photo:	Plantes		 □ Lecanora incana □ Lecanora pruinosa ⊠ Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries 	Commentaires :	Dissolution raible et tres localisée. Depot de querques perites particules a la surrace de l'eprouverte. Trace orange = inclusion de pyrite ?	
	Prog		t: H224					0000	sion de p	
N°de l'echantillon :	A32_1	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia	Caloplaca	Diploica Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	i di	oution raible et le orange = inclu	
ž			<u> </u>] ×			Trac	



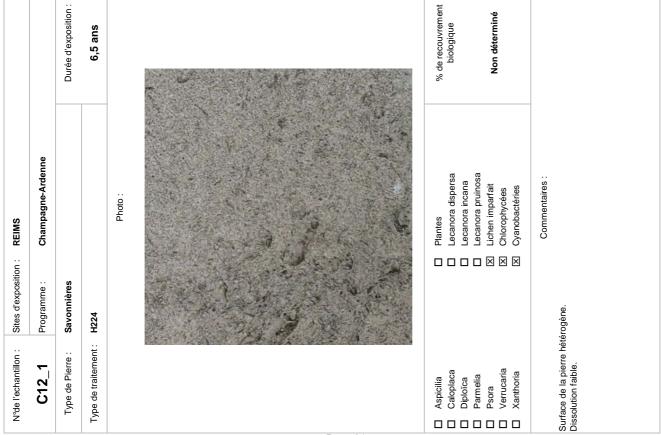
	Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologique	Non déterminé	
Sites d'exposition : LANGRES Programme : Champagne-Ardenne	Courville	DF104	Photo:		 □ Lecanora incana □ Lecanora pruinosa ⊠ Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries 	Commentaires : face de l'éprouvette.
N°de l'echantillon : Sit	Type de Pierre : Co	Type de traitement : DF			U Uploica □ Parmelia □ Psora □ Verrucaria	Dissolution très faible. Faible dépôt alguaire. Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette.

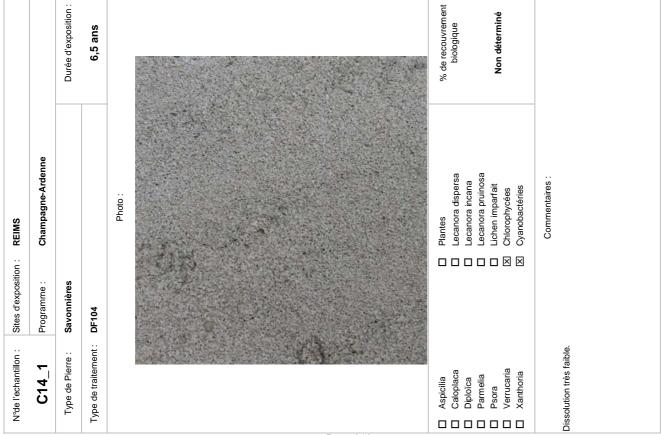


Type de trailement: VP1311 Photo: Aspicilia Caloptica Cannentiales Champagne-Ardenne Aspicilia Caloptica Caloptica Caloptica Cannentiales Commentalies: Commentalies: Commentalies: Commentalies: Commentalies: Commentalies: Commentalies:			
VP1311 Photo: Photo:			
Photo: Photo: Photo: Plantes Lecanora dispersa Lecanora incana Lecanora incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Chlorophycé		es	Durée d'exposition :
Photo: Plantes Lecanora dispersa Lecanora nicana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Morophycées Chlorophycées Commentaires :	Type de traitement: VP1311		6,5 ans
□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lecanora incana □ Lecanora pruinosa 区 Lichen imparfait 区 Chlorophycées 区 Cyanobactéries Commentaires:		Photo:	
□ Lecanora pruinosa □ Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries □ Commentaires :	icilia pplaca oica		% de recouvrement biologique
	melia xra rucaria tthoria		Non déterminé
	on très faible.	Commentaires :	_

		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologique	Non déterminé	inte dans les troux.
Sites d'exposition : REIMS	Programme : Champagne-Ardenne	Savonnières	Non traité	Photo:	☐ Plantes ☐ Lecanora dispersa		Commentaires : Dissolution: petits trous à la surface, mais aussi en profondeur. Micrite encore présente dans les troux. Faible colonisation: dépôt alguaire en surface et lichen imparfaits dans les cavités.
N°de l'echantillon :	C10_1	Type de Pierre :	Type de traitement :	A	Aspicilia Caloplaca		Dissolution: petits trous ¿ Faible colonisation: dépô







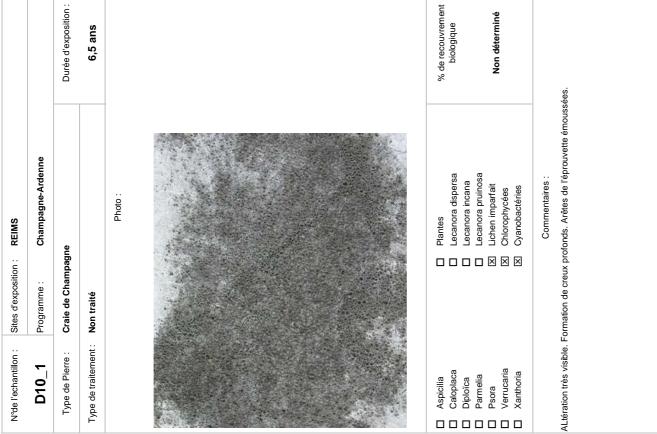
N°de l'echantillon :	Sites d'exposition: LANGRES	
C32_1	Programme : Champagne-Ardenne	
Type de Pierre :	Savonnières	Durée d'exposition :
Type de traitement :	H224	6,5 ans
	Photo:	
		% de recouvrement
-		enbiboloig
☐ Parmelia ☐ Psora	☐ Lecanora pruinosa ☒ Lichen imparfait	Non déterminé
	☐ Cyanobactéries	
Peu de dissolution.	Commentaires :	



N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : LANGRES	
C34_1	Programme : Champagne-Ardenne	
Type de Pierre :	Savonnières	Durée d'exposition :
Type de traitement :	DF104	6,5 ans
	Photo:	
		% de recouvrement
X CaloplacaX Diploïca	☐ Lecanora dispersa☐ Lecanora incana	enbibolola
☐ Psora☐ Verrucaria	 X Lichen impartait ☐ Chlorophycées 	Non déterminé
Peu de dissolution. Présence d'acariens à la	Commentaires : Peu de dissolution. Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette.	

		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologique	Non déterminé	
Sites d'exposition : LANGRES	Programme : Champagne-Ardenne	Savonnières	mlar	Photo:		 □ Lecandra prunosa ⊠ Lichen imparfait ⊠ Chlorophycées ⊠ Cyanobactéries 	Commentaires : s dans les cavités. urface de l'éprouvette.
N°de l'echantillon :	C33_1	Type de Pierre :	Type de traitement:		_	☐ Parmelia ☐ Psora ☐ Verrucaria ☐ Xanthoria	Très peu de dissolution. Jichens imparfaits présents dans les cavités. Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette.

Drif_1 Programme: Champagne_Ardenne	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition: REIMS	
	Type de Pierre :	Craie de Champagne	Durée d'exposition :
	Type de traitement :	VP1311	6,5 ans
		Photo:	
	' -		% de recouvrement biologique
Commentaires : Très faible dissolution de la surface, mais les arêtes de l'éprouvette sont émoussées. Très peu colonisé.			Non déterminé
	Très faible dissolution or Très peu colonisé.	Commentaires : de la surface, mais les arêtes de l'éprouvette sont émoussées	



6,5 ans	% de recouvrement biologique	Non déterminé	nent du film d'Imlar. La dissolu te non traitée D10. Le bas de l
Programme: Champagne-Ardenne Craie de Champagne Imlar Photo:	□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lecanora incana ⊠ Lecanora pruinosa		Commentaires : Différents stades de dissolution, qui dépendent surement de la date du décollement du film d'Imlar. La dissolution au niveau des zones grises foncées est similaire à celle observée sur l'éprouvette non traitée D10. Le bas de la surface est encore partiellement recouvert d'Imlar.
Type de traitement: Imlar Type de traitement: Imlar	Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia		C Différents stades de dissolution, qui dépendent sur au niveau des zones grises foncées est similaire à surface est encore partiellement recouvert d'Imlar.

ž	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	REIMS	
	D12_1	Programme :	Champagne-Ardenne	
	Type de Pierre :	Craie de Champagne		Durée d'exposition :
Ţ	Type de traitement :	H224	9,69	6,5 ans
			Photo:	
	Aspicilia Caloplaca Diploïca			% de recouvrement biologique
	rannena Psora Verrucaria Xanthoria	1000	Lecanda plunosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Non déterminé
Pas (de tra	Pas de dissolution. de traces visibles de la colonisation. Traces visibles à la surface dues au pinceau lors du traitement ?	colonisation. ace dues au travail des nt ?	Commentaires : de dissolution. de traces visibles de la colonisation. Traces visibles à la surface dues au travail des cubes après découpage ou à l'application du produit hydrofuge au pinceau lors du traitement ?	Pas Juit hydrofuge au

	Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement	piologique	Non déterminé			
Sites d'exposition : LANGRES Programme : Champagne-Ardenne	mpagne	VP1311	Photo :	□ Plantes	☐ Lecanora dispersa		☐ Chlorophycées	☐ Cyanobactéries	Commentaires :
N°de l'echantillon :	Type de Pierre :	Type de traitement :			1 Caloplaca	□ Psora] Xanthoria	

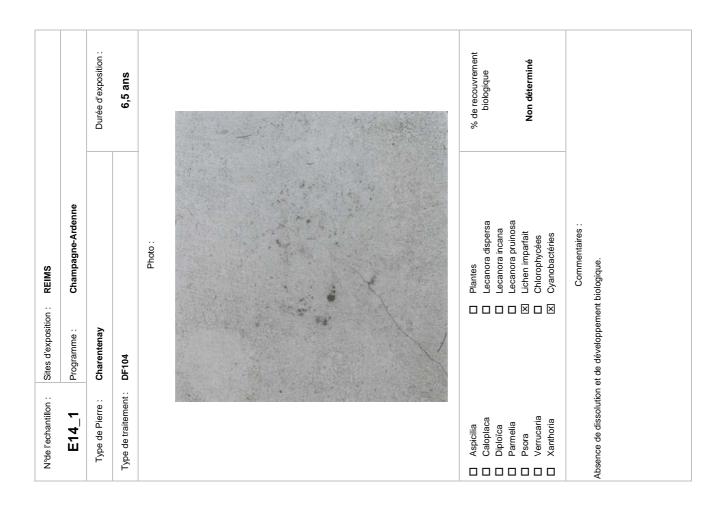
Durée d'exposition : % de recouvrement biologique Non déterminé 6,5 ans Très faible dissolution de la surface, mais les arêtes de l'éprouvette sont émoussées. Peu colonisé. Champagne-Ardenne Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Commentaires: Lecanora incana Chlorophycées Cyanobactéries Lichen imparfait Photo: Sites d'exposition : REIMS Craie de Champagne Programme: Type de traitement: DF104 N°de l'echantillon : Type de Pierre : D14_1 Verrucaria Xanthoria Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora 000000

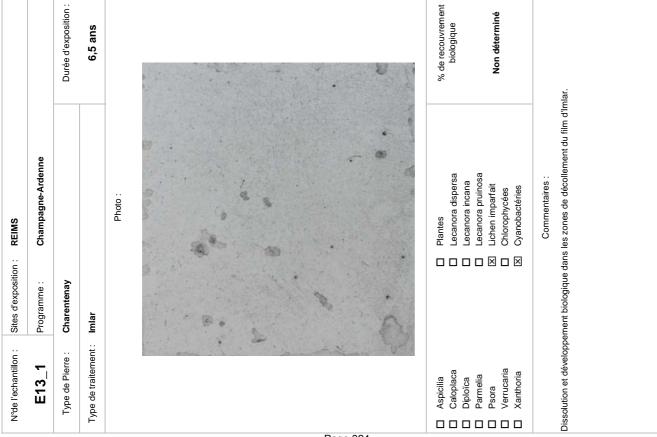
		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement	biologique		Non determine	face, alors que le bas de la surface n'e arfaits dans les cavités.
Sites d'exposition : REIMS	Programme : Champagne-Ardenne	Charentenay	aité	Photo:	□ Plantes	☐ Lecanora dispersa☐ Lecanora incana	☐ Lecanora pruinosa ☐ Ichen imparfait		Commentaires : Dissolution hétérogène. Centre très creusé, perte de cohérance sur la surface, alors que le bas de la surface n'est pas touché. Sur le haut de l'éprouvette, quelques cavités se forment. Faible colonisation sur la surface (algues), développement de lichens imparfaits dans les cavités.
N°de l'echantillon :	E10_1 Progra	Type de Pierre : Chare	Type de traitement: Non traité		1	☐ Caloplaca ☐ Diploica	☐ Parmelia		Dissolution hétérogène. Centre pas touché. Sur le haut de l'épr Faible colonisation sur la surfac

Z	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	LANGRES	
	D32_1	Programme :	Champagne-Ardenne	
	Type de Pierre :	Craie de Champagne	e.	Durée d'exposition :
F	Type de traitement :	H224		
			Photo:	
	Aspicilia Caloplaca Diploïca		Plantes Lecanora dispersa Lecanora incana	% de recouvrement biologique
	Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	0000	Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Non déterminé
Apse	ence de dissolution	sauf sur le bas de l'ér	Commentaires : Absence de dissolution, sauf sur le bas de l'éprouvette, où la formation de petits creux et de baquettes est vis	et de baquettes est vis
Cok	Colonisation biologique quasi-inexistante.	quasi-inexistante.		7

N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : REIMS	
E12_1	Programme : Champagne-Ardenne	
Type de Pierre :	Charentenay	Durée d'exposition :
Type de traitement :	H224	6,5 ans
	Photo:	
Aspicilia Caloplaca Diploica	☐ Plantes☐ Lecanora dispersa☐ Lecanora incana	% de recouvrement biologique
□ Parmelia □ Psora □ Verrucaria □ Xanthoria	 □ Lecanora pruinosa □ Lichen imparfait □ Chlorophycées ☒ Cyanobactéries 	Non déterminé
Absence de dissolution e	Commentaires : Absence de dissolution et de développement biologique.	

		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement	anhinologica anhinologica	Non déterminé		
Sites d'exposition: REIMS	Programme : Champagne-Ardenne	Charentenay	VP1311	Photo:			□ Lecanora prunosa□ Lichen imparfait□ Chlorophycées	_	Commentaires : Absence de dissolution et de développement biologique.
N°de l'echantillon : Si	F11_1	Type de Pierre : CI	Type de traitement : VI		`	☐ Caloplaca☐ Diploïca☐ ☐ Diploïca☐ ☐ Diploïca☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐	☐ Parmelia ☐ Psora ☐ Verrucaria	☐ Xanthoria	Absence de dissolution et c





	Durée d'exposition :	I		% de recouvrement biologique	Non déterminé	
Sites d'exposition : LANGRES Programme : Champagne-Ardenne	Charentenay	VP1311	Photo:	☐ Plantes ☐ Lecanora dispersa	 □ Lecanora incana □ Lecanora pruinosa ⊠ Lichen imparfait ⊠ Chlorophycées ⊠ Cyanobactéries 	Commentaires : Dissolution importante, supérieure à celle de l'éprouvette non traitée E30. Peu de développement biologique dans les trous, mais important dépôt alguaire.
N°de l'echantillon : E31_1	Type de Pierre :	Type de traitement:		Aspicilia Caloplaca	Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	solution importante, s



Type de l'erre : Jaumont Type de traitement : Non traité Photo : Photo : Aspicilia Calopiaca Diplorca Diplorca Diplorca Calopiaca Mon déterminé Commentaires : Sissolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Asert de le l'esence publication. Commentaires : Sissolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Asert de l'erres in partaits sur route la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence et de lichens imparfaits sur route la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encrotiants.	Non traité Non traité Photo : Photo :	100			
Type de traitement: Non traité Photo: Photo: Aspicilia Calopiaca Diploica Diploica Diploica Diploica Calopiaca Diploica Diploica Diploica Diploica Commentaires: Commentaires: Solus les gros cristaux restent présents en surface. Inchen imparfait sur loude la surface. Solus les gros cristaux restent présents en surface. Inchen imparfait sur loude la surface. Solus les gros cristaux restent présents en surface. Inchen imparfait sur loude la surface. Commentaires: Solus les gros cristaux restent présents en surface. Inchen imparfait sur loude la surface. Solus les gros cristaux restent présents en surface. Inchen imparfait sur loude la surface, avec queques pues pues concentées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encrotiants.	Type de traitement: Non traité Photo: Photo: Aspicilia Calopiaca Lecanora menara Diologique Diol	. 	Programme : Cnampagne-Ardenne		
Photo: Aspícilia Caloplaca Diploica Permetia Canturcaria Xanthoria Xanthoria Sissoution differentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Inspector polocyate publis homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface. Sissoution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Commentaires: Commentaires: Sissoution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Commentaires: Commentaires: Commentaires: Sissoution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Commentaires: Commentai	Type de traitement: Non traité Photo: Photo: Aspicilia Calopiaca Dioloida Calopiaca	Type de Pierre :	Jaumont	Durée d'exposition :	
Photo :	Aspicilia Aspicilia Aspicilia Aspicilia Aspicilia Cadopiaca Decanora dispersa Parmelia Permelia Permelia Verrucaria Verrucaria Varnobreuses cavitès formetes. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Anonosation biologique putrót hombreuses cavitès formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. Anonosation biologique putrót homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface. Anonosation biologique putrót homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface. Anonosation biologique putrót homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface. Anonosation biologique putrót homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface. Non determiné	Type de traitement:	Non traité	6,5 ans	
Aspicilia Caloplaca Calopl	Aspicilia Plantes Pl		Photo:		
Aspicilia Plantes % de recouvrement biologique Diploïca Lecanora dispersa % de recouvrement biologique Diploïca Lecanora incana Lecanora pruinosa Ecanora pruinosa	Aspicilia Plantes % de recouvrement Plantes % de recouvrement Diploïca Lecanora incana Diploïca Lichen imparfait Non déterminé S. Lecanora pruinosa S. Lecanora pruinosa S. Lichen imparfait Non déterminé S. Verrucaria S. Chlorophycées C. Chamentaires S. Chorophycées C. Chamentaires C. Chamentaire	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Aspicilia Caloplaca Caloplaca Canora dispersa Piologique Caloplaca Caloplaca Canora dispersa Caloplaca Caloplaca Canora pruinosa Ecanora pruinosa Ecanora pruinosa Cherucaria Chlorophycées Chlorophycées Cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. Commentaits sur toute la surface, avec quelques ones plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	Aspicilia Caplacea Plantes % de recouvrement Caplacida % de recouvrement Caplacida Lecanora dispersa biologique biologique biologique biologique Lecanora incana Lecanora pruinosa				
Aspicilia Plantes P	Aspicilia				
Diploica Diploica Diploica Diploica Decanora incana Ecanora incana Ecanora pruinosa Ecanora pruinosa Ecanora pruinosa Ecanora pruinosa Elecanora pruinosa Ecanora proprio defermine Ecommentaries Ecommentaries Commentaries: Commentaries: Commentaries: Issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. Issolution biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	Diploica Lecanora dispersa Diploica Lecanora incana Deploica Ecanora pruinosa Dearmelia El Lecanora pruinosa Dearmelia El Lecanora pruinosa Dearmelia El Lecanora pruinosa El Controphycees El Chlorophycees Commentaires: Commentaires: Commentaires: Commentaires: Issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. olonisation biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.			% de recouvrement	
Description Ecanora pruinosa Description Euchen imparfait Non déterminé Non déterminé Chlorophycées Chlorophycées Aanthoria Cyanobactéries Commentaires: Commentaires: Commentaires: Commentaires: Issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. olonisation biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	Description of Parmelia Non déterminé Non déterminé Non déterminé Verrucaria Chlorophycées Xanthoria Cyanobactéries Commentaires: Commentaires: Commentaires: Commentaires: Issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. olonisation biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.				
Xanthoria Xanthoria Xanthoria Xanthoria Xanthoria Xanthoria Xanthoria Cyanobactéries Commentaires: Commentaires: Issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. Isolution biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	 Xanthoria Xanthoria Xanthoria Cyanobactéries Commentaires: Commentaires: Commentaires: Commentaires: Seolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. olonisation biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants. 			A CASA COM	
Commentaires : Commentaires : Issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. olonisation biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	Commentaires: Commen				
Commentaires : issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. colonisation biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quelques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	Commentaires : issolution différentielle. Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restent présents en surface. entre de la surface moins touché par la dissolution. olonisation biologique plutôt homogène. Présence de lichens imparfaits sur toute la surface, avec quekques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	. ,	Q.		
confinestion blooglybe plant normagene. Tresence de lichens impartais sur toute la surface, avec querques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	ononisation biologique pluot nonnegene. Presence de lichens impartais sur toute la surrace, avec querques ones plus concentrées. Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants.	vissolution différentielle Sentre de la surface mo	Commentaires : Nombreuses cavités formées. Seuls les gros cristaux restraits touché par la dissolution.	nt présents en surface.	
		colonisation protogrades cones plus concentrées	putot nomogene: rresence de lichens imparaits sur toute i . Présence plus localisée d'algues et de lichens encroûtants	surface, avec quelques	

Durée d'exposition : % de recouvrement biologique Non déterminé 6,5 ans Champagne-Ardenne Lecanora dispersa Lecanora pruinosa Commentaires: Lecanora incana Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries Photo: Dissolution très importante: perte de cohésion de la surface. Sites d'exposition : LANGRES Plantes Programme: Charentenay Type de traitement: Imlar N°de l'echantillon : Type de Pierre : E33_1 Verrucaria Xanthoria Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora

N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	REIMS	
F12_1	Programme :	Champagne-Ardenne	
Type de Pierre :	Jaumont		Durée d'exposition :
Type de traitement :	H224		6,5 ans
		Photo:	
Aspicilia Caloplaca Diploica Parmelia Psora Verrucaria		Plantes Lecanora dispersa Lecanora incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	% de recouvrement biologique biologique Non déterminé
Absence de dissolution. Très faible développement biologique.	i. nent biologique.	Commentaires :	

		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologique biologique Non déterminé	
Sites d'exposition : REIMS	Programme : Champagne-Ardenne	Jaumont	VP1311	Photo:	□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lecanora incana □ Lecanora pruinosa ⊠ Lichen imparfait ⊠ Chlorophycées ⊠ Cyanobactéries	Commentaires : Faible dissolution. Creusement de quelques cavités.
N°de l'echantillon :	F11_1	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria Xanthoria	Faible dissolution. Creu

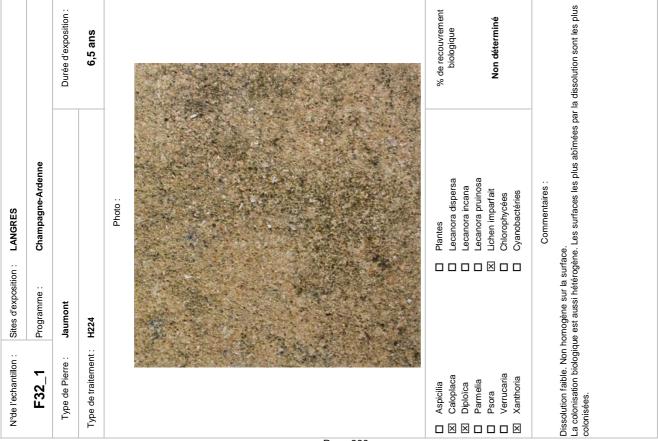
Ž	N°de l'echantillon :	Sites d'exposition :	REIMS	
	F14_1	Programme :	Champagne-Ardenne	
·	Type de Pierre :	Jaumont		Durée d'exposition :
Ļ	Type de traitement :	DF104		6,5 ans
			Photo:	
	Aspicilia Caloplaca		Plantes Lecanora dispersa	% de recouvrement biologique
	Diploïca Parmelia			
	Psora	1 🗆 0		Non déterminé
	verrucaria Xanthoria		Cyanobactéries	
Faib	Faible dissolution. Quelques cavités Absence de colonisation biologique.	Commen Faible dissolution. Quelques cavités en train de se former. Absence de colonisation biologique.	Commentaires : de se former.	

		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologique	Non déterminé	
Sites d'exposition : REIMS	Programme : Champagne-Ardenne	Jaumont	Imlar	Photo:	Plantes Lecanora dispersa Lecanora incana Lecanora incana	☐ Lichen imparfait 区 Chlorophycées 区 Cyanobactéries	Commentaires : Film d'Imlar présent sur toute la surface de l'échantillon. Pas de dissolution. Chlorophycées majoritaires.
N°de l'echantillon :	F13_1	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia	□ Psora□ Verrucaria□ Xanthoria	ilm d'Imlar présent sur chlorophycées majorita

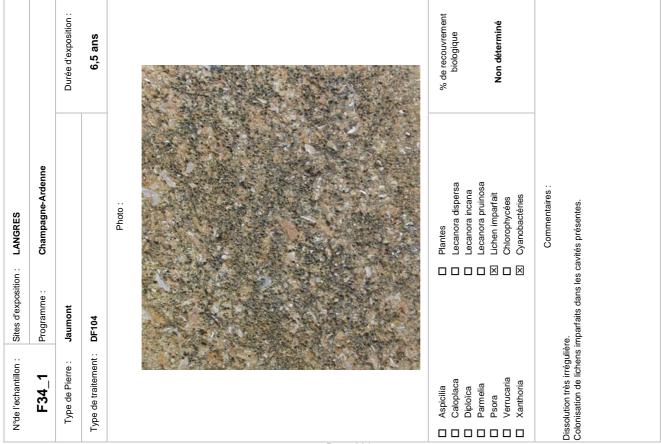
		Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologique Non déterminé	gues et des lichens imparfaits
Sites devensition . ANGBES		Jaumont	VP1311	Photo:	□ Plantes □ Lecanora dispersa □ Lecanora incana □ Lecanora pruinosa □ Lichen imparfait □ Chlorophycées □ Cyanobactéries	Commentaires : Dissolution importante. On observe la formation de trous. Développement biologique prononcé. Toutes les cavités sont colonisées par des algues et des lichens imparfaits. Plus de lichens foliacés que de lichens encroutants. Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette.
Node l'echantillon	F31_1	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca Diploïca Parmelia Psora Verrucaria	Dissolution importante. On observe la formation o Développement biologique prononcé. Toutes les Plus de lichens foliacés que de lichens encroutar Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette.

Dissolution prononcée. Relief de la surface important. Les oolithes micritisées ont tendance à disparaitre, il reste alors le ciment sparitique et les débris organiques (entroques). On observe quelques parties où la dissolution est plus importante. Dans ce cas; la sparite disparait et les fossiles sont éliminés. Faible développement biologique dans les quelques cavités présentes. Présence d'acariens à la surface de l'éprouvette. Durée d'exposition : % de recouvrement biologique Non déterminé 6,5 ans Champagne-Ardenne Lecanora pruinosa Lecanora dispersa Commentaires: Lecanora incana Lichen imparfait Cyanobactéries Chlorophycées Photo: Sites d'exposition : LANGRES Plantes Programme: Non traité Jaumont Type de traitement: N°de l'echantillon : Type de Pierre : $F30_{-}1$ Verrucaria Xanthoria Caloplaca Diploïca Parmelia Aspicilia Psora

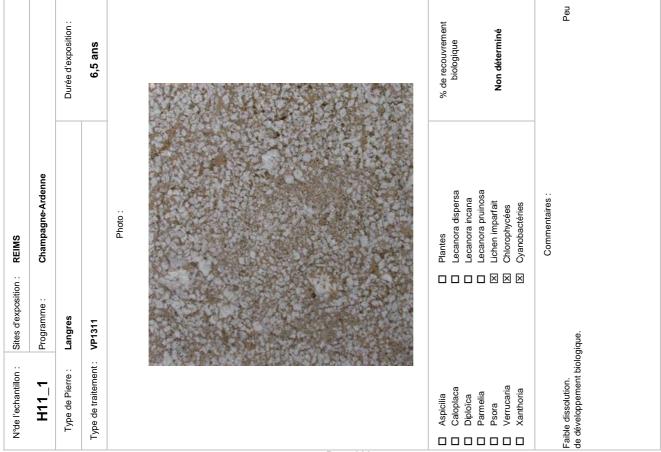
	Durée d'exposition :	6,5 ans		% de recouvrement biologique	Non déterminé	-
Programme: Champagne-Ardenne	Jaumont	mlar	Photo:	☒ Plantes☒ Lecanora dispersa	Lecanora incana Lecanora pruinosa Lichen imparfait Chlorophycées Cyanobactéries	Commentaires : Le film d'Imlar est encore présent. La dissolution est très faible voire inexistante. Ponctuations de lichens imparfaits dans les irrégularités de la surface.
F33_1	Type de Pierre :	Type de traitement :		Aspicilia Caloplaca	☑ Diploïca☐ Parmelia☐ Psora☐ Verrucaria☒ Xanthoria	film d'Imlar est encore



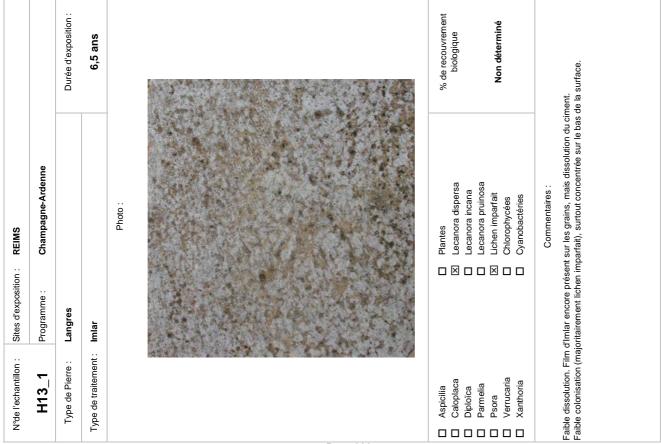
N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : REIMS		
H10_1	Programme : Champ	Champagne-Ardenne	
Type de Pierre :	Langres		Durée d'exposition :
Type de traitement :	Non traité		6,5 ans
		Photo:	
□ Aspicilia	Plantes		% de recouvrement
		Lecanora dispersa Lecanora incana	biologique
□ Parmelia ⊠ Psora	☐ Lecano	Lecanora pruinosa Lichen imparfait	
		Chlorophycées	Non determine
☐ Xanthoria		Cyanobactéries	
Dissolution préférentielle du ciment. Peu de développement biologique.		Commentaires :	

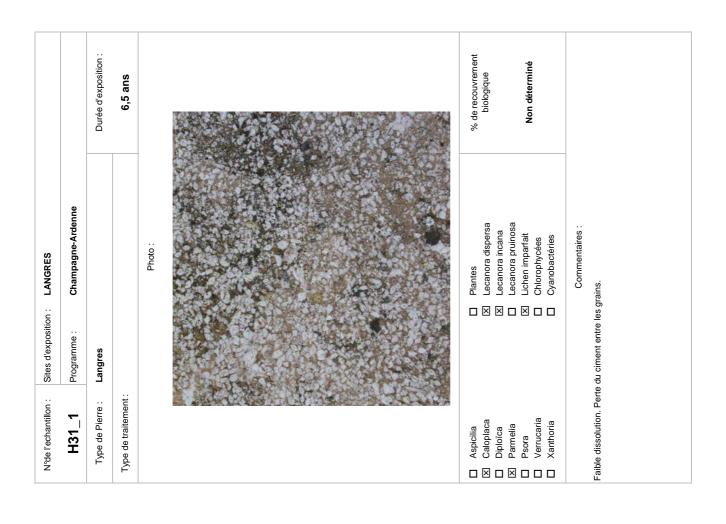






N°de l'echantillon :	Sites d'exposition : REIMS	
H14_1	Programme : Champagne-Ardenne	
Type de Pierre :	Langres	Durée d'exposition :
Type de traitement :	DF104	6,5 ans
	Photo :	
		% de recouvrement
_		anhiboioid
□ Parmelia□ Psora	☐ Lecanora pruinosa ☐ Lichen imparfait	Non déterminé
■ Xanthoria	☐ Cyanobactéries	
Faible dissolution du ciment. Quelques rares cavités où le:	Commentaires : Faible dissolution du ciment. Quelques rares cavités où les lichens imparfaits se développent.	







H33_1 Type de Pierre:	Programme :	Champagne-Ardenne	
Type de traitement :	Langres		Durée d'exposition :
			6,5 ans
		Photo:	
☐ Aspicilia	×	Plantes	% de recouvrement
		Lecanora dispersa	biologique
		Lecanora incana	
		Lecanora pruinosa	
	×	Lichen imparfait	Non déterminé
□ Verrucaria		Chlorophycées	
Xanthoria		Cyanobactéries	
Commentaire Dissolution importante du ciment, avec cavités très marquées.	ciment, avec cavité	Commentaires : s très marquées.	

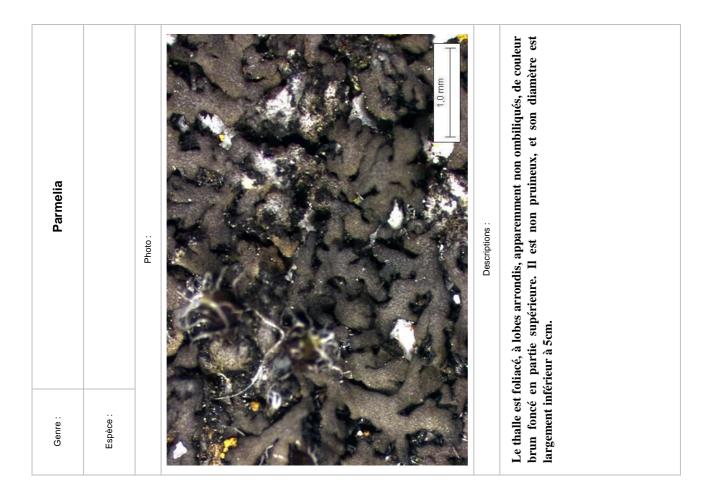


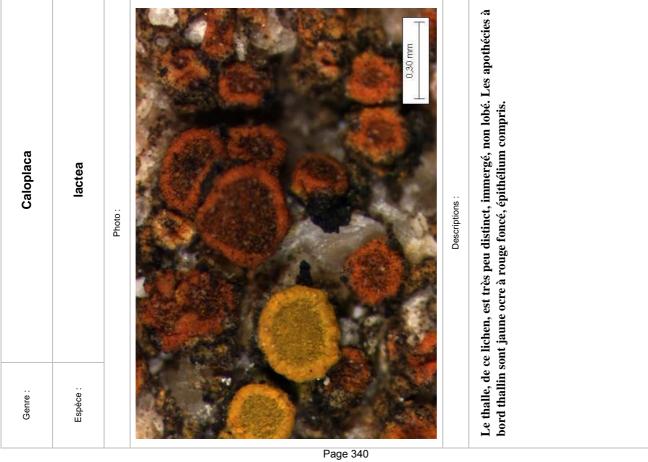


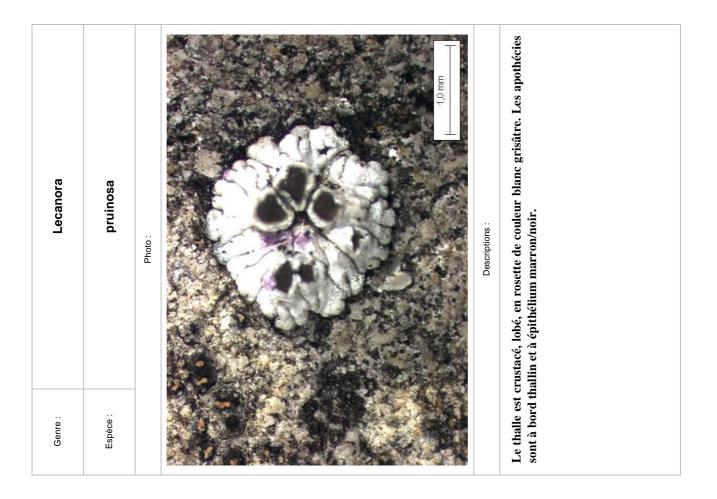
ANNEXE 7: Fiches lichens

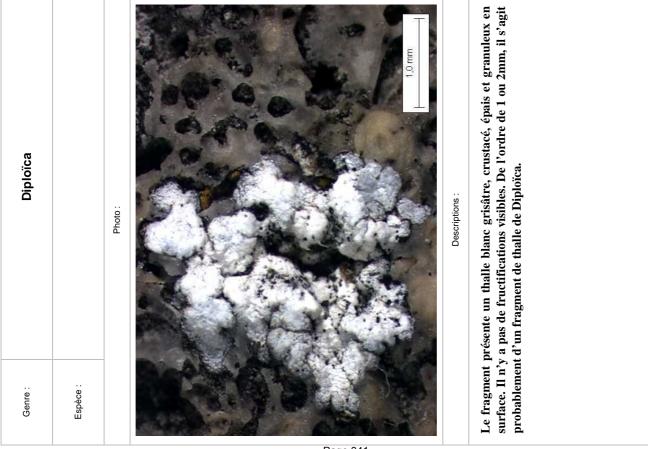
Xanthoria (Candelaria)		Photo:	Descriptions :	Le thalle est foliacé, jaune en plaques de lobes bien adhérentes au support. Le centre est gris pâle. Les apothécies, quant à elles, ne sont pas visibles. Il semble que le bord de certains lobes soit garni de soralies (amas granuleux). (E51)
Genre :	Espèce :			Le thalle est centre est gri que le bord d

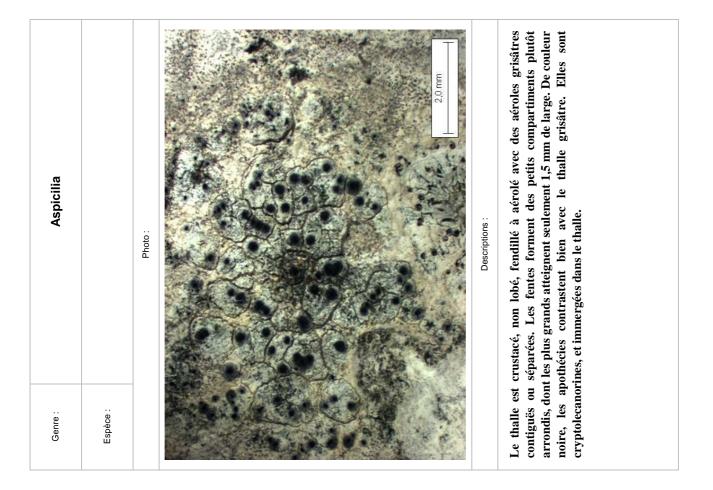
De couleur jaune vif, le thalle est crustacé, non lobé, granuleux quasiment pulvérulent. Les fructifications sont présentes sous forme d'apothécies à bord thallin, formant des disques orangés, elles sont dites lecanorines. Souvent observée, cette espèce lichénique est connue comme tolérant très bien les atmosphères des villes. (E51) Caloplaca citrina Descriptions: Photo: Espèce: Genre: Page 339

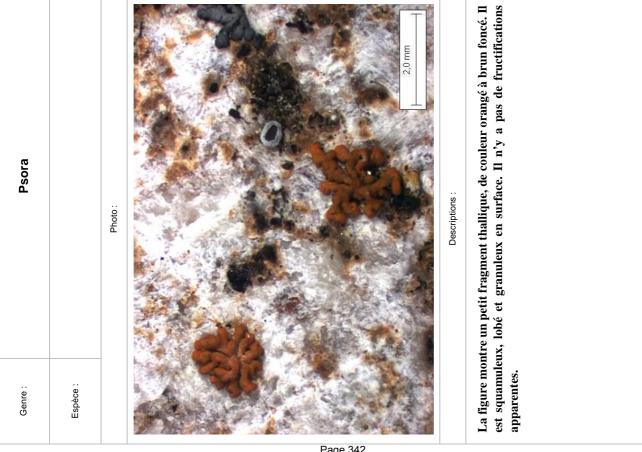


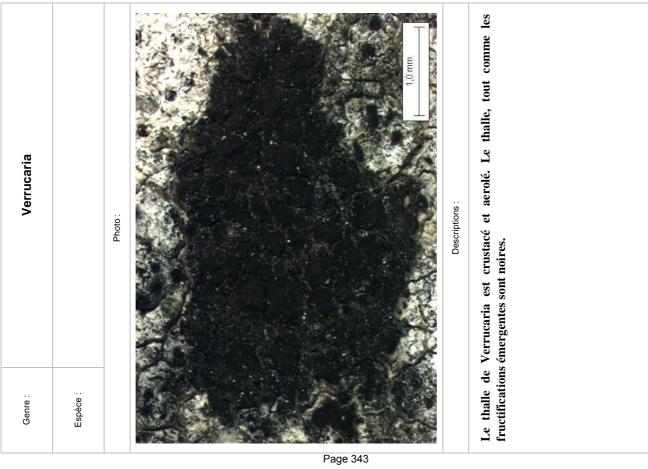






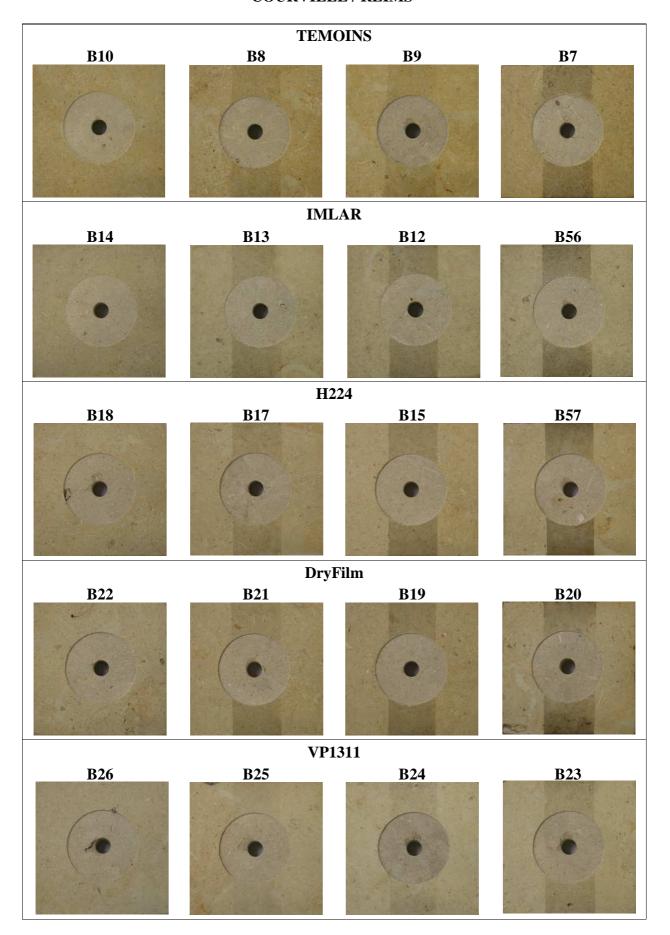




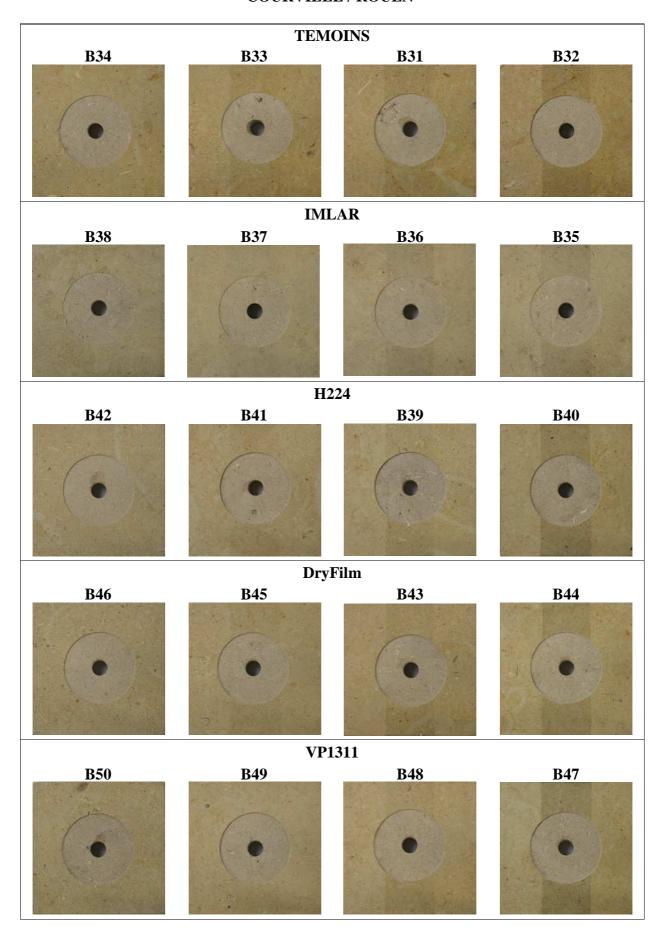


ANNEXE 8: Fiches Plaquettes

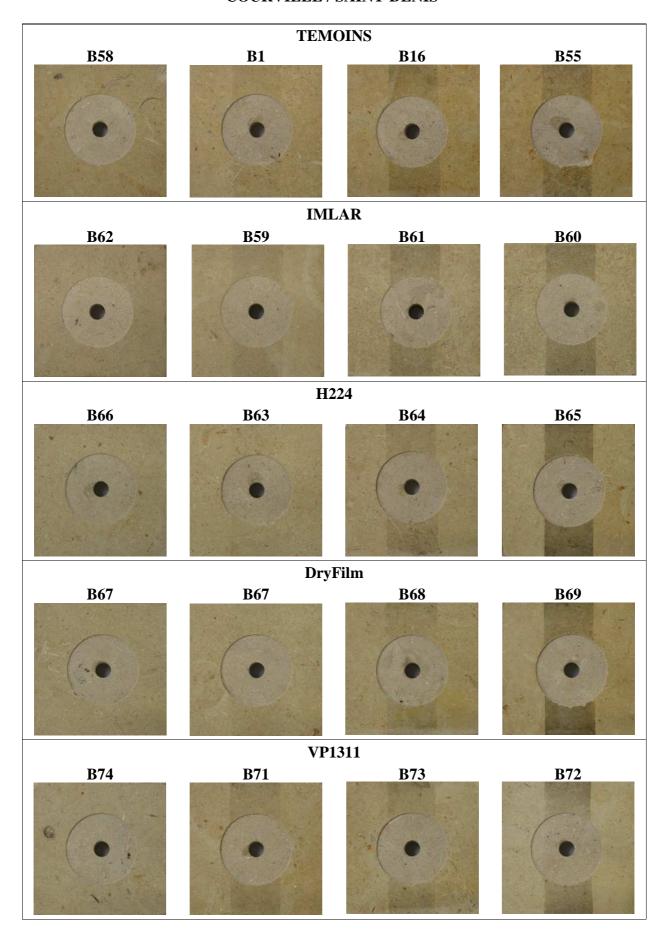
COURVILLE / REIMS



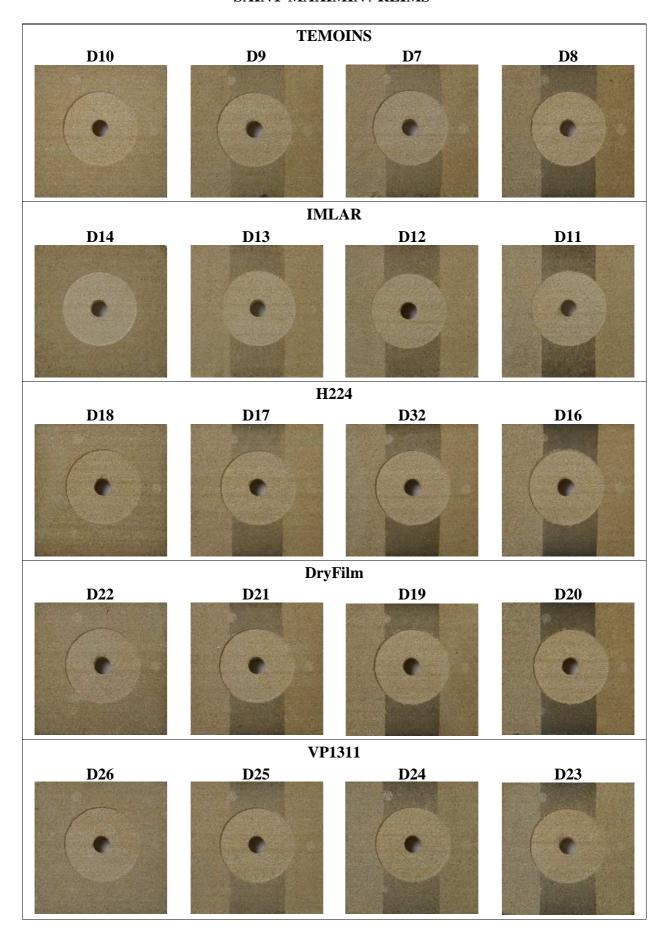
COURVILLE / ROUEN



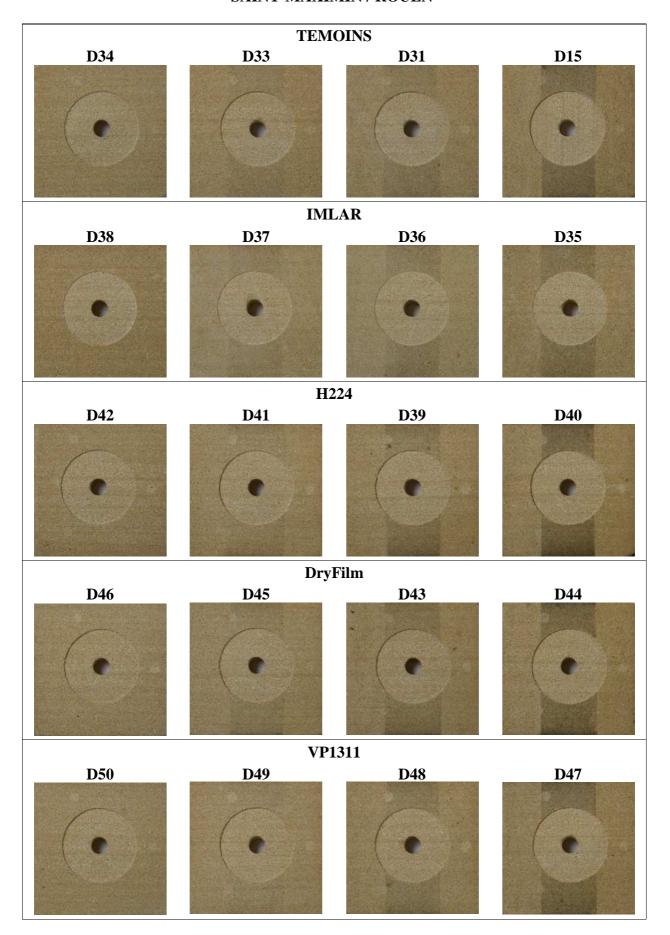
COURVILLE / SAINT-DENIS



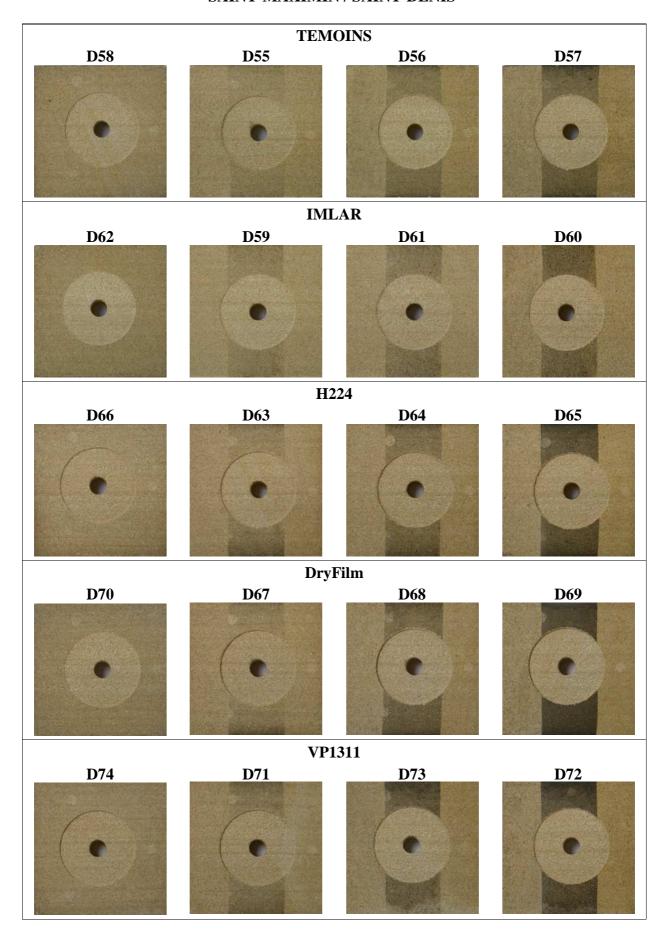
SAINT-MAXIMIN / REIMS



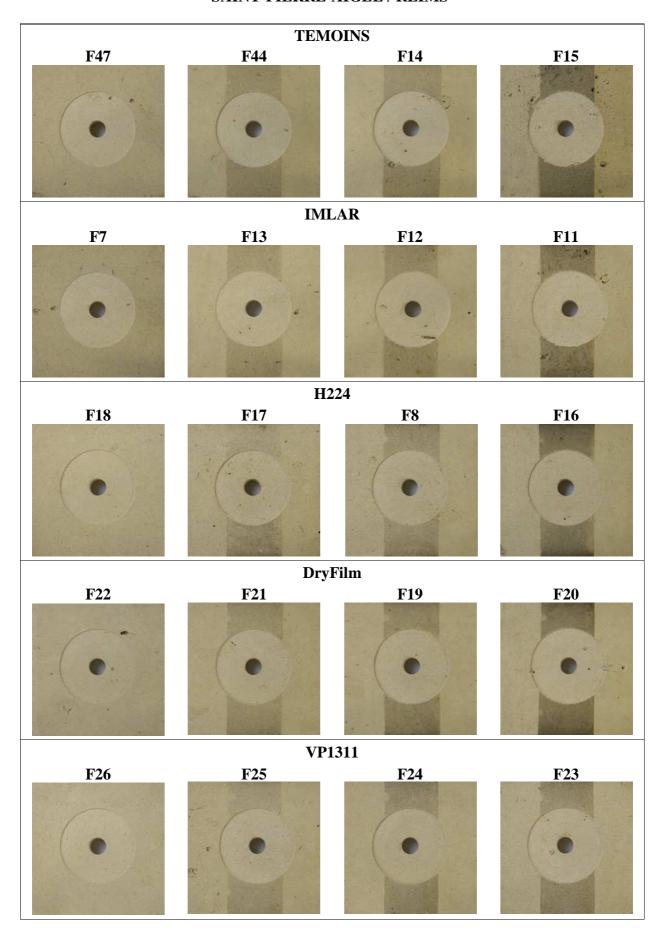
SAINT-MAXIMIN / ROUEN



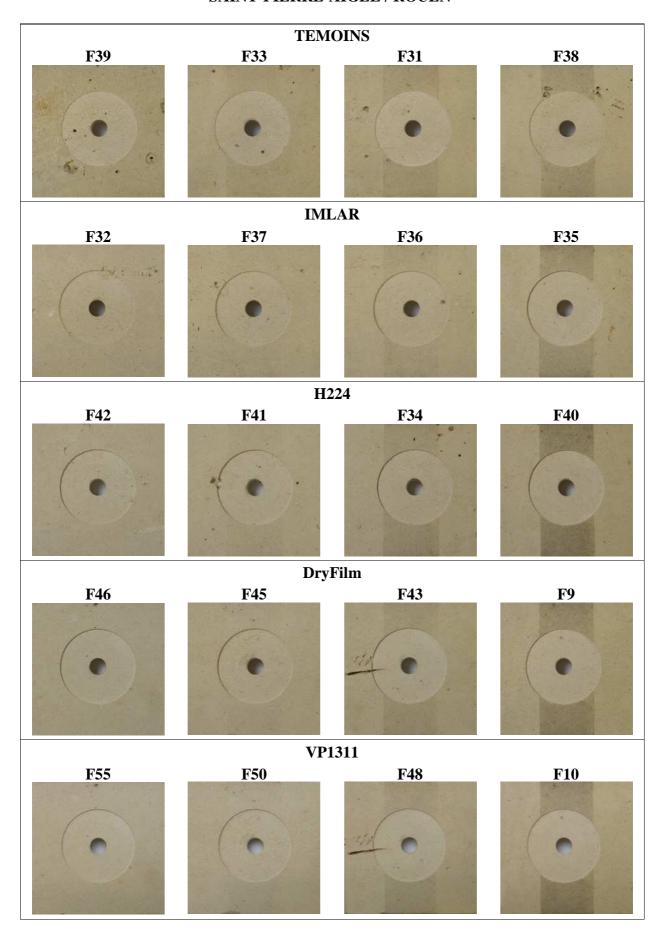
SAINT-MAXIMIN / SAINT-DENIS



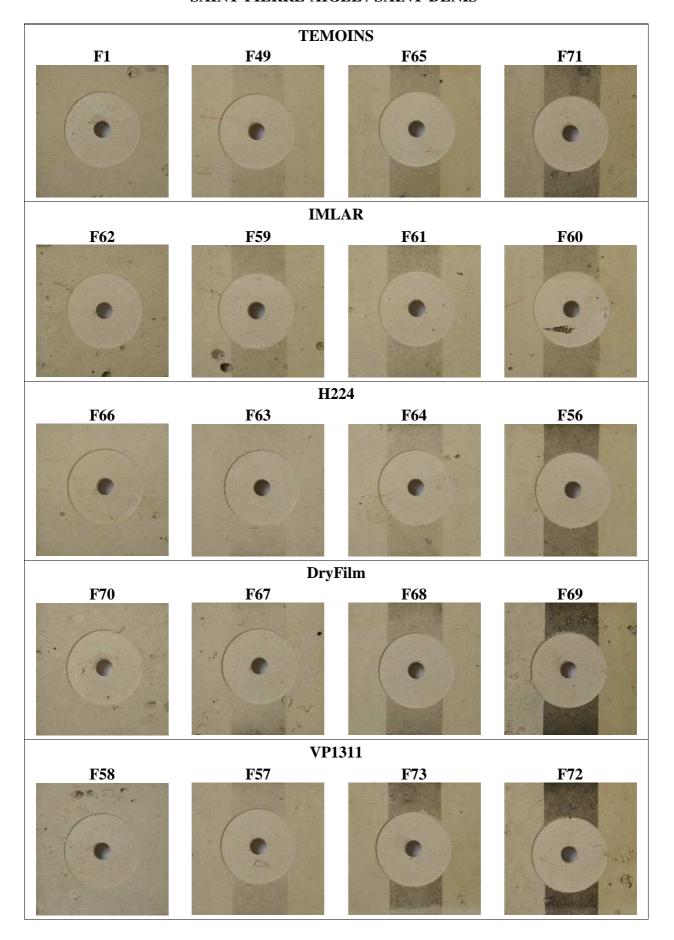
SAINT-PIERRE-AIGLE / REIMS



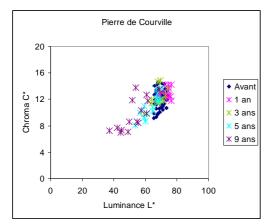
SAINT-PIERRE-AIGLE / ROUEN

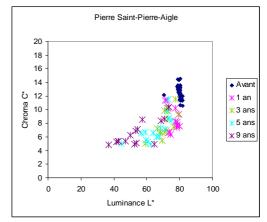


SAINT-PIERRE-AIGLE / SAINT-DENIS

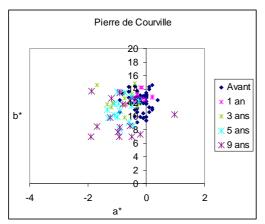


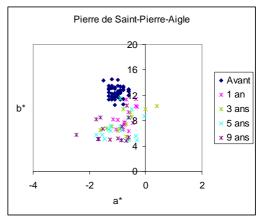
ANNEXE 9 : Données supplémentaires



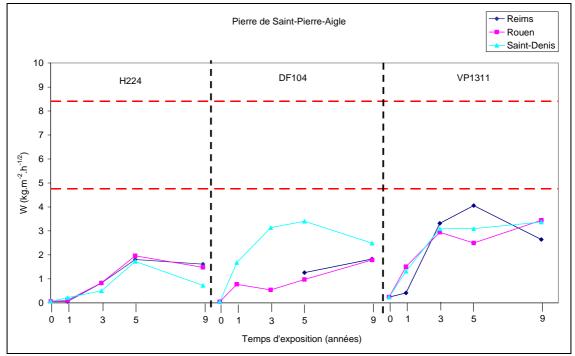


Variations de la chromaticité en fonction de la luminance pour les pierres de Courville et de Saint-Pierre-Aigle

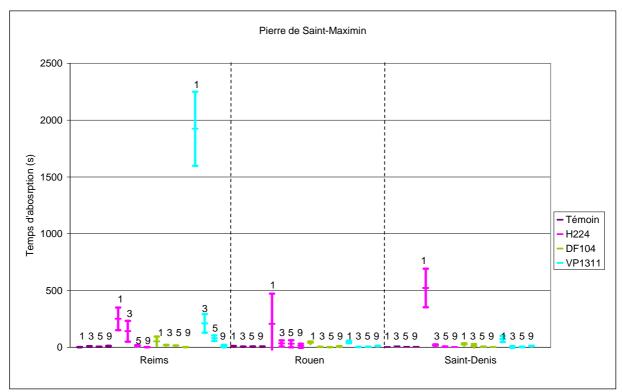




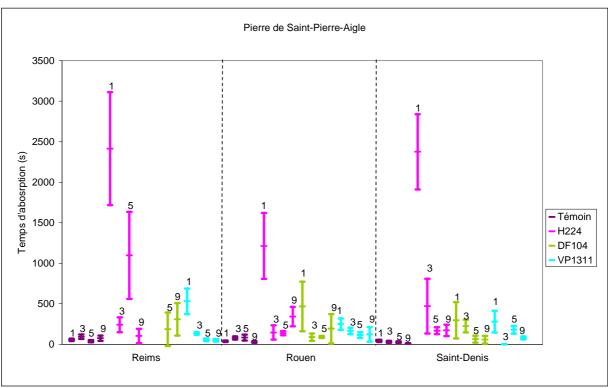
Variations des paramètres de chromaticité pour les pierres de Courville et de Saint-Pierre-Aigle



Variations du coefficient de capillarité en fonction du temps pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle

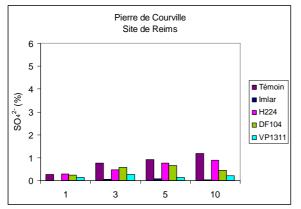


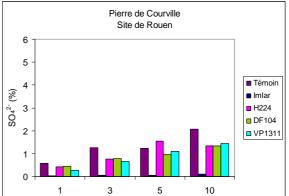
Variations du temps d'absorption d'une microgoutte en fonction du temps pour la pierre de Saint-Maximin

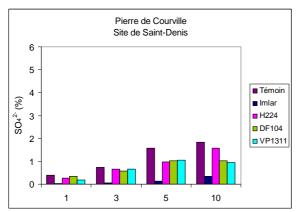


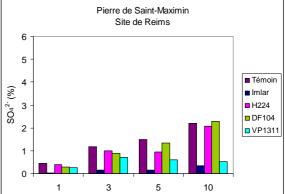
Variations du temps d'absorption d'une microgoutte en fonction du temps pour la pierre de Saint-Pierre-Aigle

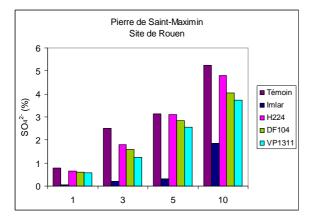
Taux de sulfates, en fonction des produits hydrofuges et de la durée d'exposition.

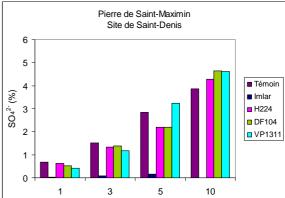


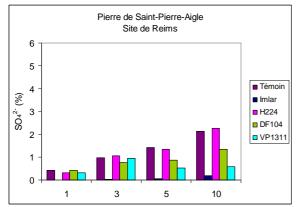


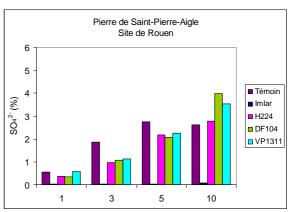


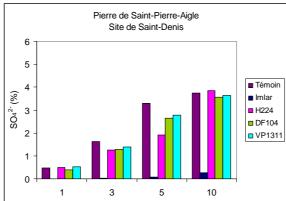












ANNEXE 10: Article Journal of Cultural Heritage

Water-repellent and biocide treatments: assessment of the potential combinations.

C. Moreau*, V. Vergès-Belmin, L. Leroux, G. Orial, G. Fronteau, V. Barbin

*Corresponding author: Claire Moreau

Abstract

It is a common practice to use several chemical products during restoration projects of monuments or sculptures. However, care must be taken when combining the products to avoid a misuse. For example, it is well-known that applying a biocide on stone before a water-repellent leads to a diminishment of the hydrophobic effect of the treatment. But the application of biocide after a water-repellent treatment has been poorly analysed, although studies have proven that the stone looses its hydrophobicity after the application of the biocide. Henceforth, this study investigates the effects of biocide application on a water-repellent film and focuses on the possibilities to restore the efficiency of the previous water-repellent treatment (after the application of the biocide). At first, the tests were performed on glass slides to understand the mechanisms, with the subsequent results revealing that the biocide product deposits on the water-repellent film. Then, the study focuses on determining methods to remove the remains of biocide on limestone samples, previously treated with a water-repellent. The water-repellent used in the study is an alkylpolysiloxane, Rhodorsil H224 from Rhodia.

Keywords: Water-repellence, H224, Biocide, Limestone, Microdrop test.

1. Research aims

A scientific research was carried out to evaluate the modifications induced by the application of a biocide based on quaternary ammonium on hydrophobic stones, previously treated with the water-repellent H224. The study deals with the assessment of the effects of biocide application on a water-repellent film and with the investigations of the possibilities to restore the hydrophobicity.

2. Introduction

The key function of a water-repellent is to prevent liquid water penetrating into the masonry, by capillary action [1]. The subsequent surface modification should reduce the microbiological colonisation, due to the limited access of moisture. However, the water-repellents do not prevent the growth of microorganisms, but simply delay it. As a matter of fact, microbial contamination of treated rock surfaces has been observed in long-term studies of exposed treated stones [2, 3]. Thus biocide treatments might be required on treated stones after years of exposure. Although biocide products are usually applied to destroy microorganisms on monuments, more and more are used to prevent any further re-colonisation. Nowadays, in some European countries, researchers recommend to apply a

protective treatment and a biocide at the end of restoration works to waterproof the stone and inhibit re-colonisation for long periods [4].

Nonetheless, combining several treatments must be executed with care as the products can interact with each other causing negative effects [5]. For example, the importance of waiting after the application of a biocide before treating with a water-repellent is now well-known amongst restorers. Indeed laboratory studies have shown that biocides may hinder the polymerisation of water-repellents [6, 7]. But the case of the application of biocide after a water-repellent treatment has been approached scarcely, concluding that no apparent problem appears [6].

The French institution, CEBTP, and the firm Rhone-Poulenc found evidence that biocide treatments, based on quaternary ammonium salts, disrupt the hydrophobic effect of former water-repellent treatments, such as polysiloxanes [7, 8]. In this investigation, performed in 1985, biocides were used to eliminate the green biocolonisation on full scale models of stonewalls, which were treated with several water-repellents fifteen years before. Before any treatment, the water repellency, evaluated by in situ water-uptake measurements, was between 90 and 100 % of the initial one [7]. After the biocide treatment, the full scale models were then retreated with Rhodorsil H224. This treatment did not perform well, as revealed evaluated by in situ water-uptake measurements, which increased significantly (around 20 %, with respect to the value measured after fifteen years of ageing, before any treatment). On the basis of these results, a laboratory research was performed by the same institutions to quantify the water uptake of stone samples after each one of the four following consecutive treatments: (i) water-repellent application, (ii) biocide application, (iii) water rinsing, (iv) water-repellent application. The study [8] confirmed that there was no remaining hydrophobic effect after the application of biocide, but also proved that in fact, the hydrophobic effect can be partially or entirely re-established, according to the nature of the products used, after rinsing with water. This study contradicts the thought that a biocide treatment does not interact with a previous water-repellent treatment.

Besides, in the field, where biocides are used to eliminate microorganisms, Nugari and Salvadori [5] noticed that conservators generally remove the biocide product, after its action has taken place. This is usually done by washing the surface with water, during the surface cleaning phase of the restoration plan. Also, Lazzarini and Laurenzi Tabasso recommend that biocide treatments "should always be followed by abundant rinsing in order to remove any residues of the biocide" [9].

However, even on a hydrophobic surface, water rinsing is not advised for sculptures, ornaments or weak masonry. Can poultices, that are commonly used to remove salts on stone masonry, be applied to remove remains of biocide after a treatment? Is the hydrophobic effect of the water-repellent treatment entirely restored? These are the issues that will be discussed in the following study, focusing on biocides based on quaternary ammonium salts, as they are more environmental-friendly products (A directive from the European Community limits the use of organic compounds, and thus the emulsion in water solvent are to be preferred).

3. Materials and methods

3.1. Materials

Two different French limestones are selected for the study, because of their different petrophysic properties. The first stone, from Courville, is dense with fine pores and it has a low capillary water

absorption while the Saint-Maximin stone is macroporous and has a high capillary water absorption (Table 1). The Courville stone is cut in cubes with edges of 50 mm and the size of the Saint-Maximin stone samples is 50x50x80 mm³. There are four samples of each limestone.

Table 1 : Petrophysic properties of Courville and Saint-Maximin stones.

	Density	Water	Mercury	Mean Pore	Capillary Water
		Porosity	Porosity	Diameter	Absorption
		(%)	(%)	(□m)	(kg.m ⁻² .h ^{-1/2})
Courville	2.2	17.8	21.9	0.16	1.5
Saint-Maximin	1.7	35.3	33.7	13.21	16.1

To allow a better understanding of the phenomena, some of the tests are also performed on glass slides before testing the limestones. Indeed, the glass slides have a flat and non-porous surface, thus the problems of roughness and porosity are avoided. The fifteen glass slides are those commonly used for thin sections (size 30x45x1.6 mm³).

3.2. Experimental set-up

3.2.1. Water-repellent treatment

First of all, the samples are treated with a water-repellent, an alkylpolysiloxane: Rhodorsil H224 from Rhodia.

The mixture, of 10% H224 in white-spirit, is applied on all the glass slides by dip-coating, while the stone cubes are treated by brush until no more product is absorbed by the stone. The water-repellent is applied only once, on the top surface of the stone samples.

The samples cure during 28 days at 20 °C, 58% of relative humidity (RH), following recommendations established according to our previous studies. Once the product cured, the "dry matter" is determined on the limestone samples. The dry matter (d [g.m⁻²]) evaluates the amount of active product that remains in the stone after treatment: $d = (m_c - m_a)/S$.

S: treated surface of the sample [m²];

m_o: mass of the sample before treatment [g];

m_c: mass of the sample after curing [g].

The dry matter in the Saint-Maximin stone is almost three times the one in Courville limestone (Table 2).

Table 2: Dry matter and penetration depth in the stone cubes after water-repellent treatment.

	Dry matter (g/m²)		Penetration depth (mm)	
Stone	Mean	Min-Max	Mean	Min-Max
Courville	557	435-732	4	2-7
Saint-Maximin	1411	1275-1543	8	6-10

3.2.2. Biocide treatment

After curing, the samples are treated, by brush, with a ready-to-use biocide, of quaternary ammonium type: Proxymousse (benzododecinium chloride, concentration < 2.5 %, as indicated in the technical data sheet). The treatment is repeated three times, with one day interval between each application. All glass slides are treated in the same way, except three of them that remain as references.

The samples stand for 28 days at 20 ℃ and 58% RH, before any measurement.

3.2.3. Elimination of the biocide

To eliminate the remains of biocide on the water-repellent film, three different methods are tested, on three glass slides each time (*Fig. 1a*):

- rinsing with distilled water, by spray
- · rinsing with distilled water, by spray, repeated three times
- application of poultices made of cellulose powder and distilled water.

While the first two techniques are modified from the Rhone-Poulenc experiment [8], the last one is adapted from the common use of poultices to remove salts from a stone. According to the results obtained on the glass slides, only the more efficient method is tested on the stone cubes (*Fig. 1b*).

3.4. Tests

For the analyses, the reference is the sample treated with the water-repellent and not the raw glass slide or stone.

3.4.1. Optical microscope observations

The glass slides are studied under an optical microscope Leica DMRM, by transmission. The magnification is first 10 and then 400.

3.4.2 Microdrop absorption (according to RILEM Test n91.8b) [10]

Microdrop absorption is used to assess the water-repellence of the outermost zone. The rate of a microdrop absorption by capillary action decreases in treated stone, due to the hydrophobic effect of the water-repellent film formed on pore walls.

A drop of 5 \Box L is deposited on the surface of the stone. The time necessary for its complete absorption or evaporation is registered.

At first, the test of the microdrop is performed on the glass slides, then on stone samples. On glass slides, there is no water absorption, only evaporation of the drop occurs, because there is no porosity. On stone samples, both phenomena, absorption and evaporation, can occur at the same time.

During the testing, four drops are applied on each glass slide, while nine drops are applied on the stone surface.

3.4.3. Determination of water absorption coefficient by capillarity (European standard EN1925) [11]

This test is useful for assessing the success of a water repellent treatment. As the water-repellent acts as a barrier against water penetration, the capillarity of treated stones is significantly reduced.

The treated top face of the cubes is put in contact with water. The stone samples are weighed at regular intervals, during 48 hours.

The water uptake coefficient W [kg.m⁻².h^{-1/2}] represents the amount of water absorbed per square meter as a function of square root of time.

This test is repeated three times on each sample: after application of the water-repellent treatment (the reference), after application of the biocide treatment and after poulticing.

3.4.4. Penetration depth measurements

At the end of the experiments, the limestone cubes are cut in two pieces, then soaked in water and the penetration depth is measured on the freshly cut surface as the borderline of "wetness" is clearly visible.

4. Results

4.1. Glass slides

4.1.1. Optical microscope observations

On Fig. 2, two images are depicted, Fig. 2a showing the glass slide coated with water-repellent, and Fig. 2b, the same glass slide after application of the biocide. In Fig. 2a, the water-repellent film appears to coat the glass slide uniformly, except for some small defects (bubbles, dust...). Fig. 2b reveals that the water-repellent film, which is uniform, is covered with areas of irregular shapes, delimited by a darker edge, which most probably correspond to remains of the biocide. The whiter spots look like a crystallisation of an undefined product.

After spraying water, the surface of the glass slide appears very inhomogeneous, as shown in *Fig. 3*. In *Fig. 3a*, there is a juxtaposition of grey zones and white stripes, which have different orientations. The grey zones are assumed to be remains of the biocide product, while the white stripes correspond to the water-repellent film. At higher magnification, in *Fig. 3b*, the edges of the remains of biocide are put in evidence: they are neat and indented, clearly separated by the white stripes of the water-repellent film.

This heterogeneous distribution of the biocide remains is probably due to the application technique with the brush, which creates more or less thick stripes of a biocide product. By spraying water, the less thick areas of biocide are cleared preferentially.

When repeated several times, the rinsing allows for a slightly better cleaning of the surface: less residues of biocide are visible on the water-repellent film, but the surface is still not evenly cleaned.

To conclude, it is obvious that the water spraying is not satisfactory. The cleaning is not homogeneous, as the biocide product is only partially removed from the surface of the water-repellent film.

Looking at *Fig. 4*, the application of poultices leads to a better elimination of the biocide product on the surface, than the technique of water spraying. Only some small darker zones (biocide product remains) are visible, while most of the surface corresponds to the water-repellent film in light grey. However, some residues of the poultice (black particles) are clearly noticeable on the surface.

4.1.2. Microdrop absorption

The results of the microdrop test on the glass slides are displayed in *Fig. 5*. The evaporation times for the reference samples, i.e. the evaporation time on samples treated with a water-repellent, are widespread, between 2 679 s and 4 057 s. Within the frame of this study, the mean value, which is

over 3 000s, will stand as a reference of a good water-repellent treatment. After the application of the biocide, the evaporation time drops considerably. The mean value is only 43% of the reference evaporation time, but the values are still widespread.

Single and multiple rinsing allow for a same increase of the evaporation time, reaching 71% of the water-repellent reference value. The repeated rinsing on glass slides does not increase the evaporation time. Moreover, the range of evaporation times, after rinsing, is now very narrow. The values of evaporation time after poulticing are less homogeneous, but the mean value is almost the same, reaching 69% of the reference value.

The different techniques used to remove the biocide lead to an increase of the evaporation time. Nonetheless the value is still lower than the reference time (water-repellent treatment).

4.2. Stone cubes

4.2.1. Penetration depth

The penetration depth of the H224 is lower in the Courville stone (4 mm) than in the Saint-Maximin stone (8 mm) (Tableau 2).

4.2.2. Microdrop absorption

For the two types of limestones, the reference value, i.e. the evaporation time on samples treated with a water-repellent, is slightly different, but in the same range: over 3 000 s, as shown on *Fig. 6*. After the application of the biocide, a high decrease of the evaporation time is observed: there is a drop of 90% for the Courville stone, while the evaporation time for the Saint-Maximin stone falls down to 10 s. After poulticing, the level of the evaporation time is restored at 80% of the reference value for the Courville stone and even 99%, in case of the Saint-Maximin stone. The poultice is a very efficient way to bring back the level of evaporation time close to its reference value, after the drop down due to the application of a biocide treatment.

4.2.3. Water absorption by capillarity

After the microdrop test, the water uptake coefficients are measured on the limestone samples. The results are displayed in Table 3. After the water-repellent treatment, the absorption is very low: on both stones, the coefficient is under 0.1 kg.m².h¹-1/2, which is the reference value for a good water-repellent treatment in the literature [12]. After the biocide treatment, the water uptake coefficient raises. The increase is more noticeable on the Saint-Maximin stone, since it is more porous and capillary than the Courville stone, as shown in Table 1. After poulticing, the water uptake coefficient is brought back to the reference level of 0.1 kg.m².h¹-1/2.

Table 3: Water absorption coefficient for Courville and Saint-Maximin stones (W in kg.m⁻².h^{-1/2}).

W (kg.m ⁻² .h ^{-1/2})	Water-repellent	Biocide	Poulticing
Courville	0,06	0,21	0,10
Saint-Maximin	0,04	3,09	0,12

The study of the water absorption by capillarity test charts (Fig. 7 and Fig. 8) can give a clearer indication about the capillary behaviour of the stone samples.

The curve of the sample treated with the water-repellent is almost linear with a low slope. The water-repellent film prevents water to penetrate the stones pore system.

After the biocide treatment, there is a great increase of the water uptake of the Saint-Maximin stone at the very beginning (the first ten minutes), proving that water penetrates the pore system of the stone. Then a decrease of the slope is observed: after penetrating few millimetres of the pore system, the water seems to be prevented from any further penetration. However, after one hour, another slower increase starts: the water is reaching the rest of the pore system. Because of the lower water uptake coefficient of the untreated stone, the phenomena is less visible on Courville limestone (*Fig. 8*) but still occurs.

The "poulticing" curve is almost a straight line, following the reference curve. At the beginning, the slope is slightly lower than the reference one, while after one hour, it is higher. The absorption behaviour of these two samples is very similar: it is very hard for the water to penetrate into the capillary system of the stones.

5. Discussion

Thanks to the study on the glass slides, it is underlined that the biocide treatment leaves a non-homogeneous layer, on the surface of the treated samples, which modifies the hydrophobic properties of the material. Indeed, the biocide product contains quaternary ammonium salts, which act as surfactants, and so reduce the surface tension of the material. After the application of the biocide, on some parts of the water-repellent film, where the product remains, water drops spread on the surface, and the evaporation time is therefore reduced.

The same phenomenon occurs on the stone surface as well. The water-repellent that deposited in the first millimetres of the stone acts as a barrier against water, and thus the evaporation time of a drop on the stone surface increases, while the water uptake coefficient decreases significantly. When a biocide is applied on a stone previously treated with a water-repellent, the biocide treatment is deposited in the first millimetres inducing a good wetability of the stone when put in contact with water. The biocide application clearly reduces the surface hydrophobicity of treated stones, and modifies their capillary behaviour. In that case, it is very important to have a higher penetration of the water-repellent than the one of the biocide treatment. Thus, if the water-repellent penetrates far enough in the stone, there is still an action from the water-repellent, preventing penetration of water further inside the stone.

Therefore, if, for a study, measurement of the hydrophobic properties is required on stone colonised by microorganisms, it is possible to treat the stone with biocide, to remove the remains of product by poulticing and finally to make the measurements without any modification due to the biocide treatment.

However, by poulticing the treated surface, persistence of the biocidal effect is lost immediately; on the other hand the biocidal effect of quaternary ammonium salts does not keep on for a long time, as the product can be rapidly dissolved in rainwater.

Other attempts to combine water-repellent and biocide treatments have been made to maintain biocidal effect for long periods, using other chemical types of biocide. The application of a mixture containing both the biocide and water-repellent products appears to show good performance to control growth of microorganisms [4], which was studied carefully but the water-repellency of the treated surface was neither tested after treatment nor after exposure.

It is important to stress that both biocide and water-repellent treatments should be tested separately but also in combination on samples, before any application on monuments surfaces, as their action

can be modified by mixing. Moreover, biocidal properties and water-repellent efficiency should be tested to check the effectiveness of the different products used.

6. Conclusion

It is now proven that, whether a biocide is applied before or after a water-repellent treatment, negatives effects are observed. In the field of conservation, it was already well known that a water repellent is not efficient if applied on a surface previously treated with a quaternary ammonium biocide. The present study establishes that there is also a loss of hydrophobicity when the application order of the treatments is inverted, i.e. when biocide is applied after the substrate has been treated with the water repellent.

Our results put in evidence that the biocide is restricted to a superficial layer of the substrate, treated with a water-repellent. Thus, the hydrophobic property diminishes near the stone surface and not in depth.

Moreover, the investigation reveals that the remains of biocide product near the stone surface can be easily removed by poulticing, while water rinsing is not recommended. This tends to prove that the biocide product is only deposited on the surface of the water-repellent film, apparently where no chemical interaction occurs. Indeed, in case of a loss of water-repellence due to biocide application on a substrate, the previous hydrophobicity will be recovered almost entirely after poulticing.

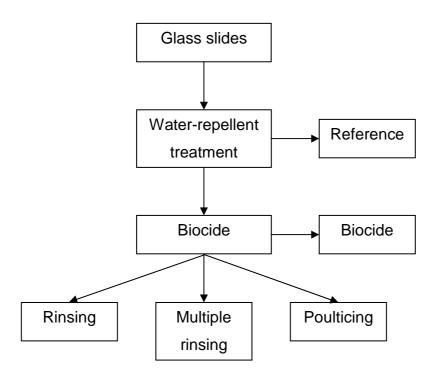
References

- [1] A.E. Charola, Water Repellents and Other "Protective" Treatments: A Critical Review, International Journal for Restoration of Buildings and Monuments 9(1) (1998) 3-22.
- [2] E. Von Plehwe-Leisen., T. Warsheid, H. Leisen, Studies of long-term behaviour of conservation agents and microbiological contamination on twenty years exposed treated sandstone cubes, in J. Riederer (Eds), Proceedings of 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, Germany, September 30-October 4, 1996, vol. 2, pp.1029-1037.
- [3] L. Cadot-Leroux L., F. Boutin, 5 années d'exposition aux pluies d'éprouvettes de pierres calcaires hydrofugées : premiers résultats., in CNRS Paris (Eds), Proceedings of Art et Chimie, les polymères, Paris, France, October 15-16, 2002, pp.132-137.
- [4] C. Urzi, F. De Leo, Evaluation of the efficiency of water-repellent and biocide compounds against microbial colonization of mortars, International Biodeterioration and Biodegradation (2007) (article in press).
- [5] M.P. Nugari and O. Salvadori, Biocides and treatment of stone: limitations and future prospects, in R.J. Koestler, V.H. Koestler, A.E. Charola, F.E. Nieto-Fernande (Eds), Proceedings of Art, Biology and Conservation: Biodeterioration of works of art, New-York, USA, June 13-15, 2003, pp. 519-535.
- [6] M. Malagodi, M.P. Nugari, A. Altieri, G. Lonati, Effects of combined application of biocides and protectives., in V. Fassina (Ed), Proceedings of 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, Italy, June 19-24; 2000, vol. 2, pp. 225-233.

- [7] Rapport CEBTP, Retraitement des murets hydrofugés en pierre de Saint-Vaast et de Tuffeau, Octobre 1985.
- [8] Rapport CEBTP, Action des fongicides CEQUARTYL A50, BE100 et Thaltox sur un muret en pierre calcaire retraité par l'hydrofuge Rhodorsil 224, 1987.
- [9] L. Lazzarini, M. Laurenzi Tabasso, An Extract from « Stone Restoration », in Advanced Workshop: analytical methodologies for the investigation of damaged stones, Pavia, Italy, September 14-21, 1990, Chapter VI.
- [10] RILEM Test n91.8b
- [11] European standard EN1925
- [12] H.R. Sasse., R. Snethlage, Methods for evaluation of stone conservation treatments, in N.S. Baer and R. Snethlage (Eds), Report of the Dahlem workshop: « Saving our architectural heritage : the conservation of historic stone structures », Berlin, Germany, March 3-8, 1996, pp. 223-243.

Figure 1: Experimental set-up for glass slides (a) and for limestone (b).

1a :



1b:

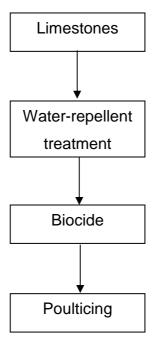


Figure 2: Microscope pictures of the glass slide. (a) water-repellent film, (b) water-repellent followed by biocide treatment.

(b)

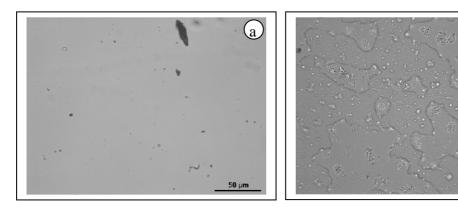


Figure 3: Microscope pictures of the glass slides after the following treatments: water-repellent/biocide/water rinsing. (a) general view, (b) detail.

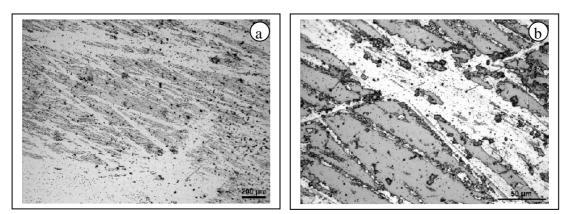


Figure 4: Microscope picture of a glass slide. After cleaning with poultices.

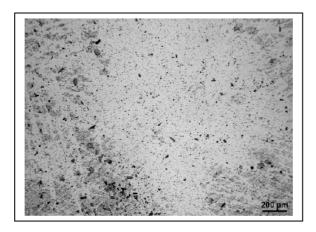


Figure 5: Results of the microdrop test on the glass slides.

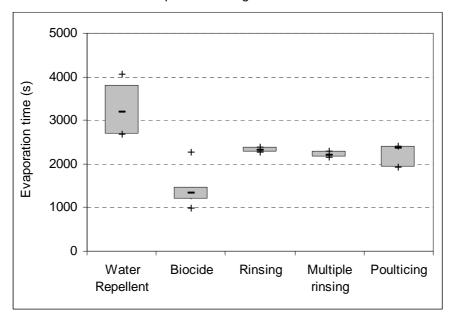
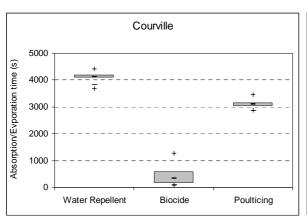


Figure 6: Results of the microdrop test on Courville and Saint-Maximin stones.



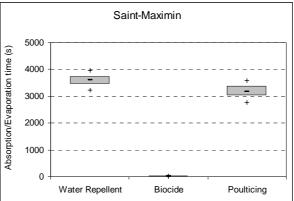


Figure 7: Water absorption capillarity charts for Saint-Maximin stone.

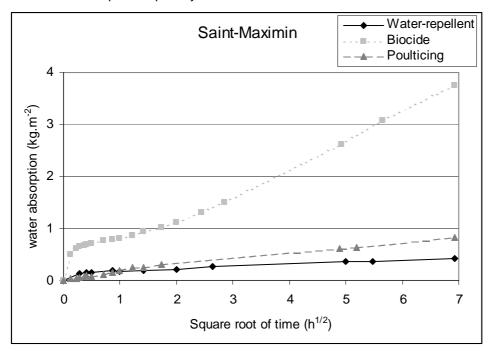


Figure 8: Water absorption capillarity charts for Courville stone.

