Library

musées et monuments · XVIII

la conservation préventive de la pierre

unesco

Dans cette collection :

I *Sites et monuments : problèmes actuels*
2e éd., 1953, 100 pages, 115 illustrations, plans, index. (Bilingue : français-anglais.) Épuisé.

II *Le traitement des peintures*
2e éd., 1952, 164 pages, 87 illustrations, diagrammes, index. (Bilingue : français-anglais.) Épuisé.

III *Cuzco. La reconstruction de la ville et la restauration de ses monuments*
1952, 47 pages, 59 illustrations et plans. (Publié également en anglais et en espagnol.) Épuisé.

IV *Sainte-Sophie d'Ochrida. La conservation et la restauration de l'édifice et de ses fresques*
1953, 28 pages, 37 illustrations et plans. (Publié également en anglais.) Épuisé.

V *Manuel des expositions itinérantes*
1953, 111 pages, 18 croquis, 70 illustrations. (Publié également en anglais.) Épuisé. [Voir vol. X ci-dessous.]

VI *Liban. Aménagement de la ville de Tripoli et du site de Baalbek*
1954, 32 pages, 3 plans, 8 croquis, 44 illustrations (Publié également en anglais.) Épuisé.

VII *Syrie. Problèmes de conservation et de mise en valeur des sites et monuments*
1954, 35 pages, 3 plans, 61 illustrations. (Publié également en anglais et en arabe.) Épuisé.

VIII *Les techniques de protection des biens culturels en cas de conflit armé*
1954, 222 pages, 112 figures, 117 illustrations. (Publié également en anglais.) Épuisé en français.

IX *L'organisation des musées. Conseils pratiques*
1959, 202 pages, 18 figures et 8 tableaux, 91 illustrations. (Publié également en anglais.)

X *Les expositions temporaires et itinérantes*
1965, 135 pages, 23 figures, 88 illustrations. (Publié également en anglais.)

XI *La préservation des biens culturels, notamment en milieu tropical*
Ouvrage rédigé en coopération avec le Centre international d'études pour la conservation et la restauration de biens culturels, Rome, 1969, 363 pages, 61 figures, 42 illustrations. (Publié également en anglais et en espagnol.)

XII *Musées et recherches sur le terrain*
1970, 180 pages, 44 figures, 35 illustrations. (Publié également en anglais.)

XIII *L'archéologie subaquatique : une discipline naissante*
1973, 322 pages, 67 figures, 97 illustrations. (Publié également en anglais.)

XIV *La conservation et la restauration des monuments et des bâtiments historiques*
1973, 288 pages, 36 figures, 37 illustrations. (Publié également en anglais.)

XV *Musées, imagination et éducation*
1973, 162 pages, 70 illustrations. (Publié également en anglais.)

XVI *L'homme et le paysage*
Préparé en collaboration avec la Fédération internationale des architectes paysagistes. 1979. 190 pages, 7 figures, 46 illustrations. (Publié également en anglais.)

XVII *La conservation des œuvres d'art pendant leur transport et leur exposition*
par Nathan Stolow. 1979, 136 pages, 55 figures. (Publié également en anglais.)

XVIII *La conservation préventive de la pierre* par Wieslaw Domaslowski

La conservation préventive de la pierre

Wieslaw Domaslowski, avec la collaboration d'Otylia Kozanecka, Janusz Krauze, Maria Rudy, Dorota Sobkowiak et Bozena Soldenhoff

Ouvrage traduit par Irena Woszyck pour le compte du Comité national polonais du Conseil international des monuments et des sites (ICOMOS)

unesco

Publié en 1982
par l'Organisation des Nations Unies
pour l'éducation, la science et la culture,
7, place de Fontenoy, 75700 Paris

Imprimeries Populaires,
Arts graphiques, Genève

ISBN 92-3-201932-9

© Unesco 1982

Préface

Le présent volume inaugure une série de traductions d'ouvrages consacrés à la protection du patrimoine culturel mobilier et immobilier que l'Unesco se propose de publier. Les techniques de préservation et de mise en valeur des biens culturels ont fait des progrès considérables qui résultent de l'attention croissante accordée au patrimoine partout dans le monde. Il nous a semblé souhaitable, pour répondre à un besoin souvent exprimé par les professionnels, de rendre accessibles à la communauté internationale certains ouvrages essentiels rédigés dans des langues de diffusion restreinte. Le plan de travail de l'objectif 7.6 (Préservation du patrimoine culturel) du Programme et Budget de l'Unesco pour 1979-80 (20C/5 approuvé), adopté par la Conférence générale à sa vingtième session, prévoyait en conséquence qu'une « nouvelle série de traductions sera entreprise en vue de la publication d'ouvrages importants touchant au patrimoine culturel ».

Ces traductions paraîtront dans des collections existant déjà, soit celle des « Musées et monuments », qui est formée d'ouvrages faisant le point, à un niveau avancé, de tel ou tel domaine spécialisé concernant la sauvegarde des biens culturels, soit celle de la « Protection du patrimoine culturel. Cahiers techniques : musées et monuments », consacrée à des exposés plus courts visant à fournir des informations pratiques tout particulièrement aux services des musées et de la protection des monuments dont les ressources sont limitées. Ces publications s'insèrent dans la perspective générale de la diffusion et de l'échange des connaissances et des expériences spécialisées.

Les ouvrages ainsi traduits ne sont pas des écrits que l'Unesco a commandés ou dont elle a encouragé la rédaction ; il s'agit plutôt de travaux scientifiques et techniques qui contribuent à l'avancement des connaissances dans le domaine de la sauvegarde du patrimoine. Beaucoup de ces travaux paraissent seulement dans la langue de leur auteur, ce qui prive ses homologues du monde entier du profit qu'ils pourraient en tirer. C'est cette insuffisance dans la diffusion internationale des connaissances qu'on se propose de pallier au moyen de traductions vers le français et/ou l'anglais, langues que presque tous les spécialistes sont amenés à pratiquer pour parfaire leur formation professionnelle.

Le professeur Wieslaw Domaslowski est un éminent spécialiste polonais qui, avec la collaboration des chercheurs de l'Université de Toruń, s'occupe depuis plusieurs années de tous les aspects de la conservation de la pierre. Il est connu des restaurateurs et spécialistes de la conservation pour ses efforts visant à faciliter la maîtrise d'un domaine difficile et à diffuser un maximum de connaissances sur les causes de détérioration des monuments et les méthodes pratiques de leur traitement. Ses travaux ont été portés à l'attention de l'Unesco par le Conseil international des monuments et des sites (ICOMOS), dont le Comité international de la pierre a souligné l'intérêt que présente le remarquable ouvrage de synthèse consacré

par le professeur Domaslowski à la conservation préventive de la pierre. La pollution et les autres facteurs détériorants liés à la civilisation technicienne aggravent constamment les phénomènes séculaires de détérioration qui affectent les édifices et sculptures en pierre. C'est pourquoi l'auteur attache une importance primordiale à la prévention, à l'intervention prophylactique. Les considérations qui sous-tendent cette préoccupation et les conclusions pratiques qu'il convient d'en tirer, fondées à la fois sur la théorie et sur les données de l'expérience, sont très clairement énoncées par le professeur Domaslowski dans son introduction.

Nous tenons à exprimer ici notre vive reconnaissance au Comité national polonais de l'ICOMOS qui s'est chargé de la traduction de l'ouvrage en français. Nous remercions également M. M. Mamillan, chef de service au Centre expérimental de recherches et d'études du bâtiment et des travaux publics (CEBTP), à Saint-Rémy-lès-Chevreuse, et à ses collègues qui ont bien voulu vérifier les termes scientifiques et techniques employés dans la traduction française. Nous profitons de la publication de ce texte pour inclure en annexe un autre document, préparé celui-ci pour le CEBTP et intitulé « Les résines synthétiques et leurs applications dans la conservation de la pierre ».

Le professeur Domaslowski a rédigé les chapitres 1, 2 (points 1 à 5) et 3, ainsi que l'annexe. Otylia Kozanecka et Wieslaw Domaslowski ont écrit le chapitre 4 (point 5) et Janusz Krauze et Bozena Soldenhoff le chapitre 4 (point 2), Maria Rudy le chapitre 5 (point 6) et 4 (point 3), et Dorota Sobkowiak le chapitre 4 (point 4).

Les auteurs sont responsables du choix et de la présentation des faits figurant dans cet ouvrage ainsi que des opinions qui y sont exprimées, lesquelles ne sont pas nécessairement celles de l'Unesco et n'engagent pas l'Organisation.

Table des matières

Liste des illustrations 9

Avant-propos 11

Notices bibliographiques 13

1 La résistance des roches à l'action des facteurs de détérioration et les symptômes de destruction 15

1. Roches éruptives, 15 ; 2. Roches sédimentaires, 15

2 Les causes de détérioration de la pierre 19

1. Action de l'eau, 19 ;
2. Action des gaz de l'atmosphère et de la pollution de l'air, 25 ;
3. Action des sels solubles dans l'eau, 30
4. Action des variations de température, 35 ;
5. Action des facteurs mécaniques, 40 ;
6. Action des facteurs biologiques, 43

3 La patine. Mécanisme de formation et propriétés 51

4 Méthodes de conservation prophylactique 58

1. Enlèvement des dépôts superficiels, 59 ;
2. Dessalage des pierres, 77 ;
3. Destruction des organismes vivants, 96 ;
4. Protection des pierres contre l'eau, 100 ;
5. Hydrophobisation des pierres, 108 ;
6. Protection contre les gaz agressifs, 129

Annexe
Les résines synthétiques et leurs applications dans la conservation de la pierre 131

Bibliographie 155

Liste des illustrations

1 Montée capillaire de l'eau dans le mur
2 Action destructrice de la pluie sur la pierre
3 Base de la colonne en pierre ravinée par l'eau
4 Affouillement des composants de la pierre par l'eau
5 Couche superficielle noire qui étanche les pores de la pierre
6 Efflorescence des sels provenant du sol à la surface de la pierre
7 Détérioration de la pierre par les sels
8 Détérioration de la pierre causée par la congélation et la décongélation de l'eau
9 Foisonnement et désintégration granulaire du marbre (saccharification)
10 Fissuration de la pierre causée par les fluctuations de température
11 Fissuration de la pierre causée par une tension statique
12 Fissuration de la pierre causée par la corrosion d'une cheville en fer
13 Grès à ciment calcaire couvert de lichens
14 Destruction d'un mur par des végétaux
15 Exfoliation des couches superficielles de la pierre
16 Exfoliation des couches superficielles de la pierre qui a subi une désintégration
17 Exfoliation de la peinture à l'huile de la surface de la pierre désintégrée
18 Schéma des zones de destruction dans une pierre poreuse au ciment calcaire
19 Élimination de la couche superficielle de la pierre au moyen de l'acide fluorhydrique
20 Élimination de la couche de peinture à l'huile couvrant la pierre à l'aide de la chaux en pâte et de la solution d'hydroxyde de sodium
21 Dessalage de la pierre à l'aide de compresses d'ouate cellulosique
22 Dessalage de la pierre à l'aide de compresses d'ouate
23 Dessalage par la migration des sels dans un milieu dilaté
24 Déplacement de la solution dans les capillaires
25 *a,b* Dessalage d'un objet sous la pression de la colonne d'eau
26 Dessalage des pierres par la méthode du bain statique
27 Dessalage par la méthode du bain dynamique
28 Dessalage d'objets en céramique par l'application du bain dynamique
29 Dessalage électro-osmotique par bain
30 Mécanisme du processus de dessalage par voie électro-osmotique
31 Efflorescences des sels
32 Cristaux de sulfate de sodium produits de la solution (5%) aqueuse [agrandissement]
33 Cristaux de sulfate de sodium produits du mélange eau et Polyéthylèneglycol 200 (1:1) [agrandissement]
34 Tuyauterie de drainage en terre cuite
35 Puits de drainage vertical
36 Double couche électrique sur les parois du capillaire rempli d'eau
37 Schéma de l'installation pour l'assèchement électro-osmotique du sol

38 Schéma de l'électropétrification (« cébertisation »)
39 Angle de mouillage
40 Rebroussage du liquide dans les capillaires

Wieslaw Domaslowski

Avant-propos

L'état de détérioration de la plupart des monuments en pierre peut être considéré comme alarmant, voire même catastrophique. Les méthodes de conservation prophylactique sont négligées et rarement appliquées, faute de moyens ou de fonds. Les objets en pierre s'effritent, s'écaillent et se désagrègent. En général, ils ne sont soumis à une restauration totale que lorsqu'ils sont très abimés ; on procède alors à l'enlèvement ou, parfois, à la consolidation des parties affaiblies de la pierre, et l'on reconstitue ensuite les éléments endommagés. Malheureusement, si elle est mal exécutée, la conservation peut causer des altérations irréversibles.

Il convient aussi de souligner qu'aucune restauration, même la plus parfaite, qu'aucune consolidation efficace de la pierre et qu'aucune reconstitution ne sauraient remplacer la préservation et l'entretien permanents des biens culturels. La prophylaxie doit être la préoccupation essentielle du restaurateur. Les résultats obtenus par les services de conservation ne doivent pas se mesurer au nombre de monuments et d'objets ressuscités, mais à celui des biens culturels résistant aux changements et aux détériorations. Seule la conservation ainsi conçue permet de garder intact le patrimoine artistique, historique ou culturel dans toute son authenticité. Les mesures radicales de conservation et les réparations générales altèrent cette authenticité et ne laissent trop souvent qu'une copie plus ou moins réussie de l'objet traité.

Les détériorations subies par les pierres des sculptures ou des édifices sont de deux sortes : les détériorations cachées, qu'un examen superficiel ne permet pas de déceler, et les détériorations visibles à l'œil nu. Les premières comprennent surtout la formation de fissures capillaires et de microfissures dans la pierre, le premier stade de décomposition, le déplacement du liant, sa décomposition et les réactions chimiques, c'est-à-dire tous les processus tendant à affaiblir la cohésion des composants des pierres. Ces symptômes de détériorations cachées s'accompagnent souvent, surtout dans les centres urbains et industriels, de la formation de dépôts noirs ou gris à la surface de la pierre, de déformations croûteuses, de taches diverses, de films et d'efflorescences. Avec le temps, les détériorations sont de plus en plus visibles et, suivant le type de pierre et la nature des facteurs de détérioration, on observe des fissurations, des crevasses, des décohésions le long des couches de sédimentation, des boursouflures, des écaillages, des effritements, le rainurage de la surface, la pulvérisation de la pierre, le détachement des dépôts, l'effritement des parties internes de la pierre en décomposition, ainsi que des déformations.

Tous ces symptômes de détérioration résultent de l'action simultanée de nombreux facteurs dont le restaurateur doit tenir compte et dont l'intensité dépend des conditions dans lesquelles se trouve l'objet et des propriétés de la pierre qui le constitue.

Le choix des méthodes et des moyens de conservation est dicté par les causes de l'altération et par la nature des pierres.

Par activité prophylactique, il faut entendre la prévention des détériorations et la limitation de l'influence des facteurs provoquant la naissance de détériorations cachées. En d'autres termes, son but est de prévenir des changements nuisibles dans l'objet.

Le champ de la prophylaxie est étendu, mais l'imperfection des méthodes ne permet pas de stopper totalement les processus de détérioration. L'activité prophylactique se présente sous deux aspects.

Le premier – l'entretien – comprend des mesures qui n'entraînent aucun changement des caractéristiques de la pierre ; son but est d'éliminer tous les facteurs susceptibles de causer ou d'accélérer la détérioration. Ces mesures comprennent le nettoyage systématique de la surface des objets afin de prévenir l'étanchement des pores superficiels de la pierre, la formation de dépôts et l'infiltration de sels solubles dans l'eau, ou l'enlèvement éventuel de ces sels, l'élimination de la végétation, la protection contre les brusques variations de température et contre les détériorations mécaniques, ainsi que la prévention contre l'action des agents chimiques. L'entretien systématique des objets en pierre permet de maintenir en bon état les édifices et les sculptures isolés, et de prévenir leur détérioration.

Le second aspect de la conservation prophylactique est la protection des pierres par l'application de substances adéquates. Toutefois, ce genre d'opération entraîne, très souvent, une modification des propriétés de la pierre. Elle constitue une ingérence qui ébranle de façon temporaire ou durable le système existant et ne peut pas toujours être pratiquée.

Il faut citer ici l'hydrophobisation, l'enlèvement des dépôts et l'introduction de substances neutralisantes.

Pour que les résultats des mesures prophylactiques soient satisfaisants, le restaurateur doit connaître les propriétés des pierres et les causes de leur détérioration.

Il ne faut pas perdre de vue qu'une substance possédant par ailleurs les meilleures propriétés peut causer de sérieuses détériorations à l'objet traité si elle n'est pas appliquée convenablement.

Considérant la conservation prophylactique des biens culturels comme un problème d'importance primordiale, le groupe de chercheurs de l'Institut de conservation des biens culturels de l'Université Nicolas Copernic à Toruń (Pologne) a élaboré le présent ouvrage à l'intention des étudiants qui se spécialisent dans la conservation des monuments historiques en pierre. Son but est de leur faciliter la maîtrise de cette discipline, de les informer des causes de détérioration des monuments et des méthodes pratiques de leur traitement et de leur permettre d'agir en connaissance de cause à partir des données théoriques fondamentales.

En résumé, cet ouvrage a pour objet d'enseigner le respect de l'œuvre d'art et de faire connaître les moyens d'assurer sa protection.

Il pourra aussi être utile à tous les restaurateurs qui s'occupent de la protection et de la conservation des biens culturels. Néanmoins, la bonne compréhension de son contenu et l'application convenable des méthodes décrites exigent une connaissance des bases de la géologie, de la pétrographie, ainsi que de la chimie et de la physique.

Il s'agit là d'un premier essai de synthèse des problèmes que pose la conservation des monuments historiques en pierre fondé à la fois sur la littérature mondiale relative à ce sujet et sur les recherches des auteurs. Toutes les remarques et propositions seront les bienvenues et pourront être prises en considération lors d'une éventuelle réédition.

Au nom des auteurs, je tiens à exprimer ici notre vive gratitude au professeur Raymond Lemaire, président de l'ICOMOS, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cet ouvrage.

Je remercie également le conservateur général des monuments historiques de Pologne et le Comité national polonais de l'ICOMOS pour les facilités accordées en vue de la traduction en français de notre ouvrage.

Notices biographiques

Wieslaw Domaslowski est né en Pologne en 1926. Il a fait ses études supérieures à l'Université Nicolas-Copernic de Toruń : licence de chimie (1952), doctorat ès sciences naturelles (1964), «habilitation» en chimie (1967), professorat ès lettres (1975). Dès 1952, il s'est spécialisé dans la conservation. En 1968, il a été nommé à la chaire de technologie et de techniques picturales à l'Institut de conservation de l'Université Nicolas Copernic dont il est devenu le directeur en 1969. Depuis 1969, il est également titulaire de la chaire de conservation architecturale. Entre 1968 et 1977, il a dirigé le Laboratoire scientifique de conservation de la pierre à Toruń. En 1978, il a été vice-recteur de l'Université Nicolas-Copernic, chargé des questions scientifiques. Membre de l'ICOMOS, il a participé à plusieurs conférences internationales sur les problèmes de la conservation.

Mme Otylia Kozanecka : études à l'Institut de la conservation des biens culturels de l'Université Nicolas-Copernic de Toruń (1970) ; diplôme de conservation des objets d'art. Travaille actuellement aux ateliers de la conservation des monuments à Toruń et se spécialise dans la conservation des peintures murales.

Dr Janusz Krauze. Diplômé de chimie en 1965 à l'Université Nicolas-Copernic de Toruń. Travaille actuellement à l'Institut de la conservation des monuments. Après avoir présenté sa thèse de doctorat en 1974, il est devenu adjoint dans cet institut. Spécialiste de la conservation des objets en métal.

Mme Maria Rudy. A étudié la conservation des objets d'art à l'Université Nicolas-Copernic de Toruń. Diplômée en 1970. Travaille actuellement à l'Institut de la conservation des monuments. Spécialiste de la conservation de la pierre.

Mme Dorota Sobkowiak : études à l'Institut de chimie de l'Université Nicolas-Copernic de Toruń (1970). Diplômée de chimie. Actuellement, travaille au Laboratoire scientifique de la conservation de la pierre, à Toruń, où elle fait des recherches sur la consolidation de la pierre.

Dr Bozena Soldenhoff : études à l'Université Nicolas-Copernic de Toruń. Diplômée en 1961. Docteur ès-lettres, spécialiste de la conservation du bois. Adjoint à l'Institut de la conservation des monuments de l'Université Nicolas-Copernic de Toruń.

La résistance des roches à l'action des facteurs de détérioration et les symptômes de destruction

I

Les pierres naturelles, et plus précisément les roches, sont le produit de processus géologiques survenant dans l'écorce terrestre. Leurs propriétés chimiques et physiques dépendent autant de leur genèse que du genre et de la quantité des minerais entrant dans leur composition. Ainsi, les roches éruptives, sédimentaires et métamorphiques ne sont pas les seules à se définir par des propriétés distinctes, car il en est de même des différents genres de roches appartenant à ces groupes. Leur composition minéralogique détermine leurs propriétés chimiques. Elle détermine aussi leur structure, leur texture et leurs traits physiques et mécaniques.

1 ROCHES ÉRUPTIVES

Les roches éruptives appartiennent aux roches les moins susceptibles de se détériorer et sont pourtant peu utilisées dans les monuments historiques (en particulier dans la sculpture). Elles se caractérisent par leur compacité et leur faible perméabilité. Leur détérioration très lente est souvent due à l'altération des aluminosilicates et aux brusques changements de température (affaiblissement de la cohésion des roches ; désintégration granulaire). Cette détérioration atteint les couches superficielles de la roche. L'influence de la composition minéralogique sur la résistance de ces roches est très caractéristique : les roches éruptives constituées en grande partie de feldspaths s'altèrent plus rapidement que celles qui en sont dépourvues. Les roches éruptives comprenant des feldspaths, du quartz et du mica s'altèrent également plus vite que les mêmes roches sans mica. Dans le cas de présence de mica, les roches contenant de la biotite s'altèrent plus rapidement que celles composées de muscovite.

2 ROCHES SÉDIMENTAIRES

Grès

Les propriétés des pierres appartenant aux roches sédimentaires sont très variées ; elles résultent autant de leur composition minéralogique que de leur structure et de leur texture. La résistance des grès quartzeux dépend principalement du genre et de la quantité du liant cimentant les grains de quartz, ainsi que de sa porosité et de sa perméabilité à l'eau. Les grès au liant siliceux, bouchant complètement les pores, résistent aussi bien à l'action des facteurs chimiques qu'à l'action des facteurs physiques et mécaniques. On les rencontre fréquemment dans les monuments historiques et leur état de conservation est en général meilleur que celui des autres roches sédimentaires. Cela résulte de la résistance des minerais qui les composent et de leur faible perméabilité à l'eau. Les symptômes de détérioration présentés le plus souvent par ce genre de grès sont la formation de dépôts noirs superficiels et – au stade final – l'écaillage. Sous ces dépôts, la désintégration du grès peut s'opérer. Dans les cas de grès fort stratifiés, on observe également la décomposition.

Les grès au liant calcaire utilisés le plus souvent dans les monuments historiques sont moins résistants. Leurs propriétés sont très variées ; elles dépendent de leur texture, du degré de remplissage de l'espace entre les grains de sable par le liant et de sa forme (cristalline ou amorphe), ainsi que des additions de minerais accessoires (feldspaths, glauconite et autres).

Les grès à porosité et perméabilité faibles, et dont le liant est formé par cristallisation, ne sont pas facilement altérables. Leur détérioration est généralement due aux modifications survenues dans le liant (dissolution, lessivage, décomposition chimique) et aux variations de température. Le processus de destruction s'opère habituellement à la surface et dans les parties peu profondes, adjacentes à la surface de la pierre. Les pierres très exposées à la pluie (dômes, fragments de sommets d'édifices, pinacles, etc.) offrent généralement une surface propre, rugueuse et inégale due au lessivage de leurs particules. Leur résistance mécanique est moindre, en raison de la perte partielle du liant. Sur les surfaces moins exposées et sur les parties protégées des intempéries (par exemple, les parties inférieures des corniches, les profondeurs des plis de robes pour les sculptures), mais mouillées périodiquement (remontée capillaire, suintement, condensation de la vapeur d'eau), se forment des dépôts noirs (atmosphère industrielle, urbaine) dont la dureté, l'étanchéité et la grosseur sont remarquables. Après un certain temps, ces dépôts éclatent, libérant par les fentes une poudre pierreuse, et finissent par tomber en découvrant une pierre assez profondément désagrégée. Sous la couche éluviale, la pierre garde ses propriétés originelles. En plus des symptômes décrits, on observe une désintégration de la surface et une délamination le long des couches sédimentaires.

Les grès au liant argileux appartiennent aux pierres offrant une très faible résistance à l'action des agents atmosphériques, principalement de l'eau. On les trouve donc rarement dans les biens culturels exposés à l'air libre. Leur vulnérabilité est due au gonflement du liant sous l'influence de l'eau, ce qui les rend très sensibles au gel.

Les liants présents dans les grès sont généralement mixtes et, suivant la prépondérance d'un des composants, le genre et la quantité des minerais secondaires, la structure et la texture, la pierre possède des propriétés différentes. Le processus de détérioration de ce genre de grès s'accompagne des symptômes décrits ci-dessus.

Calcaires

Les calcaires, comme les grès, se distinguent par des propriétés très variées et constituent le matériau de nombreux monuments historiques de l'est et du sud de la Pologne. La diversité de leurs caractéristiques est due principalement à l'influence des débris d'organismes animaux et végétaux à partir desquels sont formés les calcaires d'origine organique, aux processus chimiques donnant naissance à des substances secondaires accompagnant ces dépôts, ainsi qu'aux processus chimiques, physiques et géologiques provoquant leur pétrification et leur diagenèse. La résistance des calcaires à l'action des facteurs atmosphériques et mécaniques change sensiblement suivant leur composition minéralogique, mais elle est, en général, plus faible que celle des grès au liant siliceux. Les plus résistants sont les calcaires compacts et, parmi eux, les variétés cristallines (le marbre tectonique) dans lesquelles les grains de calcite se rejoignent pour former une roche compacte peu poreuse. Une grande résistance caractérise également les calcaires rocheux, qui forment des roches dures à faible perméabilité. Les mêmes propriétés se retrouvent dans les vrais marbres (roches métamorphiques). Par contre, les calcaires légers sont très poreux et perméables à l'eau.

La résistance des différentes roches calcaires dépend beaucoup des substances accessoires : argiles, bitumes, composés de fer, silice, magnésite, quartz, cornéennes, silex, débris inorganiques d'organismes animaux et végé-

taux, etc. Parmi ces substances, le carbonate de magnésie influe favorablement sur la durabilité des calcaires. Par contre, les liants cimentant les molécules du calcaire (argileux par exemple) ont une influence négative, de même que les molécules des minéraux qui s'y trouvent (mica, quartz), les inclusions étrangères dans la roche (cornéennes, silex) et, parfois, les substances sursaturant les calcaires poreux (silice). Ils affaiblissent la cohésion de la roche, augmentent sa perméabilité, son hygroscopicité, et diminuent sa résistance mécanique en la rendant sensible aux changements de température.

Dans le cas des marbres et des calcaires cristallins, à la surface polie, le processus de détérioration commence par la perte du poli et la formation d'efflorescences. Si leur surface n'est pas rectifiée et polie pendant un certain temps, il s'y forme des dépôts, ou bien elle devient rugueuse et présente de petites fissures. Elle commence à se décomposer, à s'écailler et à s'effriter. Les mêmes signes de détérioration se manifestent sur les calcaires compacts. Parmi les détériorations typiques des calcaires cristallins, on peut mentionner la dilatation, qui se traduit par le boursouflement des couches superficielles, dû à l'augmentation de leur volume. On observe aussi une déformation (gauchissement) des plaques de marbre plus minces causée par les mêmes facteurs.

La saccharification est une autre altération caractéristique des marbres. Elle résulte de la désintégration des cristaux. Parmi les altérations typiques de certains calcaires compacts, on peut citer encore la fissuration en fragments irréguliers.

Contrairement à ce qui se passe pour les roches décrites plus haut, la détérioration des calcaires légers ne s'effectue pas uniquement à la surface, mais aussi en profondeur. Le liant se dissout et s'accumule à la surface, ce qui provoque un affaiblissement des couches intérieures, assure l'étanchéité et la consolidation de la surface.

De plus, on observe sur ces calcaires l'émiettement des inclusions se présentant sous forme d'amas, de concrétions, de pierrailles. Des inclusions comme par exemple le silex et les cornéennes se détachent en raison de la corrosion qui attaque la fine couche de calcaire silifiée qui les entoure et qui devient plus perméable et plus friable. Les dommages ainsi causés à la surface sensiblement développée augmentent les possibilités destructrices des agents extérieurs.

Étant donné les propriétés du carbonate de calcium, les calcaires sont particulièrement sensibles à l'action de l'eau et réagissent facilement aux composants de l'atmosphère. Aussi l'influence des facteurs détériorants est-elle particulièrement visible sur la surface des objets en calcaire. Du côté aéré, les édifices et les sculptures ont habituellement une surface peu modifiée, sans dépôts, et leur état de conservation est en général satisfaisant. En fonction de l'homogénéité de la roche, leurs surfaces sont polies ou rugueuses et présentent parfois des rainures verticales résultant de l'action mécanique de la pluie. Sur les surfaces non lavées par la pluie, on observe, par contre, la formation de dépôts superficiels, leur écaillage et le détachement du calcaire pulvérulent.

En plus des dépôts étanches, souvent polis, on remarque également des déformations coquillères de formes extérieures variées, rappelant les champignons ou les choux-fleurs. Celles-ci se forment lorsque les pores du calcaire sont espacés. Les sinters calcaires formés devant les pores à la suite des processus de corrosion se rejoignent après un certain temps, créant des formes déterminées. Le calcaire sous-jacent se désintègre également.

Les roches sédimentaires d'origine chimique comprennent de l'anhydrite et du gypse, ainsi que sa variété à grains fins, l'albâtre. Les roches de ce type sont très sensibles à l'action de l'eau. Toutefois, comme les objets faits de ces matériaux se trouvent presque exclusivement dans les musées, ils ne feront pas l'objet de nos considérations dans le présent ouvrage.

Les causes de détérioration de la pierre 2

Les symptômes de détérioration décrits ci-dessus sont causés par des facteurs chimiques, physiques, mécaniques ou biologiques. Ces facteurs peuvent être considérés comme naturels et les changements survenant dans les pierres sous leur influence comme le processus normal de leur vieillissement. Leur action est permanente, mais il convient de souligner que son intensité s'accroît avec le temps, ainsi que les processus de détérioration de la pierre. La durée de vie des objets en pierre s'en trouve systématiquement écourtée.

1 ACTION DE L'EAU

L'eau facilite les processus de détérioration des roches par voie chimique, biologique et, dans certains cas, physique. Elle peut agir sur la pierre indépendamment de l'emplacement de cette dernière, qu'elle soit directement exposée aux intempéries ou qu'elle s'en trouve isolée.

A l'action de l'eau de pluie saturant directement la pierre, il faut ajouter celle de la neige, de la grêle et du bouillard. L'eau, particulièrement riche en composants nuisibles, peut remonter par capillarité du sol dans la pierre ; elle peut aussi être introduite par le mortier de la maçonnerie lors de travaux de rénovation ou de conservation, ou bien être apportée par le vent si l'objet est situé à proximité de l'eau (mer, lac, fleuve). L'eau s'infiltre également dans certaines pierres en raison de leurs propriétés d'absorption (hygroscopicité) et de la condensation de la vapeur d'eau apparaissant lors des variations de température et d'humidité.

Les causes d'humidification des objets en pierre sont donc très nombreuses, de sorte qu'il est difficile de protéger ceux-ci contre l'action de l'eau.

La détérioration des pierres sous l'influence de l'eau est provoquée par la dissolution, la dilatation et le lessivage des composants des roches.

L'eau est un des solvants les plus universels. Même lorsqu'il s'agit de certains minéraux à faible capacité de dissolution, son action répétée et prolongée peut provoquer de graves détériorations.

Sur les roches éruptives et les grès au liant siliceux, l'action solvante de l'eau est faible, étant donné la résistance des minéraux de ces roches. De plus, son action est minimisée par la grande compacité des roches éruptives ; elle ne peut donc en atteindre que la surface.

Parmi les composants des roches décrites, les feldspaths sont les plus sujets aux transformations. Sous l'action de l'eau, en présence de bioxyde de carbone, ces minerais se transforment en kaolin (kaolinisation) et en séricite (séricitisation).

Ce sont les calcaires et les grès au liant calcaire qui sont les plus sensibles à l'action solvante de l'eau. La solubilité du carbonate de calcium dans l'eau pure n'est pas importante puisqu'elle s'élève à 0,015 g/l environ dans des conditions normales mais, si son action est fréquente et prolongée, l'eau peut dissoudre une grande quantité de carbonate de calcium. Sa solubilité augmente dans les

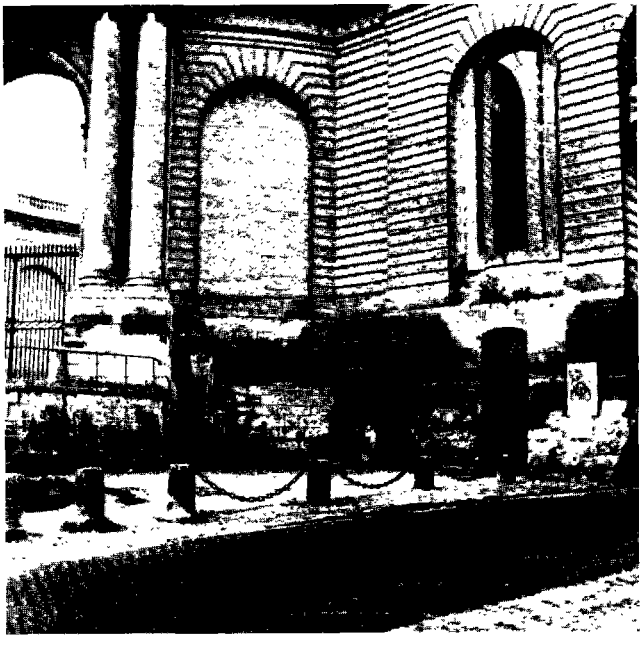


FIG. 1
Montée capillaire de l'eau dans le mur

solutions aqueuses de sel ne contenant pas d'ions de calcaire. C'est ce qu'on appelle l'effet de sel, qui s'accroît radicalement en présence d'ions de métaux univalents. Ils sont toujours présents dans l'eau, mais en quantité beaucoup plus grande dans l'eau souterraine.

L'eau souterraine, l'eau de pluie ou d'autre provenance contient en outre du bioxyde de carbone qui la transforme en une faible solution d'acide carbonique. Cette dernière a la propriété caractéristique de transformer le carbonate de calcium et le carbonate de magnésie en carbonate de calcium acide :

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca\ (HCO_3)_2$$

Le sel acide ainsi formé est beaucoup plus soluble. Sa solubilité s'élève à environ 1,66 g/l; elle est donc cent fois plus grande que celle du carbonate de calcium. Il en résulte que le solvant authentique n'est pas l'eau pure, mais celle qui contient du bioxyde de carbone et qui peut, dans une large mesure, provoquer des détériorations dans les calcaires. Le carbonate de calcium acide n'étant stable que dans des solutions aqueuses, il se décarbonate après le séchage de la pierre et se transforme à nouveau en carbonate de calcium neutre. L'équation ci-dessus est une réaction réversible.

La solution du carbonate de calcium n'a pas ici un caractère purement physique; elle représente un processus typiquement solubilité chimique. La carbonatation et la décarbonatation sont naturellement fréquentes. C'est ce processus qui, par exemple, donne naissance aux stalagmites et aux stalactites ornant les grottes souterraines dans les roches calcaires. Des gouttes de solution de carbonate de calcium acide tombent au fond de la grotte où, après la précipitation du bioxyde de carbone, le carbonate de calcium se cristallise. Avec le temps, des sinters montent en colonnes et grossissent pour former les stalagmites. Lorsque l'évaporation de l'eau s'effectue sur la voûte de la grotte, des sinters calcaires descendent de la voûte, en

FIG. 2
Action destructrice de la pluie sur la pierre

forme de colonnes, créant les stalactites. Un autre exemple de roches naissant à partir de solutions de carbonate de calcium acide est le tuf calcaire, qui se forme au voisinage d'eaux de source, de fleuve ou de cascade.

L'exemple de la formation de sinters calcaires, quelquefois très volumineux, par la précipitation lente des cristaux de calcite contenus dans les gouttes d'eau facilite la compréhension des phénomènes résultant de son action sur les objets construits avec des roches composées de carbonate de calcium.

Dans les calcaires compacts dont la porosité est minime, l'action solvante de l'eau se limite à la surface avec laquelle elle se trouve en contact direct. Transformé en carbonate de calcium acide, le carbonate de calcium peut être entraîné par l'eau qui coule sur sa surface ; il peut rester si la réaction a lieu dans le sens inverse, c'est-à-dire si elle retrouve sa forme première de carbonate neutre. On pourrait croire que seule la transformation survenant dans le premier cas est indésirable. En réalité, les deux phénomènes sont aussi nuisibles l'un que l'autre : quantitativement dans le premier cas et qualitativement dans le second. La transformation quantitative consiste dans le remplacement du carbonate de calcium cristallin par du carbonate amorphe ou microcristallin.

Dans les deux cas, on observe, sur la surface polie de la pierre, les modifications décrites précédemment. Elle devient mate et se couvre de taches blanches causées par le dépôt de $CaCO_3$ amorphe – le marbre perd sa « transparence ». Les mêmes symptômes se présentent lorsqu'il s'agit de calcaires à la facture non polie, mais ils sont moins visibles.

Les transformations du carbonate de calcium en formes plus facilement solubles expliquent la propreté des surfaces lavées par la pluie. L'eau enlève la mince couche superficielle et laisse les surfaces nettes.

La réaction décrite a des effets un peu différents sur les objets faits de calcaires légers et de grès poreux au liant calcaire. Étant donné que l'acide carbonique est un

FIG. 3
Base de la colonne en pierre ravinée par l'eau

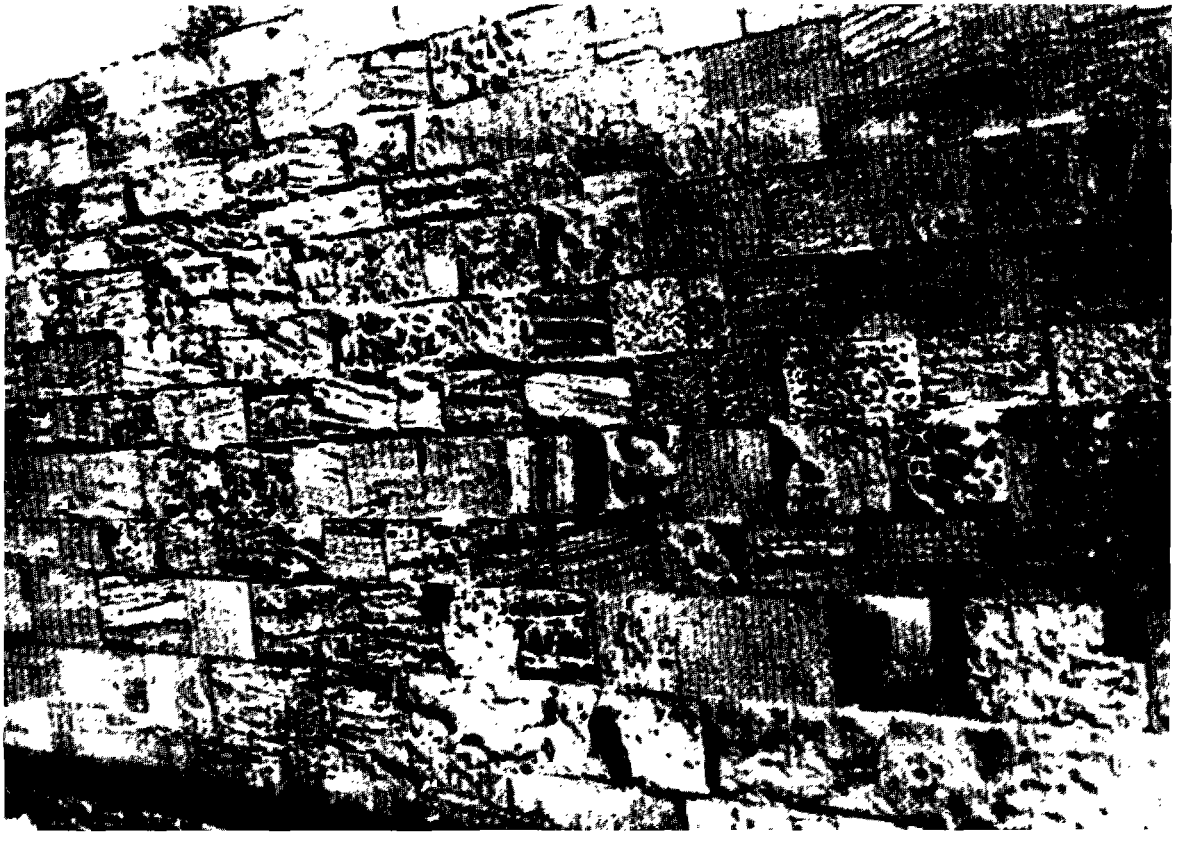


FIG. 4
Affouillement des composants de la pierre par l'eau

acide faible et que la réaction donnant le carbonate acide ne s'effectue pas immédiatement, ses solutions peuvent, en s'infiltrant dans les pores, attaquer le carbonate de calcium dans les parties intérieures de la pierre. En pratique, la transformation a lieu dans toute la couche de pierre saturée d'eau.

Pendant le séchage de la pierre, le carbonate acide, dissous par l'eau, migre vers la surface, où l'eau s'évapore. Il s'y dépose à nouveau sous forme de carbonate neutre. Ses dépôts sont plus importants aux endroits séchant plus rapidement. Il peut tout aussi bien se précipiter dans les pores superficiels que se déposer à la surface de la pierre. Dans le premier cas, il contribuera à étancher les pores sous la surface de la pierre, dans le second il favorisera la formation d'une cou-

FIG. 5
Couche superficielle noire qui étanche les pores de la pierre

che extérieure étanche. On peut en conclure que l'action solvante de l'eau appauvrit les couches intérieures de la pierre de leur liant et en enrichit les parties superficielles. Les corniches et autres éléments architectoniques plats placés horizontalement sur les élévations illustrent de façon frappante ce qui précède. Si ces éléments ne sont pas protégés (auvents), l'eau de pluie se déplace sur tout leur profil et transporte, en s'évaporant, le carbonate de calcium sur toute leur surface inférieure. Il en résulte la formation de dépôts étanchéifiants sur cette surface, tandis que, en raison de la diminution de la quantité de calcite, le côté inverse devient plus poreux.

On peut conclure que les dépôts externes et internes de carbonate ne couvrent pas uniformément l'objet. Leur répartition ne dépend pas des endroits d'infiltration de l'eau dans la pierre mais de ceux par où elle s'évapore. Il faut prendre en considération le fait qu'en s'infiltrant dans la pierre, l'eau se déplace par ses fissures et ses pores et que son évaporation et l'épaississement du liant peuvent se produire dans différentes parties de la pierre.

En plus de son action solvante, l'eau peut aussi détériorer les pierres de façon mécanique. Certains minéraux, surtout argileux, très absorbants gonflent sous l'influence de l'eau et deviennent plastiques. Cette propriété affaiblit beaucoup la résistance mécanique des calcaires et des grès contenant des minéraux argileux. L'alternance de la saturation d'eau et du séchage diminue la cohésion de la roche.

Il convient également de souligner que des minéraux tels que la calcite, les silices et le silex possèdent les traits des colloïdes lorsqu'ils sont à l'état de grande fragmentation. Étant, en revanche des corps polaires aux propriétés hydrophiles, ils s'entourent facilement de membranes de solvatation d'eau et de solutions de sels, qui diminuent la force d'adhésion entre leurs particules et favorisent la dispersion du système. L'intensité de l'influence de l'eau est fonction de toute une

série de facteurs, tels que les propriétés des minéraux des roches et leur taille, les propriétés et la quantité du liant, la structure et la texture de la pierre, etc. L'action de l'eau est moins sensible sur les grès aux liants quartzeux et siliceux, dans lesquels les minerais sont étroitement cimentés et très résistants à cette action. A l'opposé, il faut citer les calcaires et les grès avec additions argileuses. Les calcaires légers sans minerais accessoires et les grès au liant calcaire et mixte offrent une résistance intermédiaire. Si les forces d'adhésion entre les films d'eau et les particules des constituants de la pierre sont plus considérables que l'adhésion entre eux, la pierre se désintègre. Les calcaires légers, par exemple, dans lesquels les particules de calcite ont une force de jonction relativement faible ainsi qu'un grand degré de dispersion et une perméabilité importante perdent dans une grande mesure leurs propriétés mécaniques caractéristiques à l'état sec.

Les minerais argileux, liés de façon lâche dans la roche, sont quelquefois lessivés par l'eau sans être dissous. Ce processus a lieu à la surface des objets et fait que celle-ci devient irrégulière, rugueuse, et se couvre d'enfoncements et de trous. En s'écoulant constamment aux mêmes endroits, l'eau peut provoquer un rainurage typique. Ce genre de symptôme est généralement observé sur les calcaires.

2 ACTION DES GAZ DE L'ATMOSPHÈRE ET DE LA POLLUTION DE L'AIR

L'action des gaz de l'atmosphère sur les pierres est particulièrement sensible. A part le CO_2, les composants de l'air provoquant habituellement des modifications dans les minerais des roches sont : l'oxygène, les oxydes de soufre et d'azote, le sulfure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène, la vapeur d'eau, les particules solides provenant des carburants et les poussières soulevées par le vent. Sous l'influence des gaz, ou de leurs solutions, des réactions d'oxydation, de réduction d'hydratation et de déshydratation, d'hydrolyse et de carbonisation entraînent la décomposition de la roche.

L'oxygène provoque l'oxydation de certains composés, comme par exemple celle de pyrite ou de marcassite en sulfate ferreux [1] qui, oxydé à son tour, donne le sulfate de fer [2] :

$$FeS_2 + H_2O + 3{,}5\ O_2 = FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad [1]$$

$$6\ FeSO_4 + 1{,}5\ O_2 + 3\ H_2O = {}_2\ Fe_2\ (SO_4)_3 + 2\ Fe\ (OH)_3 \qquad [2]$$

Soumis ensuite à l'hydrolyse, le sulfate de fer donne naissance à l'hydroxyde de fer [3]. La transformation du sulfure de fer ne s'arrête pas là, car l'hydroxyde obtenu subit une déshydratation partielle qui le convertit en limonite [4] :

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O = 2\ Fe\ (OH)_3 + 3\ H_2SO_4 \qquad [3]$$

$$4\ Fe(OH)_3 \rightarrow 2\ Fe_2O_3\ .\ 3\ H_2O + 3\ H_2O \qquad [4]$$

Ces réactions sont des exemples de transformation se produisant avec un minéral. L'oxydation qui a commencé la transformation a entraîné des réactions d'hydrolyse et de déshydratation qui ont donné naissance à de nouveaux composés et minéraux. En plus des composés du fer, les réactions [1] et [3] ont produit de l'acide sulfurique qui a provoqué de nouvelles transformations en décomposant le carbonate de calcium. Le produit de cette réaction est le gypse. Dans les calcaires ou les marnes, la décomposition de la roche surviendra donc aux endroits où se trouve la pyrite.

Les effets des transformations décrites sont très visibles sur la surface des pierres. On remarque, autour des concrétions de pyrite ou de marcassite, des suintements de limonite de couleur rouille ou brun jaunâtre.

L'hydrolyse et l'hydratation sont démontrées par la décomposition des feldspaths déjà

mentionnée (section 1 ci-dessus), qui se produit en même temps que la réaction de carbonisation.

On trouvera ci-dessous les réactions accompagnant la désagrégation du feldspath de potassium – l'orthoclase – qui est le composant principal de nombreuses roches éruptives (granites, porphyres), métamorphiques (gneiss), ainsi que, dans des proportions moindres, des roches sédimentaires (par exemple les grès arkoses) :

$$\underset{\text{Orthoclase}}{2\ KAlSi_3O_8} + 2\ H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{Kaolinite}}{H_2Al_2Si_2O_8H_2O} + K_2CO_3 + 4\ SiO_2 \qquad [5]$$

$$\underset{\text{Orthoclase}}{3\ KAlSi_3O_8} + H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{Séricite}}{H_2KAlSi_3O_{12}} + K_2CO_3 + 6\ SiO_2 \qquad [6]$$

L'action de l'eau a transformé l'orthoclase en kaolinite (processus de kaolinisation) et, sous l'influence du bioxyde de carbone, l'hydroxyde de potassium s'est converti en carbonate. Le produit suivant de cette réaction est la silice. Des réactions analogues surviennent avec l'aluminosilicate de sodium – l'albite – et de calcium – l'anorthite. En plus de la kaolinite et de la silice, se forment, respectivement, les carbonates de sodium et de potassium.

Les processus d'altération des feldspaths sont nuisibles. En tant que minéral tendre et gonflant dans l'eau, la kaolinite est facilement évacuée de la roche et les sels de sodium et de potassium produits décomposent la roche par cristallisation.

Le cours des transformations des minéraux décrits ci-dessus constitue un des exemples des processus chimiques destructifs provoqués par les composants de l'atmosphère. Ces composants agissent avec une intensité variable et sont indépendants de l'intervention humaine. Ce sont des agents naturels dont les processus de détérioration peuvent être considérés comme naturels. Ils découlent des propriétés des matériaux et du milieu. Ce ne sont cependant pas là les facteurs les plus importants. L'influence des composants secondaires polluants de l'air est beaucoup plus néfaste.

Ces impuretés peuvent se présenter sous forme gazeuse, solide ou liquide. Les fumées et les gaz provenant de la combustion des combustibles solides (charbon et tourbe) et liquides (mazout, essence, pétrole) constituent la source principale des substances polluant le milieu. On trouve également dans l'atmosphère les gaz des vapeurs résultant de la mise en œuvre des procédés technologiques chimiques, ainsi que les poussières produites lors de la transformation mécanique des matières premières minérales ou organiques.

La teneur en substances nocives de l'atmosphère est énorme et augmente en fonction de l'industrialisation. Les objets en pierre se détériorent nettement plus vite dans les régions industrielles et dans les villes que dans les milieux naturels, campagnes, villages ou petites villes sans industrie. Malheureusement, ces lieux sont de plus en plus rares et il faut s'attendre que le développement de la civilisation ait des conséquences tragiques.

L'anhydride sulfureux, composé commun des fumées et des gaz de foyers, est très nocif pour le milieu. Il est produit par l'oxydation du soufre et de ses composés pendant la combustion de combustibles solides et de certains liquides. La teneur en soufre se consumant dans la houille, principal combustible chimique brut, varie de 1 à 2,5%. Les combustibles liquides lourds tels que le mazout contiennent des quantités similaires, et parfois même plus importantes, de soufre. Une partie de l'anhydride sulfureux formé (10-30%) reste dans les cendres sous forme de sulfates, tandis que l'autre s'échappe dans l'atmosphère à l'état gazeux. En tenant

compte du fait que les combustibles sont utilisés quotidiennement aussi bien pour l'usage domestique que dans l'industrie, un calcul simple montre que les quantités d'anhydride sulfureux se répandant dans l'air sont énormes. Chaque tonne de combustible consumé peut produire de 20 à 50 kg de SO_2, dont 14 à 35 kg se volatilisent dans l'atmosphère. En multipliant ce nombre par la quantité de tonnes de charbon consumées annuellement dans chaque foyer et par le nombre de maisons d'une ville donnée, on obtient un résultat inquiétant.

Par exemple, dans une ville d'importance moyenne groupant 25 000 habitations, dans lesquelles on brûle annuellement 2 tonnes de charbon contenant 2% de soufre, les habitants de cette ville envoient dans l'atmosphère environ 1400 tonnes de SO_2 (en tenant compte des 30% restant dans les cendres), soit à peu près 2 150 tonnes d'acide sulfurique à 100%. Ces chiffres ne traduisent que partiellement le degré de pollution de l'air dans les villes, puisque la source principale de SO est l'industrie, qui utilise beaucoup plus de combustibles solides et liquides. A Los Angeles, par exemple, l'émission globale de SO_2 dans l'atmosphère s'élevait, en 1967, à 630 000 tonnes. Au Royaume-Uni, on a estimé que 2,4% d'anhydride sulfureux provenant de la combustion du charbon s'échappait dans l'atmosphère, soit 5 millions de tonnes de SO_2 par an, équivalant à environ 7,7 millions de tonnes d'acide sulfurique. Sur une production mondiale d'acide sulfurique de 65 millions de tonnes, le Royaume-Uni produit environ 3,3 millions de tonnes, soit, de façon industrielle, moins que n'en produisent les émanations dans l'atmosphère.

Il convient de signaler que la norme antipollution (en Pologne) autorise la présence de 0,35 mg de SO_2 par mètre cube dans l'air. Cette quantité est très souvent largement dépassée. Par comparaison, le bois, qui était autrefois la principale source de chaleur, ne contient que 0,004% de soufre alors que le charbon en contient environ 400 fois plus.

Les moteurs à combustion constituent une autre source de pollution et de détérioration très importante. Lors de sa combustion, l'essence dégage des composés organiques et des vapeurs nitreuses. Une voiture de 50 CV produit en une heure environ 300 m^3 de gaz brûlés, qui contiennent 300 g d'hydrocarbures, 120 g d'acétylène, 180 g de N_2O_5, 15 m^3 de CO et 0,5 de S.

La quantité de ces gaz, relativement peu élevée pour de petites voitures, est beaucoup plus importante lorsqu'il s'agit de véhicules lourds, qui utilisent beaucoup plus de carburant.

Compte tenu de l'accroissement du nombre de voitures, l'atmosphère des villes est de plus en plus polluée et de plus en plus menaçante. On a constaté, par exemple, qu'en 1967, il est tombé sur Los Angeles 920 000 tonnes d'anhydride azotique. Dans les villes polonaises, la concentration des gaz d'échappement des voitures n'est pas encore dangereuse, mais son influence est déjà détériorante.

De plus, les pierres peuvent être altérées par le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène et d'autres composés émis dans certaines régions par les entreprises industrielles.

Parmi les impuretés solides présentes dans l'air, il faut surtout citer les poussières.

Les plus importantes sont les cendres des foyers, dont la majeure partie est fournie par les foyers à poussier de charbon avec soufflage artificiel et par les chaufferies alimentées avec de la tourbe ou d'autres qualités inférieures de lignites. De grandes quantités de fumées résultent aussi de mauvais procédés de combustion. En plus des gaz, les composants principaux des fumées sont les particules solides de la combustion incomplète de la houille (suies), les substances organiques comme les goudrons, et des substances minérales solubles et insolubles.

L'empoussiérage provient également en grande partie des industries réduisant des matières premières minérales et organiques, telles que les cimenteries, les usines d'engrais artificiels, l'industrie de la chaux, du sel, etc.

La circulation routière contribue aussi à l'empoussiérage de l'atmosphère, dont la norme annuelle est de 250 tonnes au km². Ce chiffre est largement dépassé dans les centres urbains, et surtout dans les centres industriels.

Il convient maintenant d'examiner l'action nuisible des gaz et des poussières sur les pierres. Les gaz mentionnés agissent chimiquement sur les pierres. Ils forment avec l'eau (pluie, brouillard, eau de condensation, neige) des solutions d'acides. La neige et le brouillard sont particulièrement dangereux. La neige, s'accumulant pendant les longues périodes d'hiver, est continuellement enrichie, par la pluie, des impuretés atmosphériques qu'elle rend à la pierre, sous forme condensée, au moment de la fonte. De même, les gouttes du brouillard sont des solutions d'acides plus condensées que celles de l'eau de pluie. Plus le brouillard se prolonge, en présence d'une quantité considérable de fumées dans l'air, plus son action sur la pierre est intense. L'anhydride sulfureux forme l'acide sulfureux [7], qui entre en réaction directe avec les composants de la pierre, puis, après son oxydation sous forme d'acide sulfurique [8], les vapeurs nitreuses [9] forment l'acide nitrique

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 \qquad [7]$$
$$2\ H_2SO_3 + O_2 = 2\ H_2SO_4 \qquad [8]$$
$$N_2O_5 + H_2O = 2\ HNO_3 \qquad [9]$$

Ces composés, qui sont des acides puissants, ont un effet destructif sur les minerais composant les roches et ils entrent très facilement en réaction avec les carbonates, en les décomposant. Par conséquent, les pierres les plus sensibles à la décomposition par les acides sont les calcaires et les grès au ciment calcaire. Le carbonate de calcium est décomposé par l'action des acides et donne naissance aux sels calcaires suivants :

$$CaCO_3 + H_2SO_3 = CaSO_3 + CO_2 + H_2O \qquad [10]$$
$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O \qquad [11]$$
$$CaCO_3 + 2\ HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \qquad [12]$$
$$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad [13]$$
$$CaCO_3 + 2\ HF = CaF_2 + CO_2 + H_2O \qquad [14]$$

Les nouveaux composés créés [10-14] sont beaucoup plus solubles que le carbonate de calcium. Le sulfite de calcium [10] se dissout environ 3 fois mieux (0,045 g/l) et le sulfate de calcium, qui en tant que gypse se cristallise avec deux molécules d'eau, environ 150 fois mieux (2,1 g/l). Le nitrate [12] et le chlorure [13] de calcium sont des composés de grande solubilité. Le fluorure de calcium [14], lui, n'est pas soluble dans l'eau. De plus, il est insensible à l'action des composants atmosphériques.

Ces réactions se produisent à la surface de la pierre, indépendamment de sa texture, et attaquent graduellement les couches plus profondes. Leur action a donc un autre caractère que la réaction avec l'acide carbonique.

Le processus de corrosion progresse lentement, mais continuellement, vers l'intérieur, transformant des couches de plus en plus épaisses de carbonate en composés nouveaux. Vu la solubilité variable des sels de calcium cités, les nitrates et les chlorures sont partiellement lessivés par la pluie et migrent en partie, sous forme de solution, dans la pierre, où ils participent aux processus de décomposition. Les produits résultant de l'action des sulfates, par contre, se caractérisent par le fait qu'ils se déposent sur la surface de la pierre et qu'ils contribuent, tout comme le carbonate de calcium (formé par la décomposition du carbonate acide), à son étanchement. Ce dernier est facilité puisque le volume du gypse ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) est de 100% plus grand que celui du carbonate de calcium. A cause de la réaction des sulfates, la pierre

« grandit », une couche étanche de dépôts de plus en plus épais se formant à sa surface. Le fluorure de calcium, au contraire, diminue sensiblement la porosité parce qu'il a un volume plus petit que le carbonate de calcium.

En plus du carbonate de calcium, les acides décomposent les carbonates d'autres métaux en formant des sels adéquats solubles dans l'eau. L'acide sulfurique forme des sulfates qui ont un plus grand volume :

$$MgCO_3 + H_2SO_4 + 6\ H_2O = MgSO_4 \cdot 7\ H_2O + CO_2 \qquad [15]$$

$$FeCO_3 + H_2SO_4 + 6\ H_2O = FeSO_4 \cdot 7\ H_2O + CO_2 \qquad [16]$$

Le sulfate de magnésium se formant avec 7 molécules d'eau [15] occupe un volume plus grand que le carbonate (430%) et le sulfate de fer [16] (environ 380%).

Si les réactions ci-dessus ont lieu en présence d'une quantité d'eau suffisante pour dissoudre les sels qui se forment, ceux-ci passent dans la solution et sont transportés à l'intérieur de l'objet et, pendant le séchage, dans ses couches superficielles. Mais, si la réaction de la décomposition s'opère avec de très petites quantités d'eau (par exemple l'eau hygroscopique) et si elle ne suffit pas pour dissoudre les sels en formation, ceux-ci, en augmentant de volume, exercent une pression sur les parois environnantes de la pierre, entraînant sa détérioration. Les sulfates de magnésium et de fer, de même que le chlorure et les nitrates de calcium, sont partiellement évacués, ou restent dans la pierre, devenant ainsi l'agent de destruction.

Les poussières des foyers qui atteignent l'atmosphère sous forme de fumées peuvent détériorer les pierres de façon directe ou indirecte. L'action de l'anhydride sulfureux contenu dans les suies est directe. En se déposant sur la surface de la pierre, les suies facilitent la décomposition des carbonates par les acides. De même, les sels solubles dans l'eau peuvent pénétrer dans les pores des pierres et les détériorer par cristallisation. L'influence indirecte des poussières est bien plus grave. Elles favorisent la condensation de la vapeur d'eau et retiennent l'humidité saturée de substances agressives. Les poussières connaissent également la réaction, déjà mentionnée, de l'oxydation du sulfure de fer, qui produit, à côté du sulfate de fer, de l'acide sulfurique. Les composants solides des fumées, présents sous forme de particules submicroscopiques, peuvent se mouvoir librement sous l'influence de leur énergie cinétique, malgré la force de gravité. Le sens de leur mouvement dépend de différents facteurs extérieurs, comme par exemple les conditions atmosphériques : les courants thermiques, la direction et la force du vent, etc. En conséquence, les poussières se déposent aussi bien sur les surfaces horizontales que verticales. Elles peuvent atteindre les moindres enfoncements des sculptures et des motifs architectoniques, recouvrir les parties inférieures des corniches, des arcades et d'autres détails, et même pénétrer dans les couches superficielles des pierres aux pores larges. Elles adhèrent aux supports grâce aux propriétés adhésives des bitumes et à l'interaction de la surface des poussières et du support. La force de liaison dépend des propriétés chimiques, des charges électriques de signe contraire existant sur la surface de la pierre et des couches en formation, ainsi que des propriétés morphologiques des particules. L'adhérence des poussières à la pierre est ainsi très forte. La structure des dépôts est très compacte, parce qu'elle résulte du dépôt très lent des particules solides. Les forces intermoléculaires agissent également entre ces couches et déterminent leur compacité.

Les couches extérieures formées par le dépôt des poussières enlaidissent les objets en pierre et constituent un élément étranger destructeur aussi bien pour les pierres compactes que pour les pierres poreuses. Il faut souligner enfin que la formation de dépôts dépend du caractère de la surface de l'objet et de sa forme. Les couches se forment moins aisément sur les pierres polies que sur les surfaces fracturées et adhèrent plus facilement aux surfaces humides de l'objet.

La formation de dépôts et les processus de détérioration peuvent être occasionnés par les poussières naissant pendant la réduction des matières minérales et organiques, ainsi que par les poussières naturelles. Ces dernières sont créées par la fragmentation du sol et sont soulevées par tout déplacement d'air. En plus des particules du sol, on trouve des particules provenant du revêtement des routes et de pneus. Ce sont les chaussées sans revêtement qui occasionnent l'empoussiérage le plus important. Toutes les poussières décrites contribuent à l'étanchement des pierres poreuses, à leur salage, et favorisent le déroulement des réactions chimiques et des détériorations de nature physique.

3 ACTION DES SELS SOLUBLES DANS L'EAU

L'action destructrice de l'eau sur la pierre ne se limite pas à une action directe. Les sels transportés par l'eau sont également très néfastes : ils peuvent provenir des processus chimiques se produisant dans la pierre, ainsi que de la pollution de l'atmosphère et des poussières. On les trouve aussi en grande quantité dans le sol, d'où ils pénètrent par capillarité dans les objets ne possédant pas d'isolation. Le salage est également causé par l'eau de mer pulvérisée et portée par le vent, parfois jusqu'à plusieurs dizaines de kilomètres à l'intérieur des terres. Les sels sont également introduits par le mortier et les enduits ou par l'emploi de produits inadéquats.

Les sels qui se trouvent dans la solution saturant la pierre poreuse se cristallisent pendant son séchage. L'évaporation de l'eau ne peut se faire que par les pores superficiels ouverts de la pierre, où l'eau se déplace avec les sels dissous. En migrant à la surface, les sels se cristallisent au fur et à mesure de la concentration de la solution pour être finalement presque totalement soumis à la cristallisation. Une partie des sels demeure dans les couches internes de la pierre, où elle se fixe par absorption, le reste se déposant soit dans les pores superficiels de la pierre, soit à sa surface. Les plus grandes concentrations de sels se forment dans les parties où a lieu une forte évaporation, et c'est la raison pour laquelle les couches superficielles de l'objet (parties richement modelées des sculptures, éléments sculptés et profilés ressortant des murs, etc.) sont les plus menacées. Suivant le genre et la quantité des sels se cristallisant à la surface de la pierre, il peut se former des taches, des efflorescences, des suintements, des dépôts plus ou moins mous, des films vitreux, etc. Les sels adoptent la forme de grands ou de petits cristaux bien structurés, créant des dépôts compacts ou poreux. Le sulfate de sodium, par exemple, forme un dépôt moelleux à la surface de la pierre, alors que le sulfate et le carbonate de calcium forment des couches dures et compactes et le sulfate de potassium des revêtements vitreux.

L'action détériorante des sels sur la pierre produit son effritement dû à la cristallisation et à l'augmentation du volume des cristaux dans les pores. Les sels cristallisables causent ainsi plus de dommages dans les pores et les micro-fissures de la pierre qu'à sa surface. Cette pression, souvent considérable, suffit à provoquer, après une action répétée, la dislocation des couches superficielles et aboutit à sa désintégration granulaire, à son écaillage, à sa fissuration et à sa décomposition. Les sels ne demeurent pas inertes ; lorsque l'humidité augmente ou lorsque la pierre est saturée d'eau, ils se dissolvent et pénètrent dans les parties plus profondes pour venir à nouveau se cristalliser à la surface pendant le séchage.

L'intensité de l'action détériorante des sels dépend donc de la fréquence du mouillage de la pierre et de son séchage. Pour les pierres continuellement mouillées, ou continuellement sèches, les sels, chimiquement inactifs, ne provoquent aucun changement puisque les conditions sont stables, mais ces conditions sont pratiquement impossibles à réaliser pour les biens culturels extérieurs.

D'autre part, l'intensité des détériorations est influencée par la concentration des sels et

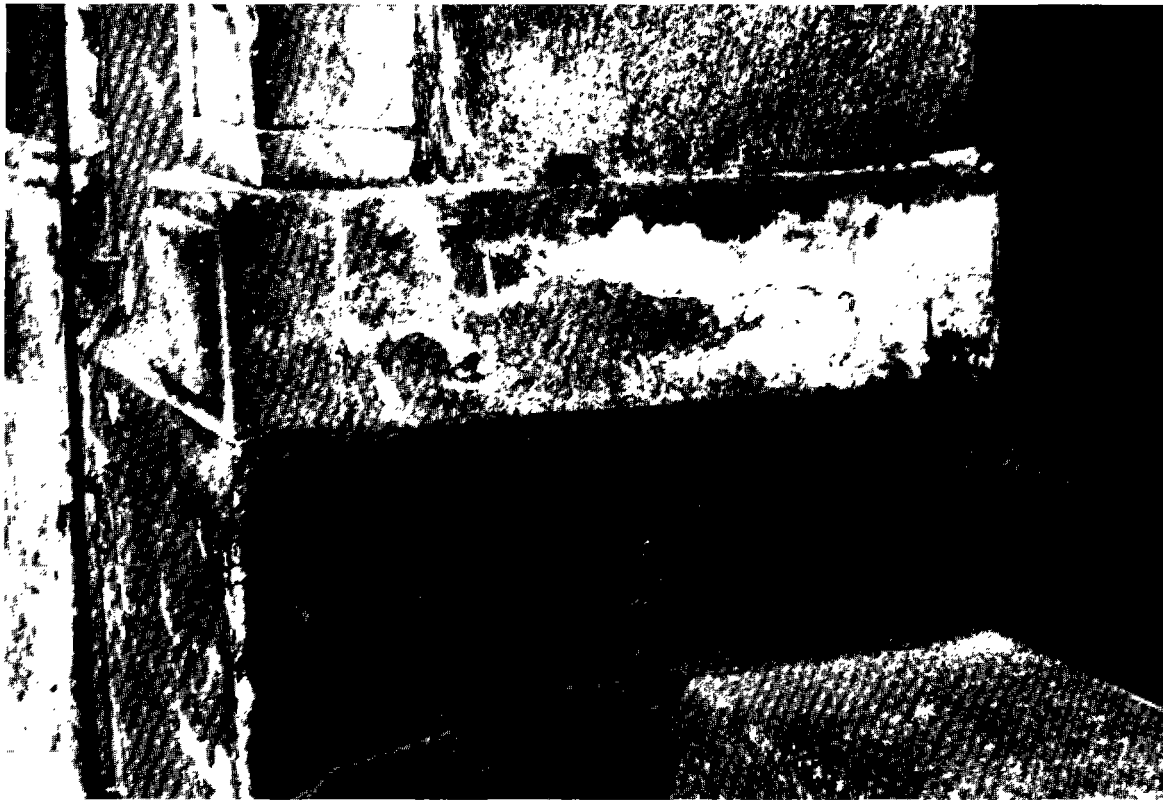


FIG. 6
Efflorescence des sels provenant du sol à la surface de la pierre

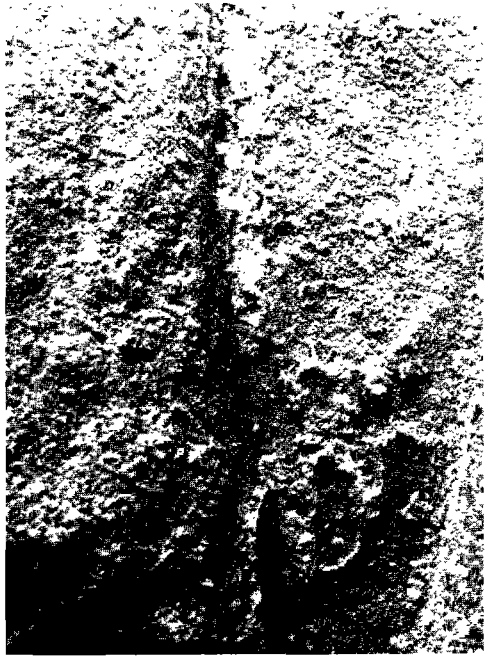


FIG. 7
Détérioration de la pierre par les sels

leur hygroscopicité, par la réaction de la solution, ainsi que par l'aptitude des sels à la cristallisation selon la variation des quantités d'eau. L'influence de la concentration des sels sur le processus de détérioration est évidente ; plus la concentration est grande, plus la quantité de sels remplissant les pores est grande aussi. Elle peut aller jusqu'à les remplir hermétiquement et exercer une très forte pression. Lorsque les quantités de sels sont petites, ceux-ci peuvent être absorbés par les parois des capillaires et être distribués sur leurs surfaces de telle sorte qu'ils n'ont pas d'effet destructeur.

Si un acide fort se trouve dans la solution de sel à base faible (par exemple le chlorure d'ammonium), il faut s'attendre à la décomposition chimique du carbonate de calcium et des aluminosilicates. Les sels de ce type sont soumis à l'hydrolyse sous l'influence de l'eau, qui donne naissance à une base faiblement dissociée [17] et à un acide bien dissocié [18] :

$$NH_4Cl + HOH \leftrightarrows NH_4OH + HCl \qquad [17]$$

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl^{-} \qquad [18]$$

Les ions d'hydrogène dotent la solution d'une réaction acide pouvant provoquer la décomposition des carbonates [19] :

$$CaCO_3 + 2H^{\cdot} = Ca^{\cdot\cdot} + H_2O + CO_2 \qquad [19]$$

Cette conversion, aboutissant à la formation de chlorure de calcium de bonne solubilité, est facilitée par une température élevée.

L'hygroscopicité des sels présents dans la pierre est liée à la sensibilité de cette dernière à l'humidité. Les objets contenant de grandes quantités de ces sels restent humides très longtemps au cours de l'année. Cela peut se révéler très néfaste si l'on considère que l'eau, comme les sels, est un facteur destructeur de la pierre (elle facilite la décomposition par les acides, détruit par le gel, dissout, etc.).

Les détériorations les plus importantes sont engendrées par les sels cristallisables avec une quantité variable d'eau de cristallisation lorsque la température, qui conditionne ces transformations, est très voisine de la température ambiante. Cette aptitude caractérise certains sulfates facilement solubles et ce sont eux qui représentent les composés les plus menaçants pour les monuments historiques.

L'aptitude à former des hydrates est caractéristique des sels possédant un cation de petite dimension. Les particules d'eau entourent les petits cations d'une membrane, formant des complexes au rayon beaucoup plus grand que les rayons des cations. L'hydratation engendre des types de structures simples parce que les complexes ont de grandes dimensions, proches de celles des anions. Les anions peuvent également lier l'eau. Chaque hydrate a, à une température donnée, une certaine tension de vapeur d'eau et, si celle-ci est plus grande que la tension de la vapeur d'eau de l'air, l'hydrate perd son eau. Si, au contraire, la tension de la vapeur d'eau environnante est plus forte, l'hydrate peut augmenter son degré d'hydratation. Par exemple, le sulfate de sodium, à une température de plus de 32,4 °C, se cristallise en forme anhydre (Na_2SO_4). A une température de 24,3 °C, il se cristallise avec 7 particules d'eau ($Na_2SO_4 \cdot 7\ H_2O$) et, en-dessous de cette température, la quantité d'eau de cristallisation augmente jusqu'à 10 molécules ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$). Les modifications du degré d'hydratation de ce sel s'accompagnent d'un changement de volume qui, dans le cas du sulfate passant de l'état anhydre à l'état décahydrate, s'élève à environ 400%.

De façon analogue, le degré d'hydratation du sulfate de magnésium dépend de la température de la solution. Au-dessus de 68 °C, sa cristallisation se produit avec une particule d'eau ($MgSO_4 \cdot H_2O$), dans les limites de 48,3 – 68,0 °C avec 6 particules, de 1,8 – 48,3 °C avec 7 et, en-dessous de 1,8 °C, avec 12 particules d'eau. Dans ce cas également, le volume du sel augmente avec le degré

d'hydratation. S'il y a présence d'autres sels dans la solution, les modifications du degré d'hydratation s'effectuent à des températures encore inférieures.

Les modifications décrites ci-dessus permettent de déduire que l'action détériorante des sels se manifeste tout particulièrement lorsque les sels se cristallisent en forme anhydre ou au degré d'hydratation le plus faible, ce qui peut se produire à une température légèrement élevée. Avec la baisse de la température et en présence d'humidité hygroscopique, les sels s'hydratent jusqu'à l'état correspondant à la température donnée. En d'autres termes, leurs changements de phase correspondent à la tension de la vapeur d'eau à la température donnée. L'hydratation et l'augmentation du volume des sels qui en découlent sont particulièrement dangereux, même si ces derniers ne remplissent que partiellement les capillaires de la pierre (par exemple 50%). Du fait de l'accroissement considérable du volume, la pression exercée par les sels en dilatation peut être très forte. On peut citer ici, comme exemple, les essais effectués en laboratoire à l'aide de la solution de sulfate de sodium pour déterminer la résistance des matériaux de construction. On immerge des échantillons dans une solution saturée de sulfate de sodium et on les sèche ensuite à une température de 100 °C. Les échantillons séchés sont à nouveau immergés dans l'eau, puis séchés. Cette manipulation peut être répétée une dizaine de fois jusqu'à l'apparition de fissures, d'éclats et d'autres signes de détérioration. Pendant l'immersion des échantillons dans l'eau, s'opère l'hydratation du sulfate anhydre et le sel exerce une pression destructrice. Cette pression est si forte que les pierres, les briques ou les bétons, même les plus résistants, cèdent après quelques essais. Ces détériorations sont infiniment plus importantes que celles qui résultent de la congélation de l'eau à une température de −25 °C.

L'action des autres sels décelés dans les pierres est moins nuisible. Il s'agit, en général, de nitrates, de chlorures, de carbonates et de sulfates de potassium, sodium, ammonium, magnésium, calcium et fer.

Certains d'entre eux peuvent former de nombreux hydrates. Par exemple, le nitrate de calcium [$Ca(NO_3)_2$] peut lier 2, 3 ou 4 molécules d'eau, mais, dans des conditions normales, il forme un hydrate stable avec 4 molécules d'eau. Il perd 2 particules d'eau à une température de 44 °C environ. Le chlorure de calcium ($CaCl_2$) peut former 4 hydrates (1, 2, 4, 6), mais le sel hexahydrate est le plus stable, puisqu'il perd 2 particules d'eau au-dessus de 30 °C et, ensuite, 2 au-delà de 45 °C. Quant au chlorure de magnésie ($MgCl_2$), qui se présente dans cinq variétés d'hydratation (2, 4, 6, 8, 12), il produit, lui aussi, un hydrate stable avec 6 particules d'eau. La soustraction de 4 molécules ne peut s'opérer qu'à une température d'environ 120 °C. Une hydratation plus conséquente se fera, par contre, à une température de −17 °C (8 particules d'eau) et −34 °C (12 particules d'eau). Le sel gemme (NaCl) forme un dihydrate naissant à une température inférieure à −2 °C et, par conséquent, instable dans des conditions normales. Le gypse ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) se présente dans notre climat sous forme de sel dihydrate stable.

Parmi les sels cités, le plus dangereux semble être le carbonate de sodium (Na_2CO_3). En dessous de 32 °C, il produit un sel cristallisant avec 10 particules d'eau. Entre 32 et 36 °C, il forme un sel heptahydrate et un sel monohydrate au-dessus de cette température. Les conditions climatiques qui règnent dans nos régions permettent les variations du degré d'hydratation.

Même des sels du genre du chlorure de sodium peuvent provoquer des détériorations très importantes si leur degré de concentration est élevé et si les conditions de détérioration sont favorables. Ainsi, en analysant les causes de détérioration des peintures murales sur des murs en calcaire, recouverts d'un enduit de plâtre, du tombeau de Nefertari à Deir El-Bahari (Égypte), on a établi qu'un des agents de la destruction était le chlorure

de sodium, soit qu'il ait pénétré par le revêtement et se soit cristallisé sous la couche de peinture provoquant son écaillage, soit qu'il ait pu se cristalliser sous le revêtement en formant des cristaux d'une dizaine de millimètres, l'écartant du mur, entraînant sa fissuration et lui faisant perdre son adhésion au mur. Cette détérioration avait pu se produire malgré de faibles écarts de température et d'humidité relatives de l'air dans le tombeau ; ce qui, dans d'autres circonstances, constituerait un microclimat considéré comme invariable.

Cet exemple prouve qu'on ne peut en aucun cas négliger la présence, dans les objets en pierre, de sels solubles dans l'eau.

Le processus de détérioration s'opère quelles que soient l'activité des sels, les propriétés de la pierre et les conditions où elle se trouve. Le temps joue sur l'importance des détériorations.

4 ACTION DES VARIATIONS DE TEMPÉRATURE

Parmi les agents naturels détériorant les pierres par des processus physiques, on peut citer les variations de température. Elles ont des conséquences particulièrement néfastes si elles sont fréquentes, brutales, rapprochées et de grande amplitude.

L'agent intermédiaire favorisant les détériorations engendrées par ces phénomènes est l'eau. Elle s'infiltre dans les pores de la pierre, où elle se congèle à une température de 0 °C et retrouve son premier état physique lorsque la température s'élève. L'infiltration de l'eau dans la pierre, facilitée par la capillarité, est plus rapide que son évaporation. Le séchage de la pierre s'effectue donc plus lentement que sa saturation et, en général, pendant les périodes automne/hiver et hiver/printemps, les pierres sont saturées d'eau à un degré variable. Cela facilite leur détérioration lors des changements de température. En se congelant, l'eau augmente son volume d'environ 9% à une température de 0 °C. La glace exerce une pression qui, à une température de 0 °C, est de 6 kg/cm² environ. A cette température, l'activité détériorante n'est pas importante, car la glace a des propriétés plastiques. Mais sa pression augmente avec la baisse de la température. Par exemple à une température de 0 °C la pression est de 6 kg/cm², à −5 °C, elle est de 610 kg/cm², à −10 °C, elle est de 1 130, à −15 °C, de 1 590, à −20 °C, de 1 970, à −22 °C, de 2 115.

La pression maximale a donc lieu à une température de −22 °C et répond à une forte augmentation de volume (13,2%). A une température encore plus basse, par la conversion de la glace en une autre forme cristalline, l'augmentation du volume cesse (il y a même diminution), tout comme celle de la pression.

L'action destructrice de l'eau dépend également de son degré de remplissage des pores, de leur grandeur, de leur forme, du rapport mutuel de la saturation de la pierre et de la fréquence de la congélation et de la décongélation de l'eau.

Compte tenu de l'accroissement du volume de la glace, il faut admettre que, pour qu'il y ait pression sur les parois des capillaires, l'eau doit remplir plus de 87 à 91% du volume des capillaires. Il est évident que les détériorations les plus importantes ont lieu lorsque l'eau occupe les 100% des capillaires, car l'augmentation du volume entraîne une pression de dilatation maximale. Le problème est cependant complexe. Dans les systèmes capillaires, auxquels appartiennent la pierre, le béton ou la brique, l'eau subit un sous-refroidissement à un degré dépendant du diamètre des capillaires. Le lien entre la température du sous-refroidissement et la coupe des capillaires est le suivant : par exemple, lorsque le diamètre du capillaire est de 1,5 mm, la température du sous-refroidissement est de −5,5 °C, lorsqu'il est de 0,25 mm, elle est de −14,0 °C et lorsqu'il est de 0,1 mm, elle est de −18,0 °C.

L'expérience démontre que la quantité d'eau congelée dans les systèmes capillaires

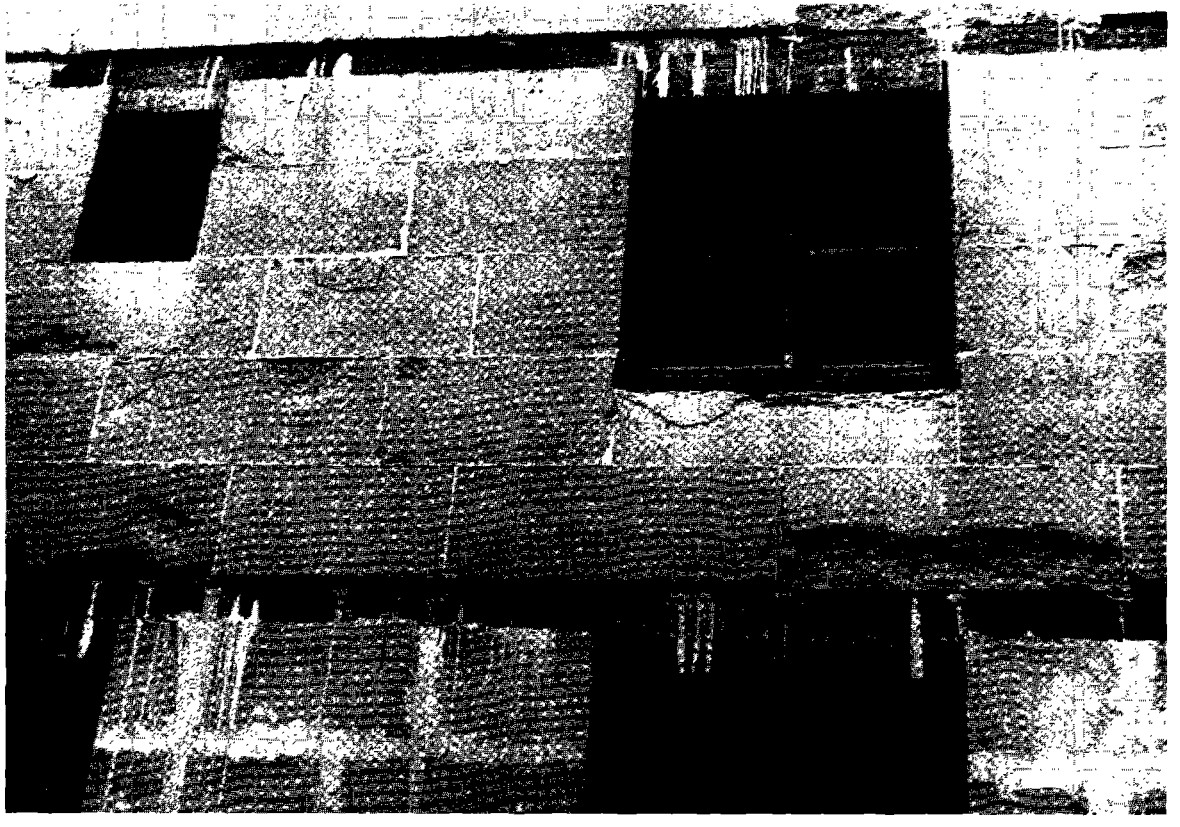


FIG. 8
Détérioration de la pierre causée par la congélation et la décongélation de l'eau

peut atteindre 60% de la totalité de l'eau qui s'y trouve. L'eau hygroscopique, très résistante au gel, forme, dans les pores des pierres, des films très fins (monomoléculaires) fortement liés à leurs particules par des forces attractives intermoléculaires, ainsi que par de l'eau d'adhésion qui crée, grâce à ces forces, des enveloppes adhérant aussi très fortement à la surface des capillaires. L'eau hygroscopique ne peut se déplacer dans le système capillaire et ne peut être évacuée qu'après son passage à l'état de vapeur. L'eau d'adhésion, par contre, peut circuler sur la surface des grains en tendant, uniquement, à égaliser l'épaisseur des films. Elle ne se laisse pas détacher du support (comme l'eau hygroscopique), même par une centrifugation dépassant 70 000 fois l'accélération terrestre. Les enveloppes d'eau décrites, dont l'épaisseur n'excède pas, en règle générale, 0,1 micromètre, non seulement se comportent différemment par rapport à la surface sur laquelle elles se trouvent, mais possèdent, en outre, des propriétés différentes de celles de l'eau libre, non liée par des forces physicochimiques. Elles ont un poids spécifique très élevé (1, 3, – 2,4 g/cm^3) et une température de congélation pouvant atteindre –78 °C. Ces propriétés de l'eau concernent surtout la couche monomoléculaire adhérant le plus fortement à la surface du corps solide. Chaque couche d'eau suivante est de plus en plus faiblement liée. Le poids spécifique diminue et la température de congélation s'élève, se rapprochant des propriétés caractéristiques pour l'eau non fixée par des forces physicochimiques.

Comme autre exemple du phénomène de sous-refroidissement des liquides, on peut citer le gel gonflé de gélatine. Une de ses macromolécules fixe 1 500 molécules d'eau sous forme de pellicule de solvatation qui ne congèle pas, même à une température de –190 °C. La gélatine dilatée possède aussi un système de capillaires d'un très petit diamètre.

On pourrait conclure de ce qui précède que les pierres aux pores très fins sont plus résistantes au gel (température de congélation inférieure) que celles aux pores larges. En fait, ce phénomène est très complexe. Parmi les pierres résistant au gel se trouvent les pierres à faible perméabilité, mais également celles à forte perméabilité dont les pores ont un grand diamètre et sont unis de telle façon que la glace en congélation peut s'y déplacer (à 0 °C, la glace est plastique). Dans les pierres aux larges pores, l'eau ne remplit que partiellement ces derniers, ce qui constitue un phénomène positif. Par contre, les pierres ayant une forte perméabilité et des pores fins sont moins résistantes, car les capillaires de petit diamètre peuvent se remplir totalement d'eau. Pour ces raisons, comme dans le cas des sels cristallisables, les fissures et les crevasses capillaires sont les plus sensibles à l'action du gel. L'eau les comble entièrement et, en congelant, provoque l'éclatement des pierres. Ce phénomène se manifeste très souvent sur les pierres très stratifiées, qui éclatent le long des couches.

L'activité détériorante de la glace dépend, par ailleurs, de la fréquence des passages eau-glace-eau. On peut le remarquer sur les façades sud des élévations. Elles se détériorent beaucoup plus rapidement, notamment parce que, l'hiver, les processus de congélation (nuit) et de décongélation (ensoleillement diurne) se produisent plus souvent. Les dégels fréquents et les petites gelées sont également très nuisibles.

Certains spécialistes considèrent que l'activité détériorante de l'eau peut être influencée par des changements de température au-dessus de 0 °C. Ils supposent qu'à la suite de l'augmentation de tension de la vapeur, l'eau chauffée dans les capillaires exerce une pression dont les effets sont semblables à ceux de la glace. Il semble, cependant, que ce processus ne puisse se dérouler ni dans les objets saturés d'eau au plus haut degré, ni dans ceux dont un recouvrement de dépôts naturels ou artificiels étanche les pores. Dans le cas contraire, on observerait deux genres de phénomènes pendant le chauffage de la surface : l'évaporation de l'eau par les capillaires de surface et le déplacement de l'eau remplis-

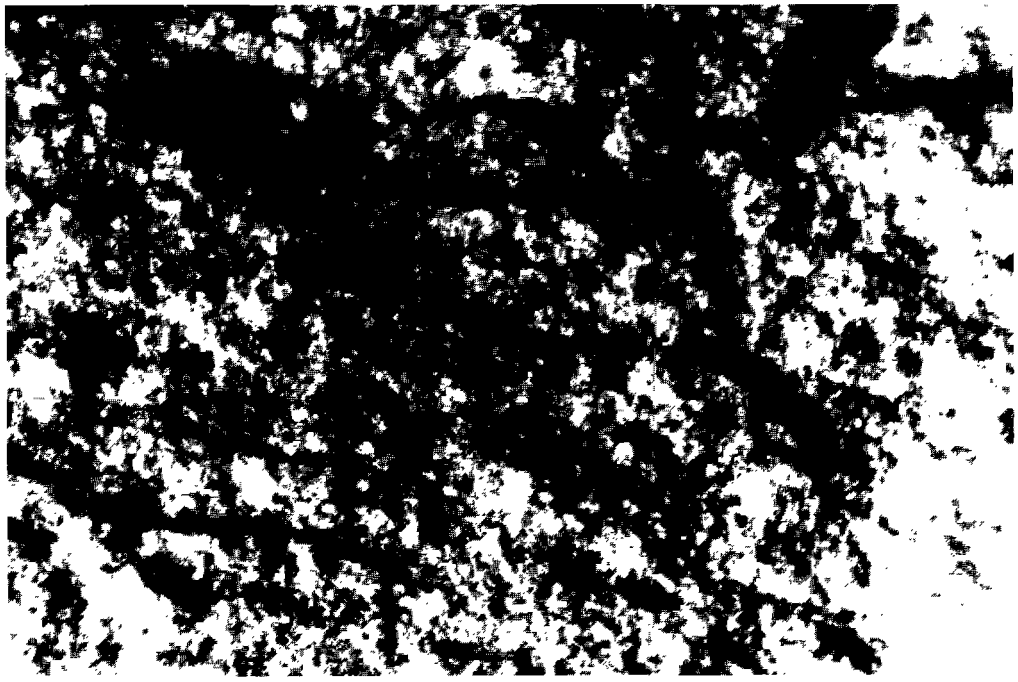


FIG. 9
Foisonnement et désintégration granulaire du marbre (saccharification)

sant partiellement les capillaires vers les capillaires de température inférieure, conformément aux lois de la physique. Dans les pores partiellement remplis, le mouvement de l'eau limiterait l'accroissement considérable de la tension de vapeur d'eau. Dans les objets de petites dimensions, l'eau peut se déplacer vers la surface opposée (par rapport à la surface chauffée) et s'y évaporer.

A propos de l'influence de la température, il faut souligner que les variations peuvent causer de grands dommages aux pierres situées dans un milieu privé d'eau. Les causes directes en sont les différences de dilatabilité des composants des pierres (minéraux), l'hétérogénéité de leur structure et leur faible conductibilité thermique. Dans le cas des pierres à structure cristalline, les changements de température provoquent, dans la phase initiale, un affaiblissement de la cohésion entre les minéraux et, plus tard la désagrégation granulaire de la pierre. Ces modifications sont dues aux différents coeffi-

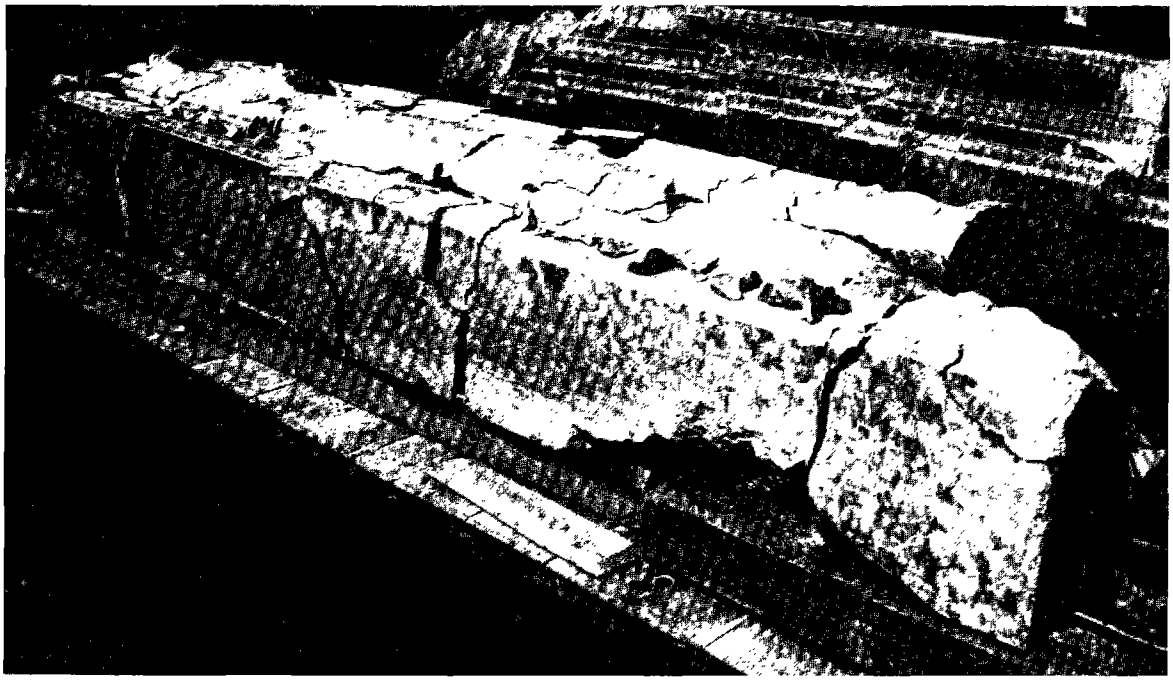


FIG. 10
Fissuration de la pierre causée par les fluctuations de température

cients de dilatation thermique des minéraux, ainsi qu'à la dilatabilité variée des minéraux eux-mêmes dans des directions mutuellement perpendiculaires, découlant de la structure anisotrope des cristaux. Les phénomènes de ce genre sont très souvent observés à la surface des objets de marbre à gros cristaux, car les cristaux de calcite présentent de grandes différences de dilatabilité dans la direction perpendiculaire à l'axe des cristaux. La désintégration granulaire qui s'ensuit porte le nom de saccharification parce que les cristaux blancs de calcite, qui s'effritent de l'objet, rappellent le sucre.

Les détériorations de ce type peuvent être beaucoup plus importantes dans un climat désertique, où la suface des pierres peut être chauffée au cours de la journée de 70 à 80°C, et dont la température peut baisser au cours de la nuit autour de 0°C et même au-dessous. La dilatation irrégulière des composants peut être due à la coloration variée des minéraux et aux différentes aptitudes

d'absorption de la chaleur. Les minéraux foncés chauffent à une température plus élevée que les minéraux blancs, ce qui entraîne des tensions plus fortes.

Les pierres non cristallines, de structure cryptocristalline, de construction homogène à pores fins (grès, calcaires légers), sont moins sujettes à la désagrégation granulaire pendant les changements de température sans participation d'eau. On y observe, en revanche, comme dans les roches cristallines, des fissurations et des décompositions. La cause de ces détériorations est l'échauffement irrégulier de la pierre résultant d'une mauvaise conductibilité thermique. En chauffant la pierre, le soleil provoque une augmentation du volume de la couche de surface, ce qui entraîne la naissance de tensions de cisaillement entre les couches de différentes températures. Plus les écarts de température sont importants, fréquents et brusques, plus grands sont les dommages qu'ils engendrent. Les petites gelées brusques, les journées chaudes et ensoleillées suivant des nuits fraîches, de même que les pluies torrentielles mouillant les surfaces chauffées des objets, sont particulièrement nocives. Les pierres à stratification nette sont très sensibles à l'échauffement local, lequel provoque une tension de cisaillement à la limite des couches, entraînant leur décohésion et des écaillages courant exactement le long des couches sédimentaires. C'est pour cette raison que, dès l'antiquité, on veillait à placer les pierres dans le mur conformément à leur position dans le gisement, c'est-à-dire à leur stratification, parallèlement au sol. Les blocs qui sont posés avec la stratification parallèle à la surface des murs se détériorent très vite (décohésion).

5 ACTION DES FACTEURS MÉCANIQUES

Sont considérés comme facteurs mécaniques tous les agents qui provoquent l'altération de la pierre par voie de corrosion ou par sa fissuration et sa désagrégation.

Le vent qui soulève les poussières reposant sur la terre et frappe comme une soufflerie à sable la surface des objets, les abrasant et les polissant (corrosion), peut causer de graves dommages. Les pierres tendres (calcaires), sont particulièrement sujettes à ce genre de détérioration, surtout lorsqu'elles sont abrasées par un matériau d'une certaine dureté, dont les particules possèdent des arêtes vives.

Le vent creuse alors des trous et des enfoncements dans la pierre, écarte les minéraux à la compacité affaiblie, effaçant le dessin des sculptures et arrondissant les profils aigus des éléments architectoniques.

Parmi les autres détériorations courantes, on peut citer celles provoquées par la grêle atteignant les parties affaiblies de la pierre, la fissuration des supports due à la tension statique, les dégradations causées par les véhicules (chariots, voitures, vélos, etc.), ainsi que la fissuration des blocs de pierre due à la corrosion des raccords en fer (chevilles, boulons d'ancrage). Cette dernière forme d'altération est souvent observée, en particulier, dans les objets en pierre poreuse. En se corrodant, le fer se recouvre de produits dont le volume est plus important et qui, par conséquent (comme la glace et les sels), exercent une pression sur les parois voisines du scellement de fer, ce qui entraîne généralement une fissuration multiple de la pierre.

FIG. 11
Fissuration de la pierre causée par une tension statique

FIG. 12
Fissuration de la pierre causée par la corrosion d'une cheville en fer

6 ACTION DES FACTEURS BIOLOGIQUES

L'importance du rôle des micro-organismes de l'environnement se trouve de plus en plus confirmée par les recherches menées dans le domaine de la micro-biologie écologique. Elles ont prouvé que les micro-organismes sont présents dans tous les milieux naturels (sols, roches, eau, etc.) et artificiels (bâtisses, monuments, etc.). Leur développement et la dynamique de celui-ci dépendent, dans une grande mesure, de conditions physicochimiques telles que la composition chimique du support, la température, l'humidité, le *p*H du milieu, etc. Par ailleurs, la végétation qui recouvre la surface des sculptures, des monuments ou des éléments décoratifs (lichens, mousses, lierres, algues, etc.) peut avoir une action dévastatrice.

Action des bactéries

Les mécanismes de détérioration des pierres sont variés et complexes. Les facteurs physico-chimiques et les agents de détérioration biologiques peuvent agir simultanément. Les bactéries présentes dans certaines parties de l'objet en pierre, là où les conditions sont favorables à leur développement, ont une action nuisible.

Il existe un groupe de bactéries autotrophiques qui se nourrissent de composés inorganiques (CO_2, H_2O, sels minéraux) et qui en synthétisent les composés organiques constituant la substance de leur propre corps. Ces bactéries existent et vivent sur différents supports inorganiques. A côté de son importante action biochimique, ce groupe peut causer des dommages sérieux aux bâtiments (bactéries sulfuriques, nitrobactéries, bactéries oxydant les silicates) et aux biens culturels en pierre.

Les conditions de température et d'humidité optimales pour le développement de ces bactéries se situent aux environs de 90% d'humidité relative et de 25 à 30°C.

La présence et l'activité de ces micro-organismes ont été constatées sur les calcaires et les grès calcaires. Parmi les bactéries existant sur les objets en pierre, on trouve : *a*) les bactéries anaérobies oxydant le soufre, qui réduisent en sulfures les sulfates s'introduisant dans la pierre avec l'eau souterraine, ainsi que les bactéries aérobies réduisant le soufre, qui oxydent en sulfates les sulfures se trouvant à l'intérieur des pores de la pierre ; *b*) les nitrobactéries décomposant les carbonates de calcium à l'aide des acides nitriques et nitreux qu'elles produisent ; *c*) les bactéries oxydant les silicates, produisant l'acide 2-cétonegluconique qui détruit la substance de la pierre.

Bactéries sulfuriques. Le mécanisme fondamental de l'action des bactéries sulfuriques est étroitement lié à la présence de soufre dans la pierre sous forme de composés réduits ou oxydés. Ces composés peuvent se trouver en divers endroits et il existe plusieurs genres de bactéries sulfuriques produisant des substances nuisibles : par exemple, les bactéries anaérobies du type *Desulfovibrio desulfuricans* vivant dans le sol. Elles sont très répandues, surtout au niveau des fondations.

Les composés de base d'où les *Desulfovibrio* puisent l'oxygène nécessaire à leur développement sont les sulfates provenant de l'atmosphère ou du sol. La quantité de soufre dans le sol est toujours assez considérable. Le contenu global de ses composés varie : dans les terres cultivées (campagnes), il s'élève de 200 à 1 000 kg/ha environ, tandis que dans les régions des centres industriels les plus développés la quantité de soufre et de ses composés est sensiblement plus élevée. Par l'action des bactéries anaérobies *Desulfovibrio*, les sulfates se trouvant dans le sol, principalement au niveau des fondations, sont réduits en sulfures, thiosulfates et soufre minéral. L'eau s'infiltrant vers le haut des fondations contient de grandes quantités de ces composés réduits ainsi qu'un nombre considérable de micro-organismes, qui peut atteindre jusqu'à 100 000 cellules par mètre cube d'eau. Ils pénètrent avec facilité dans la pierre en se déplaçant avec le front de l'eau d'infiltration.

FIG. 13
Grès à ciment calcaire couvert de lichens

Les composés de soufre réduits, pénétrant vers le haut de la pierre, rencontrent dans sa zone supérieure d'humidité un autre genre de bactérie sulfurique, les bactéries aérobies du type *Thiobacillus thiooxidans* et *Thiobacillus thioparus.*

Ces bactéries oxydent les composés de soufre, préalablement réduits, en acide sulfurique (en présence de sulfure d'hydrogène) et en sulfates (en présence de sulfites). On a constaté que les bactéries *Thiobacillus* de l'espèce des *Thiooxidans* pouvaient produire de l'acide sulfurique concentré à 5%. Au cours de ce processus, qui s'accomplit en présence d'oxygène, elles acquièrent l'énergie indispensable pour la réduction du CO_2 en tant que source de carbone nécessaire au métabolisme. C'est pourquoi l'activité du *Thiobacillus* se concentre dans les zones avoisinant la surface de la pierre. On a démontré que leur

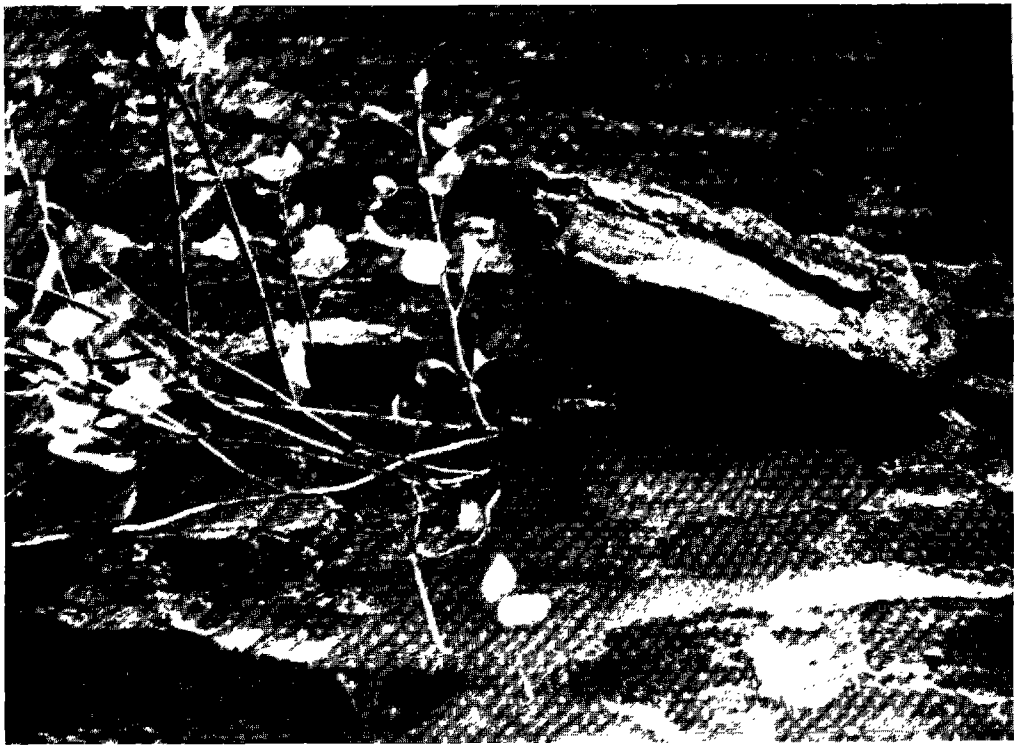


FIG. 14
Destruction d'un mur par des végétaux

quantité pouvait s'élever à environ 1 million de cellules par gramme de pierre.

L'acide sulfurique libéré réagit avec le carbonate de calcium contenu dans la pierre et donne le sulfate de calcium, ou gypse.

Des chercheurs français ont constaté que les quantités les plus importantes de bactéries *Thiobacillus* se trouvaient justement dans la zone pulvérulente, immédiatement sous la surface de la pierre. On peut également les rencontrer dans des parties plus profondes (jusqu'à 10 cm), où la pierre est encore intacte. De plus, des recherches ont montré que ces bactéries oxydaient à un degré sensiblement plus élevé les composés de soufre dans les pierres présentant des symptômes de destruction avancée que dans les pierres plus saines.

Toutes ces destructions se retrouvent aussi bien dans les monuments en pierre des

grands centres urbains (principalement dans les villes industrielles) que dans ceux des régions rurales, où les bactéries trouvent également des quantités considérables de composés minéraux indispensables à leur croissance.

Nitrobactéries. Les nitrobactéries jouent-elles aussi un rôle important dans le processus de détérioration des biens culturels en pierre? Ces bactéries aérobies trouvent des conditions favorables à leur développement dans les parties proches de la surface. Elles oxydent l'ammoniac contenu dans l'eau de pluie, la poussière, les suies, les excréments d'oiseaux, en acides nitreux et nitrique. Ces acides décomposent le carbonate de calcium et les bactéries mettent à profit le carbone du CO_2 pour construire la structure des hydrates de carbone et le squelette d'albumine dans les cellules (la présence des carbonates et autres composés minéraux a une influence positive sur la vitesse du processus de nitrification). Les ions du calcium se lient aux radicaux acides pour former des nitrates et des nitrites. Ce sont des composés solubles dans l'eau et facilement lessivés par les eaux de pluie. Malgré leur bonne solubilité, on a pu constater, au cours des recherches, que certaines parties de la pierre présentant des signes très nets de détérioration en contenaient jusqu'à 0,5%.

Le symptôme caractéristique de l'action destructrice des nitrobactéries est la désagrégation de la surface de la pierre, qui devient très poreuse et tombe finalement en poussière (une «poudre» jaune très fine). Ce genre de détérioration se manifeste le plus souvent aux endroits découverts (généralement au-dessus de la zone d'infiltration de l'eau souterraine), aux endroits exposés à l'action des intempéries et autres facteurs atmosphériques, ou aux endroits de stagnation de l'eau, dans les creux horizontaux de la construction.

En conclusion, il convient de souligner que l'action destructive des bactéries sulfuriques et des nitrobactéries se manifeste dans la pierre dont la composition minéralogique comprend du $CaCO_3$, qui est chimiquement décomposé par les acides produits par voie biologique.

Bactéries oxydant les silicates. En plus des bactéries autotrophiques, des chercheurs britanniques ont relevé la présence de certaines bactéries hétérotrophes du sol dans des roches calcaires et des mortiers silico-calcaires. Ces bactéries produisent, entre autres, de l'acide 2-cétonegluconique nuisible à la pierre. Ces bactéries activent la dissolution des phosphates de calcium, des silicates et des aluminosilicates se disolvant difficilement.

Action des champignons

Un groupe important de bactéries actinomycètes et de champignons hétérotrophes se développent sur les supports organiques; ils se nourrissent de composés organiques d'origine végétale et animale (albumine, graisses, glucides) d'où ils tirent, après transformation, leurs composants cellulaires.

En plus des composés inorganiques, on peut également observer sur les monuments en pierre des substances organiques, principalement à l'état résiduel, provenant de couches de peinture, de produits consolidants ou hydrophobes, comme par exemple l'albumine, la caséine, l'huile de lin, les résines naturelles, la cire, etc. Au cours des années, à côté de ces substances, viennent se déposer à la surfaces de fines particules de poussière de diverses matières organiques qui, dans les objets particulièrement négligés, très humides, peuvent constituer une source de carbone suffisante pour de nombreux organismes vivants.

Le développement des champignons-moisissures exige un certain degré d'humidité, quoique sensiblement inférieur à celui requis

FIG. 15
Exfoliation des couches superficielles de la pierre

pour les bactéries : entre 50 et 98% d'humidité relative ; d'où la présence fréquente de champignons sur les parties des pierres situées au niveau du sol et sur les parties des fondations où l'infiltration de l'eau souterraine est la plus importante.

Les conditions thermiques sont les suivantes : de 0 à 5 °C de température minimale, de 20 à 30 °C de température optimale et de 40 à 50 °C environ de température maximale. Le développement de la moisissure dépend également du *p*H du support. Les champignons peuvent se développer dans des limites de *p*H de 3 à 9 ou 10, mais la meilleure croissance a lieu, en général, sur des supports légèrement acides, très fréquents dans les objets en pierre en cours de détérioration, grâce aux acides sulfuriques, carboniques, azotiques, etc.

FIG. 16
Exfoliation des couches superficielles de la pierre qui a subi une désintégration

Les calcaires ou les pierres dont la composition minéralogique contient du $CaCO_3$ qui se décompose sous l'action des acides et libère du CO_2 et de l'eau sont les plus sujets aux destructions.

Les pigments produits par les filaments mycéliens entraînent un changement de coloration des parties exposées de la pierre, tandis que les acides organiques libérés par les champignons (oxalique, citrique, succinique, acétique et autres) forment avec les composés de calcium, de fer, de potassium et autres, des sels solubles, ou faiblement solubles : des acétates, des citrates et d'autres composés semblables. Le développement des champignons sur les murs s'accompagne d'une augmentation d'humidité, d'efflorescences, de taches colorées, de boursouflures et du détachement des couches de surface.

Parfois, la cause directe de la présence de champignons sur les murs est la proximité d'éléments en bois moisis, dont le mycélium se transporte sur la pierre dans laquelle il pénètre assez profondément. C'est ce qui se passait à Willanów, où le manque d'isolation horizontale et verticale provoquait une forte humidification des murs principaux. En pénétrant dans la pierre, les briques, le mortier et le bois, l'humidité créait des conditions favorables au développement du champignon, qui attaquait activement ces éléments.

Action des végétaux

L'activité détériorante de toute végétation présente à la surface ou dans les pores proches de la surface de la pierre a un triple caractère.

1. Une action chimique consistant en production d'acides humiques qui provoquent la décomposition du carbonate de calcium. Le mécanisme de la détérioration se présente comme suit : les acides végétaux décomposent le $CaCO_3$, donnent naissance à des composés solubles dans l'eau qui migrent à la surface, où ils se déposent après évaporation de l'eau, formant des composés cimentant qui, avec les mousses et d'autres végétations, créent une surface compacte. Cette masse superficielle, dure et compacte, recouvre les parties situées sous la surface qui ont perdu leur compacité à la suite du manque de liant dont les dépôts de surface finissent par se désagréger. Le processus de détérioration des pierres engendré par la formation d'acides résulte vraisemblablement de l'activité des plantes grimpantes qui endommagent la surface de la pierre (le lierre, muni de crampons) et des plantes dont les racines libèrent des acides dans les parties plus profondes de la pierre.

2. Une action mécanique consistant en l'affaiblissement suivi de la dilatation de la masse compacte de la pierre par les racines de diverses mousses et lichens. Elles s'infiltrent dans les fentes de la pierre et, en se développant, provoquent la formation de nouvelles fissures et de nouveaux éclats dans ses parties superficielles, contribuant à l'effacement graduel de la facture extérieure de l'objet.

3. L'humidité permanente de la pierre là où sont présents les organismes végétaux. La végétation recouvrant la pierre crée par sa seule présence une couche compacte qui, de façon purement mécanique, étanche la surface et freine l'évaporation de l'eau. L'isolation extérieure formée par la végétation crée une ombre constante qui entretient l'humidité dans la pierre, même pendant les périodes de fort ensoleillement des objets.

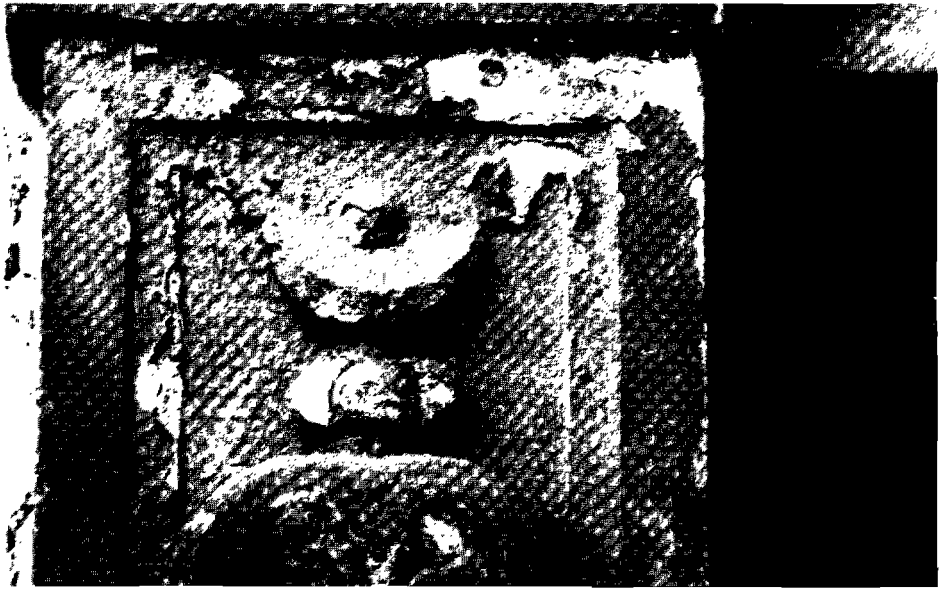


FIG. 17
Exfoliation de la peinture à l'huile de la surface de la pierre désintégrée

La patine. Mécanisme de formation et propriétés

3

Après avoir étudié les causes de détérioration des pierres, il convient d'aborder le problème de la patine. Cette couche superficielle, qui se forme avec le temps, a une composition chimique et des propriétés physiques différentes de la pierre qu'elle recouvre. On peut considérer que la patine se forme dès l'extraction des blocs de pierre du gisement. Ils ont alors, en général, des indices mécaniques inférieurs, sont plus tendres et, par conséquent, plus aisés à tailler. Le fait qu'ils se détériorent alors plus facilement sous l'influence des agents atmosphériques, comme le gel, prouve que leurs propriétés à l'intérieur du gisement sont différentes. Ces caractéristiques étaient déjà connues dans l'antiquité. Alberti (XVe siècle), se référant à Caton, écrit dans son œuvre *Libri de re aedificatoria decem* : « Les pierres sont extraites en été et gardées à l'air libre sans être utilisées pour aucun ouvrage pendant deux ans. L'extraction en été a pour but d'habituer les pierres au vent, au gel, à la pluie et à toutes les intempéries, car si les pierres extraites des carrières, saturées de sève et d'humidité, étaient immédiatement exposées aux vents violents et aux brusques gelées, elles éclateraient et se désagrégeraient. »

Palladio (XVIe siècle) exprime des propos semblables : « Les pierres tendres et friables, surtout si leurs propriétés et leur résistance ne sont pas connues, doivent être extraites en été car, n'étant pas habituées à l'action des vents, des pluies et du gel, elles ont alors la possibilité de durcir lentement et de devenir résistantes aux changements du temps [...] toute pierre est plus tendre immédiatement après son extraction de la carrière qu'après avoir été exposée un certain temps à l'air libre. »

La pensée d'Alberti a été développée par l'architecte amateur Sébastian Serakowski (XIXe siècle) dans son ouvrage *Architektura obejmujaca wszelki gatunek murowania i budowania* [L'architecture englobant toute espèce de maçonnerie et de construction] : « Il existe des pierres qui, au moment de leur extraction, n'ont pas la dureté suffisante, mais qui l'acquièrent avec le temps. Ces pierres doivent être laissées à l'air libre pendant un an au moins pour perdre leur humidité et durcir. Si elles sont posées à peine extraites dans le mur et que surviennent des gelées congelant leur humidité, elles se fendillent, éclatent, se disloquent et provoquent la ruine de la construction. Les pierres dures, au contraire, doivent être utilisées immédiatement après leur extraction, car elles sont alors plus tendres et plus faciles à travailler. »

Ces lignes n'ont rien perdu de leur actualité. Les principes énoncés sont exacts et, pourtant, on ne les observe pas toujours, ce qui entraîne la destruction rapide des revêtements en pierre, des sculptures ou des éléments architectoniques.

On peut citer des exemples de pierres non mûries, utilisées trop tôt, qui s'altèrent en moins d'un an.

Bien que ces phénomènes soient connus depuis longtemps, le mécanisme de leur naissance n'est pas encore parfaitement élucidé. Aujourd'hui comme hier, en visitant des car-

rières de calcaires légers, par exemple, il est intéressant de voir des blocs coupés sans difficulté, après leur extraction, avec de simples scies à bois, alors que, durcis par le séchage, ils sont beaucoup plus difficiles à fendre. D'abord tendre et facilement rayée par l'ongle, la surface de la pierre durcit avec le temps, ce qui lui donne ses propriétés protectrices. Le durcissement de la pierre s'accompagne d'autres phénomènes, comme l'étanchement de la surface et une modification de la coloration, qui apparaît avec le temps. Il est donc permis de parler de la formation à la surface de la pierre d'une couche légère ayant des propriétés différentes de celles des autres parties de l'élément pierreux. Cette couche s'appelle la patine. On suppose que sa formation sur les calcaires et les grès au liant calcaire débute par l'accumulation, dans les pores superficiels de la pierre, des sels contenus dans l'eau de gisement de la pierre (mûrissement de la pierre). Le composant principal de cette eau, saturant les pierres au liant calcaire, est le carbonate de calcium acide produit par la réaction entre le carbonate de calcium et l'acide carbonique s'infiltrant dans la pierre avec l'eau de pluie :

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)2$$

Par cette réaction, une partie du carbonate de calcium entre dans la solution. Lorsque l'infiltration de bioxyde de carbone est suffisamment importante, l'eau de gisement est saturée de carbonate de calcium acide et sa concentration peut alors s'élever à environ 0,165% [solubilité du $Ca(HCO_3)_2$ à une température de 20°C]. En tenant compte de cette valeur et en admettant que la perméabilité de la pierre est de 20% et son poids 1 kilogramme, on calcule que, dans une masse de pierre donnée, il peut y avoir environ 0,33 gramme de $Ca(HCO_3)_2$. Pendant son séchage, le sel migre à la surface, où il est décomposé par le carbonate de calcium, le bioxyde de carbone et l'eau. Dans le cas décrit, il se forme 0,202 gramme de $CaCO_3$, d'un volume de 0,07 cm^3. Mais, si l'on suppose que la pierre a une densité apparente de 1,65 g/cm^3 et la forme d'un cube, alors le carbonate de calcium se cristallisant sur la surface crée une couche d'environ 0,00002 centimètre d'épaisseur. Cet exemple montre le peu de vraisemblance de l'hypothèse du durcissement de la pierre par la cristallisation du carbonate de calcium provenant de la décomposition du carbonate de calcium acide contenu dans la pierre. Une couche aussi mince ne peut avoir aucune importance pratique. D'ailleurs, l'expérience prouve que la saturation des pierres et des enduits à l'aide de solutions de carbonate acide ou d'hydroxyde de calcium, répétée une dizaine de fois, ne provoque qu'une consolidation minime. En admettant qu'un rôle important soit joué par les autres sels présents dans l'eau de gisement dans le processus de durcissement de la surface, il est impossible d'expliquer le durcissement de toutes les couches internes de la pierre. Par la migration, résultant de l'évaporation de l'eau, les sels s'accumulent principalement dans les pores superficiels de la pierre. L'explication d'une consolidation intérieure de la pierre par la cristallisation du carbonate de calcium contenu dans l'eau de gisement, qui surviendrait après l'extraction de la pierre en raison de l'égalisation de la pression, est également peu crédible. On a notamment observé que la pierre est saturée d'eau sous une pression plus forte dans le gisement et qu'elle s'infiltre dans les pores qui ne peuvent être remplis sous une pression normale.

En conséquence, la pierre contient une quantité de sels plus importante que dans des conditions normales. On suppose qu'après l'extraction de la pierre, l'égalisation de la pression (probablement immédiate) entraîne la cristallisation des sels dans les micropores de la pierre, ce qui diminue sa porosité et augmente sa résistance. Cette explication est cependant difficile à admettre, car la solubilité des sels dépend très peu de la pression ; par conséquent, l'égalisation de la pression ne peut déclencher que le processus normal d'évaporation de l'eau et de migration des

sels à la surface. La solubilité du carbonate de calcium sous forme de sel acide est si minime que, même en admettant que la pression augmente de 100%, cela ne peut avoir de signification pour la consolidation de la pierre. Le fait que la pierre a une perméabilité plus faible dans des conditions normales que sous une pression plus forte ne prouve pas que sa porosité diminue à la suite d'une cristallisation intérieure. Il a en effet été démontré que, sous pression, les liquides peuvent remplir les microcapillaires inaccessibles dans des conditions normales.

On peut donc conclure que le phénomène du «mûrissement» de la pierre et de la formation de la patine ne dépend pas de la cristallisation intérieure et superficielle du carbonate de calcium provenant de la décomposition du carbonate acide. Ce processus reste à éclaircir.

En supposant que le durcissement des pierres, après leur extraction, soit engendré par la volatilisation de l'eau des microcapillaires, par la coagulation des substances colloïdales contenues dans l'eau de gisement, ou que le dessèchement fasse disparaître le phénomène d'affaiblissement de cohésion de la pierre qui peut avoir lieu sous l'action prolongée de l'eau dans le gisement, ces trois processus se déroulent dans un laps de temps très long et disparaissent après le dessèchement des pierres. Si ces pierres séchées sont à nouveau immergées dans l'eau, dans des conditions normales et pendant une courte période, l'eau ne saturera pas les microcapillaires qui peuvent être remplis sous pression, les substances coagulées ne se convertiront pas en forme colloïdale et le degré d'affaiblissement de cohésion n'atteindra pas celui qu'on obtiendrait par l'action prolongée de l'eau, qui provoque la dispersion des molécules de la pierre.

Ces phénomènes expliqueraient donc le fait que le processus du mûrissement est particulièrement visible dans le cas de pierres moins résistantes à l'action de l'eau.

La formation de la patine n'est pas le résultat de la migration des sels vers la surface pendant le mûrissement (séchage) de la pierre. Elle est due surtout à la migration du carbonate de calcium acide. Le mécanisme de cette formation peut être lié aux phénomènes suivants : *a*) réactions chimiques survenant dans les parties superficielles de la pierre ; *b*) étanchement de la surface à la suite de l'accumulation des sels migrant depuis les parties intérieures de la pierre ; *c*) formation de couches superficielles dues aux dépôts mécaniques des particules de substances inorganiques et organiques de l'air (voir chapitre 2).

Quel est le mécanisme de la formation de la patine et quelle est son influence sur la résistance des objets en pierre ?

Il est certain que, à part la migration des composés contenus dans l'eau, certains processus chimiques et physiques se déroulent également à la surface des pierres. Ils ont pour effet de modifier sa coloration et de la doter de propriétés physiques et mécaniques différentes de celles des parties adjacentes et des parties intérieures. La patine peut être qualifiée de naturelle ou d'artificielle. Mais les différences qualitatives entre l'une et l'autre n'ont pas encore été précisées. Il semble normal de considérer comme patine naturelle les dépôts superficiels qui se sont formés dans un milieu naturel non pollué. On peut donc considérer comme patine naturelle toute couche formée sous l'influence d'agents naturels, tels que l'oxydation, la réduction, l'hydrolyse, l'hydratation, la carbonisation, l'accumulation du liant à la surface, etc. La coloration de cette patine naturelle et ses propriétés déterminent les transformations spécifiques d'une pierre donnée, d'un ensemble de minéraux donné. Telle patine est donc caractéristique d'un genre de roche et des conditions environnantes.

Toutes les transformations survenant dans une atmosphère polluée conduiront à la formation d'une patine artificielle, fausse, n'ayant rien de commun avec la couche embellissante qui protège l'objet en pierre. Cette patine naît sous l'influence des phénomènes décrits au chapitre 2. Les processus les

plus importants du mécanisme de la formation de la patine sont : *a*) la formation du gypse ; *b*) la transformation du carbonate de calcium en carbonate acide et sa reconversion en carbonate neutre ; *c*) le dépôt des substances pélitiques de l'atmosphère.

Il a été constaté que l'acide sulfurique et l'acide sulfureux attaquent les parties superficielles de la pierre contenant du carbonate de calcium, ce qui engendre l'étanchement des pores de surface de la pierre par le gypse (dont le volume est deux fois plus grand). Le carbonate de calcium s'accumule aussi dans les pores et étanche la surface. Il se forme par infiltration d'eau et de bioxyde de carbone dans les couches intérieures de la pierre où a lieu la transformation en carbonate de calcium acide qui migre à la surface de la pierre pendant le séchage et s'y cristallise. La formation du gypse et l'absorption de l'eau par la pierre calcaire et son retour aux endroits d'infiltration, accompagnés du dépôt simultané du carbonate de calcium dans les pores de surface, jouent un rôle très actif. Certains spécialistes pensent que la couche superficielle qui s'accroît continuellement de nouvelles quantités de carbonate de calcium se durcit, devient étanche et imperméable. Elle résiste alors à toute nouvelle infiltration d'humidité dans le calcaire. L'épaisseur de ce dépôt calcaire peut aller de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres. On considère qu'il constitue une couche protectrice dont la formation engendre l'autostabilisation ; la pierre, ainsi protégée par son propre dépôt, reste sèche.

Par contre, les dépôts de carbonate de calcium découlant du mouvement en un seul sens de l'eau dans la pierre sont nuisibles. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a infiltration d'eau par les corniches poreuses et que le carbonate de calcium se dépose sur leur partie inférieure ou, par exemple, lorsque l'eau s'infiltre par un côté du mur et s'évapore par l'autre (voir chapitre 2, section 1). L'affirmation concernant l'autostabilisation des calcaires étanchés par le carbonate de calcium du côté de l'infiltration de l'eau peut donc être mise en doute. Elle est contredite par l'expérience. On peut, en effet, observer une détérioration des parties internes de pierres recouvertes d'une croûte superficielle étanche non seulement quand l'eau ne circule qu'à sens unique dans la pierre (fuite des corniches par exemple), mais aussi quand elle effectue des « aller et retour ». Il n'y a donc pas de pierres totalement étanches ni, par conséquent, de pierres sèches. Dans les milieux très humides, les pierres recouvertes d'une « patine », même très épaisse, contiennent toujours une certaine quantité d'eau. Celle-ci peut s'infiltrer par des fissures qui apparaissent toujours dans la croûte superficielle, par le mortier de chaux s'il s'agit de pierres murales, par la condensation de la vapeur d'eau qui s'introduit avec l'air par les microcapillaires de la « patine » ou qui provient des pièces du bâtiment. Autrement dit, il n'existe pas d'objets parfaitement protégés contre l'eau par la présence d'une couche superficielle de patine. L'eau contenue dans la pierre, remplissant en partie les capillaires, circule dans des directions qui dépendent de la température de la pierre et de l'environnement. Dans le système caractéristique des liquides mouillants, qui remplissent partiellement les capillaires, l'eau se transporte dans les parties de la pierre dont la température est inférieure. Par conséquent, dans le cas d'une brusque baisse de température de l'air par rapport à la température de la pierre, l'eau se trouvant dans la pierre remplit sous la « patine » les pores superficiels dont la température est inférieure. Au-dessous de 0 °C se produit le phénomène de la congélation de l'eau et de l'éclatement de la structure de la pierre par la glace. Les parties de la pierre touchant la croûte superficielle sont donc les plus menacées par l'action de la glace.

Les processus de désintégration dus à l'action des sels cristallisables solubles dans l'eau se déroulent également sous la croûte. Leur action est souvent plus importante que celle de l'eau en congélation ; elle est particulièrement dangereuse si la présence de la « patine » étanche la surface de la pierre. Ne

pouvant se cristalliser à la surface, les sels se déposent sous la couche et détruisent cette partie de la pierre. Ainsi, contrairement aux suppositions, la croûte dure et étanche, qu'il s'agisse d'une couche carbonatée ou d'une couche sulfocarbonatée, ne protège qu'apparemment la pierre des détériorations. On peut dire qu'elle ne la préserve que contre l'action des agents mécaniques et, partiellement, contre les gaz atmosphériques.

En plus des facteurs de destruction mentionnés, il faut citer l'influence de la température. En particulier, lors de l'échauffement de la surface de la pierre, des pressions de cisaillement apparaissent à la limite des croûtes superficielles chauffées et des parties froides de la pierre. Sous l'effet de cette action, de celle de la glace et des sels cristallisables, la pierre se désintègre sous les dépôts. Finalement, en raison de la progression des détériorations, la croûte superficielle se fissure et s'écaille, découvrant les parties pulvérulentes de la pierre. La désintégration facilite le mécanisme de l'affaiblissement de la résistance mécanique découlant de l'évacuation du liant carbonaté dans les pores superficiels. Il faut donc constater que :

1. La formation de la couche superficielle carbonatée, étanchant et consolidant la surface des biens culturels en pierre, se produit par l'appauvrissement en liant des parties plus profondes de la pierre, ce qui équivaut à l'affaiblissement de leur résistance mécanique. Par conséquent, la formation de la couche protectrice n'est rien d'autre qu'un processus de destruction de la pierre.

2. En plus du carbonate de calcium, d'autres substances, notamment les fumées et les poussières, contribuent au processus de formation des dépôts, en particulier dans l'atmosphère des villes et des centres industriels. Les oxydes sulfuriques contenus dans les fumées transforment le carbonate de calcium en gypse à la surface de la pierre ; ce gypse crée une couche d'étanchéité avec les particules solides des substances pélitiques.

3. Les autres dépôts sont, en général, étanches et durs et possèdent une grande résistance mécanique. Toutefois, leur présence ne protège pas les monuments contre l'infiltration de l'eau, qui, en s'introduisant de différentes manières dans les pores de la pierre, constitue un agent, direct ou indirect, de détérioration. Les couches qui se forment à la surface des monuments n'ont ni la même épaisseur, ni la même homogénéité ; elles sont absentes des parties fortement lavées par l'eau de pluie. Cela favorise l'humidification de l'objet dans les parties sous-jacentes.

4. Les dépôts possèdent, d'ordinaire, un coefficient de dilatation thermique différent de celui des pierres sur lesquelles ils se forment. Les pressions de cisaillement provenant des changements de température conduisent, avec la désintégration des parties intérieures de la pierre qui en découle, à la fissuration et au détachement des couches.

5. Les dépôts se formant sur les biens culturels situés dans des milieux urbains ou industriels n'ont rien de commun avec la patine naissant sur les pierres non soumises à l'action des facteurs qui polluent l'atmosphère. Il s'agit là de la « fausse patine », qui non seulement n'embellit pas les monuments, mais constitue un important facteur de destruction.

En fait, les couches étanches méritant le nom de patine protectrice n'existent que sur des matériaux non poreux.

Les « patines » étanches qui se forment à la surface des matériaux poreux sont nuisibles. Les « patines » liées à une augmentation de volume (par exemple les couches de gypse sur les marbres) ou les « patines » poreuses se formant sur des matériaux étanches qu'elles ne peuvent protéger contre l'infiltration de facteurs détériorants sont aussi des causes de dommages.

6. Les couches se formant sur les pierres poreuses ou étanches, mais dépourvues de carbonate de calcium, sont également nuisi-

bles. En raison des processus de détérioration déjà cités (congélation de l'eau, cristallisation des sels, coefficient de dilatation thermique différent, etc.), la patine, en tant que produit physicochimique de la décomposition des minéraux, du déplacement du ciment occasionné par le lessivage de l'eau et du dépôt des impuretés de l'air, est nuisible.

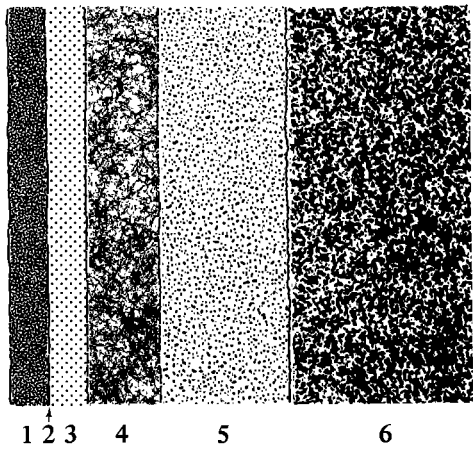


FIG. 18
Schéma des zones de destruction dans une pierre poreuse au ciment calcaire: 1. Couche formée à l'extérieur; 2. Surface originale de la pierre; 3. Couche formée à l'intérieur; 4. Couche de pierre en désintégration; 5. Couche partiellement démunie de ciment; 6. Pierre intacte

7. Les processus se déroulant dans les pierres poreuses au liant calcaire entraînent certaines transformations. Celles-ci sont illustrées par la fig. 18 représentant la coupe d'une pierre. Il faut supposer que :

a) Les couches extérieures ont surtout été formées par le dépôt des impuretés de l'air (suie, substances minérales, bitumes), par la création du gypse et par la migration du carbonate de calcium. Le contenu en gypse peut atteindre 80 à 90%. Ces couches sont, en général, noires ou grises et peu poreuses. Leur épaisseur peut aller jusqu'à plusieurs millimètres.

b) Les dépôts intérieurs sont créés principalement par la migration du carbonate de calcium et des sels hydrosolubles éventuels. On peut également y trouver du gypse.

c) Si une désintégration complète a lieu dans la zone, la forme extérieure de l'objet, ou de son fragment, est conservée grâce à l'existence des dépôts. Cependant, après un certain temps, ceux-ci se fissurent et se détachent du support, entraînant la destruction totale de la forme.

d) Après la détérioration et le détachement des couches 1-4 représentés sur la fig. 18, les processus de destruction se reproduisent de façon identique jusqu'à la formation de dépôts à la surface. Le cycle des transformations est ensuite répété.

8. Sur les calcaires non poreux, on distingue trois zones : la première est constituée par les dépôts des substances pélitiques et le gypse, la deuxième est une couche en désintégration et la troisième est la pierre saine. Les dépôts de gypse et des substances pélitiques

ayant un plus grand volume causent soit la fissuration ou la déformation de l'objet (par exemple la déformation d'une plaque fine), soit l'écaillage avec les couches de la pierre.

9. On distingue également trois zones sur les grès poreux dépourvus de liant calcaire. La surface est couverte de couches composées des impuretés de l'air, de liants et de sels lessivés. La deuxième zone, qu'on peut traiter comme un dépôt intérieur, est constituée par les liants en migration. La troisième zone est une couche d'où les ciments ont été lessivés et qui a donc une résistance mécanique plus faible et une porosité plus forte. Cette zone est soumise à la désintégration, qui provoque des destructions semblables à celles mentionnées pour les calcaires poreux et les grès au liant calcaire. Dans les grès siliceux ou silico-argileux, ces processus sont beaucoup plus lents.

10. Certains traitements de conservation ont une influence destructrice semblable à celle de la « patine », surtout ceux qui consistent à étancher la surface de la pierre. La destruction intérieure se produit, que l'on forme des dépôts intérieurs par saturation (la fluatation par exemple) ou qu'on ferme les pores par des couches extérieures à l'aide de substances filmogènes.

L'utilisation de mortiers étanches comme le ciment, pour l'assemblage des pierres ou leur jointoiement, constitue un problème spécifique. L'emploi de mortier de perméabilité plus faible, mais de résistance mécanique plus grande, aux coefficients de dilatation thermique variés, cause également des dommages qui peuvent être la fragmentation, l'effritement, la fissuration ou l'écaillage des couches de la pierre à la limite du mortier. Par contre, l'emploi de mortiers plus perméables, et d'une résistance mécanique plus faible, protège la pierre contre les destructions. Ces mortiers remplissent le rôle de tampon. Ils absorbent les solutions agressives de la pierre et, sous leur influence et celle des changements de température, ils sont atteints les premiers par la détérioration.

Méthodes de conservation prophylactique

4

On a vu dans les chapitres précédents que les principaux facteurs de la détérioration des monuments historiques en pierre sont l'eau et les variations de température, ce qui conduit à la nécessité de préserver les biens culturels de ces agents. Toutefois, les mesures de conservation doivent avoir beaucoup plus d'ampleur.

Jusqu'à présent, aucune méthode n'a encore été élaborée pour préserver les monuments des effets de la pollution atmosphérique (fumées, poussières). On notera avec satisfaction la tendance à freiner les processus de pollution de l'environnement, bien que les résultats obtenus dans ce domaine soient encore insuffisants.

La conservation prophylactique rationnelle comprend :

1. La prévention de la formation de couches étanches, ou l'enlèvement de celles qui existent, de tous films, efflorescences, saletés et croûtes recouvrant la surface réelle de la pierre, sans toucher aux dépôts intérieurs, ce qui risquerait de détruire et de déformer le dessin artistique de l'objet. L'enlèvement des dépôts ne peut s'effectuer que lorsque les couches intérieures de la pierre ne sont pas désintégrées, ou après consolidation des parties détériorées.
2. La prévention de la formation de sels hydrosolubles dans l'objet, ou leur évacuation éventuelle.
3. La prévention du développement de la végétation et des micro-organismes décomposant la pierre, ou leur élimination.
4. La défense contre l'humidité, ou le dessèchement des objets.
5. L'hydrophobisation de la pierre afin de la protéger de l'eau de pluie, de la formation de dépôts et des saletés.
6. La préservation des objets de l'action des gaz agressifs de l'atmosphère.
7. L'enlèvement des mortiers ayant une faible perméabilité, une grande résistance et un coefficicient de dilatation thermique différent de celui de la pierre et leur remplacement par des mortiers aux propriétés adéquates.

1. ENLÈVEMENT DES DÉPÔTS SUPERFICIELS

Dans l'ignorance des mécanismes de détérioration des pierres sous les couches étanches, il est arrivé qu'on les enlève en considérant que les croûtes noires nuisent à l'esthétique des sculptures ou des ornements. Bien souvent, pourtant, on évitait de les détruire, parce qu'on trouvait que cette «patine de vieillesse» conférait à l'objet une beauté supplémentaire.

Les adversaires de la suppression de la «patine» pensaient aussi que les méthodes d'enlèvement des dépôts altéraient fréquemment l'authenticité de l'objet, l'enlèvement mécanique de l'épiderme de la pierre, c'est-à-dire des couches noires, s'accompagnant inévitablement de l'enlèvement d'une couche plus ou moins épaisse de la pierre. Dans le souci d'assurer la conservation de l'œuvre

d'art intacte, de telles méthodes doivent être proscrites. Il existe actuellement de nombreuses façons de nettoyer les biens culturels en pierre, mais seules celles qui permettent d'enlever les couches étanchant la surface de la pierre sans modifier ses propriétés répondent aux exigences du conservateur. Aujourd'hui, après de nombreux essais, il est possible de préciser les conditions auxquelles doivent répondre les méthodes d'enlèvement des dépôts : *a*) l'enlèvement des dépôts doit être facile et rapide et ne pas altérer la surface réelle de la pierre ni ses couches plus profondes ; *b*) les substances utilisées ne doivent avoir aucune influence néfaste sur les propriétés mécaniques de la pierre, ni sur le moment ni ultérieurement ; *c*) ces substances ne doivent être ni chères ni nocives.

Il s'agit de garder à l'objet son authenticité et de lui rendre une porosité aussi forte que possible, sans risquer d'enlever la couche de surface originale. Il est évident aussi que les substances appliquées pour le nettoyage des pierres ne doivent pas avoir d'influence négative sur leurs propriétés mécaniques. On ne peut enlever les dépôts en détruisant le bien culturel ou en contribuant à l'accélération de ce processus. Les composés employés ne doivent pas, non plus, avoir ultérieurement une influence néfaste, ce qui serait le cas, par exemple, de substances à grande hygroscopicité et faible volatilité, provoquant une plus grande humidification de la pierre. Il convient d'éviter également les sels solubles dans l'eau, dont la cristallisation provoque la destruction de la pierre.

Les méthodes appliquées pour enlever les dépôts de la surface peuvent être mécaniques, physicochimiques ou chimiques, mais on emploie souvent une combinaison de ces méthodes.

Méthodes mécaniques d'enlèvement des dépôts

Les méthodes mécaniques d'enlèvement des dépôts supprimant simultanément des couches de pierre sont les plus anciennes. On les utilisait principalement lorsque la destruction de l'objet était très avancée. Plus tard, on a appris à écailler les dépôts de la surface.

Retaillage des pierres

Le retaillage consiste à enlever une couche de pierre et à procéder ensuite à une nouvelle taille semblable à la précédente, par abrasion ou par martelage. Cette méthode est surtout appliquée pour le nettoyage des façades d'édifices, plus rarement pour les sculptures et les éléments architectoniques. Les adversaires du retaillage considèrent que l'enlèvement de la couche superficielle dénude les parties intérieures de la pierre particulièrement sensibles à la destruction. En réalité, s'il s'agit d'un objet dont la structure et la texture n'ont pas été modifiées, l'enlèvement des dépôts ne peut avoir d'effets négatifs. Les propriétés des couches superficielles de pierres « saines » sont identiques à celles des couches intérieures. Par contre, si, sous la surface de la pierre retaillée, des processus détériorants se manifestent sur une certaine épaisseur, la mise à nu de cette dernière peut accélérer sa désintégration. Si la pierre est complètement désintégrée sous sa surface, l'enlèvement de la couche superficielle libère la pierre pulvérulente. Le retaillage doit alors être poussé jusqu'à la partie dure de la pierre.

Le retaillage doit constituer une méthode extrême, applicable uniquement aux façades d'édifices. On ne peut, en aucun cas, recommander son application pour les sculptures et les éléments architecturaux sculptés dont il convient de préserver l'authenticité. Un objet retaillé perd sa valeur de monument historique. Il n'est plus qu'une copie, même si le travail a été effectué par le plus talentueux des sculpteurs.

Pour le retaillage d'une façade, on procède d'abord à un essai sur le bord, à l'aide d'un ciseau de 20 mm, sans enlever les jointures de l'ancier mortier, qui consolident la résistance des bords. L'ancien mortier est enlevé après le retaillage et remplacé par un nouveau. Si l'on procède à la taille par abrasion, on enlève le mortier sur une profondeur de 2 à 3 cm et l'on ponce ensuite, d'abord pour

écarter la couche endommagée ou affaiblie, puis pour obtenir la taille désirée. La première étape de l'opération s'effectue à sec, la seconde avec de l'eau.

Enlèvement des dépôts à l'aide de brosses en acier
On utilise très souvent des brosses en acier pour enlever les dépôts des pierres. Ce travail, apparemment aisé, avec un outil tranchant et dur est en réalité très imparfait. Les brosses parviennent seulement à écarter les fines couches de saletés et d'impuretés, les dépôts peu compacts et les incrustations. Par contre, elles ne permettent pas d'éliminer les dépôts formés par l'effet de processus chimiques et physiques (voir chapitre 2) et contenant principalement du gypse et d'autres mélanges, organiques ou non. Ces dépôts sont plus compacts et plus durs que la pierre qui les supporte, surtout si elle est déjà affaiblie. Avec une brosse en acier, on écarte, avec les dépôts, la petite couche de pierre, à laquelle ils adhèrent fortement, ou bien on les arrache en découvrant les parties intérieures pulvérulentes de la pierre. Il est plus facile de détruire la pierre que les dépôts. Ce genre d'opération entraîne la destruction de la surface primitive de la pierre et celle des couches intérieures, c'est-à-dire des zones 2 et 3 et, parfois, de la zone 4 (voir fig. 18 ci-dessus). Les brosses en acier ne conviennent donc absolument pas pour enlever les dépôts des biens culturels en pierre, quel que soit le genre de roches dont ils sont constitués.

Enlèvement des dépôts par sablage
L'enlèvement des dépôts peut aussi s'effectuer par sablage. Le sable projeté par une buse sous pression abrase facilement les surfaces les plus dures. Cette méthode très rapide permet de nettoyer les pierres de dureté moyenne. Suivant la nature de la pierre, son état de conservation, ses propriétés et l'épaisseur des dépôts, et suivant la nature de l'ouvrage, on utilise du sable de granumétrie et de forme différentes, des buses de divers diamètres et des pressions différentes. Tout comme l'emploi des brosses en acier, le sablage arrache la pierre détériorée avec les dépôts et il peut mettre à nu les parties dures de la pierre. Cette méthode ne peut donc être appliquée que dans des cas exceptionnels, pour l'enlèvement des dépôts sur les façades et surtout sur les parements aux surfaces planes et non profilées.

Le nettoyage doit s'effectuer prudemment, en réglant la pression (1 à 10 atmosphères) et la distance entre la buse et la surface de la pierre. On procède par petites parties, en contrôlant simultanément l'état des couches découvertes. Le sablage ne peut en aucun cas être appliqué aux monuments historiques sculptés, étant donné que les appareils et le matériel abrasif utilisés actuellement ne permettent pas d'opérer un contrôle ni de vérifier si l'enlèvement des dépôts se fait sans endommager la surface primitive de la pierre. Même faite par des spécialistes, l'opération risque de détruire la facture des sculptures.

Enlèvement des dépôts par chauffage
On lit dans les ouvrages relatifs à la conservation des biens culturels que les dépôts composés de gypse peuvent être enlevés par chauffage à une température élevée. Cette opération repose sur le phénomène de la déshydratation du gypse qui se produit au-dessus de 100 °C. Avec l'apparition du demi-hydrate, les cristaux de gypse se pulvérisent et cette poudre s'élimine facilement à la brosse. Dans les musées, on utilise un fer à souder pour le chauffage. Cette opération est très laborieuse, peu efficace et difficile à exécuter ; aussi son application n'est-elle pas très répandue.

Enlèvement des dépôts par leur écaillage
On connaît le moyen de détacher une couche de matériau préalablement enduite d'une solution d'une substance formant un revêtement contractable, adhérant très bien au support. Ce mécanisme a été mis à profit pour l'enlèvement des dépôts sur les surfaces des biens culturels en pierre. On utilise à cette fin des substances dont l'adhésion aux dépôts

est plus forte que celle des dépôts aux pierres.

Une des substances les plus efficaces, mais aussi les plus dangereuses, est la colle animale. Le revêtement qu'elle produit est très dur, très friable et d'une très grande adhérence. En écaillant les dépôts, la contraction arrache souvent une couche de pierre. L'emploi de ce genre de substance n'est donc pas recommandé pour éliminer les dépôts sur les monuments historiques.

Les laboratoires de conservation utilisent aussi volontiers la fécule de pomme de terre pour le nettoyage des marbres. Délayée à l'eau et portée à ébullition, elle donne une colle qui, refroidie, est étendue sur l'objet à l'aide d'un pinceau. Si la solution utilisée est claire et présente la consistance d'une gelée liquide, l'opération est répétée de trois à cinq fois en laissant sécher chaque couche. Si la colle est épaisse et a une consistance gommeuse, une couche suffit. Après dessèchement, le revêtement est enlevé par rinçage à l'eau chaude. En même temps que la fécule, toutes les impuretés non graisseuses disparaissent. A condition d'être correctement effectuée, cette opération donne de très bons résultats et rend à l'ouvrage son aspect original. Cependant, ce traitement doit être appliqué avec prudence dans le cas d'un monument détérioré, car un séchage trop poussé provoquerait, avec l'écaillage du revêtement de fécule, l'enlèvement de fines couches de pierre.

On obtient aussi des résultats très satisfaisants en appliquant, pour le nettoyage des marbres, un mélange de silicate de magnésie (talc) et d'eau. On étend sur la surface de l'objet une couche d'une dizaine de millimètres de la pâte ainsi obtenue qu'on laisse sécher puis que l'on brosse au pinceau. Les dépôts superficiels se trouvent ainsi écartés avec le silicate de magnésie. Cette méthode permet d'enlever non seulement les couches accumulées par le dépôt mécanique, mais aussi la couche de sulfate de calcium. L'opération n'altère pas la surface de la pierre.

Méthodes physicochimiques et chimiques d'enlèvement des dépôts

Les méthodes physicochimiques d'enlèvement des dépôts supposent l'emploi de composés chimiques agissant par dilatation ou par dissolution des dépôts, ainsi que par transformation chimique. Les méthodes chimiques sont fondées sur les réactions chimiques qui se produisent entre les substances utilisées et les composants des dépôts ou de la pierre.

L'efficacité de ces composés chimiques dépend surtout de la composition chimique des dépôts, de leur morphologie, de leur épaisseur et des propriétés des composants de la pierre qu'ils recouvrent.

A l'heure actuelle, on rencontre rarement des dépôts relativement purs. Ils sont constitués, en général, d'un mélange de différents éléments, parmi lesquels on trouve, sur les calcaires et les grès au liant calcaire, le gypse, le carbonate de calcium, la silice, les suies et des composés organiques, et, en quantité variable, diverses substances secondaires de moindre importance. Sur les pierres ne contenant pas de carbonate de calcium, on observe d'habitude des dépôts dont la composition est fonction du microclimat dans lequel l'objet se trouve. Ces dépôts comprennent le plus souvent des suies, de la silice, de l'oxyde de fer, des substances organiques et plusieurs variétés de sels.

Si la composition chimique des dépôts n'intervient pas dans le cas de leur enlèvement mécanique, il en va tout autrement lorsqu'il s'agit d'utiliser des substances chimiques. On peut, par exemple, éliminer de minces dépôts, relativement purs, de gypse avec de l'eau, tandis que les dépôts contenant des composés organiques (bitumes, graisses) peuvent être enlevés à l'aide de solvants organiques.

Les dépôts étant faits d'un mélange de divers composés, l'action des substances utilisées consiste, en général, à les dilater et non à les dissoudre.

Les dépôts, plus ou moins poreux, créent

des systèmes composés de molécules de différentes dimensions, souvent colloïdaux, possédant donc des propriétés capillaires. En les saturant de liquides mouillants, l'infiltration dans les capillaires affaiblira la cohésion des molécules et finira par les désagréger. Dans le cas de dépôts comprenant du gypse ou du carbonate de calcium, qui ont des propriétés polaires, la désagrégation peut se produire sous l'effet d'un liquide à grande polarité, comme l'eau, La dilatation ou la désagrégation des couches de suies, dont la polarité est plus faible, se produit sous l'influence de liquides apolaires, comme les hydrocarbures. Dans les deux cas, les liquides entraînent la formation d'un film de solvatation sur les molécules des dépôts, affaiblissant la cohésion du système, le dilatant ou le dispersant. Les liquides apolaires introduits dans un système aux propriétés polaires s'infiltrent sans provoquer de dilatation. Cela est également vrai lorsqu'on sature des corps apolaires de liquides polaires.

La facilité ou la difficulté de l'enlèvement des dépôts dépend également des charges électriques présentes à la surface de la pierre et des dépôts. Si les charges sont de signes contraires, la cohésion de ces couches est très grande, en raison de la force d'attraction existant entre elles.

La présence de charges électriques à la surface des composants de la pierre ou des dépôts peut également être mise à profit pour écarter ces derniers. On peut, par exemple, utiliser des composés chimiques dont le groupe polaire est apte à lier les charges électriques existant à la surface des couches et à provoquer l'affaiblissement de leur cohésion ; ou bien des composés dont le groupe polaire peut neutraliser, à la surface de la pierre, les forces électrostatiques le liant aux dépôts. Parmi ces substances, on peut citer les détergents anioniques et cationiques actifs, les savons, les complexones et les électrolytes.

Les acides et les alcalis sont des substances qui réagissent chimiquement. Les acides peuvent entrer en réaction avec les composants de la pierre et des dépôts et donner naissance à de nouveaux composés chimiques facilitant l'enlèvement des dépôts. Ainsi, par exemple, les acides décomposent le carbonate de calcium et le transforment en sel ; l'acide fluorhydrique, qui dissout la silice et d'autres composés du silex, donne le fluorure de silicium.

Les alcalis facilitent l'enlèvement des dépôts lorsque ceux-ci sont composés de substances organiques, qu'ils transforment en savon ou qu'ils dilatent. Les savons hydrosolubles produits sont aisément enlevés de l'objet.

Il faut souligner, d'autre part, que les méthodes physicochimiques et chimiques sont, en général, complétées par les méthodes mécaniques.

Enlèvement des dépôts à l'aide de solvants organiques

Les dépôts noirs sur les pierres étant souvent composés de particules qui proviennent de la combustion incomplète de la houille ou d'autres combustibles solides ou liquides, on utilise, pour les éliminer, des solvants organiques tels que le benzène, le toluène, le xylène, l'essence ou le tétrachlorure de carbone. Ils dissolvent aussi bien les bitumes que les substances graisseuses. L'efficacité de leur action dépend de la quantité des substances contenues dans les dépôts. Si cette quantité est grande, elles se laissent enlever, si elle est minime, elles sont insensibles à l'action des solvants organiques. Très souvent, ces dépôts contiennent de la suie, qui leur confère leurs propriétés. La suie n'est pas soluble dans les solvants organiques et certains solvants ne peuvent que causer la dilatation des dépôts. Étant donné les faibles propriétés polaires de la suie, on pourrait supposer que la dissolution de tels dépôts peut se faire à l'aide de solvants polaires. En réalité, les dépôts de suie ne peuvent être enlevés avec ces solvants. Plenderleith, il est vrai, parle à propos de l'enlèvement des dépôts noirs sur le granite de l'*Aiguille de Cléopâtre*, d'un mélange de tétrachlorure de carbone (9 parts) et de benzène (1 part)

émulsionné avec 1% de Lissapal, comme agent ramollissant, mais le nettoyage de ce monument a exigé l'utilisation simultanée de brosses en acier.

Les solvants organiques n'ont aucune action ramollissante sur les dépôts des pierres poreuses. Leur surface très développée favorise les processus d'adsorption des impuretés et les fixe de façon durable sur la surface elle-même et dans les capillaires. Dans le cas de pierres composées de carbonate de calcium, le problème est plus complexe. Comme nous l'avons dit, les dépôts présentent alors des sulfates et des carbonates de calcium, ainsi que d'autres composés inorganiques, qui les rendent totalement insensibles à l'action des solvants organiques.

Enlèvement des dépôts à l'eau

Certaines parties des biens culturels en pierre sont couvertes de dépôts, tandis que d'autres restent propres. L'agent empêchant la formation de dépôts est l'eau de pluie. En lavant intensivement l'objet, elle écarte toute saleté de certaines parties, ce qui rend impossible la création de dépôts (voir chapitre 2).

Les propriétés nettoyantes de l'eau sont connues depuis longtemps. Dans l'antiquité, les sculptures en marbre étaient lavées tous les ans. Aujourd'hui, pourtant, l'eau est rarement utilisée pour la conservation prophylactique ou pour l'enlèvement des dépôts.

La conservation prophylactique consiste dans le lavage des objets pour empêcher la formation de dépôts sur leur surface. Cette opération doit être souvent répétée, de préférence chaque printemps. On peut laver l'objet en le mouillant d'eau avec un pinceau ou une brosse et en frottant.

Ce traitement ne permet cependant pas d'écarter les dépôts et croûtes superficiels déjà existants. Dans ce cas, ni l'eau chaude, ni aucune addition ne sont d'aucun secours.

Les dépôts comprenant des suies et des produits de combustion incomplète résistent à l'action de l'eau. Les dépôts qui contiennent du gypse, étant peu poreux et comprenant des additions, rendent difficile l'action solvante et dilatante de l'eau (suies, bitumes, composés graisseux). On n'obtient de bons résultats que pour des calcaires, en soumettant leurs dépôts à l'action prolongée d'un jet d'eau. Cette opération, inefficace pour les autres genres de pierre, est souvent appliquée au Royaume-Uni. Les murs de l'abbaye de Bath, par exemple, ont été lavés avec de l'eau jaillissant en fines gouttes par une série de tuyères fixées sur un long tuyau raccordé à une conduite d'eau et pouvant se déplacer de haut en bas suivant les besoins. La pression dans la conduite principale était de 5 kg/cm^2. Le problème essentiel était de maintenir à la sortie des tuyères la pression conditionnant l'efficacité du nettoyage. L'eau coulait toute la journée et était arrêtée la nuit. Après deux ou trois jours, les dépôts noirs purent être enlevés presque totalement à l'aide de brosses ou de pinceaux en soie de porc. Aucune infiltration d'eau par les murs ne fut constatée. Le nettoyage, découvrant toutes les parties de la pierre qui s'écaillaient et qui étaient agglutinées par la suie et les saletés, accéléra le détachement de ces parties (nettoyage sans consolidation préliminaire). Un nettoyage périodique des pierres à l'aide d'un ensemble de tuyères fixé sur un cadre léger s'abaissant lentement devrait permettre prochainement de détacher les dépôts vieux de quelques siècles, sans avoir recours aux brosses et aux pinceaux.

Pour la cathédrale d'Exeter, dont les murs étaient recouverts d'épais dépôts noirs, on appliqua un lent et fin jet d'eau sortant d'une tuyère fixée sur un tuyau d'arrosage. La pression dans la conduite principale, à laquelle était raccordé le tuyau, était de 2 kg/cm^2. Le jet d'eau était dirigé à partir d'un échafaudage situé à 0,5 mètre de l'édifice. Après environ quatre heures d'un rinçage continu, les dépôts, suffisamment ramollis, purent être enlevés à l'aide d'un pinceau de peintre ou d'une brosse en soie de porc. Les surfaces polies des moellons furent poncées à la pierre «Hollington». Le travail s'est révélé plus facile que prévu et les craintes que l'on avait d'abîmer les sculptures en

raison de leur friabilité et d'un affaiblissement éventuel de la cohésion intérieure se sont montrées injustifiées. Certains morceaux branlants, qui se sont détachés pendant le nettoyage, seraient vraisemblablement tombés d'eux-mêmes peu après.

Une méthode un peu différente est utilisée, depuis environ trente-cinq ans, pour le nettoyage de la cathédrale de Lincoln. Des tuyères ont été fixées à des points précis de conduites d'eau et d'air comprimé et l'intensité du jet a été réglée par la pression d'air. Il n'est donc plus nécessaire d'avoir recours aux brosses, indispensables lorsque l'eau est à la pression des conduites d'eau de la ville. Pour le nettoyage des pierres sensibles aux jets d'eau puissants, l'eau tombant d'un réservoir placé au-dessus de l'ouvrage est recueillie par les canaux construits pour l'installation des conduites d'eau sous le pavé de la cathédrale.

Il existe toute une série de méthodes plus ou moins semblables pour le nettoyage des pierres de taille, mais le principe reste le même. En général, on procède au bouchage des fissures et des trous avec du mortier afin que l'eau ne s'infiltre pas à l'intérieur du bâtiment. La pression de l'eau et la durée de son action sont réglées en fonction des propriétés des pierres, des dépôts et de l'épaisseur des dépôts. La durée de l'opération peut varier de quelques heures à quelques dizaines de jours. Mais le jet d'eau n'est efficace que pour le nettoyage et l'enlèvement des dépôts sur les calcaires, ainsi que pour le nettoyage des saletés couvrant les monuments en roches magmatiques ou en roches peu poreuses.

En principe, les dépôts sur les grès adhèrent fortement au support et une action, même prolongée, de l'eau ne facilite pas leur élimination. La possibilité d'enlever des dépôts de composition semblable sur les calcaires et les grès au liant calcaire résulte non seulement du ramollissement des dépôts, mais aussi du ramollissement de la pierre. On peut donc conclure, de façon générale, que l'eau n'est un moyen efficace d'enlèvement des dépôts que sur les pierres qu'elle peut ramollir ou dissoudre jusqu'à un certain point.

Parmi ces dernières, nous trouvons les calcaires dont la solubilité ($CaCO_3$) est d'environ 0,014 g/l. L'eau, en s'infiltrant dans les pores, dissout une certaine quantité de carbonate de calcium et forme sur ses molécules un voile de solvatation qui affaiblit la cohésion du système. Simultanément, il se produit un affaiblissement de la cohésion des dépôts et de leur adhésion à la pierre. Dans ce cas, le gypse, partiellement dissous, provoque le ramollissement des dépôts. Ces phénomènes doivent cependant être accompagnés de l'action d'agents mécaniques: brossage, jet d'eau sous pression ou écoulement d'eau continu.

La dissolution partielle du calcaire par l'eau, dans le cas d'une fréquente application prophylactique, peut faire douter de l'utilité de l'opération, mais il faut savoir que la couche de pierre qui se trouve écartée est très fine et que l'action de l'eau peut donc être considérée comme un traitement de conservation. Toutefois, elle ne peut être utilisée dans certains cas, par exemple pour le lavage de calcaires siliceux très poreux ou de grès argileux qui, par nature, ne sont pas résistants à l'eau. Autrement dit, le nettoyage fréquent des pierres résistant à l'action de l'eau les préserve de la formation de dépôts et de la désintégration de leurs parties intérieures et évite d'utiliser des brosses. Si, à la suite de négligences ou d'un manque de protection, la pierre s'est détériorée sous les dépôts étanches, le nettoyage peut se révéler trop violent.

Le lavage, à condition qu'il soit fréquent, est le moyen de préservation des biens culturels le plus simple et le plus efficace, indépendamment de la résistance à l'action de l'eau des roches qui les constituent. Les impuretés et les saletés peuvent être éliminées, mais pas les dépôts durs et compacts déjà formés.

Enlèvement des dépôts à la vapeur d'eau
Les dépôts sur les calcaires et les saletés sur les autres pierres s'enlèvent à la vapeur d'eau plus vite qu'à l'eau froide. Cette méthode est souvent utilisée pour le nettoyage des petits détails architectoniques et des sculptures. Sous un jet de vapeur d'une pression de 2 atmosphères, les dépôts se ramollissent et s'enlèvent parfois sans brosses ni pinceaux. Les fragments fissurés de la pierre et ceux dont l'adhérence au support est affaiblie s'enlevant avec les dépôts, il est indispensable de les consolider avant l'opération.

Lorsqu'il s'agit de dépôts épais, ce traitement est complété par le brossage de la pierre.

On procède au nettoyage par bandes horizontales. Les endroits particulièrement sales doivent être bien mouillés, chauffés à la vapeur, puis frottés à l'aide de brosses fixées sur des manches en bois. Les ouvriers doivent être munis de vêtements de protection, de gants, de lunettes et de bottes en caoutchouc. L'opération doit être exécutée en été, par temps ensoleillé. L'appareil servant au nettoyage à la vapeur est un réservoir d'environ 100 litres d'eau placé sur des roues et pouvant être déplacé sur l'échafaudage. Le chauffage de l'eau est assuré par des thermoplongeurs. Avec des appareils plus grands, d'une contenance de 300 à 500 litres, utilisés au sol, la vapeur est conduite à la hauteur désirée par des tuyaux isolés. Le rendement de l'appareil est de 3 à 5 m^3 à la minute.

La vitesse du nettoyage à la vapeur dépend des propriétés de la pierre. La majorité des spécialistes jugent ce traitement inoffensif, la pierre n'étant pas plus chauffée par la vapeur que par une forte insolation. D'autres affirment qu'il peut provoquer une augmentation irréversible du volume des couches de pierre chauffées. Ce phénomène, appelé *permanent swelling*, réside dans le fait que le volume de la pierre chauffée s'accroît en fonction de son coefficient de dilatation, mais ne retrouve pas son volume primitif après le refroidissement. Ainsi, pour une variation de température de 0 à 100°C et retour à 0°C, le *permanent swelling* s'élève à 0,046% pour le marbre, à 0,035% pour le calcaire et à 0,024% pour le grès. Bien que ces chiffres ne soient pas considérables, on peut supposer que la différence de volume entre les parties froides et les parties chauffées de la pierre provoque des tensions de cisaillement. Toutefois, il n'est pas prouvé que l'action de la vapeur d'eau provoque nécessairement un *permanent swelling* et, même s'il en était ainsi, l'effet produit serait, semble-t-il inoffensif.

Enlèvement des dépôts à l'aide de solutions aqueuses salines
L'efficacité de l'eau, en tant que facteur d'élimination des dépôts, peut être accrue par différentes substances organiques et inorganiques. En plus des savons, connus depuis longtemps, on utilise, depuis peu, les détergents. Ces substances abaissent la tension superficielle de l'eau et facilitent sa pénétration dans les capillaires. Elles permettent d'affaiblir la cohésion des particules présentes dans les dépôts par la formation de pellicules de solvatation. Parallèlement, de nouvelles interfaces à énergie superficielle moindre se forment entre les particules des dépôts et celles de la surface de la pierre, par adsorption des particules capillairement actives. L'affaiblissement de la cohésion des dépôts et de leur adhésion au support entraîne le détachement et l'émulsionnement permanent des substances graisseuses contenues dans les dépôts. Ce procédé doit cependant être suivi d'un brossage.

Toutefois, l'application de ces substances agit aussi sur la pierre, dont elle affaiblit les propriétés mécaniques.

O. Sujanova a entrepris d'intéressantes recherches en Tchécoslovaquie sur l'utilisation d'agents superficiellement actifs pour éliminer des dépôts formés principalement de suies. Soumettant à l'électrophorèse la poudre de grès et les dépôts noirs recouvrant les grès, elle a constaté que, dans l'eau, le grès avait une charge d'électricité négative, tandis que celle des dépôts était positive. L'attrac-

tion réciproque des charges électrostatiques explique la forte adhésion des dépôts au grès et leur remarquable résistance à la désintégration. La découverte de charges électriques à la surface des particules des dépôts a permis de formuler l'hypothèse d'une élimination possible à l'aide de composés dont le groupe polaire lierait la surface électropositive des dépôts en vue de provoquer son affaiblissement, ou bien à l'aide d'une substance dont le groupe polaire lierait la surface de la pierre elle-même, neutralisant ainsi les forces électrostatiques liant les dépôts à la pierre.

Des détergents anioniques actifs ont été appliqués sans résultats satisfaisants. Des essais ont ensuite été faits avec des savons anioniquement et cationiquement actifs, des savons non ioniques et d'autres substances polaires variées comme les complexones, les électrolytes et les agents hydrophobes. D'après l'auteur, certains savons anioniquement («Dubaral») et cationiquement actifs («Ajatin») donnent de bons résultats; les savons non ioniques, par contre, ne facilitent pas l'enlèvement des dépôts. D'excellents résultats ont en outre été obtenus avec l'hexaméthaphosphate de sodium, le triéthanolamine et le chlorure de magnésium; de très bons résultats avec l'ammoniaque, le glycocolle et la leucine; de bons résultats avec les complexones, l'hydroxyde de sodium, le chlorure de calcium; de plus faibles avec le carbonate de sodium, le chlorure de baryum; et aucun résultat n'a été obtenu avec le verre soluble, le méthylsilicone de sodium et le fluorure de sodium. Ces recherches ont permis de constater qu'une bonne aptitude à la mouillabilité ne suffit pas pour affaiblir les dépôts de suies à la surface des grès. Ainsi, l'hexaméthaphosphate, bien qu'il n'affaiblisse pas la tension superficielle de l'eau comme les savons, a une action plus efficace en raison de son pouvoir d'adsorption et de sa capacité de produire du liosphère sur le carbone, autrement dit, grâce à sa grande dilatabilité. Le chlorure de magnésium possède la même propriété. De plus, les ions du magnésium se lient avec la charge négative du grès, ce qui diminue l'adhésion entre la pierre et la couche de suie. Les propriétés nettoyantes du triéthanolamine résultent de ses nombreux groupes polaires. L'acide aminoacétique produit dans l'eau des dipôles qui le lient aux surfaces. Il est formé par l'hydrolyse d'albumines. On doit attribuer à cet acide et aux aminoacides libérés en même temps les propriétés du fromage blanc en décomposition, utilisé autrefois pour le nettoyage.

Il arrive que les substances mentionnées ci-dessus, appliquées sous forme de solutions à 5%, ne parviennent pas à enlever la suie à certains endroits de grès calcaire. En effet, les dépôts subsistent sur les surfaces polies, plus compactes, du grès.

Ces substances présentent aussi des inconvénients. Certaines, surtout les plus actives comme l'hexaméthaphosphate de sodium, sont également nuisibles à la pierre. En outre, celui-ci est difficilement éliminé du grès, car son poids moléculaire élevé et ses autres propriétés le dotent d'une grande capacité d'adsorption. Malgré un lavage répété à l'eau, d'épaisses efflorescences blanches persistent sur les parties nettoyées. L'hydroxyde et le carbonate de sodium, ainsi que le Syntron B (complexone) ont aussi un pouvoir destructif sur les grès. Le chlorure de magnésium et l'Ajatin agissent plus faiblement que l'eau distillée. Sur les calcaires, l'action la plus forte est celle du Syntron B et de l'hexaméthaphosphate de sodium, tandis que le carbonate de sodium et le triéthanomaline sont moins actifs que l'eau. L'application de substances facilement solubles dans l'eau peut provoquer une action destructrice immédiate ou plus lointaine. Les substances inorganiques non éliminées des pores de la pierre augmentent son hygroscopicité et diminuent sa résistance au gel. L'utilisation de sels cristallisables comporte le risque de l'action nuisible de leur cristallisation.

L'application des composés mentionnés ci-dessus devrait faire l'objet de nouveaux travaux de recherche.

Des études sont d'ailleurs entreprises à

Vienne par T. Chvatal. Ce chercheur applique, pour l'enlèvement des dépôts noirs, des pâtes comprenant un composé dissolvant les dépôts, une poudre de remplissage à grande surface spécifique et une substance colloïdale filmogène. Ces composants sont travaillés à l'eau jusqu'à l'obtention d'une pâte de bonne consistance qu'on étend sur la surface de l'objet. Elle se transforme après séchage en une couche élastique qu'on enlève avec les dépôts. Ce procédé permet de mettre en œuvre simultanément les méthodes mécaniques et les méthodes physicochimiques. Dès l'application de la pâte, la substance solvante dissout partiellement et désintègre les particules des dépôts. Au cours de la seconde étape se produit le séchage et, simultanément, la migration et l'accumulation des composants solubles dans la couche de pâte. Pendant le séchage, la pâte se transforme en un film plastique dont la contraction provoque un affaiblissement de la cohésion des dépôts sur l'interface. La dernière étape est celle de l'enlèvement du film. Les dépôts adhérant plus fortement au film qu'à la pierre s'éliminent en même temps que lui. Chaque composant de la pâte a donc un rôle déterminé : la substance active dissout et désintègre les dépôts, le matériel de remplissage permet l'accumulation des sels hydrosolubles et la substance filmogène sert à enlever les dépôts de l'objet. Cette méthode permet d'éliminer les dépôts sans appliquer des méthodes mécaniques violentes comme l'arrachage ou le brossage.

Comme O. Sujanova et d'autres chercheurs (P. Mora), T. Chvatal utilise, en tant qu'agent solvant, des substances formant avec le calcium des composés complexes. Afin d'éviter la décomposition des carbonates constituant la pierre, on choisit, généralement, des sels à réaction neutre ou alcaline. Leur action sur le carbonate et le sulfate de calcium (gypse) est prouvée par les recherches de T. Chvatal : les substances minérales sont réduites et passées sur un tamis à mailles de 0,3 à 0,6 mm. On en pèse 2 grammes qu'on ajoute à 400 ml d'une solution de substance solvante et on mélange le tout pendant 3 heures à la température ambiante. Les substances non dissoutes sont filtrées et pesées après séchage.

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans le tableau 1. Ils permettent de conclure que, sauf le n° 7, toutes les solutions de substances utilisées pour ces recherches ont dissous le gypse et, en partie, le carbonate de calcium. Le mélange le plus actif sur ce dernier composé est celui préparé d'après P. Mora (n° 8), ainsi que le sel de sodium du Komplexon III d'un $pH = 7,1$ (n° 1). Les autres dissolvent le carbonate de calcium dans des limites allant de 8 à 32%. L'action accrue des composés sur le gypse résulte de sa plus forte solubilité dans l'eau.

Si la méthode de Chvatal constitue un progrès sensible par rapport aux autres procédés physicochimiques et mécaniques d'enlèvement des dépôts, elle comporte cependant certaines imperfections. Des recherches effectuées à l'Université de Toruń ont montré que les complexones dissolvent non seulement le sulfate de calcium, mais aussi, de façon très active, le carbonate de calcium et que ce phénomène s'accentue brusquement avec le degré de concentration. C'est pourquoi les pâtes ou les enduits de complexones doivent être appliqués prudemment après qu'on aura vérifié sur un échantillon leur action sur le calcaire. Les essais doivent être effectués avec des solutions de concentration variée, afin d'utiliser les plus faibles pour l'élimination des dépôts. La durée de l'action des complexones est très importante. Laissés longtemps sur la surface, ils risquent de traverser les dépôts et de décaper la surface de la pierre calcaire.

Leur action détériorante découlant de la cristallisation constitue un risque sérieux. Les ions de calcium soumis à l'influence des complexones et les composés du sodium non soumis à la réaction, restés dans les pores de la pierre, affaiblissent sa structure en se cristallisant. L'alternance fréquente de leur dissolution et de leur cristallisation entraîne la désintégration de la pierre.

TABLEAU 1. Influence des agents solvants sur $CaCO_3$ et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Substances solvantes	*p*H	Concentration (%)	Dissolution après 3 heures de mixage (%)	
			$CaCO_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
1 Na – Komplexon III (sel de sodium d'acide éthylènediaminetétraacétique)[a]	7,1	14	56,2	100
2 Na – Komplexon III (sel de sodium d'acide éthylènediaminetétraacétique)[a]	9,8	22	28,0	100
3 Na – Komplexon III (sel de sodium d'acide éthylènediaminetétraacétique)[a]	12,6	30	26,1	100
4 Hexatren C60 (hexaméthaphosphate de sodium)[b]	8,8	30	24,0	100
5 Hexatren C2 (hexaméthaphosphate de sodium)[c]	7,3	30	8,0	100
6 Citrate d'ammonium	7,5	35	32,0	100
7 Sel de sodium d'acide sulfamique	8,1	33	1,0	75
8 Mélange 3% NH_4HCO_3, 5% $NaHCO_3$ et 2,5% Komplexon III (selon P. Mora)	7,5	10	82,0	100

a. On a employé 3 solutions de Komplexon III à différents degrés d'alcalinité.
b. Longueur de chaîne = 20.
c. Longueur de chaîne = 10.

Des essais ont montré que les films formés par la pâte de Chvatal ne peuvent pas entraîner les sels ; il est donc nécessaire de procéder au dessalage répété des pierres poreuses.

Les complexones doivent être utilisés avec précaution. Leurs solutions ne seront appliquées que diluées. On évitera de les employer pour enlever les dépôts de gypse sur les calcaires poreux.

Le carbonate d'ammonium donne de très bons résultats pour l'élimination des dépôts de gypse. Il agit exclusivement sur le gypse, qu'il transforme en carbonate de calcium. Le sulfate d'ammonium, dérivant de cette réaction, est soumis à l'action de l'hydroxyde de baryum qui lie le sulfate en sel insoluble et libère de l'ammoniaque. Ces substances n'ont aucune action sur le carbonate de calcium et ne comportent pas d'effets secondaires. P. Mora suggère qu'elles soient utilisées pour enlever le gypse des peintures murales.

L'action du carbonate d'ammonium sur le sulfate de calcium est décrite ci-après à la section 2 (paragraphe «Transformations des sulfates en sels insolubles»).

Enlèvement des dépôts à l'aide d'acides

Les acides inorganiques étaient naguère très fréquemment employés pour nettoyer les surfaces d'ouvrages en pierre. Les professionnels du bâtiment considéraient en particulier que plus l'acide était puissant, plus l'élimination des dépôts était rapide et efficace. La composition chimique des dépôts les plus courants ne peut qu'infirmer cette opinion. Les dépôts compacts de gypse sont difficilement solvables et les autres substances, comme la suie ou les composés organiques, ne se dissolvent pratiquement pas. Les quelques résultats positifs obtenus ne pouvaient provenir que de l'action des acides sur des dépôts recouvrant des calcaires ou des grès au liant calcaire. Mais, sans dissoudre ni décomposer les dépôts, les acides détruisaient la pierre elle-même qui se désintégrait et s'effritait irréversiblement, entraînant l'altération

FIG. 19
Élimination de la couche superficielle de la pierre au moyen de l'acide fluorhydrique

de la facture et des formes des sculptures. L'efficacité de l'enlèvement des dépôts n'était pas en rapport avec le prix et le monument historique sortait très endommagé de cette opération, car l'action de l'acide sur le carbonate de calcium (par exemple l'acide chlorhydrique, couramment employé) donnait naissance à des sels solubles dans l'eau (chlorure de calcium) ne pouvant lier les particules de la pierre.

Seul l'acide fluorhydrique, semble-t-il, ne forme pas de substances nuisibles par réaction avec les composants de la pierre. Utilisé au Royaume-Uni, il donne de très bon résultats pour le nettoyage d'édifices en grès et en calcaires et aucun effet négatif n'a été observé depuis de nombreuses années.

Certains spécialistes affirment même que l'acide fluorhydrique peut être utilisé pour consolider les pierres. Les essais effectués en 1960 à l'Institut de conservation des biens culturels de l'Université de Toruń ont confirmé que cet acide était le seul agent pouvant être utilisé valablement pour éliminer les dépôts sur les sculptures en pierre.

L'action de l'acide fluorhydrique s'exerce de deux façons : *a*) il réagit avec les composés du calcium qui constituent la pierre (carbonate de calcium) ou les dépôts (gypse), en produisant du fluorure de calcium insoluble dans l'eau, d'une grande dureté et très résistant ; il forme aussi des fluorures insolubles dans les composés du magnésium ; *b*) il dissout la silice en formant du fluorure de silicium, composé volatile mais hydrolysant dans les solutions aqueuses jusqu'à la naissance de l'oxyde de silicium hydraté.

Ces deux réactions provoquent l'affaiblissement de la cohésion des dépôts et facilitent leur enlèvement.

Pourtant, l'acide fluorhydrique n'a pas été adopté pour les travaux de conservation des biens culturels, l'idée généralement admise du caractère nuisible de tout acide l'emportant sur l'aspect positif des recherches effectuées à l'Institut de conservation de Toruń.

En soumettant des échantillons de grès siliceux, argileux et calcaires, et des échantil-

lons de calcaire tendre, à l'action de l'acide fluorhydrique, on a pu constater que les propriétés des pierres étaient influencées par la concentration de l'acide et la durée de son action.

Compte tenu de ces facteurs, il devient possible non seulement d'éliminer les dépôts de la pierre, mais aussi d'accroître ses propriétés mécaniques.

Les tableaux 2 et 3 illustrent cette thèse. Le tableau 2 montre l'influence de la concentration de la solution aqueuse d'acide fluorhydrique sur l'augmentation de la résistance mécanique des échantillons de pierres. Des échantillons de 15 × 10 × 5 mm ont été immergés pendant vingt minutes dans une solution d'acide, puis lavés à l'eau courante, séchés et cassés dans un appareil « Dynstat ».

Comme le montre le tableau 2, le degré de la concentration d'acide fluorhydrique augmente la résistance à la flexion des grès argileux (concentration d'acide de 1,5 à 12%) et des calcaires (concentration 0,375 à 3,0%). Une concentration comprise entre 1,5 et 6% permet également d'accroître la résistance des pierres au liant siliceux, mais celle-ci baisse brusquement avec une concentration à 12%. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'un acide très concentré provoque la désintégration du grès en dissolvant totalement le liant siliceux dans certaines parties de la pierre (principalement sur les arêtes). Le tétrafluorure de silicium produit par l'acide s'hydrolyse en se précipitant sur les grains de sable sous forme de gel de silice hydraté, mais, dans la phase initiale, il est très tendre et ne possède pas l'énergie suffisante pour lier (agglutiner) les grains de sable, ce qui entraîne un affaiblissement de la cohésion et de la dilatation du système. Dans la phase avancée du séchage, le gel déshydraté n'a pas le pouvoir de lier les particules du grès, non plus que de les condenser, et tout le système offre une résistance moindre ou s'effrite. Les solutions de concentration plus faible dissolvant plus lentement et plus faiblement les liants siliceux, la dilatation et la désintégration ne se produisent pas. En se

TABLEAU 2. Influence de la concentration de la solution aqueuse d'acide fluorhydrique sur la résistance mécanique des pierres

Degré de concentration de l'acide fluorhydrique (%)	Augmentation de la résistance des pierres due à l'action de l'acide (%)		
	Grès siliceux	Grès argileux	Grès calcaire
0,375	–	–	7,1[a]
0,75	–	–	13,5
1,50	13,7	24,7	13,6
3,0	44,1	58,7	65,1
6,0	62,0	63,3	–
12,0	49,9[a]	84,9	–

a. Dans ce cas, il s'agit d'une baisse de la résistance.

TABLEAU 3. Influence de la durée d'action de HF sur la résistance des pierres

Durée d'action de l'acide en minutes	Augmentation de la résistance due à l'action de l'acide (%)		
	Grès siliceux	Grès argileux	Grès calcaire
10	18,3	65,2	49,2
20	44,1	58,7	76,2
40	27,2[a]	32,1	20,6

a. Dans ce cas, il s'agit d'une baisse de la résistance.

déposant sur le grès, dont la morphologie n'a pas changé, le gel augmente sa résistance. Il convient aussi d'attribuer à l'action des agents mentionnés l'augmentation de la résistance des grès argileux, à cette différence près que le caractère de ce liant ne permet pas sa dissolution complète.

On observe aussi un renforcement de la résistance dans le cas des grès calcaires, ce qui s'explique par l'action du gel de silice se déposant sur l'interface des grains de grès (on a appliqué un excès d'acide). Contrairement aux grès, les calcaires soumis à l'action

de l'acide fluorhydrique ne voient pas leur résistance mécanique augmenter, car il ne donne naissance, même sur les calcaires très poreux, qu'à une fine couche superficielle de fluorure de calcium. Cela est dû au fait qu'en raison de la liaison des ions du fluorure par les particules superficielles de calcite, les capillaires se remplissent d'eau, créant une barrière qui freine la pénétration de l'acide à l'intérieur du système. Son infiltration n'est possible que par voie de diffusion, ce qui se produit avec le temps; les ions du fluorure sont alors fixés par les particules du carbonate de calcium se trouvant sur leur passage. On peut obtenir la transformation du carbonate de calcium en fluorure de calcium dans les parties plus profondes en saturant et en séchant la pierre plusieurs fois. Toutefois, des essais de ce genre ont montré que la transformation totale du calcite en fluorure de calcium s'accompagne d'une baisse importante de la résistance mécanique des calcaires. Elle ne peut donc avoir aucun intérêt pratique.

Tout comme la concentration de l'acide, la durée de son action a une influence sur les propriétés de la pierre, surtout en ce qui concerne les grès siliceux, comme le montre le tableau 3. La concentration utilisée pour les recherches était de 3%. Elles ont été effectuées conformément à la description ci-dessus.

Les résultats obtenus indiquent qu'il y a une durée optimale d'action de l'acide au cours de laquelle les pierres acquièrent une résistance mécanique maximale. Si la durée dépasse une certaine limite, l'accroissement de la résistance se ralentit et, dans le cas d'échantillons de grès siliceux, on observe même une diminution de la résistance. Ainsi se trouvent confirmées les conclusions précédentes concernant la désintégration de la pierre par l'action prolongée de l'acide et l'augmentation éventuelle de la résistance en raison de la précipitation du gel de silice sur les grains qui n'ont pas été désintégrés.

Il faut cependant souligner que l'action de l'acide sur les grès siliceux et argileux est différente de celle qu'il exerce sur les pierres composées de carbonate de calcium: dans le premier cas, l'acide donne naissance au tétrafluorure de silicium, qui se décompose en donnant du silicagel, et libère de l'acide fluorhydrique:

$$SiO_2 + 4\ HF = SiF_4 + 2\ H^2O,\ SiF_4 + nH_2O = SiO_2 \cdot (n-2)H_2O + 4\ HF$$

L'acide réagit à nouveau sur la silice et les réactions s'arrêtent non par épuisement de l'acide, mais parce qu'il se trouve éliminé par lessivage ou que le système est desséché. L'application de l'acide sur des grès contenant des carbonates provoque l'affaiblissement de leur résistance après une action prolongée (40 minutes). Cet affaiblissement peut s'expliquer par la formation, en plus du gel de silice, d'une quantité accrue de fluorure de calcium, ce qui risque d'altérer les propriétés mécaniques des pierres. L'acide fluorhydrique agit aussi de différentes façons sur les dépôts. Si les pierres traitées ne contiennent pas de composés de carbonate, il faut s'attendre à une action de l'acide sur la silice existant dans les dépôts et sur la pierre elle-même. Sous l'action dilatante et solvante de l'acide, l'interface ainsi que l'adhésion entre les particules des dépôts et le support diminuent et leur enlèvement ne nécessite plus qu'un effort mécanique minime.

Dans le cas des pierres au liant calcaire qui contiennent du gypse et du carbonate de calcium dans leurs dépôts, la réaction a lieu dans les deux couches. Les composés de calcium des dépôts, puis ceux de la pierre, sont transformés en fluorure. Le ramollissement temporaire des dépôts qui s'ensuit permet d'entreprendre le nettoyage de la surface.

Ces expériences ont déjà été suivies d'applications. Les dépôts de nombreux biens culturels ont pu être ainsi éliminés sans que soient altérées les propriétés des pierres et détruite leur patine naturelle. Le traitement consiste à mouiller l'objet, avec un pinceau, d'une solution à 2 à 6% de cet acide. Après 5 à 20 minutes, la surface de la pierre est abondamment lavée à l'eau et brossée au pin-

ceau ou avec une brosse de chiendent. L'opération est répétée jusqu'à ce que les dépôts soient complètement enlevés. A condition de respecter scrupuleusement ces prescriptions, les solutions d'acide fluorhydrique peuvent être appliquées à tous les biens culturels en pierre non polie.

L'emploi de l'acide fluorhydrique donne de meilleurs résultats pour l'enlèvement des dépôts sur les grès. Par contre, il n'élimine pas les dépôts de gypse sur les calcaires. Pour ces derniers, il faut utiliser d'autres agents (par exemple le carbonate d'ammonium).

L'utilisation de l'acide fluorhydrique exige une grande prudence en raison de ses propriétés toxiques et caustiques. Les ouvriers doivent porter des vêtements de protection, des tabliers en caoutchouc, des bottes, des gants et des lunettes. L'opération ne peut s'effectuer qu'à l'air libre. Si l'acide entre accidentellement en contact avec la peau, les endroits touchés doivent être lavés à grande eau et enduits d'une crème formée d'un mélange de glycérine et d'oxyde de magnésium. Tous les matériaux ne résistant pas à son action doivent être protégés, par exemple, par une couche de lubrifiant imperméable (graisse consistante). L'acide fluorhydrique doit être conservé dans des récipients étanches en polyéthylène.

Élimination des revêtements huileux

Le procédé des peintures à l'huile utilisé pour la conservation des monuments historiques en pierre appartient heureusement au passé. Néanmoins, il existe encore une quantité d'objets recouverts de ces peintures. Elles enlaidissent les biens culturels, contribuent à leur destruction et doivent impérativement être enlevées. Le mécanisme des processus détériorants semble être le suivant : dans la première phase, après l'introduction de l'huile dans les pores de la pierre et la formation du revêtement sur sa surface, l'huile se dessèche et une couche hydrophobe étanche se forme. L'étanchement des pores empêche alors l'infiltration de l'eau et de la vapeur d'eau, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de la pierre. Si la pierre était sèche avant d'être recouverte entièrement ou partiellement de peinture alors que les autres parties étaient préservées contre l'infiltration de l'eau et de la vapeur d'eau, les processus de corrosion ont pu être stoppés. Mais si, malgré la présence du revêtement, l'eau peut s'infiltrer dans la pierre (manque d'isolation horizontale, peinture sur la surface extérieure d'un portail, etc.), l'importance de l'infiltration détermine alors le degré d'humidité de la pierre, principalement dans les parties situées sous le revêtement, où se développent les processus de corrosion résultant des variations de température.

La deuxième phase de la détérioration résultant de l'emploi des revêtements huileux apparaît lorsque le revêtement commence à s'altérer. Le symptôme en est l'apparition de pores, de microfissures et de fentes. La vapeur d'eau a alors la possibilité de pénétrer à l'intérieur de la pierre, où elle se condense, mais son évaporation est freinée par la présence du revêtement. Dans les climats secs, ce phénomène ne présente aucun danger, mais, dans des conditions climatiques se caractérisant par des précipitations atmosphériques et des variations de température fréquentes, il peut provoquer d'importants dommages, car le degré de saturation d'eau dans les parties situées sous la surface de la pierre peut être sensiblement supérieur à celui de la première phase de la formation du revêtement.

Au cours de la troisième phase, lorsque le revêtement huileux vieillit, les processus de corrosion s'intensifient. Les revêtements se fissurent en formant des boursouflures, ils s'écaillent et acquièrent des caractères hydrophiles. Ces facteurs favorisent l'infiltration de l'eau dans la pierre, et ce d'autant plus aisément que le degré de « vieillissement » du revêtement et de la capacité de saturation capillaire d'eau de la pierre sont élevés.

Les détériorations s'opérant sous les couches de peinture à l'huile provoquent la désintégration de la pierre. Ces mécanismes

sont d'ordinaire très lents et les symptômes des dégâts ne se manifestent souvent qu'après plusieurs dizaines d'années, surtout si l'ouvrage a été recouvert de plusieurs couches de peinture.

En comparant ces phénomènes avec la formation de dépôts sur les pierres sous l'influence d'agents chimiques, physiques et mécaniques, on découvre une analogie dans les causes des processus de destruction. Il y a, dans les deux cas, étanchement et formation de croûtes intérieures et extérieures. Les dépôts intérieurs formés de façon naturelle ne peuvent être enlevés, mais il est possible, en revanche, d'éliminer les revêtements huileux des capillaires.

Ces revêtements sont pratiquement insolubles et ne se dilatent que dans certains solvants organiques. Mais, en tant que composés graisseux, ils sont facilement saponifiés, ce qui permet de les amener à un état où ils sont solubles dans l'eau.

Enlèvement des revêtements huileux aux solvants organiques

Le revêtement huileux desséché est une substance dont les macromolécules se sont liées entre elles pour former un système de structure spatiale. Outre les liaisons chimiques, il y a sur certaines parties des macromolécules des groupes actifs émettant des forces qui permettent aux macromolécules de s'attirer réciproquement en augmentant ainsi la cohésion de tout le système. L'action de ces forces conduit à la formation de liaisons secondaires. Puisqu'il est impossible de briser les liaisons atomiques entre les macromolécules, on peut éliminer ces liaisons en utilisant des solvants adéquats. Les molécules du solvant se lient, grâce à l'attraction intermoléculaire, avec les groupes actifs des macromolécules pour produire des solvates. Leur formation fixe une partie des groupes actifs, ce qui entraîne un affaiblissement des forces d'attraction réciproque des macromolécules ; le solvant s'infiltre alors entre elles et le système se dilate. L'équilibre s'établit à une température donnée, lorsque le degré maximal de solvatation est atteint, ce qui dépend de la quantité de solvant et de la grandeur des forces agissant entre les molécules du solvant et les macromolécules, c'est-à-dire de l'activité du solvant. L'activité du solvant se mesure aux forces opérant entre les molécules et les macromolécules du revêtement ainsi qu'entre celles du solvant. Afin que la dilatation se produise, il faut que l'affinité entre les molécules du solvant et les macromolécules soit plus grande qu'entre les molécules du même genre.

Même dans les revêtements très anciens, la quantité de groupes actifs est suffisante pour les amener à l'état de gel susceptible d'être enlevé par l'application de solvants adéquats. Les revêtements huileux ne pouvant être dissous, l'enlèvement de leur couche dilatée n'est possible que par voie mécanique, donc uniquement sur les parties accessibles à un instrument approprié. L'utilisation de substances dilatantes permet d'éliminer les revêtements, mais laisse étanches les pores superficiels de la pierre.

Les substances dilatantes ne sont donc valables que pour l'enlèvement des revêtements huileux sur les surfaces des matériaux non poreux. Elles ne peuvent être utilisées sur des matériaux poreux.

Pour enlever des revêtements huileux sur des ouvrages en pierre non poreuse, ou de faible perméabilité, l'utilisation de divers solvants sous forme de pâte de paraffine peut donner de bons résultats. Il existe de nombreux solvants dont les mélanges agissent très activement sur les revêtements huileux. L'utilisation d'une pâte composée de 100 grammes de paraffine, de 200 grammes de toluène et de 400 grammes de chlorure d'éthylène donne d'excellents résultats. On fond d'abord la paraffine, puis on y ajoute, loin du feu, le toluène. On introduit ensuite progressivement le chlorure d'éthylène en mélangeant. On refroidit le tout sans arrêter de mélanger. On obtient ainsi une pâte contenant de la paraffine à haut degré de dispersion. Elle est posée au pinceau sur la surface du revêtement huileux et laissée jusqu'au

point de ramollissement désiré. Son action peut aller d'une dizaine de minutes à plusieurs heures. Cela dépend du genre d'huile utilisé pour les revêtements, de leur « vieillesse », de leur épaisseur, ainsi que de la quantité de pâte posée et de la température à laquelle les solvants « travaillent ». L'efficacité de la pâte est vérifiée périodiquement et, quand la dilatation souhaitée du revêtement est atteinte, on l'enlève à l'aide d'instruments tranchants (couteaux, riffloirs). La pâte s'élimine plus facilement après un séchage partiel. On évite ainsi que le revêtement et la pâte ne s'étendent et l'on ne risque pas de salir la surface de la pierre.

Lorsque le revêtement comprend plusieurs couches, l'opération doit être répétée. Après l'enlèvement des revêtements, on lave l'objet au solvant seul.

Les deux pâtes suivantes (*a* et *b*) sont également très efficaces.

	a	*b*
Cire	20 g	40 g
Paraffine	100 g	100 g
Ammoniaque (25%)	80 ml	160 g
Acétone	100 ml	–
White spirit	50 ml	200 g
Chlorure d'éthylène	150 ml	–
Trichloroéthylène	–	500 g

Elles se préparent de la même façon que les précédentes, mais, après la fonte des composants, on ajoute d'abord l'ammoniaque pour saponifier partiellement la cire et émulsionner le tout, puis le reste des composants. Ces pâtes sont encore plus actives en présence de l'ammoniaque agissant par saponification sur les revêtements huileux.

Enlèvement des dépôts par saponification

Parmi les agents les plus actifs de l'élimination des revêtements huileux, on trouve les alcalis. Ils ne peuvent être utilisés que par un conservateur averti, car un traitement mal effectué peut hâter la destruction de la pierre.

Dans la pratique, on utilise très couramment l'hydroxyde de sodium. En traitant les revêtements avec cette solution on observe leur rapide saponification, c'est-à-dire la formation de savons de sodium très solubles dans l'eau. La saponification provoque la décomposition du revêtement, qui devient visqueux et est alors enlevé à l'aide de riffloirs. Le reste du revêtement est ensuite lavé à l'eau.

Le traitement ainsi effectué présente cependant plusieurs inconvénients, entre autres l'impossibilité d'éliminer les savons des capillaires, les restes du revêtement non saponifiés ainsi que l'hydroxyde de sodium. En outre, pendant le lavage de la surface, on introduit de nouveaux composés solubles dans la pierre. Les substances demeurant dans la pierre sont préjudiciables à sa conservation. Les savons augmentent l'hygroscopicité et les sels (le carbonate de sodium naissant avec le temps) décomposent la pierre en se cristallisant.

Malgré les dangers qu'ils présentent, les alcalis restent les principaux agents de la destruction des revêtements huileux. Le procédé suivant permet de réduire au minimum les risques de leur utilisation.

On mélange de la chaux en pâte avec une solution aqueuse à 40% d'hydroxyde de sodium, 50 à 70 ml de lessive par kilogramme de pâte. Ce genre de pâte contient donc de 1,9 à 2,6% d'hydroxyde de sodium. La pâte est posée en une couche de quelques millimètres qu'on laisse sécher légèrement, jusqu'à ce qu'elle se fissure. Plusieurs phénomènes se produisent alors dans le système ainsi formé. Dans la première phase qui suit la pose de la pâte, la surface du revêtement est saponifiée et la solution graduellement diffusée à l'intérieur par les capillaires de la pierre, à condition que la couche de pâte contienne la quantité de solvant nécessaire. La deuxième étape débute par le séchage de la pâte. On observe alors le phénomène inverse, c'est-à-dire la migration de la solution vers la surface de la pâte et son transport dans un milieu dilaté constitué par la couche

de chaux. Au cours de la troisième étape, les substances solubles se déposent à l'intérieur et à la surface de la pâte, ce qui se voit à sa coloration. Le plus important dans ce traitement est de savoir à quel moment il convient d'enlever la pâte. En principe, il faudrait attendre le séchage complet de la pâte. La plupart des substances solubles se trouveraient alors hors de la pierre. Mais la chaux séchée est difficilement séparable de la pierre sur laquelle elle laisse des traces insolubles dans l'eau après la carbonatation et pratiquement impossibles à éliminer. Le meilleur moment est donc celui de la fissuration de la pâte, quand elle cesse d'être visqueuse. Après l'enlèvement mécanique à l'aide de riffloirs, les restes de pâte sont lavés à l'eau et l'on pose ensuite des compresses humides d'ouate cellulosique, d'ouate ou de papier mou, et on laisse sécher le tout. Ces opérations ont pour but de provoquer la migration des sels solubles vers la couche de compresses constamment renouvelées. Elles sont répétées jusqu'à ce que l'on constate l'absence d'alcalis dans la pierre (papiers réactifs «*p*H»).

Ainsi effectué, ce traitement permet d'éliminer totalement les revêtements huileux sur les pierres poreuses. Les capillaires retrouvent leur porosité naturelle, ce qui permet d'entreprendre d'autres traitements de conservation (par exemple l'imprégnation). Cette méthode a été appliquée pour la première fois sur le portail de la Maison des Esken à Toruń, en 1964. Aucune action négative des substances chimiques n'a été constatée.

Pourtant, malgré ces conclusions optimistes, cette méthode n'est pas idéale. D'abord, il est impossible d'éliminer totalement l'hydroxyde ou le carbonate de sodium, qui sont fortement liés à la pierre par les forces d'adsorption. Ensuite, il faudrait trouver, à la place de la chaux, un agent épaississant qui aurait des propriétés thixotropes permettant le séchage complet.

Pour des objets plus petits, on peut utiliser des compresses d'ouate cellulosique imprégnées d'hydroxyde alcalique qui accu-

FIG. 20
Élimination de la couche de peinture couvrant la pierre à l'aide de la chaux en pâte et de la solution d'hydroxyde de sodium

mule bien les sels et ne laisse pas de traces sur les pierres. Le seul défaut de ce traitement réside dans les propriétés caustiques des alcalis.

La méthode exposée ci-dessus est sans doute la meilleure actuellement, bien qu'elle reste imparfaite. Le remplacement de l'hydroxyde de sodium par de l'ammoniaque,qui agit beaucoup plus lentement, pourrait constituer un progrès.

2 DESSALAGE DES PIERRES

Le problème de l'influence néfaste des sels solubles dans l'eau sur les pierres, évoqué dans les sections précédentes, est suffisamment alarmant pour que des mesures soient prises afin d'arrêter ce processus.

La destruction des biens culturels en pierre dans lesquels se trouvent des sels solubles peut être stoppée en empêchant le mécanisme de leur cristallisation par la création de conditions stables (température et humidité stables), ou en transformant les sels en composés insolubles.

Pour les ouvrages extérieurs, la création de conditions climatiques stables est impossible à réaliser. Afin de préserver les monuments historiques de nouvelles destructions, il faut donc recourir à des procédés permettant d'éliminer les sels.

Examen préliminaire des objets

Avant d'entreprendre le dessalage lui-même, il est indispensable de procéder à un examen permettant de déterminer l'état de conservation de l'objet en pierre, son degré de salinité et les propriétés capillaires de la pierre.

L'état de conservation de la pierre est déterminé par une observation de la surface de la pierre, puis, si cela est possible, par un examen de ses parties plus profondes. Toutes les altérations visibles de la pierre, telles que dépôts, croûtes superficielles, écaillages, décompositions, désintégration granulaire, peuvent aussi être relevées. Les arêtes, les renflements et les reliefs, plus sensibles à l'altération, doivent faire l'objet d'une attention particulière. En effet, pendant les opérations du dessalage, ces endroits, ayant une faible résistance mécanique, sont plus sensibles à l'action de l'eau et peuvent être endommagés.

La présence à la surface de l'objet de tout dépôt obstruant les pores, qu'il résulte des altérations de la pierre ou de traitements de conservation inadéquats (agents imprégnants, couches de peinture à l'huile, etc.), peut interdire le procédé de dessalage.

L'observation de l'objet révélera la présence de taches blanches et d'efflorescences molles résultant des changements causés par la cristallisation des sels.

Dans certains cas, les sels cristallisés sont l'unique substance fixant la pierre pulvérulente et décomposée. Pendant le dessalage, l'eau dissolvant les sels liant la pierre pulvérulente risque alors de provoquer la destruction de ces parties, qui doivent donc être consolidées avant le dessalage.

Après avoir relevé la présence de cristaux de sel dans l'objet, il est très important de déterminer le degré de salinité de la pierre et de signaler les parties où la salinité est particulièrement forte. Dans les ouvrages architectoniques, il s'agit surtout des éléments au niveau du sol ou des parties touchant d'autres matériaux contenant des sels, comme les murs, les mortiers, les mastics de ciment. Ils sont reconnaissables à la désintégration granulaire très poussée de la pierre.

L'observation du monument historique doit être complétée par des examens chimiques permettant de déterminer la quantité et la qualité des sels présents dans la pierre. Ces examens sont effectués sur de petits échantillons prélevés à des endroits et dans des quantités tels que l'objet ne s'en trouve pas déformé, mais qu'ils puissent donner une idée aussi objective que possible de la nature et de l'état de la salinité de cet objet. Les analyses visant à déterminer la teneur en sels de la pierre effectuées sur des échantillons de pierre détachés de la surface à la suite de

détériorations ne doivent être acceptées qu'avec beaucoup de réserve. On sait, en effet, que la répartition des sels dans la pierre n'est pas uniforme et qu'elle dépend de très nombreux facteurs.

Les sels doivent être extraits des échantillons à l'eau distillée. Le produit obtenu est soumis à l'évaporation et la quantité de sels est pesée. On procède ensuite à l'examen qualitatif suivant les principes de l'analyse chimique.

Lorsque le liant de la pierre examinée est argileux, il faut vérifier que l'eau distillée pour son dessalage ne provoque pas sa décomposition en dilatant le ciment. Pour cela, on mouille la surface de la pierre d'une petite quantité de cette eau.

La porosité de la pierre a une très grande importance dans les opérations de dessalage. La grandeur des pores, leur quantité et leur forme ont une influence déterminante sur l'efficacité du dessalage et sur la vitesse du processus. Les pierres aux pores larges se dessalent plus rapidement que les pierres aux pores fins. Il est donc indispensable de déterminer expérimentalement les propriétés capillaires de l'objet conservé et la rapidité du rebroussage capillaire de l'eau. Ces examens permettent de préciser la méthode et les conditions du dessalage. Compte tenu de l'hétérogénéité de la pierre, la capillarité déterminée sur un petit échantillon n'est pas nécessairement caractéristique de l'ensemble. Cela concerne particulièrement les biens culturels de grandes dimensions, composés d'un grand nombre de blocs de pierre susceptibles de présenter divers degrés d'altération.

La vitesse du transport capillaire de l'eau est déterminée par immersion partielle (5 à 10 mm) de l'échantillon de pierre, en mesurant le temps de la montée de l'eau (toutes les dix minutes par exemple).

Les observations détaillées complétées par des essais en laboratoire permettent de déterminer la meilleure méthode à utiliser pour le dessalage du monument en pierre.

Traitements préliminaires de conservation

Avant de procéder aux traitements de dessalage, il convient d'effectuer une série d'opérations préliminaires.

La condition fondamentale permettant d'entamer les travaux de conservation est l'isolation du bien culturel des sources de salinité. A ces fins, on utilise divers types d'isolation empêchant le transport des sels hydrosolubles du sol, ainsi que la pénétration des sels contenus dans les matériaux directement en contact avec l'objet (voir section 4 ci-après).

L'isolation de la pierre de la source de salinité est la condition première du succès des travaux de préservation ultérieurs et de la durabilité de ces traitements. Sinon, la conservation ne fait que soigner les symptômes de la « maladie », sans en éliminer les causes.

Les cristaux de sels souvent présents à la surface de la pierre sous forme d'efflorescences blanches et moelleuses doivent être enlevés avec prudence à l'aide d'un pinceau ou d'une brosse douce sur une feuille de papier, de telle sorte qu'ils ne se déposent pas à nouveau sur d'autres parties de l'objet. Lorsque la surface est bien conservée, on peut utiliser un aspirateur électrique pour enlever les couches libres de poussières et de saletés.

Une action prolongée de l'eau pendant le nettoyage de la surface et le dessalage, ainsi qu'au moment de la pose ou de l'enlèvement des compresses de dessalage sur les parties très affaiblies de la pierre, peut aggraver l'altération de cette dernière. On peut y remédier en consolidant superficiellement les endroits endommagés qui s'écaillent, se détachent ou se pulvérisent. Pour ce faire, on sature la surface de la pierre, à l'aide d'une pipette ou d'une poire en caoutchouc, d'une solution de substance consolidante. Cette dernière doit être insoluble dans les solvants utilisés pour la consolidation structurale de la pierre. On emploie couramment des solutions de résines époxydes dont la concentration est fonction du degré de détérioration de la pierre (une solution de 10 à 20% dans

un mélange de xylène et de méthanol et un durcisseur, ou des solutions de composés silico-organiques). Pendant le traitement de l'objet, les éléments disjoints sont mis à l'abri pour être à nouveau collés au support après l'opération. Il faut aussi éliminer de la surface de la pierre les divers mastics, les bouchages de mortiers de ciment, de chaux, de plâtre ou de matériaux non poreux, de même que les rapiéçages mal exécutés et les parties métalliques corrodées.

L'efficacité du dessalage dépend de l'ouverture des pores. L'objet conservé devant avoir une surface propre, il est indispensable d'éliminer tous les dépôts, aussi bien ceux qui résultent des processus naturels de détérioration que les restes de peintures à l'huile, de substances nocives utilisées pour de précédents travaux de restauration, les couches de saleté, les résidus de végétation, etc. Après le nettoyage, certaines parties de la pierre peuvent exiger une consolidation complémentaire.

Après l'exécution de ces opérations, la surface de l'objet, propre et poreuse, doit permettre aisément la pénétration de l'eau dans la pierre et le transport des solutions de sels à l'extérieur de la pierre.

Problèmes relatifs au dessalage

L'extraction des sels solubles dans l'eau des monuments historiques a déjà fait l'objet de nombreux travaux, mais, pratiquement, le problème reste toujours posé.

Le dessalage des matériaux poreux dépendant de nombreux facteurs, chaque cas exige une méthode appropriée aux traits spécifiques du monument à traiter. Le choix de la méthode doit tenir compte: *a*) de la situation de l'objet; *b*) de sa forme et de ses dimensions; *c*) des propriétés capillaires de la pierre; *d*) de son état de conservation; *e*) de la répartition des sels dans la structure du matériau.

Il est relativement facile de procéder à l'extraction des sels sur des objets isolés de petites dimensions, qui sont transportables et peuvent être traités en laboratoire dans des conditions favorables et sur toutes leurs faces.

Il n'en va pas de même des objets plus importants ou incorporés à des murs d'édifices, d'accès difficile. Les opérations ne peuvent être effectuées que sur un ou deux côtés au plus (par exemple les portails, les châssis de fenêtre). Il faut, en outre, davantage d'opérations préliminaires et de travaux d'isolation. Dans ce genre de monuments, il est plus facile de dessaler les surfaces planes ou de forme peu accentuée que les plafonds, les arcs ou autres surfaces courbes, qui rendent difficile la pose des revêtements de dessalage.

Les monuments recouverts d'une couche polychrome posent un problème particulier, car une action prolongée de l'eau peut altérer cette couche, qu'il convient, dès lors, de protéger.

La composition chimique de la pierre ne joue aucun rôle dans les procédés de dessalage. En revanche, la répartition des sels dans la pierre a une grande importance, qu'ils se trouvent dans les couches immédiatement sous-jacentes ou dans les couches plus profondes.

La répartition des sels dépend étroitement des conditions dans lesquelles se trouve la pierre. Les monuments secs présentent, à la surface ou sous la surface, une concentration de sels transportés des profondeurs pendant l'évaporation de l'eau, tandis qu'une pierre humide contient les sels dans ses parties plus profondes.

Le choix de la matière de la compresse de dessalage est aussi très important. Elle doit posséder un fort pouvoir d'adhésion au support, une grande capacité d'absorption et pouvoir être posée facilement à l'état humide. On utilise, entre autres, l'ouate, l'ouate cellulosique, le papier mou, la poudre cellulosique, l'asbeste, la craie lévigée, la chaux éteinte, l'argile, la sciure de bois, les enduits à la chaux. Toutes ces matières se caractérisent par une grande surface interne, indispensable pour l'accumulation des sels cristallisables.

FIG. 21, 22
Dessalage de la pierre à l'aide de compresses d'ouate cellulosique

L'ouate assure un contact très étroit avec la surface de la pierre et se pose à l'état humide. Assez onéreuse, elle est peu utilisée, surtout pour les grands monuments.

L'ouate cellulosique s'applique en plusieurs couches (six à huit) à l'état sec, puis est pressée contre la surface de la pierre et saturée d'eau à l'aide d'un pinceau.

Le papier mou, en bandes de quatre ou cinq couches, est mouillé dans l'eau et placé sur la surface de la pierre. Il est ensuite soigneusement pressé contre la pierre à l'aide d'un large pinceau doux.

L'ouate cellulosique et le papier mou sont très fréquemment appliqués par les conservateurs en raison de leurs propriétés: bon accrochage au support, facilité de pose, prix peu élevé. L'enlèvement de ces couches, après séchage, est très aisé et les matières employées ne laissent aucune trace.

Le papier mou présente cependant l'inconvénient de se contracter fortement pendant le séchage et de provoquer la formation de boursouflures dans lesquelles le processus du dessalage s'interrompt.

Le dessalage peut également s'effectuer à l'aide de pâte de papier cellulosique, appelée vulgairement «pulpe de papier». Il faut signaler que la pâte fabriquée par les papeteries ne peut être utilisée telle quelle pour les travaux de conservation, car elle contient habituellement des substances collantes et colorantes, ainsi que des sels inorganiques. De plus, sa réaction est souvent acide. Elle pourrait avoir une action destructrice sur la surface de la pierre. Elle doit donc être spécialement préparée en laboratoire. On déchiquette dans des mixers du papier filtre ou un papier mou et l'on en fait une pâte par addition d'eau. Le papier filtre ne contient pas les substances nuisibles mentionnées plus haut et ne risque pas d'endommager la pierre. La pâte cellulosique possède un bon accrochage et une grande capacité d'absorption.

La poudre cellulosique et l'asbeste se posent à l'état humide sous forme de pâte. Cependant, ces couches s'effritent vite pendant le séchage et leur efficacité s'en trouve

amoindrie. La craie lévigée ou la chaux se posent aisément. Ces agents (surtout la chaux) ont le défaut de laisser, à la surface des objets traités, des taches blanches difficiles à enlever.

Pour les objets de grande taille, on applique également des couches d'argile (par exemple en Égypte) qu'on laisse très longtemps sur la surface. L'argile a une grande capacité interne d'absorption qui lui permet de bien accumuler les sels cristallisables, d'autant qu'elle peut être appliquée en couches épaisses. Elle laisse, cependant, des taches sur la surface. D'autre part, elle durcit et se contracte fortement pendant le séchage et peut altérer la surface affaiblie de la pierre.

Les grands objets (des murs par exemple) sont recouverts de mortiers très poreux qui sont détruits par les sels et protègent ainsi la pierre et les briques.

Méthodes de dessalage

L'extraction des sels peut s'effectuer par: *a*) la migration des sels dans un milieu dilaté; *b*) la diffusion des sels; *c*) l'électroosmose; *d*) le passage des sels à un état difficilement soluble; *e*) la limitation de la cristallisation libre des sels.

Dessalage par la migration des sels dans un milieu dilaté

Cette méthode est largement utilisée. Elle consiste dans le transport du liquide de l'intérieur du matériau poreux à sa surface. Il se produit par l'évaporation de l'eau par la surface de la compresse de dessalage. Il y a alors retrait graduel du liquide des capillaires (eau et sels dissous). Le principe de cette méthode de dessalage est illustré par la figure 23 sur un vaisseau capillaire isolé.

Si le processus se déroule normalement, d'importantes quantités de sels sont extraites de la pierre. En cas d'anomalie, il peut y avoir rupture de la colonne du liquide dans le capillaire bloquant le transport du liquide à l'extérieur, ce qui peut se produire si l'évaporation de l'eau est trop rapide. Le déroulement du processus est illustré par la figure 24.

La migration du liquide dépend de nombreux facteurs: ménisque du liquide, tension superficielle, pression osmotique, adsorption des sels sur les parois des capillaires, adhésion du liquide aux parois, forme et dimensions des capillaires. Seuls ces deux derniers facteurs ont une importance pratique et doivent être pris en considération.

Parmi les méthodes de dessalement, il faut distinguer la méthode de la migration libre des sels dans un milieu dilaté et la méthode de la migration forcée des sels dans un milieu dilaté.

Dans ces deux groupes fondamentaux, on distingue plusieurs procédés qui varient selon la technique des opérations et la nature de la matière utilisée.

Migration libre des sels dans un milieu dilaté. C'est la méthode la plus couramment employée pour le dessalage des biens culturels. Les sels dissous se trouvant dans la structure de la pierre sont, à la suite de la migration libre, transportés vers la surface et passent dans la compresse de dessalage, où le solvant s'évapore et où les sels se cristallisent peu à peu.

Ce processus se déroule en quatre étapes: *a*) la pose des revêtements humides (l'eau s'infiltre dans la pierre et dissout les sels qui s'y trouvent); *b*) la diffusion graduelle des ions dans le milieu externe (la couche de dessalage); *c*) le transport capillaire de la solution dans la compresse résultant de l'évaporation de l'eau; *d*) la cristallisation des sels transportés dans la compresse.

La vitesse et l'efficacité du dessalage dépendent de la porosité et de la température de la pierre, de celle du milieu (environnement de l'objet) et de la nature du revêtement (matière et épaisseur).

La couche appliquée ne doit pas sécher plus vite que la pierre. Les conditions créées doivent permettre un mouvement uniforme de la colonne de la solution dans les capillaires de la pierre. La couche humide sèche plus

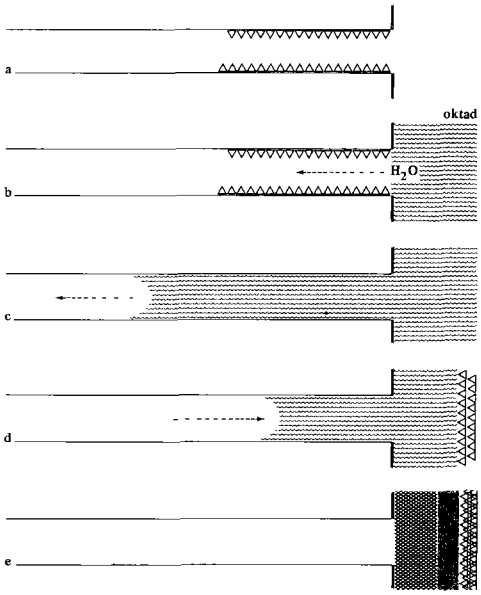


FIG. 23
Dessalage par la migration des sels dans un milieu dilaté. *a.* Sel cristallisé dans les parties superficielles de la pierre ; *b.* Pénétration de l'eau de la compresse dans les capillaires de la pierre ; *c.* Passage des sels du capillaire dans la solution ; *d.* Séchage de la pierre, cristallisation progressive des sels dans la compresse ; *e.* Séchage complet de la pierre et de la compresse, sels cristallisés dans la compresse

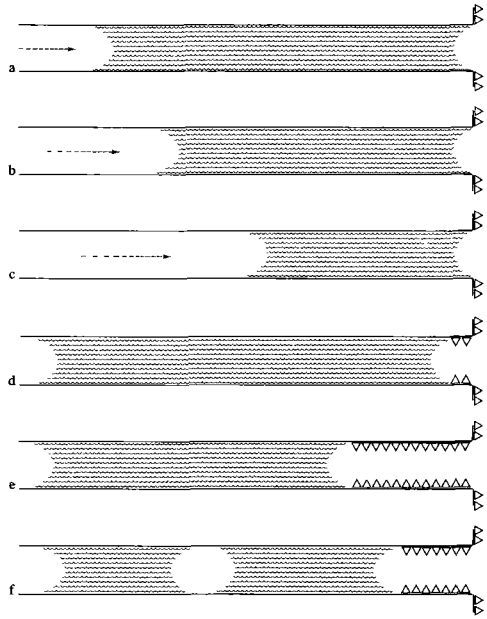


FIG. 24
Déplacement de la solution dans les capillaires : *a, b, c.* Déplacement progressif de la solution dans le capillaire vers la surface de la pierre, dû à l'évaporation lente de l'eau ; *d.* Évaporation de l'eau des parties extérieures du capillaire causée par un séchage trop rapide de la pierre ; *e.* Évaporation de l'eau des parties intérieures du capillaire causée par le séchage trop rapide de la pierre et la cristalisation des sels dans le capillaire (les sels ne peuvent émigrer dans la partie comprimée) ; *f.* Interruption de la colonne de la solution, dans le capillaire partiellement rempli, causée par l'évaporation de l'eau de ses parties intérieures et par la tendance de l'eau à se diriger vers les parties froides des capillaires de la pierre (une partie des sels reste dans le capillaire)

rapidement si la température environnante est élevée et s'il y a du vent. Les pierres à pores fins, dans lesquelles la solution se déplace très lentement, favorisent ce séchage. En principe, la vitesse d'évaporation doit être plus lente que celle du rebroussage capillaire de la solution, sinon les sels se cristallisent dans les pores de la pierre et non dans la compresse.

La réussite du dessalage dépend aussi de la quantité d'eau contenue dans la compresse qui, en s'infiltrant dans la pierre, y dissout les sels. Pour extraire les sels des parties plus profondes, il faut utiliser de grandes quantités d'eau, en recouvrant l'objet de grosses épaisseurs de matière très hydrophile, par exemple des couches d'ouate cellulosique, de papier mou ou de pulpe de papier.

Afin que les sels soient concentrés près de la surface, il convient de traiter des objets convenablement séchés.

Selon le genre des compresses, les processus de dessalage peuvent être physiques ou chimicophysiques.

Le processus d'adsorption physique des sels se déroule comme suit: on recouvre entièrement la surface de la pierre d'une couche humide de façon qu'elle adhère bien et ne forme pas de boursouflures, chaque soulèvement provoquant la cristallisation des sels à la surface ou dans les pores de la pierre. Le dessalage fragmentaire ne peut être pratiqué, car la cristallisation des sels se ferait autour de la couche humide.

Le revêtement doit sécher complètement. Si le temps est ensoleillé et s'il y a du vent, ce qui accélère le séchage des couches, tout l'objet doit être protégé par des feuilles de plastique. Une évaporation lente favorise l'extraction de plus grandes quantités de sels de la structure de la pierre, mais les feuilles de plastique ne doivent pas envelopper l'objet de façon trop étanche, car le manque d'évaporation arrêterait le mécanisme du dessalage.

On répète l'opération après avoir saturé l'objet d'eau afin de traiter la pierre aussi profondément que possible. Il convient alors de sécher l'objet lentement pour ne pas provoquer l'interruption de la colonne d'eau dans les capillaires.

Simple et d'application facile, la méthode de dessalage par la migration libre des sels dans un milieu dilaté peut être recommandée pour de nombreux objets (meubles, immeubles, matériaux poreux variés) et particulièrement pour les objets aux larges surfaces. Elle présente cependant de nombreux inconvénients. Un des plus importants réside dans la difficulté de régler les conditions extérieures en cours de traitement (température, humidité). Il arrive fréquemment, surtout avec des compresses de papier, que des boursouflures se forment et contrarient l'efficacité du dessalement. En effet, l'extraction de la totalité des sels est alors impossible, car, en raison du phénomène d'adsorption, ils restent en partie dans les pores de la pierre.

Il peut aussi arriver que les sels accumulés dans les couches de dessalage pénètrent à nouveau dans les pores de la pierre traitée. La réversibilité du processus peut être provoquée par la pluie, par la condensation de la vapeur d'eau sur la compresse ou par l'augmentation de l'humidité de l'atmosphère. Il est possible de préserver partiellement les objets de ces influences négatives en les protégeant de la pluie par des feuilles en plastique. Cette protection, si elle prolonge le mécanisme du dessalage, permet en revanche d'obtenir les meilleurs résultats.

Le processus chimicophysique de dessalage élimine la seconde migration des sels dans la pierre par l'utilisation d'échangeurs d'ions comme agent de dessalage. Leur emploi permet de transformer le processus purement physique d'accumulation des sels en processus chimicophysique. Les échangeurs d'ions se divisent en échangeurs de cations et en échangeurs d'anions. Les échangeurs de cations sont des substances dans lesquelles seuls les ions de charge positive sont échangeables. Dans les échangeurs d'anions, au contraire, l'échange englobe les ions de charge négative.

Pour le dessalage, on utilise un mélange

d'échangeurs de cations et d'anions permettant de fixer de façon durable les cations et les anions des sels solubles. Le processus d'échange des ions se prolonge jusqu'à l'épuisement des contre-ions dans l'échangeur. Il est important que les échangeurs d'ions possèdent un grand nombre de groupes actifs échangeables et qu'ils aient, d'autre part, le caractère d'acides et de bases puissants. Ils sont alors capables d'échanger rapidement les ions dans des solutions de concentration variée d'ions d'hydrogène ainsi que les contre-ions. Afin d'éviter la formation de nouveaux sels, comme produits secondaires (échangés), les échangeurs de cations doivent posséder des ions d'hydrogène échangeables et les échangeurs d'anions un groupe oxhydryle. Pour les échangeurs de cations, ce seront, en général, des groupes sulfoniques et, pour les échangeurs d'anions, des groupes ammoniques quaternaires. Le mécanisme de l'échange des ions découlant de la migration des sels dans la couche de dessalage comprenant des échangeurs d'ions peut être comparé à l'échange d'ions s'effectuant dans une colonne remplie d'échangeurs d'ions. En se déplaçant vers le bas entre les grains des échangeurs d'ions, le front de la solution leur rend des ions et la concentration de la solution diminue. Si la quantité des échangeurs d'ions existant dans la colonne est suffisante pour échanger tous les ions de la solution, l'éluate ne contiendra plus de sel. Il devra, par contre, contenir une quantité équivalente d'ions provenant des échangeurs d'ions. Mais une certaine quantité d'ions non échangés reste très souvent dans l'éluate, malgré la présence de groupes d'ions échangeables libres dans les échangeurs d'ions. Cela est dû au fait que la capacité de ces derniers de fixer les ions est toujours plus faible que leur capacité totale (aptitude d'échange). Cette capacité exprimée par le nombre d'ions qu'une colonne donnée peut englober dans des conditions de travail déterminées est appelée la capacité utile. Elle est plus petite que la capacité totale de la colonne et dépend de la taille des grains de l'échangeur d'ions, de la rapidité du filtrage et de la composition de la solution.

Si l'on ignore la capacité utile des compresses appliquées pour le dessalage de la pierre, il convient d'utiliser des échangeurs d'ions en excès. Il faut en effet être certain que tous les sels solubles migrant dans la compresse seront fixés par les échangeurs d'ions. Les échangeurs le plus couramment utilisés sont des échangeurs d'ions organiques ; ce sont des substances macromoléculaires obtenues par la polycondensation ou par la polymérisation de monomères. Elles possèdent des atomes ou des groupes d'atomes échangeables.

Pour obtenir les mélanges nécessaires au dessalage, les échangeurs de cations et d'anions doivent être préalablement réduits. On accroît la compacité des compresses par l'adjonction de poudre cellulosique. Le mélange est ensuite posé à l'état humide sur la surface de la pierre, où le mécanisme du dessalage se déroule comme suit : *a*) infiltration de l'eau de la compresse dans la pierre et dissolution des sels ; *b*) diffusion des ions à l'extérieur ; *c*) transport capillaire des sels dans la compresse ; *d*) échange d'ions dans la compresse.

Cette méthode permet d'assurer la fixation permanente des sels par les échangeurs d'ions, mais leur pose est difficile, surtout sur les surfaces verticales.

De bons résultats sont obtenus par application d'un mélange, à quantités égales, d'échangeurs de cations très acides et d'échangeurs d'anions très basiques, en suivant les principes énoncés plus haut.

Migration forcée des sels dans un milieu dilaté. Cette méthode est fondée sur les mêmes principes de dessalage que la précédente. La seule différence réside dans l'écoulement forcé, continu et dirigé de l'eau par la pierre. Contrairement à la méthode précédente, le dessalement s'opère dans toute la structure de la pierre. Pour l'accumulation des sels, on utilise les mêmes substances que précédemment.

Le traitement consiste à immerger en partie l'objet dans l'eau et à poser sur la surface les couches de compresse par lesquelles l'évaporation se produit. Les phases du processus de dessalage sont les suivantes : *a*) infiltration capillaire de l'eau du réservoir et dissolution des sels ; *b*) pénétration de la solution dans les couches de dessalage se trouvant à la surface de la pierre en train de sécher ; *c*) évaporation de l'eau et cristallisation des sels dans les couches d'accumulation ; *d*) arrivée continue d'eau et poursuite du transport des sels dans les couches de la compresse.

La température de la pierre et celle de l'eau, les facteurs extérieurs et la porosité de la pierre jouent dans cette méthode un rôle essentiel. Le processus est plus lent pour les matériaux aux pores fins.

L'objet est plongé partiellement dans l'eau et sa partie non immergée est recouverte d'une couche accumulant les sels transportés. Le récipient dans lequel l'objet est traité est protégé par une feuille de plastique afin que l'eau ne puisse s'évaporer librement. Ainsi, elle ne se déplace qu'à travers l'objet.

La méthode de la migration forcée des sels dans un milieu dilaté permet d'éliminer presque tous les sels de la pierre. C'est un procédé rapide et efficace, mais la nécessité d'immerger une partie de l'objet dans un réservoir d'eau limite son application au traitement d'objets meubles de dimensions restreintes. D'autre part, un dessalage trop long, nécessitant de grandes quantités d'eau, peut aboutir au lessivage des composants de la pierre, en particulier des calcaires et des grès argileux.

Autres méthodes de dessalage par la migration forcée des sels. Le dessalage des matériaux pierreux par la migration forcée des sels dans un milieu dilaté met en œuvre de nombreux procédés. La technique dépend très souvent des conditions spécifiques dans lesquelles se trouve l'objet. Mais le principe du dessalage reste identique ; il consiste à appliquer à la surface de l'objet des forces extérieures qui provoquent un déplacement uniforme de l'eau contenant les sels dissous dans la structure du matériau.

Dessalage sous pression de la colonne d'eau. Premier procédé (figure 25*a*). Une ouverture est pratiquée dans l'objet, qu'on relie à un réservoir d'eau. L'objet lui-même est placé sur un lit de sable ou d'un matériau analogue, de telle sorte que sa surface supérieure reste découverte. En le traversant sous pression l'eau fait sortir les sels dissous de la structure du matériau. Deuxième procédé (figure 25*b*). Les surfaces latérales de l'objet traité sont isolées par des parois hydrophobes (par exemple un mélange de cire et de parafine, du caoutchouc siliceux). L'eau introduite par le dessus transporte les sels dissous en traversant la pierre.

Dessalage sous vide. L'objet est entièrement protégé de caoutchouc siliceux. L'eau est introduite dans la structure du matériau par le dessus et l'air s'échappe par le dessous. En sortant de l'objet, l'eau entraîne les sels qu'elle a dissous.

Ces procédés ne peuvent être appliqués qu'aux petits objets mobiles. De plus, la nécessité d'isoler l'objet rend difficile le traitement de biens culturels aux surfaces sculptées très différenciées.

Élimination des sels par diffusion

Avant d'examiner les principes du dessalage par diffusion, il est bon de définir le phénomène lui-même.

La diffusion réside dans le mouvement des molécules d'une substance par rapport aux molécules d'une autre substance se trouvant dans le même milieu. Ce mouvement est engendré par le gradient de concentration (différence) existant dans la solution à la surface de contact de deux corps. Ce phénomène est lié au mouvement cinétique des molécules de la solution des points de concentration supérieure aux points de concentration inférieure. L'intensité de la diffusion peut s'exprimer par la formule générale suivante :

W_d Différence de concentration/distance

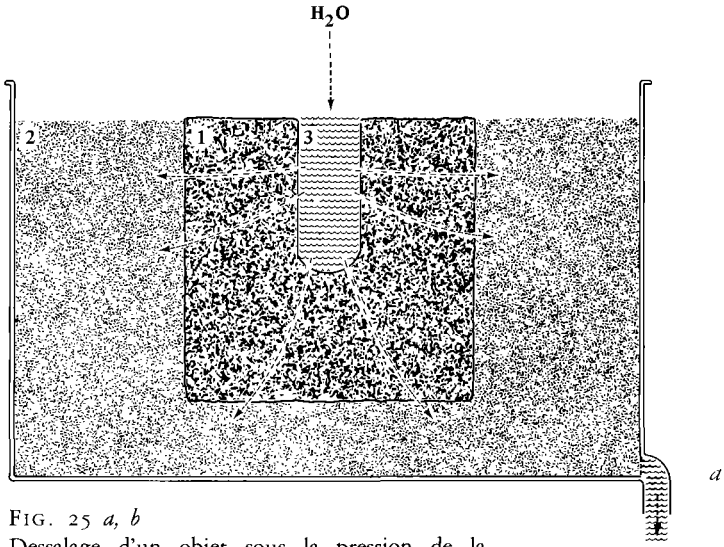
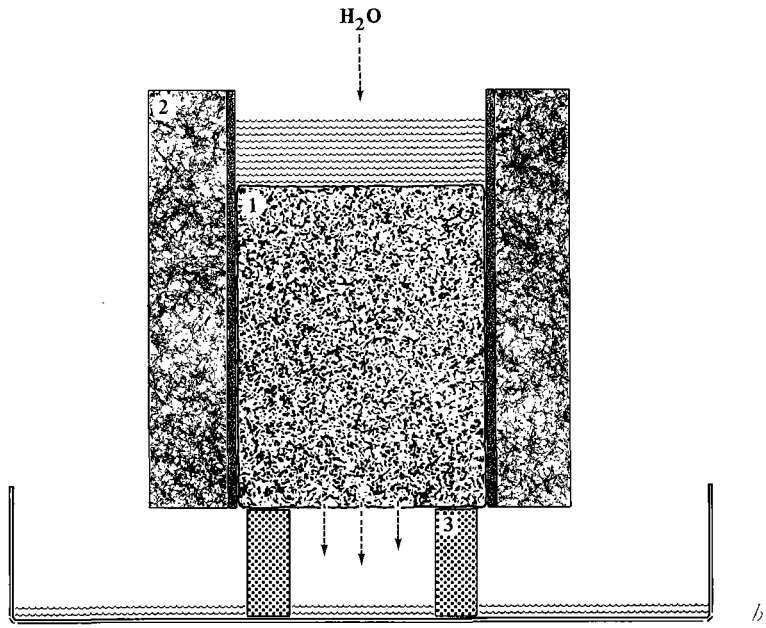


FIG. 25 *a, b*
Dessalage d'un objet sous la pression de la colonne d'eau. *a.* 1. Objet traité; 2. Lit de sable; 3. Ouverture forée pour l'accès de l'eau sous pression. *b.* 1. Objet traité; 2. Isolation des parois latérales par des substances hydrophobes; 3. Support sous l'objet



La diffusion, comme tout autre phénomène se déroulant en milieu liquide, dépend de paramètres tels que la concentration et la nature du corps dissous, le genre du liquide dans lequel elle se produit et la température. Naturellement, la diffusion n'a pas seulement lieu en milieu liquide, mais, pour les procédés de dessalage, seul ce phénomène doit être pris en considération.

L'influence des divers agents sur la rapidité de la diffusion et, par conséquent, sur la durée du dessalage des biens culturels peut être ainsi décrite.

Concentration et genre des sels. La vitesse de la diffusion est influencée par la solubilité de chaque sel dans l'eau. La diffusion est d'autant plus rapide que sa décomposition en ions est facile. D'autre part, le genre de sel et, plus précisément, le genre d'ion (sa grandeur) joue également sur l'intensité de la diffusion. Il a été dit précédemment que les monuments en pierre contiennent des sels solubles dans l'eau tels que: les chlorures ($NaCl$, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$), les sulfures (Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$), les nitrates [$NaNO_3$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$] et les carbonates des mêmes cations. Cette liste des sels permet de remarquer que leur solution dans l'eau donne des ions simples (Na^+, K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2}) et des ions complexes (NH^+_4, SO^-_4, NO^-_3, $CO^-_3{}^2$) dont la grandeur (rayon ionique) varie; les vitesses de leur mouvement sont donc différentes.

Porosité de la pierre. En raison de leurs propriétés capillaires, les pierres aux pores fins sont plus difficiles à dessaler que les pierres aux pores plus grands. Selon la loi de diffusion de Fick, la quantité du corps diffusé dans un temps déterminé, d'une couche de liquide dans une autre, à une distance donnée est directement proportionnelle à la grandeur de la surface par laquelle s'effectue le transfert et au gradient de concentration. Le diamètre des pores a donc une influence fondamentale sur la rapidité du dessalage par diffusion.

Influence de la température. Le déplacement de la masse d'une substance par rapport à une autre dans la solution n'est pas uniquement provoquée par le gradient de concentration. La température influe également sur la diffusion. L'élévation de température accélère le mouvement des ions des sels. Ce phénomène est lié à l'accroissement de leur énergie cinétique. Le dessalage mettant à profit le phénomène de la diffusion peut s'effectuer de différentes manières: dessalage par bain statique, par bain dynamique et par diffusion dans des compresses.

Avant d'étudier ces différents procédés de dessalage, il convient de rappeler que la diffusion (et par conséquent le dessalage) s'arrête au moment où la concentration de la solution est la même dans tous les points du système.

Dessalage par la méthode du bain statique. L'objet à traiter est immergé dans un réservoir d'eau. L'immersion doit s'effectuer graduellement, afin que l'air puisse s'échapper des pores de la pierre, car sa présence empêcherait le déroulement de la diffusion. L'objet doit être complètement immergé et reposer sur des supports pour éviter que la pierre ne touche directement le fond du réservoir et assurer ainsi la circulation aisée de l'eau tout autour de la surface de l'objet.

Au début de l'opération, l'eau du réservoir doit être renouvelée plusieurs fois à intervalles rapprochés. Le mécanisme du dessalage des objets en pierre par bain statique se déroule en deux temps. D'abord se produit la dissolution des sels cristallisés dans les pores de la pierre, puis les ions des sels dissous se dirigent hors de l'objet. (Le mécanisme de cette méthode est illustré par la figure 26.)

Dessalage par la méthode du bain dynamique. Son principe et son mécanisme sont identiques à ceux de la méthode précédente. La différence réside dans le fait que l'eau utilisée pour le traitement traverse le réservoir où est placé l'objet. Elle doit couler de telle sorte que le jet contourne toutes les parties de

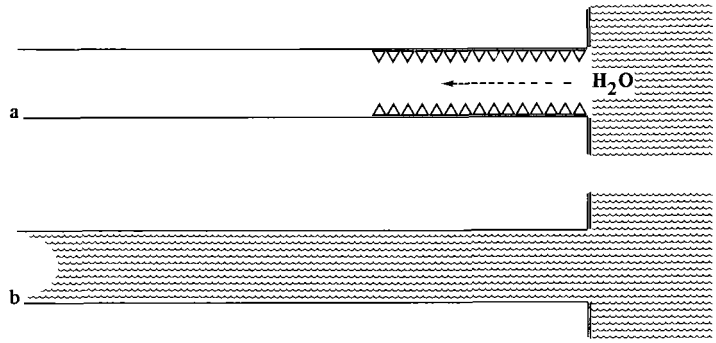
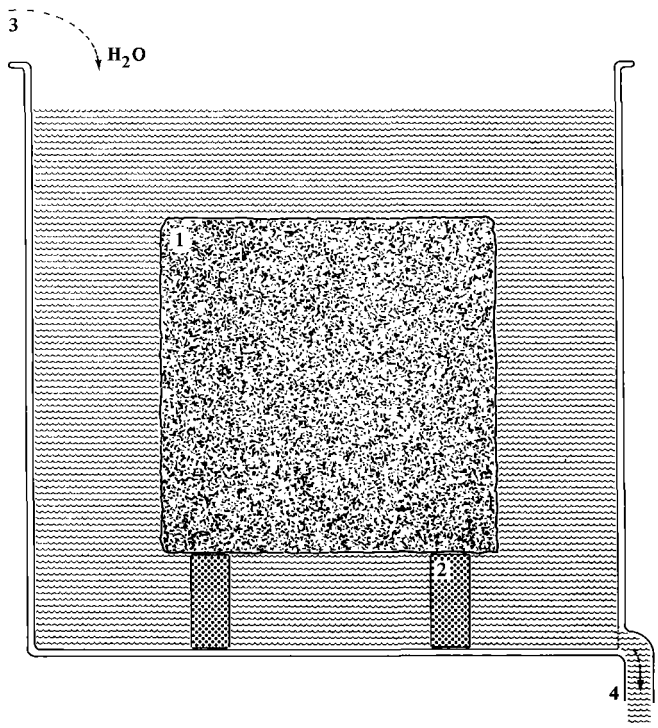


FIG. 26
Dessalage des pierres par la méthode du bain statique. *a.* Dissolution des sels cristallisés dans les pores de la pierre ; *b.* Les sels dissous se dirigent hors de l'objet

FIG. 27
Dessalage par la méthode du bain dynamique. 1. Objet traité ; 2. Support sous l'objet ; 3. Arrivée de l'eau dans le réservoir ; 4. Sortie de l'eau



l'objet à traiter. L'arrivée de l'eau s'effectue par la partie supérieure du réservoir, son évacuation par la partie inférieure. (Le mécanisme de cette méthode est illustré par la figure 27.)

Dessalage par diffusion dans des compresses. L'objet sec est couvert de compresse humides très hydrophiles. Elles sont pressées afin que le contact entre leur surface et celle de la pierre soit très étroit. Un bon contact favorise en effet la diffusion des ions de la structure de la pierre vers les compresses. Il faut veiller à ne laisser sécher ni les compresses, ni la pierre. La quantité de compresses dépend de la quantité de sel transporté dans les différentes compresses.

Cette méthode s'applique aux petits objets facilement transportables au laboratoire. L'application des méthodes de diffusion au dessalage ne garantit pas l'élimination totale des sels dans les parties profondes de la pierre.

Les méthodes de diffusion nécessitent une quantité d'eau considérable afin d'accélérer la vitesse de diffusion et de diminuer la quantité de sel dans la pierre (compensation de la concentration dans et au dehors de la pierre). Théoriquement, la quantité d'eau doit être quatre fois plus grande que le volume de l'objet à dessaler.

Ces méthodes nécessitent donc une action très prolongée de l'eau, mais cette action représente un nouveau danger pour la pierre.

Le dessalage par application de bains dynamiques peut donner de bons résultats pour les objets en céramique, notamment les poteries. Leurs formes spécifiques (vases, pots, etc.) ne permettent guère d'utiliser d'autres méthodes de dessalage.

Afin d'obtenir de bons résultats, l'objet est placé dans un réservoir de telle sorte que le jet d'eau puisse laver toute la surface intérieure et extérieure du récipient. (La figure 28 illustre ce genre de dessalage.)

Dessalage par électro-osmose

L'électro-osmose est un des phénomènes électrocinétiques qui se produisent pendant le mouvement du liquide dans le milieu solide, constitué par le matériau poreux. Le mouvement du liquide est déterminé par la tension appliquée aux électrodes du circuit, où la vitesse du mouvement du liquide dépend du potentiel électrocinétique, de l'intensité du champ électrique, de la constante diélectrique du milieu et de la viscosité du liquide. Ce phénomène intervient dans la méthode de dessalage électro-osmotique pour le transfert des ions dans un milieu extérieur (eau ou compresse humide). L'ensemble du système préparé pour le dessalage est représenté par la figure 29. Le pôle positif (anode) est placé d'un côté de l'objet, le pôle négatif (cathode) de l'autre et l'espace entre les pôles est rempli d'une solution conductible à grande constante diélectrique. Après branchement, le mouvement des ions s'effectue vers les électrodes où a lieu leur neutralisation. Des réactions secondaires peuvent se produire sur les électrodes, rendant la solution acide à proximité des anodes, ou alcalique près des cathodes.

Deux procédés de dessalage des monuments historiques poreux reposent sur le phénomène de l'électro-osmose: les dessalages par bain et par compresses.

Dessalage par bain. L'objet traité est suspendu ou placé sur des supports spéciaux (voir plus haut bain de diffusion) dans un réservoir, afin que ses plans les plus larges soient dirigés vers la surface des électrodes (grande surface de dessalage et, généralement, le chemin le plus court pour le courant). Les électrodes sont suspendues des deux côtés de l'objet, à une certaine distance. Entre les électrodes et l'objet, on pose les compresses poreuses destinées à protéger sa surface contre les effets nuisibles des processus secondaires (milieux alcalique et acide). Puis le réservoir est graduellement rempli d'eau distillée pour que toute la pierre soit bien saturée. L'arrivée de l'eau provoque la dissolution des sels dans les

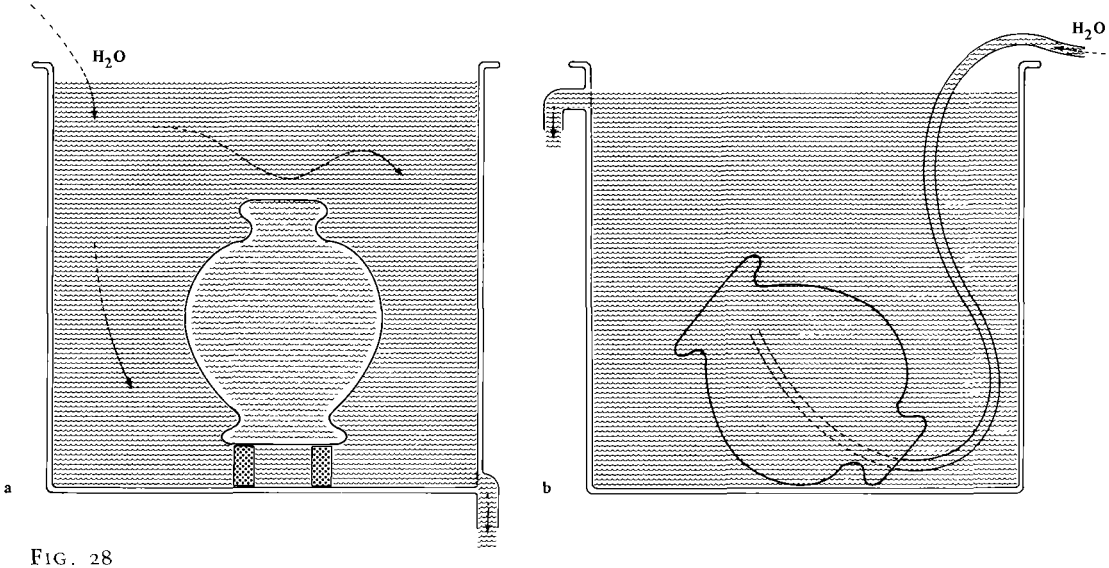


FIG. 28
Dessalage d'objets en céramique par l'application du bain dynamique. *a. Traitement mal exécuté.* La solution des sels formée à l'intérieur du récipient ne peut être évacuée à l'extérieur parce qu'elle ne se mélange pas à l'eau. *b. Exécution correcte du traitement.* L'eau accède à l'intérieur du récipient par un tuyau en caoutchouc permettant l'élimination rapide des sels

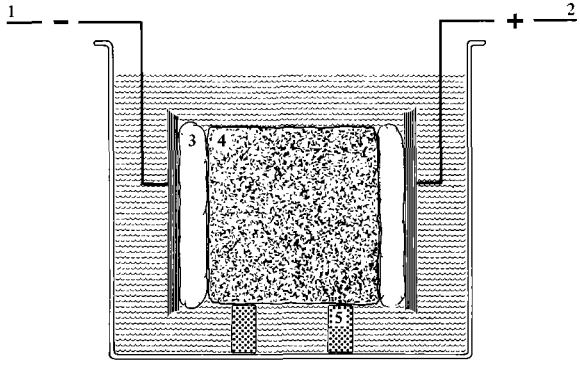


FIG. 29
Dessalage électro-osmotique par bain. 1. Électrode (cathode) ; 2. Électrode (anode) ; 3. Compresses entre les électrodes et l'objet traité ; 4. Objet traité ; 5. Support sous l'objet

pores de la pierre et leur diffusion à l'extérieur. Le courant est établi quelque temps après le remplissage. Pendant toute la durée du traitement, on vérifie le milieu à proximité des électrodes. La formation d'un milieu acide près de l'anode ou alcalique près de la cathode doit entraîner le renouvellement du bain afin d'éviter la destruction de l'objet.

Dessalage par compresses. Ce procédé donne de moins bons résultats. Il est appliqué lorsque, pour certaines raisons (grand poids de l'objet), il est impossible de procéder à un bain. La pierre est convenablement saturée d'eau avant le dessalage, puis recouverte de compresses épaisses, très hydrophiles, sur lesquelles on presse fortement des électrodes qu'on branche après un certain temps. Les compresses constituent une couche intermédiaire entre les électrodes et la pierre. Elles accumulent les acides et les bases formés par électrolyse. Le milieu entourant les électrodes est contrôlé. Une réaction nettement alcalique ou acide indique la nécessité de renouveler les compresses.

Les deux méthodes de dessalage par électroosmose exigent l'utilisation d'un courant continu. L'installation électrique se compose d'électrodes d'une taille voisine de celle des surfaces du matériau à dessaler, d'un ampèremètre branché en série au circuit et d'un voltmètre branché parallèlement. L'utilisation d'électrodes de carbone ou de graphite est à déconseiller, car elles se décomposent dans les milieux alcaliques et peuvent provoquer la formation d'un dépôt noir sur l'objet. On ne peut pas non plus utiliser des électrodes en fer dont les anodes se détériorent. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des électrodes en acier inoxydable ou en plomb. Pour que le dessalage soit plus rapide et plus efficace, il faut nettoyer de temps à autre la surface des électrodes.

On utilise ordinairement un courant continu d'une densité de 2 à 3 mA/cm². (Par densité de courant, on entend le courant aboutissant à chaque unité de surface des électrodes : $J = \frac{I}{S}$ [I = Intensité, S = Surface]).

Cette méthode comporte deux phases. Au cours de la première a lieu la dissolution des sels et la diffusion des ions à l'extérieur. Pendant la seconde, les ions, sous l'influence du courant électrique, migrent vers les électrodes. (Ces phénomènes sont représentés par la figure 30). Mais les parties plus profondes de la pierre peuvent échapper au dessalage.

Les agents principaux de l'efficacité du procédé sont la distance entre les électrodes, déterminée par la taille du monument à traiter, ainsi que la résistance opposée au courant par la pierre. La résistance intérieure de la pierre est fonction du nombre de pores, de leur nature (plus ils sont fins et nombreux, plus faible est la résistance) ainsi que de la quantité et de la répartition des sels dans la pierre. Si la résistance intérieure de la pierre est forte, il peut arriver que le courant ne traverse pas la structure de la pierre, mais passe le long de sa surface ou seulement par la solution.

Cette méthode ne peut être appliquée qu'aux petits objets contenant peu de sels et elle ne garantit pas le dessalage des parties plus profondes. En outre, si ses principes ne sont pas rigoureusement respectés, les réactions secondaires survenant dans le champ des électrodes (milieu acide, alcalique) risquent de détruire l'objet. Par ailleurs, cette méthode ne peut être appliquée qu'aux pierres dont les composants résistent au lessivage et dont l'état de conservation est assez bon.

Transformation des sulfates en sels insolubles

A la place du dessalage, on procède quelquefois à la transformation des sels solubles en sels insolubles, quand l'objet à traiter présente des sulfates solubles dans l'eau, principalement des sulfates de sodium et de magnésium. La stabilisation de ces sels très dangereux peut arrêter le processus de détérioration de la pierre.

A cette fin, on utilise en général le chlorure ou l'hydroxyde de baryum.

Le chlorure provoque une réaction de double échange qui produit le sulfate de baryum et le chlorure d'un métal correspondant soluble dans l'eau. Par exemple, si la pierre contient du sulfate de sodium, la réaction est la suivante :

$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\ NaCl_2$

Avec l'hydroxyde de baryum on obtient de l'hydroxyde de sodium à la place du chlorure :

$Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2\ NaOH$

Dans ce cas, la réaction se prolonge, car sous l'action du bioxyde de carbone présent dans l'air on obtient également du carbonate de sodium :

$2\ NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$

Si l'on tient compte de l'action destructrice des différents sels, on comprend que l'utilisation du chlorure de baryum, moins nocif que le carbonate, soit justifiée.

Cependant, il est impossible d'utiliser une même quantité de réactif que de sulfates. Une quantité trop faible ne soumet pas la totalité du sulfate de sodium de la pierre à la réaction, tandis qu'une quantité trop forte entraîne une augmentation de la teneur en sels solubles.

Ce dernier phénomène n'a pas lieu si l'on utilise de l'hydroxyde de baryum, car son excès forme du carbonate de baryum insoluble avec le bioxyde de carbone.

En revanche, s'il y a présence de sulfate de magnésium dans la pierre, l'hydroxyde de baryum est préférable au chlorure.

La réaction de ces sels donne exclusivement des produits insolubles (*a* et *b*) :

a) $MgSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Mg(OH)_2$

b) $CaSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Ca(OH)_2$

La solubilité du $Mg(OH)_2$ est faible et l'hydroxyde de calcium carbonise facilement le carbonate insoluble.

Dans le cas de dépôts épais de sulfate de calcium hydraté (gypse), il est plus aisé de l'éliminer en employant du carbonate d'ammonium et de l'hydroxyde de baryum. On intervient d'abord avec une solution de carbonate d'ammonium qui transforme le sulfate de calcium en carbonate, puis avec une solution d'hydroxyde de baryum qui transforme le sulfate d'ammonium résultant de la première réaction en sulfate de baryum insoluble. Les réactions sont les suivantes (*a* et *b*) :

a) $CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$

b) $(NH_4)SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2NH_4OH$

Ces deux réactions donnent finalement du carbonate de calcium et du sulfate de baryum insolubles, ainsi que d'ammoniaque se volatilisant du milieu où a lieu la réaction. L'emploi de ces substances ne présente en principe aucun danger. Utilisé en trop grande quantité, le carbonate d'ammonium se décompose facilement (ammoniaque + bioxyde de carbone) et se volatilise ; quant à l'hydroxyde de baryum, il se carbonise en carbonate insoluble.

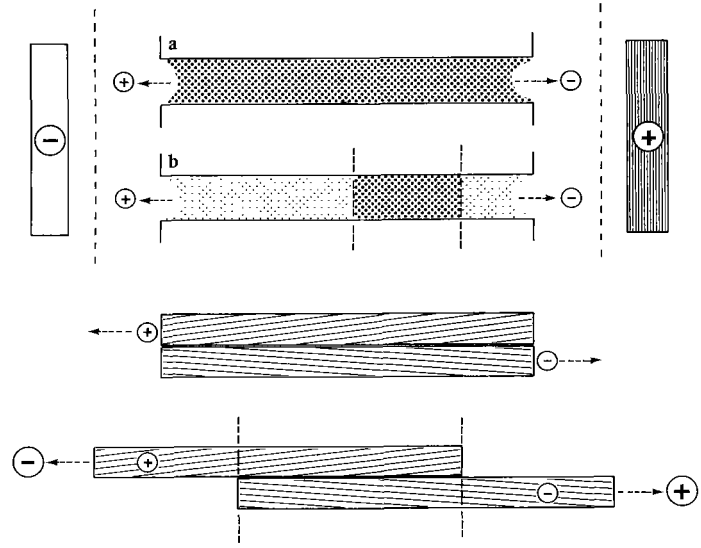


FIG. 30
Mécanisme du processus de dessalage par voie électro-osmotique : *a*. Électrolyse ; *b*. Électro-osmose

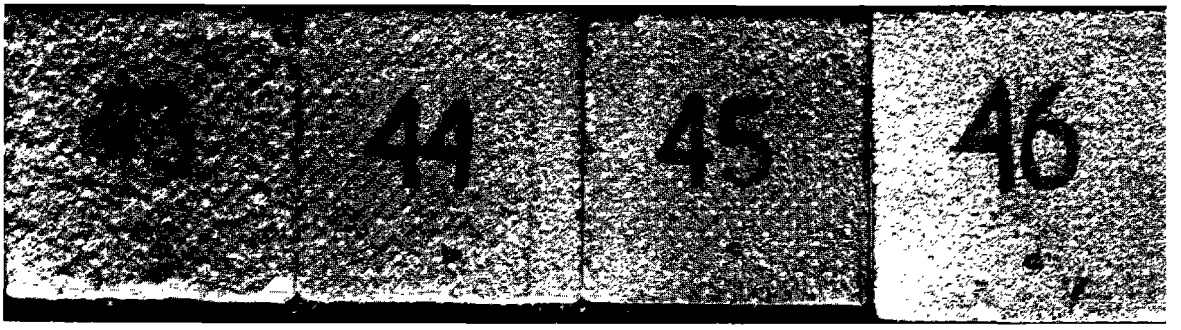


FIG. 31
a. Nombreuses efflorescences des sels à la surface du cube calcaire imprégné par la solution (5%) de sulfate de sodium; *b.* Peu nombreuses efflorescences des sels sur la surface du cube imprégné par la solution de sulfate de sodium (5%) dans l'eau et l'éthylèneglycol (1:1); *c.* Surface du cube calcaire sans efflorescences qui a été imprégné par la solution de sulfate de sodium dans l'eau et Polyéthylèneglycol 200 et Polyéthylèneglycol 400 (1:1)

FIG. 32
Cristaux de sulfate de sodium produits de la solution (5%) aqueuse [agrandissement]

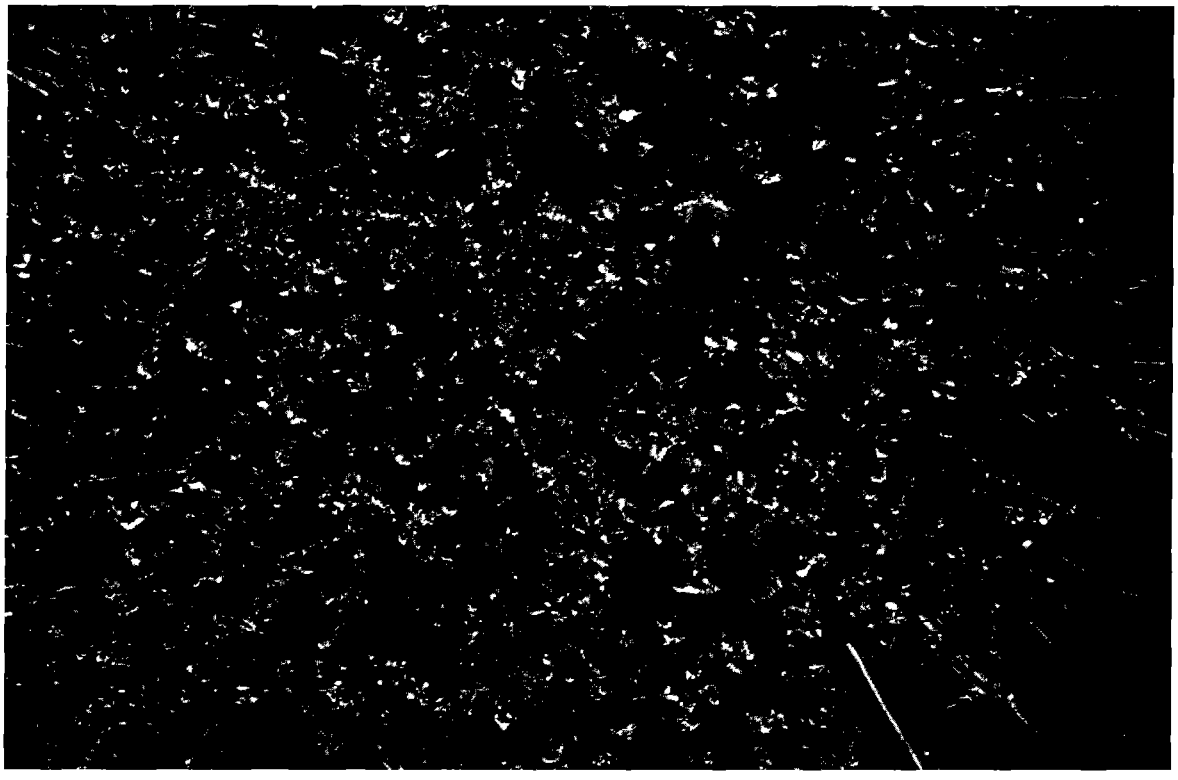


FIG. 33
Cristaux de sulfate de sodium produits du mélange eau et Polyéthylèneglycol 200 (1:1) [agrandissement]

Limitation de la cristallisation et de la migration libre des sels

S'il est impossible de procéder au dessalage de certains biens culturels, on peut arrêter provisoirement l'action nocive des sels solubles. Des essais de ce genre ont été entrepris avec des substances hygroscopiques introduites dans les pores de la pierre.

Les substances suivantes ont été expérimentées: l'éthylèneglycol, la glycérine et les glycols polyéthylènes à faible degré de polymérisation.

La surface de la pierre, soigneusement nettoyée des cristaux de sels, des poussières et des produits de décomposition, est mouillée au pinceau, avec une substance hygroscopique qui pénètre à une faible profondeur, en fonction de la porosité de la pierre et de la viscosité du liquide. Grâce à cette imprégnation superficielle et à un environnement très humide, ces substances migrent dans les couches plus profondes en se décomposant peu à

peu et uniformément dans toute la texture poreuse et forment de fines membranes sur les parois des capillaires. Ce type de composés diminue la solubilité des sels et limite indirectement leur migration à la surface de l'objet. De plus, ils jouent un rôle important dans le processus de cristallisation des sels, en provoquant la formation de cristaux de très petites dimensions qui ne peuvent exercer aucune action destructrice sur la pierre. Par ailleurs, les substances hygroscopiques abaissent la température de congélation de l'eau et leur utilisation limite la destruction de la pierre par la glace.

Parmi les substances mentionnées ci-dessus, les Polyéthylèneglycol 200 et 400 sont celles qui présentent les meilleures propriétés pour limiter la cristallisation des sels. Malgré ses bonnes propriétés hygroscopiques, la glycérine ne doit pas être utilisée en raison de sa faible résistance à l'action de la microflore.

Un des défauts essentiels de cette méthode est qu'elle suppose l'utilisation de substances volatiles qui ne sont pas d'une protection durable et que le traitement doit être répété fréquemment. En outre, comme l'augmentation de l'humidité de la pierre peut favoriser le développement de micro-organismes, l'application de fongicides devient nécessaire.

Par ailleurs, on ignore encore l'influence de ces composés sur la formation du carbonate de calcium acide lorsqu'ils sont utilisés sur des pierres ou des grès calcaires, mais on peut craindre que ce processus ne soit favorisé par l'humidité renforcée de la pierre, ce qui constitue un phénomène indésirable.

3 DESTRUCTION DES ORGANISMES VIVANTS

Agents déshydratants

L'eau, qui est une des causes principales de l'altération des ouvrages en pierre, déclenche des changements nuisibles à la surface et dans la structure de la pierre. Un des éléments de ces modifications est constitué par les micro-organismes et les végétaux. Bien que leur activité biologique soit toujours importante, la décomposition de la pierre qu'ils provoquent peut être lente ou rapide. Elle dépend des variations continuelles de la température et de l'humidité, ainsi que de l'inégalité de l'apport des substances minérales du sol et de l'atmosphère.

L'arrêt de la migration de l'eau souterraine et de l'eau de condensation vers l'intérieur de la pierre (cause d'une humidité permanente) ne permet pas aux organismes vivants de se développer ni de participer aux processus biochimiques. On parvient ainsi à détruire les micro-organismes et les végétaux et à éliminer leur action destructrice sur la pierre. Une isolation adéquate, empêchant une humidité excessive, est donc indispensable pour éliminer les bactéries de tout genre, moisissures, champignons, végétation. Sinon, le monument historique est voué, tôt ou tard, à la destruction.

Il existe différents procédés pour empêcher l'infiltration de l'eau souterraine ou atmosphérique. Ce peut être une isolation horizontale ou verticale, effectuée en même temps que le dessalage et le séchage de l'ouvrage en pierre. Ce peut être aussi une imprégnation structurale par un agent hydrophobe empêchant l'infiltration et le rebroussage de l'eau. (Les méthodes de séchage et de suppression des sources d'humidité excessive sont présentées ci-après dans les sections 4 et 5). L'hydrophobisation structurale ou superficielle permet également d'assurer la destruction des micro-organismes présents dans le matériau pierreux.

L'élimination des organismes vivants

résulte du processus de déshydratation provoqué aux endroits contaminés par les solutions de résines hydrophobes. Il est recommandé d'utiliser pour l'hydrophobisation des solutions de résines silicones diluées dans des solvants organiques.

Agents chimiques

Destruction des champignons et moisissures

Toutes les études concernant l'efficacité des substances chimiques sur les micro-organismes concernent essentiellement les objets en bois, le papier et les peaux, ainsi que les peintures sur toile, sur bois et les peintures murales. La destruction des végétaux et des micro-organismes attaquant la pierre n'a pas encore fait l'objet de recherches spéciales.

Le thème d'une des thèses de doctorat présentées à l'Institut de conservation des biens culturels était l'efficacité des agents chimiques sur la microflore détruisant les détrempes murales et les revêtements (objets à l'air libre). L'auteur a constaté, au cours de ses recherches, la présence de champignons et de moisissures identiques sur les peintures et sur les revêtements, et même directement sur la pierre ou les briques. Ces observations peuvent donc concerner également les micro-organismes existant sur le matériau pierreux.

Le choix des agents toxiques permettant de combattre les champignons et moisissures dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont l'activité de l'agent toxique, le genre du micro-organisme et les propriétés de l'objet culturel à préserver.

La sensibilité du matériau de l'objet à préserver limite souvent l'utilisation d'agents chimiques puissants. On ne peut employer des substances dont les réactions produisent des composés nuisibles à la pierre (par exemple le pentachlorophénol, qui sépare le chlore et forme l'acide chlorhydrique qui, à son tour, décompose le carbonate de calcium).

La plupart des fongicides qui attaquent efficacement les champignons ne conviennent pas pour la conservation de monuments. Il n'existe pas encore de fongicides efficaces, répondant à toutes les exigences de cette conservation. On peut utiliser des agents antifongiques répondant au minimum aux conditions suivantes : *a*) être incolores ; *b*) n'avoir aucune influence nocive sur l'objet traité ; *c*) ne pas être toxiques pour l'organisme humain ; *d*) exercer une action durable dans des conditions atmosphériques variables ; *e*) ne pas être lessivables par l'eau de pluie ; *f*) ne pas se cristalliser sur la surface de la pierre.

Les phénols chlorés et les composés organiques du mercure les plus efficaces sont le pentachlorophénolate de zinc et l'acétate phénylmercurique utilisés en un mélange qu'on étale sur les revêtements absorbants à l'aide d'un pinceau. L'action de ces composés dépend principalement de la quantité de substances utilisée. Un traitement efficace a été obtenu avec une solution de 4% de pentachlorophénolate de zinc dans du butanol, et une solution acétone à 0,86% d'acétate phénylmercurique. Les proportions du mélange étaient de 1 pour 1.

Pour traiter 1 m^2 de revêtement, il a fallu 556 ml de solution. Au cours des recherches sur les altérations susceptibles d'être provoquées par les fongicides sur la surface du revêtement, on a remarqué le processus de leur lessivage par la pluie à partir des couches superficielles, malgré leur insolubilité (action mécanique de la pluie).

Les composés toxiques pouvant être lessivés de la structure des revêtements ou de la pierre, il est nécessaire d'appliquer une couche protectrice hydrophobe permettant aux fongicides de résister à l'influence des conditions extérieures. Dans l'expérience précitée, la résine introduite à chaud (80 °C) pour protéger et consolider la structure des revêtements était du polyéthylène à faible degré de polymérisation.

Pour les objets en pierre, la couche protectrice consolidante peut être constituée par des composés hydrophobes (voir section 5 ci-après) ou par des résines artificielles qui augmentent la résistance de la pierre aux facteurs extérieurs.

Le durcissement de la structure constitue en même temps une protection indirecte contre les attaques des bactéries, des champignons et de toute végétation.

En dehors des fongicides mentionnés, on utilise d'autres préparations antifongiques qui sont des composés inorganiques ou organiques. Les plus efficaces sont les suivants.

Fluorure de sodium. Ses hautes qualités antifongiques combattent de nombreuses espèces de champignons: c'est un composé soluble dans l'eau, qui forme des solutions saturées d'une concentration de 4,2% à 18°C. L'inconvénient de cette préparation est la précipitation possible du fluorure non toxique de calcium ou de magnésium très difficilement soluble dans l'eau en présence des sels de ces métaux, ainsi que la forte concentration des solutions antifongiques employées (solutions aqueuses à 4%).

Pentachlorophénolate de sodium. Il possède, comme le fluorure de sodium, de hautes qualités antifongiques; il est facilement soluble dans l'eau et peut être utilisé en solution aqueuse de 3 à 5%.

Formaline. Utilisée sous forme de solution à 10%, ses propriétés antifongiques sont inférieures à celles des deux préparations précédentes.

L'inconvénient de ces préparations est leur solubilité dans l'eau, qui peut entraîner leur lessivage, en particulier sur les objets exposés à l'influence directe des conditions atmosphériques. Ces composés doivent donc être utilisés avant la consolidation structurale de la pierre et à l'abri de l'eau.

Destruction des bactéries

Les essais effectués avec des substances bactéricides n'ont pas donné les résultats attendus, en raison de certaines difficultés dues au mouvement continu de l'eau dans la pierre pouvant entraîner le lessivage du fongicide et de la propriété qu'ont les bactéries de créer des formes immunisées contre le poison. C'est pourquoi le problème de la destruction chimique des bactéries n'est toujours pas résolu et qu'il faut se borner, dans la pratique, à appliquer des moyens prophylactiques prévenant l'humidité excessive des ouvrages en pierre.

Destruction des végétaux

Avant de procéder à l'élimination mécanique des végétaux sur la surface de l'objet en pierre, il faut les détruire chimiquement. A cette fin, on peut utiliser les agents chimiques cités ci-dessous ainsi que l'acide fluorhydrique. Celui-ci détruit et élimine efficacement les couches adhérant très fort au support (sans altérer la surface originale) et toute végétation se trouvant sur la surface de la pierre. Cependant, l'acide HF ne doit être utilisé comme herbicide que pour l'élimination des dépôts.

Les herbicides semblent être les meilleurs agents chimiques de destruction de la végétation recouvrant les pierres. Ils sont couramment utilisés pour la protection des cultures contre l'action nuisible de différentes herbes. Ces composés comprennent des dérivés d'acide phénoxyacétique, des acides paraffinocarboxyliques chlorés, des carbamates, des dérivés de phénols et des dérivés de triazines.

La plupart des herbicides agissent sélectivement sur les herbes en n'attaquant que certaines de leurs variétés. Il existe également des herbicides qui sont un mélange de diverses préparations et qui peuvent détruire totalement toutes les espèces d'herbes.

En Pologne, on produit surtout des herbicides agissant sélectivement, entre autres le Trawotox, préparation herbicide liquide contenant 70% de substance active sous forme d'hydrate de chloral (2,2,2-trichloro-1,1-éthanodiol) qui est recommandée pour détruire le chiendent et les autres herbes monocotylédones, ainsi que la végétation superflue sur les terrains nus (stades, dépôts de marchandises, etc.). L'emploi du Trawotox est déconseillé sur les supports alcaliques, car il s'y décompose plus vite. Les concentrations conseillées pour les solutions aqueuses de la préparation se situent entre 13 et 17%. Certains herbicides étrangers présentent un large éventail de possibilités pour la destruc-

tion d'herbes de toute espèce. On trouve parmi ceux-ci les produits de l'ICI Plant Protection Limited (Royaume-Uni). Ces herbicides contiennent des sels de bases quaternaires puissants. Pour une destruction rapide, ces composés exigent de la lumière. Ils sont commercialisés sous les appellations suivantes :

Gramoxone. Sa teneur en substance active est de 20%. Cette préparation liquide émulsifiable à l'eau détruit les parties aériennes vertes des plantes. Elle est couramment utilisée pour combattre les mauvaises herbes sur les terrains cultivés, les cultures maraîchères, les vergers, les prairies, les forêts et sur les terrains communaux. C'est un agent efficace et rapide, résistant à la pluie et dont l'application est universelle en tant qu'herbicide à doses déterminées. Les concentrations maximales des solutions aqueuses varient de 1,5 à 2,0%.

Gramoxone S. C'est une forme spéciale d'herbicide destinée à combattre les herbes aquatiques et la végétation des fossés.

Reglone. Il a une teneur en composant actif d'environ 20%. Liquide émulsifiable, il détruit les parties aériennes vertes des plantes. C'est un herbicide total comme le Gramoxone, économique et rapide, résistant à la pluie. La quantité à appliquer dépend du genre d'herbe et du lieu où elle pousse (les données précises sont fournies dans le mode d'emploi annexé au produit). La concentration maximale des solutions aqueuses est de 1,2%.

Parmi les préparations étrangères sélectives, il faut citer les produits des firmes JCJ et Geigy tels que les suivants :

Agroxone 4 (MCPA). Produit JCJ dont la teneur en composant actif est de 40% de sel de potassium d'acide 2-méthyl-chlorophénoxy-acétique. Il détruit les herbes dicotylédones, principalement dans les céréales et le lin. La concentration maximale des solutions aqueuses est de 1,3%.

Gesatop 50. Produit Geigy dont le composant actif est : 2-chloro-4,6-diéthylaminotrazine. Il est produit sous forme de poudre et utilisé en émulsion aqueuse. Il agit par les racines des végétaux, n'est pas assimilé par les feuilles et combat les herbes monocotylédones et dicotylédones de même que le chiendent. La concentration maximale varie de 2,6 à 3,3%.

Gesaprim 50. Produit Geigy dont le composant actif est de 50% d'atrazine. Produit sous forme de poudre permettant de préparer des suspensions aqueuses, il n'est toxique ni pour les hommes, ni pour les animaux. Il agit par les racines et les feuilles des plantes. La concentration maximale des solutions aqueuses est la même que celle du Gesatop 50.

Igran 50. Produit Geigy qui a une action sélective rapide et efficace sur les herbes monocotylédones et dicotylédones. Il est utilisé sous forme d'émulsion à concentration maximale de 1,3%.

Gesagard 50. Produit Geigy qui possède les mêmes propriétés que l'Igran 50.

L'activité des herbicides peut être accrue en associant deux préparations. On conseille, par exemple, les mélanges Gramoxone + Gesaprim 50 ou Gramoxone + Gesatop 50.

La majorité des herbicides ayant des propriétés toxiques dangereuses, leur application nécessite des précautions particulières.

L'emploi des herbicides comme agents chimiques de la destruction des végétaux recouvrant les pierres n'est pas encore répandu parmi les conservateurs. Mais leur large utilisation en agriculture doit permettre d'espérer qu'ils seront bientôt un moyen de lutte efficace contre les végétaux recouvrant les pierres des monuments.

Après la destruction chimique de la végétation, il faut procéder au nettoyage mécanique de la pierre à l'aide de couteaux et de brosses en prenant soin de ne pas altérer le matériau pierreux, surtout si la surface primitive est faible et partiellement désintégrée.

Il arrive que les mousses adhèrent très fortement aux dépôts recouvrant la surface des pierres. Dans ce cas, le brossage risque d'affaiblir les parties intérieures effritées de la pierre. Aussi les lichens et les mousses ne

doivent-ils être éliminés qu'après la fixation préalable des parties plus profondes affaiblies de la pierre à l'aide d'une substance consolidante.

4 PROTECTION DES PIERRES CONTRE L'EAU

L'eau est souvent employée pour la conservation prophylactique des monuments en pierre, le rinçage des surfaces prévenant la formation de dépôts nuisibles. Mais si elle s'infiltre dans la pierre et dans ses capillaires, elle devient un agent destructif très puissant (voir chapitre 2).

Pour protéger un bâtiment de l'eau de pluie, il suffit de l'équiper d'un toit étanche, de gouttières, d'une installation d'évacuation d'eau, etc. La protection des sculptures isolées présente davantage de difficultés. Plus grave est le problème de la protection contre les eaux souterraines. Avant tout, un examen hydrogéologique du sol doit déterminer le régime d'eau. De cet examen dépend la méthode à appliquer pour l'évacuation de l'eau des fondations de l'édifice. Si le niveau des eaux souterraines est élevé, l'évacuation doit se faire par drainage horizontal ou vertical ou par trous d'égout. Afin d'assécher le sol et d'augmenter sa force portante, on procède à l'électrodrainage ou à l'électropétrification. Suivent des opérations permettant d'arrêter le rebroussage capillaire de l'eau par la pierre, par des isolations horizontales et verticales et par la méthode électro-osmotique. Si ces méthodes ne peuvent être appliquées, les murs du bâtiment sont asséchés par le procédé des drains de Knappen et par l'utilisation de mortier de grande porosité pour le jointement.

Assèchement et stabilisation du sol

Si le niveau des eaux souterraines est élevé en raison d'abondantes précipitations atmosphériques, il y a lieu d'évacuer l'eau se trouvant sous les fondations de l'édifice. On peut recourir au drainage horizontal et vertical, mais il est parfois indiqué d'accroître la portance du sol en procédant à l'électrodrainage ou à la cébertisation (voir ci-après le point « La cébertisation »).

Drainage horizontal

L'élément essentiel du drainage horizontal est une tuyauterie disposée dans des tranchées et qui doit se trouver en-dessous de la zone de congélation du sol. En Pologne, on la pose à une profondeur de 1,10 à 1,20 mètre. Les tuyaux sont en terre cuite, en grès cérame ou en béton. Le conduit du drainage est disposé en lignes droites ; il est formé de tuyaux de même diamètre, placés parallèlement à 4 à 7 mm les uns des autres.

L'eau est évacuée par les tuyaux dans lesquels elle s'infiltre par les fentes des abouts. Ces fentes peuvent être remplacées par des ouvertures perforées de 5 à 15 mm de diamètre. Les tuyaux de drainage représentés dans la figure 34 sont buttés avec du gravier. La grande porosité de ce buttage empêche le rebroussage capillaire de l'eau qui doit pénétrer dans les tuyaux. Les mottes de gazon placées sous la surface facilitent l'infiltration de l'eau de surface dans les tuyaux. L'eau de la tuyauterie est ensuite dirigée vers une tranchée ouverte ou jusqu'à la canalisation urbaine. Un drainage convenablement posé peut être efficace pendant près de soixante-dix ans. Son mauvais fonctionnement peut provenir du colmatage de la tuyauterie ou des racines des plantes qui s'y enchevêtrent.

Drainage vertical

Le drainage vertical sert à abaisser périodiquement le niveau des eaux souterraines. Il peut aussi faciliter l'installation du drainage horizontal. La méthode du drainage vertical consiste à forer une série de puits dont les eaux sont pompées à l'extérieur (elle est illustrée par la figure 35).

Si le drainage vertical est long, on laisse dans le puits un tube métallique avec un bouchon qui ferme l'ouverture inférieure afin d'éviter l'infiltration des saletés. Le buttage

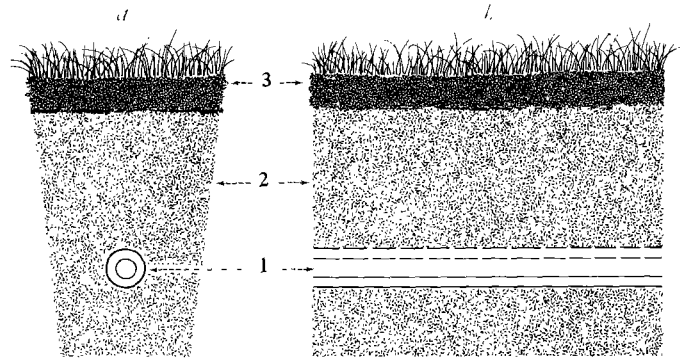


FIG. 34
Tuyauterie de drainage en terre cuite. *a.* Coupe transversale ; *b.* Coupe longitudinale. 1. Tuyau de drainage ; 2. Gravier ; 3. Gazon

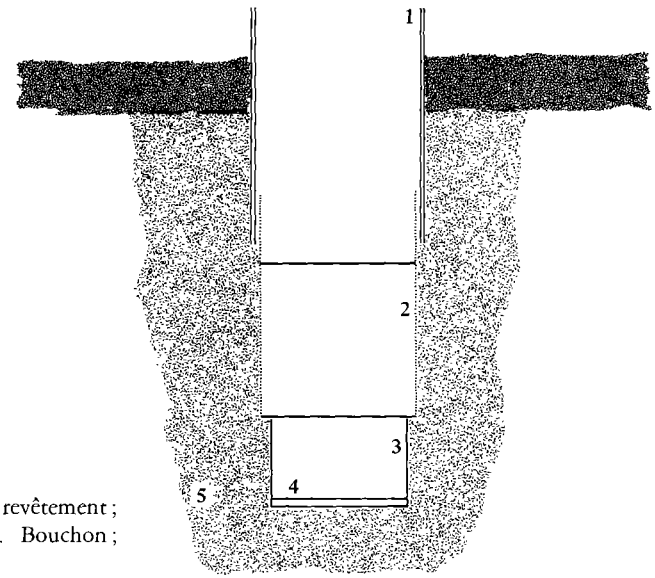


FIG. 35
Puits de drainage vertical. 1. Tube de revêtement ; 2. Filtre-crépine ; 3. Décanteur ; 4. Bouchon ; 5. Buttage de gravier

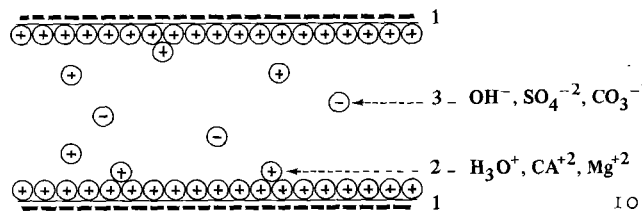


FIG. 36
Double couche électrique sur les parois du capillaire rempli d'eau. 1. Couche double ; 2. Cations ; 3. Anions

du gravier autour du puits joue le même rôle que dans le drainage horizontal. L'eau du sol s'infiltre dans le puits par le gravier et le filtre-crépine, puis elle est évacuée à l'extérieur par des pompes. La vase entraînée se dépose dans le décanteur. Lorsque le drainage est de courte durée (quelques mois), on creuse des puits provisoires et l'on remplace le tube de revêtement par des planches.

L'électrodrainage

L'électrodrainage fait partie des méthodes de stabilisation des sols à l'état semi-liquide, comme les sols argileux et limoneux. Cette méthode d'assèchement exige la présence dans le sol de grandes quantités de capillaires partiellement remplis d'eau. Des phénomènes électrocinétiques se produisent en effet dans les capillaires sur l'interface solide-liquide. Ils ont été étudiés par Hemholtz et Smoluchowski et leur explication est donnée à la figure 36.

La double couche se formant sur l'interface solide-liquide possède des propriétés physiques différentes de celles de l'eau remplissant les capillaires. L'eau qui se trouve près des parois des capillaires y adhère avec une force pouvant atteindre 25 000 kg/cm^2, créant ainsi un film d'adhésion.

Cela s'explique par le fait que les parois des capillaires ont une charge négative et que la charge des molécules d'eau voisines est positive. Cette couche contient aussi d'autres ions de charge positive. La charge positive des molécules d'eau résulte de l'hydratation de l'ion d'hydrogène : $H^+ + H_2O = H_3O^+$. L'ion hydroxonium engendré, appelé hydronium, peut encore subir une hydratation supplémentaire, par exemple $H_3O^+ + H_2O = (H_2O)_2H^+$. La présence de ces ions explique le déplacement de l'eau sous l'influence du courant. En introduisant dans le système capillaire un courant continu d'une tension déterminée, on constate que l'eau dotée d'une charge positive et les cations se dirigent vers la cathode. Dans la mesure où elle s'éloigne des parois des capillaires, la colonne d'eau contient de moins en moins d'ions libres qui se groupent près des parois. L'effet du pôle électrique sur cette partie d'eau est minime et son mouvement vers la cathode ne peut se faire que sous l'influence des phénomènes de cohésion et d'adhésion ayant lieu entre les molécules d'eau. Aussi cette méthode ne peut-elle être appliquée qu'aux systèmes capillaires. (Ce phénomène utilisé pour l'assèchement électro-osmotique des sols est illustré par la figure 37.)

On introduit des électrodes dans le sol à assécher et on y fait passer un courant électrique continu. Le sol sèche et durcit autour de l'anode. L'eau qui s'accumule près de la cathode peut être évacuée par un drainage vertical ou à l'aide de pompes. Si les anodes sont des barres en fer ou en aluminium, les cations Al^{+3} et Fe^{+3} s'infiltrant dans le sol provoquent la coagulation des fractions colloïdales du sol, ce qui favorise sa stabilisation.

Ce procédé diminue sensiblement la plasticité et l'hydrophilie du sol.

Le professeur Cebertowicz a appliqué cette méthode pour sauver l'église Sainte-Anne à Varsovie. Pendant la construction de l'artère est-ouest, l'élévation sur laquelle est dressée l'église commença à s'affaisser, menaçant sérieusement ce monument historique. On enfonça donc des barres en aluminium dans le talus pour constituer les anodes. Des puits en acier remplissaient le rôle de cathodes, d'où l'eau était évacuée par des pompes. La stabilisation du sol s'effectuait en même temps que l'électrodrainage grâce à la pénétration des ions Al^{+3} dans le sol.

La « cébertisation »

La « cébertisation », qui doit son nom au professeur Cebertowicz, consiste à introduire dans le sol, à l'aide du courant électrique, des substances chimiques capables de précipiter sous forme de gel étanchant le sol et liant ses différents grains. Le verre soluble, dont le chlorure de calcium accélère la coagulation, est un bon agent de formation des ciments. (La méthode est présentée à la figure 38.)

La solution de verre soluble est introduite

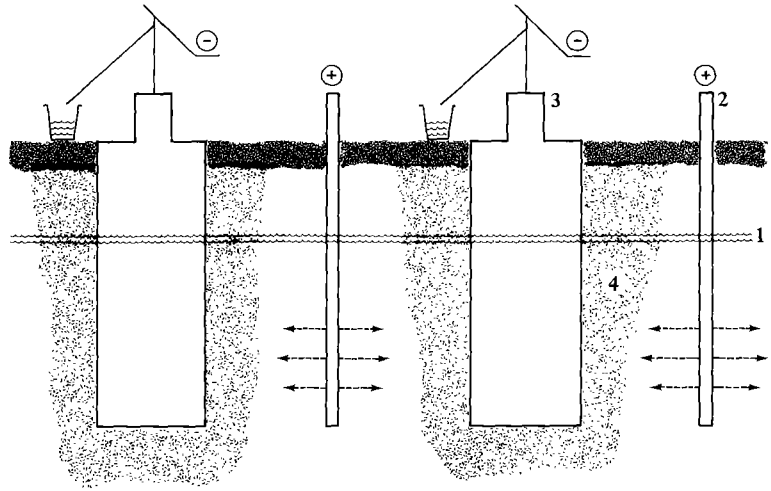


FIG. 37
Schéma de l'installation pour l'assèchement électro-osmotique du sol. 1. Niveau des eaux souterraines; 2. Anode (barre en acier); 3. Cathode (puits); 4. Sol

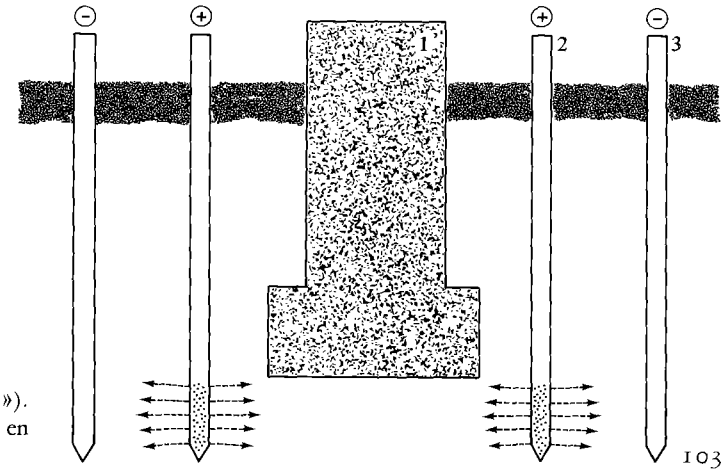


FIG. 38
Schéma de l'électropétrification (« cébertisation »). 1. Fondation; 2. Cathode (barre ou tuyau en acier); 3. Anode (tuyau perforé en acier)

dans le sol à l'aide de tuyaux en acier perforés de trous de 5 à 8 mm de diamètre. Ces tuyaux constituent le pôle positif et les barres, également en acier, le pôle négatif. Le courant continu passant dans les électrodes permet une infiltration rapide des liquides dans le sol. Après l'introduction du verre soluble, on sature le sol de chlorure de calcium suivant le même procédé. Le courant électrique le fait pénétrer dans le gel siliceux. L'utilisation du courant permet encore la déshydratation du gel et la pétrification du sol. La quantité nécessaire de liquide est calculée en fonction de la porosité du sol. Le volume des liquides introduits doit être d'environ 50 à 70% du volume de ses pores. On utilise en moyenne 140 à 180 litres de chaque solution par mètre cube de terre. La pétrification de la couche s'effectue progressivement en retirant graduellement les tuyaux vers le haut.

La méthode de « cébertisation » a été appliquée dans de nombreux cas pour renforcer la portance des sols sous des monuments menacés. Elle a notamment été utilisée pour la cathédrale d'Ostrów Tumski à Poznań, le château de Kórnik et l'église de Biecz.

Pourtant, cette méthode présente des inconvénients qui en limitent l'application : *a*) l'électropétrification ne permet pas d'obtenir une consolidation uniforme du sol ; les solutions (ou la solution de chlorure de calcium) n'accèdent pas à tous les points du champ soumis à l'électropétrification et, de ce fait, des parties non fixées subsistent à côté des parties pétrifiées formant bouchons ; *b*) la réaction des substances introduites donne naissance à des sels solubles dans l'eau : $NaCl$, $CaCl_2$, Na_2SiO_3, $Ca(OH)_2$, $NaOH$, Na_2CO_3, etc. Ceux-ci sont entraînés par l'eau à la surface du sol et s'infiltrent dans le bâtiment où ils altèrent les matériaux de construction.

Prévention du rebroussage capillaire de l'eau

L'eau rebroussée par la pierre grâce à ses forces capillaires représente le plus grand danger. Afin de prévenir ce processus, on recourt à l'isolation horizontale et verticale ainsi qu'aux barrières électro-osmotiques.

Isolation horizontale et verticale

L'isolation horizontale ou verticale consiste en une couche étanche prévenant l'infiltration de l'eau souterraine dans le monument. Les matériaux isolants doivent remplir plusieurs conditions : *a*) permettre le recouvrement de plans de formes et d'inclinaisons variées ; *b*) ne pas suinter sous l'influence des hautes températures, ni s'effriter à basse température ; *c*) bien adhérer au support et ne pas se détacher sous l'influence des déformations de construction, des vibrations et des secousses ; *d*) ne pas avoir d'action nuisible sur la matière du support ; *e*) résister à l'action de l'eau et des composés chimiques qu'elle contient.

En pratique, on utilise les isolants suivants : mastic d'asphalte, enduits, pâtes, tôles de cuivre, de zinc ou de plomb.

L'isolation verticale empêche l'accès de l'eau dans les locaux des niveaux inférieurs, comme les caves, les abris, etc. On la met habituellement en place en même temps que l'isolation horizontale. De même, il est souvent nécessaire d'isoler des détails architectoniques des murs humides, par exemple les portails. C'est ainsi qu'il a fallu isoler le portail de l'église Sainte-Marie-Madeleine, à Olbin, des murs en brique et des fondations de l'église. Le matériau du portail étant plus poreux que les murs de l'église, revêtus au XIXe siècle de briques vitrifiées, il constituait un genre de « drain » pour l'eau qui s'infiltrait à l'intérieur de l'édifice. Ce précieux portail roman était donc continuellement humide, ce qui provoquait sa destruction progressive et empêchait sa conservation. On procéda donc à son isolation horizontale et verticale, pour arrêter l'accès de l'eau provenant des murs.

Parmi les monuments pourvus d'une isolation horizontale et verticale figure aussi le palais de Wilanów. Dans cet édifice, le manque d'isolation provoquait l'humidification

permanente des murs de construction, créant ainsi des conditions favorables au développement de champignons dans les salles. Cette humidité excessive était également due à l'absence de caves sous le corps principal et les galeries du palais. Les travaux débutèrent donc par l'exécution de caves basses. L'étape suivante consista dans la réalisation d'isolations horizontales et verticales. Les murs du palais furent entaillés deux fois sur une longueur de 60 à 80 cm, sous le pavé et sous le plafond de la cave. On boucha les entailles avec des briques vitrifiées sur un mortier de ciment additionné de silicone. L'isolation fut assurée par deux couches de carton feutré bitumé enduit d'un mastic d'asphalte épais, appelé « Abizol ». Pour l'isolation verticale, les murs des caves furent aussi recouverts de deux couches d'Abizol.

Des essais effectués à l'Université Nicolas-Copernic ont permis d'établir que les meilleures couches d'isolation sont obtenues en appliquant plusieurs couches hydrophobes de composés silico-organiques (deux couches directement sur la pierre), puis d'asphalte (deux couches également au minimum), qui protègent complètement de l'eau.

Isolation électro-osmotique

Cette méthode est très répandue dans de nombreux pays européens : Danemark, France, Pays-Bas, Royaume-Uni, Suède, Tchécoslovaquie. Elle repose sur le phénomène des différences de potentiel entre la base des fondations et les murs à la surface. Cette différence peut varier entre 10 et 100 mV, et parfois plus. On peut comparer un mur humide à un accumulateur dont le pôle négatif se trouverait dans la zone d'évaporation et le pôle positif au pied des fondations. La différence de potentiel existant entre eux entraîne l'élévation de l'eau vers le haut grâce aux forces électro-osmotiques qui viennent s'ajouter aux forces capillaires. La décharge d'un tel accumulateur peut être obtenue par un court-circuit des deux pôles ou par le raccordement à une nouvelle source de courant continu, de telle sorte que le pôle positif se trouve dans les parties supérieures du mur et le pôle négatif à la base de la fondation. Les molécules d'eau de charge positive (hydrons) se trouvant dans les capillaires se déplacent vers la cathode, c'est-à-dire vers la base du mur. Ce phénomène s'explique de la même façon que l'assèchement électro-osmotique du sol.

En pratique, on procède à l'assèchement en installant des électrodes sur la fondation et les parties supérieures du mur. Autour des électrodes, constituées d'une matière identique, naît une tension de l'ordre de 0,3 ou 0,4 V, qui peut être accrue par l'utilisation d'un système d'électrodes de matières différentes.

On raccorde parfois une source supplémentaire de courant continu d'une tension inférieure à 6 V, car une tension plus forte corroderait rapidement les électrodes. Malheureusement, le procédé d'assèchement des murs par la méthode électro-osmotique s'accompagne de mécanismes destructeurs, à savoir : *a*) l'électrolyse des sels dont les effets sur la pierre sont néfastes ; *b*) la corrosion des électrodes dans la pierre qui a également un pouvoir destructeur.

Actuellement, des essais sont en cours sur l'utilisation comme électrodes de gommes conductrices non destructibles.

Isolation fondée sur des méthodes chimiques

Ces méthodes consistent à introduire dans la pierre des substances entraînant le colmatage des voies du déplacement capillaire de l'eau. Ces substances empêchent le rebroussage de l'eau dans la pierre par la formation de corps solides après l'évaporation du solvant. Elles doivent répondre aux conditions suivantes.

Boucher complètement les capillaires. On ne peut utiliser des substances amenuisant uniquement le diamètre des capillaires, car elles provoqueraient une montée plus forte de l'humidité dans la pierre.

Ne pas favoriser l'introduction de sels solubles, qui entraîneraient la destruction rapide de la pierre et l'apparition d'efflorescences sur sa surface.

Être imperméables à l'eau et à la vapeur d'eau et s'enlever facilement.

Donner des solutions de faible viscosité et être neutres vis-à-vis du matériau à saturer. Leur passage de l'état liquide à l'état solide ne doit pas s'accompagner d'un changement de volume, ni dégager de gaz secondaires ou de produits liquides de réaction.

Ces substances sont souvent utilisées pour arrêter le déplacement de l'eau dans les murs. Elles peuvent être introduites par infiltration ou par saturation électro-osmotique. Le premier procédé consiste à saturer les murs de solutions par des ouvertures obliques, préalablement forées dans le mur, d'un diamètre d'environ 30 mm, espacées de 10 à 15 cm. Les liquides sont parfois introduits sous pression. Auparavant, il est conseillé d'assécher les murs afin que les solutions puissent parvenir aux espaces capillaires.

La méthode fondée sur les phénomènes électro-osmotiques est analogue à celle de la stabilisation du sol par « cébertisation ». Le verre liquide est le produit le plus couramment utilisé. Il est introduit alternativement avec du chlorure de calcium. L'appareil de saturation se compose d'une gouttière fixée au mur dans laquelle on verse les liquides (anode). La cathode est placée de l'autre côté du mur. Après le raccordement du circuit à la source du courant continu, les solutions se déplacent vers la cathode. Toutefois, la porosité des murs, souvent plus intense que celle du sol – les capillaires ont un diamètre plus grand – empêche le déroulement des phénomènes électro-osmotiques et entraîne parfois la décomposition électrolytique du verre soluble. De l'acide silicique se dégage dans la gouttière et les ions de sodium parvenant à la cathode contribuent à la décomposition rapide du mur et à l'apparition d'efflorescences à sa surface.

Les agents étanchants peuvent être classés en trois groupes, selon la qualité des processus donnant naissance à la formation d'une cloison insoluble dans le mur.

1. Les substances qui, une fois introduites, forment dans les pores du mur des dépôts insolubles par réactions chimiques. Ce sont surtout les fluosilicates (sels solubles Mg, Zn, Al, Pb). Leur réaction avec l'hydroxyde ou le carbonate de calcium donne des composés insolubles qui ferment les capillaires des murs. La réaction exigeant la présence de $Ca(OH)_2$ ou de $CaCO_3$, il faut d'abord introduire de l'eau de chaux dans le mur, par humidification ou par infusion. L'utilisation du verre soluble de sodium n'est pas recommandée, en raison des changements nuisibles qui peuvent se produire dans le mur. Le verre soluble de potassium, dont l'action est moins nocive, entre dans la composition du produit Hermétique mentionné ci-dessous. Le verre soluble a permis d'obtenir, par voie d'échange d'ions, un acide silicique colloïdal stable n'ayant aucune action secondaire (préparation Ludox de Du Pont). Mais l'absence de données exactes ne permet pas d'en préciser les possibilités d'application. Les expériences effectuées à Toruń ont permis d'établir que les sels de l'acide silicique ne pénètrent pas dans les pores fins des calcaires. En revanche, ils pénètrent très bien dans les capillaires des grès, sans accroître leur résistance, avec une tendance à migrer et à se condenser dans les pores superficiels des pierres. Aux États-Unis d'Amérique, on utilise, pour la saturation des murs, de l'hydroxyde de baryum ou d'urée. Ce dernier se décompose en libérant du CO_2, qui forme avec les ions Ba^{+2} du carbonate de baryum cristallisé. Cette méthode a été testée en Tchécoslovaquie et à Toruń sans résultats convaincants.

Les méthodes décrites ci-dessus sont inefficaces. On n'est pas parvenu à introduire en quantité suffisante des solutions suffisamment concentrées pour créer une zone d'étanchéité, l'eau des murs constituant un obstacle infranchissable. Ces méthodes ont finalement causé beaucoup de dommages et de détériorations aux revêtements et aux murs.

2. Les solutions ou dispersions qui, après évaporation du solvant, provoquent l'étanchement des pores du mur. Parmi ces substances, on trouve les solutions et les dispersions de cires microcristallines ou autres dans des solvants organiques, ainsi que les suspensions bitumiques. Elles sont introduites par infusion dans des ouvertures forées dans le mur. Les solutions les plus couramment utilisées sont des mélanges de résines méthylosilicones et de latex (brevet britannique), de même que des dispersions acryliques. Les résines silicones pénètrent très bien dans le mur et, quoiqu'elles ne l'étanchent pas totalement, elles préviennent le rebroussage de l'eau grâce à leur action hydrophobe.

L'utilisation de dispersions de cires, de résines ou d'autres substances est discutable. Les recherches ont montré qu'elles ne s'infiltrent pas dans les capillaires des pierres, mais uniquement dans les microfissures.

3. Les substances formant une cloison imperméable après leur passage de l'état liquide à l'état solide, à la suite de leur durcissement par hydratation ou polymérisation. Elles comprennent tous les produits à base de ciment. Le traitement consiste à injecter ces matériaux dans le mur, les fondations ou le sol. Ce procédé est cependant peu efficace. Les substances polymères telles que les résines époxydes et polyesters dissoutes dans des solvants organiques sont davantage utilisées. Deux d'entre elles ont été testées sur des objets. ; ce sont les préparations Hermétique, de la firme Bau-Chemie en République fédérale d'Allemagne et le gel acrylamide polymérique AM-9 de la firme Cyanamid CO aux États-Unis d'Amérique.

Hermétique est du verre soluble de potassium mélangé à des substances silico-organiques. Son action étanchante découle de la décomposition du verre soluble avec dégagement de gel silicique et de silicates insolubles. Les substances silico-organiques sont très hydrophobes. Cette addition empêche, dans le cas d'un rétrécissement des capillaires, la montée de l'humidité dans le mur. On assure que la formation de ses sels secondaires solubles est très limitée. Hermétique agit très rapidement ; en deux mois, il développe une barrière imperméable. Le gel silicique est précipité quel que soit le degré d'humidité du mur. Cela s'explique par la décomposition du verre soluble en acide silicique liant l'eau. La saturation du mur n'empêche pas le traitement, au contraire. Cette préparation a été testée sur des monuments comme les châteaux d'Augustusburg et de Falkenkust à Brüke, près de Cologne. Elle a été utilisée en juin 1972 en Tchécoslovaquie pour la chapelle de l'Assomption à Prague. Après la pénétration du produit par infusion, les ouvertures étaient bouchées avec du mortier. Au bout de deux mois, on a pu constater l'assèchement du mur au-dessus de la barrière. Aucune efflorescence n'a été observée et l'humidité, qui était précédemment de l'ordre de 13 à 15%, est tombée à 6 à 8% après le traitement.

Les avantages de ce produit résident dans sa faible viscosité et son prix peu élevé. Il présente cependant des inconvénients qui sont l'altération de l'ensemble du mur par le percement des ouvertures nécessaires à l'introduction des solutions, l'augmentation de son alcalinité et la pénétration d'une grande quantité de sels.

Le gel polyacrylamide est introduit par injection, sous la forme de solutions aqueuses à 10%. C'est un mélange de deux polymères hydrosolubles, l'acrylamide et le NN-méthylendiacrylamide. Le gel est produit par polymérisation après l'adjonction de catalyseurs, formant une zone d'isolation. L'introduction de ce produit n'entraîne pas la formation d'efflorescences sur le mur et le degré d'humidité baisse sensiblement. Ce produit n'a cependant pas la même valeur que l'Hermétique. La solution à 10% introduite dans un mur humide a une trop faible concentration pour créer une barrière étanche. Le traitement ne peut donc être appliqué que sur des objets préalablement asséchés.

Autres méthodes de protection des ouvrages en pierre contre l'humidité

Séchage par la méthode Knappen
Cette méthode consiste à remplacer l'isolation horizontale par une série de tuyaux poreux pour l'évacuation de l'eau. Ceux-ci sont disposés à faibles intervalles, dans des ouvertures forées dans le mur. Ils sont fixés par un mortier poreux composé de chaux et de gros sable facilitant l'infiltration de l'eau. Les ouvertures recevant les tuyaux traversent la moitié de l'épaisseur du mur. Les tuyaux sont inclinés de 25° vers l'extérieur. Ils permettent d'attirer à l'intérieur l'air sec dont le déplacement dans les parties supérieures des tuyaux permet l'absorption de l'humidité qui s'y infiltre. L'air saturé d'humidité devient lourd et retombe dans les parties inférieures des tuyaux d'où il est évacué vers l'extérieur. De cette façon, on maintient un courant d'air continu. Les tuyaux doivent être changés périodiquement, car leurs pores sont progressivement bouchés par les sels. La composition du matériau des tuyaux est protégée par un brevet.

Une isolation de ce type a été installée à Versailles et au Panthéon de Paris, ainsi qu'au palais de Brühl à Varsovie et à l'église Sainte-Marie-Madeleine de Wroclaw.

Jointoiement de mortier poreux
Pour jointoyer les éléments en pierre, on utilisait autrefois des mortiers de chaux additionnés d'agrégats qui les rendaient très poreux. Cette méthode assurait l'évacuation de l'eau des pierres, car le mortier remplissait le rôle d'un drain extrayant l'humidité de la pierre moins poreuse.

Aujourd'hui, on utilise couramment des mortiers de ciment qui sont moins poreux que la pierre et qui entravent l'évacuation de l'humidité qui s'accumule sur les bords extérieurs des éléments en pierre. Il en résulte un effritement des bords sur le contour du parement de la pierre.

C'est donc la pierre qui est détruite et non le jointoiement, comme dans le cas des mortiers de chaux qui peuvent être remplacés. Il faut, par conséquent, choisir des mortiers ayant une porosité plus grande que celle de la pierre et qui permettent une bonne évacuation de l'humidité.

Assèchement de la pierre au-dessus de l'isolation

Après avoir protégé les murs de l'humidité, il convient d'évacuer l'eau se trouvant dans la pierre au-dessus de l'isolation. La durée de l'assèchement dépend du degré d'humidité, de l'épaisseur et de la nature de la pierre, ainsi que des conditions climatiques dans lesquelles l'objet se trouve placé. On s'assure des progrès du séchage en contrôlant le degré d'humidité de la pierre.

Les conditions du séchage ne doivent pas provoquer d'altération. Un séchage trop intensif risque d'entraîner des déformations et la contrainte des différents éléments. Si l'objet contient des sels, l'assèchement doit être conduit lentement après avoir recouvert sa surface de compresses en matière poreuse (voir plus haut, section 2). Sans ces précautions, les sels solubles se déposent dans les pores superficiels de la pierre et peuvent provoquer sa désintégration.

5 HYDROPHOBISATION DES PIERRES

Un des traitements fondamentaux de la protection des pierres et des autres matériaux de construction contre l'action de l'eau est leur hydrophobisation, qui consiste à doter leur surface de propriétés repoussant l'eau. Cela concerne aussi bien les objets en roches non poreuses (granite, marbre) que ceux en roches poreuses (calcaires légers, grès). Dans le premier cas, on préserve la pierre des destructions superficielles; dans le second, on la préserve des destructions internes dues à l'infiltration capillaire de l'eau, qui est fonction de la mouillabilité. Ce phénomène réside dans la possibilité d'étaler un liquide à la surface d'un corps solide, qui est dit hydrophile. A l'inverse, le manque de mouil-

labilité est une propriété des corps hydrophobes.

Phénomènes superficiels

Le phénomène de mouillabilité ou de non-mouillabilité est influencé par de nombreux facteurs dont les plus importants sont la tension superficielle du liquide et l'interaction du corps solide et du liquide.

Le verre, par exemple, est mouillable à l'eau, mais pas au mercure. Les couches de paraffine ne sont pas mouillables à l'eau, mais le sont à l'essence, etc.

Tension superficielle du liquide

Pour comprendre le phénomène de la tension superficielle, il faut observer le mouvement des molécules d'eau dans la masse. D'après les lois fondamentales de la physique, on constate qu'elles sont très rapprochées et qu'elles s'attirent réciproquement (force de cohésion), grâce à quoi l'eau garde le même volume à une température donnée. La résultante de l'action de ces forces sur une molécule d'eau quelconque à l'intérieur de la masse est égale à zéro, car chacune d'elles est entourée de tous côtés de la même quantité de molécules.

Le comportement des molécules à la surface de l'eau, sur l'interface eau-air, est différent. Étant donné la faible densité du milieu gazeux, ces molécules sont aspirées fortement vers l'intérieur du liquide. La force résultante d'attraction, agissant vers l'intérieur de l'eau, tend à diminuer le plus possible sa surface libre. C'est le phénomène de la force de la membrane tendue, autrement dit de la tension superficielle opérant dans le sens tangentiel à la surface. Cette force est exprimée en dynes au centimètre. Elle est spécifique pour chaque liquide et dépend essentiellement de la température.

La tension superficielle (α) de quelques liquides à 20°C (interface liquide-air) est la suivante (en dynes/cm) : mercure, 485,0 ; eau, 72,8 ; glycérine, 63,4 ; aniline, 42,9 ; cyclohexanone, 34,5 ; chlorobenzène, 33,2 ; xylène, 28,9 ; chloroforme, 27,1 ; acétone, 23,7 ; alcool éthylique, 22,3 ; benzène, 22,3 ; éther éthylique, 17,1.

C'est le mercure qui possède la plus grande tension superficielle ; l'eau vient au second rang. Elle est, parmi les solvants utilisés, le liquide ayant la plus grande tension superficielle puisque la tension superficielle des composés organiques est de l'ordre de 20 à 30 dynes/cm.

Le milieu gazeux influence peu le liquide avec lequel il est en contact. C'est pour cette raison que, indépendamment de la tension superficielle, tous les liquides tendent à prendre dans l'air (ou dans tout autre gaz) la forme sphérique.

Citons l'exemple des gouttes de pluie dont les forces superficielles peuvent se manifester pleinement en raison de leur petite taille. S'il était possible d'isoler les liquides des autres influences, en particulier de la gravitation, et de les soustraire aux forces de cohésion, ils n'épouseraient pas la forme des récipients qui les contient, mais créeraient des formes idéalement sphériques.

Mouillage des corps solides par les liquides

Dans des conditions normales, la création de formes sphériques par les liquides est contrariée non seulement par la gravitation, mais aussi par l'adhésion. Ce phénomène est provoqué par l'attraction réciproque entre les molécules du liquide et les molécules de la surface environnante. Ces forces sont variables et dépendent autant du genre de liquide que des propriétés du corps avec lequel il est en contact. Ces forces permettent d'expliquer le phénomène de la mouillabilité des corps solides par des liquides signalé au début de ce chapitre.

Il y a mouillage lorsque les forces d'adhésion sont plus grandes que les forces de cohésion des molécules du liquide, c'est-à-dire lorsque l'attraction entre les molécules du corps et celles du liquide est plus forte que l'attraction entre les molécules du liquide. Ainsi, les forces d'adhésion entre l'eau et le verre, l'essence et la paraffine sont plus fortes

que la cohésion des molécules de ces liquides. C'est le contraire pour le mercure à la surface du verre et pour l'eau à la surface de la paraffine. Les forces de cohésion des liquides sont alors plus importantes que les forces d'adhésion entre ceux-ci et les corps solides. Ces liquides prennent une forme sphérique.

Les forces d'attraction réciproque n'agissent qu'à des distances extrêmement petites: les molécules de deux corps en contact ne subissant que l'action des molécules se trouvant à la surface de ces corps. Un corps solide quelconque recouvert d'une couche, même monomoléculaire, d'un autre corps prend les propriétés de la couche étalée. On peut donc recouvrir des substances hydrophobes de revêtements hydrophiles et *vice versa,* sans modifier leurs propriétés mécaniques et physiques, excepté la mouillabilité.

Lorsque la mouillabilité est idéale (hydrophilie), les liquides posés sur la surface plane d'un corps solide doivent s'étaler en formant des couches uniformes. Dans le cas de non-mouillabilité totale (hydrophobie), les liquides tendent à prendre des formes sphériques sur la surface du corps.

En résumé, on constate qu'à la surface d'un corps solide, les gouttes des liquides se trouvent sous l'influence des forces de gravité, des forces d'attraction entre les molécules du corps solide et celles du liquide (adhésion), ainsi que des forces de la tension superficielle (cohésion) déterminant la forme sphérique de la surface des gouttes de liquide.

Angle de mouillage

Une goutte de liquide posée sur la surface d'un corps solide forme, au point de contact avec cette dernière, un certain angle, appelé angle de mouillage, qui se situe entre la surface du corps solide et la tangente de la surface du liquide passant par le point de contact. L'angle ainsi formé donne la mesure de l'hydrophobie ou de l'hydrophilie. Cela est illustré par la figure 39.

Il en résulte que, dans le cas d'une grande mouillabilité, l'angle formé par la tangente est proche de zéro (figure 39, point *a*). Au contraire, si la mouillabilité est nulle, l'angle est supérieur à 90° (figure 39, point *c*). La mesure de cet angle permet donc de déterminer l'aptitude de mouillage. On admet que les corps hydrophobes sont ceux sur lesquels une goutte d'eau forme un angle supérieur à 90° et que les corps sont hydrophiles si l'angle est inférieur à 90°.

Rebroussage capillaire du liquide

Des phénomènes similaires de courbure de la surface du liquide peuvent être observés en récipients. La surface libre du liquide les remplissant n'a pas la forme d'un plan idéal; elle est courbe à proximité des parois et forme un angle aigu (bonne mouillabilité) ou obtus (mauvaise mouillabilité). Ce phénomène est particulièrement visible dans des tubes capillaires. En immergeant un de ces tubes dans un liquide mouillant, un ménisque concave se forme à sa surface et le liquide monte dans le tube. Dans le cas d'un liquide non mouillant, le ménisque formé est convexe et la colonne du liquide descend par rapport au niveau du liquide dans le récipient (voir figure 40).

Le phénomène décrit ci-dessus est la capillarité. Le phénomène de la montée ou de la descente du liquide dans les capillaires est dû à la différence des pressions régnant au-dessus de la surface plane du liquide dans le récipient et au-dessus des surfaces courbes dans les tubes. Si la pression est moins forte au-dessus du ménisque concave qu'au-dessus de la surface du liquide dans le récipient, la colonne d'eau s'élève jusqu'à ce qu'il y ait équilibre, c'est-à-dire jusqu'au moment où la pression hydrostatique de la colonne du liquide dans les capillaires compense l'excédent de pression existant. Dans le cas d'un liquide non mouillant, la descente de la colonne dans le capillaire résulte de la pression plus forte sur le ménisque convexe que sur la surface plane du liquide du récipient. Ici aussi, la colonne du liquide répond à la différence de pression existante.

On peut également admettre que le

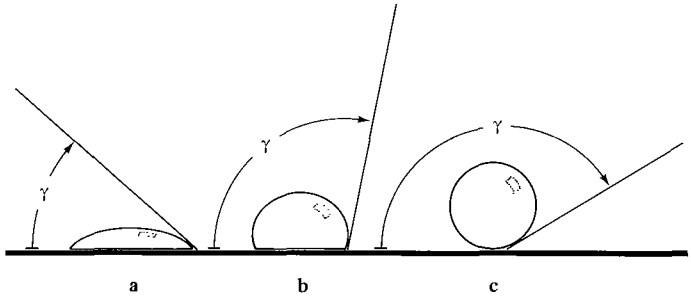


FIG. 39
Angle de mouillage. *a.* La goutte d'eau mouille la surface du corps solide et forme un petit angle de mouillage (γ) – surface hydrophile ; *b.* La goutte d'eau ne s'étale pas et forme un angle moyen de mouillage – surface de mouillabilité moyenne (hydrophobité moyenne) ; *c.* La goutte d'eau ne mouille pas la surface du corps solide et forme un grand angle de mouillage – surface totalement hydrophobe

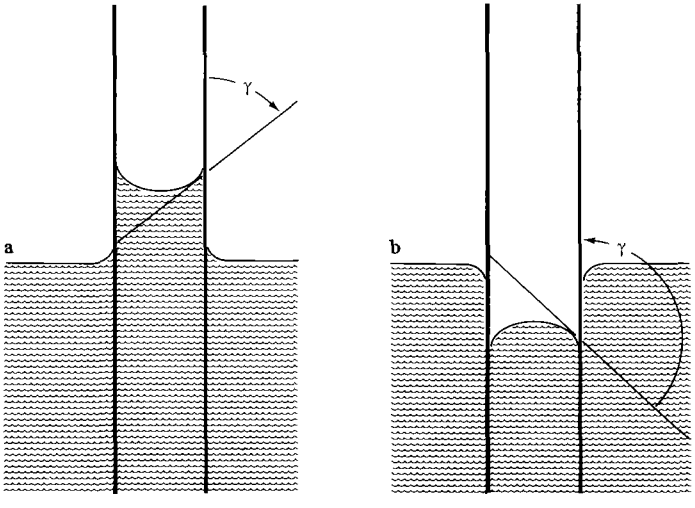


FIG. 40
Rebroussage du liquide dans les capillaires. *a.* Le liquide mouillant s'élève dans le tube et forme un ménisque concave (angle de mouillage aigu) ; *b.* Le liquide non mouillant descend et forme un ménisque convexe (angle de mouillage obtus)

liquide mouillant les parois du récipient monte en entraînant avec lui la membrane superficielle élastique. Cette membrane, étant physiquement liée au reste du liquide, l'entraîne avec elle et le niveau du liquide s'élève dans le capillaire. Lorsque le poids de la colonne du liquide équilibre la force avec laquelle la tension superficielle l'entraîne vers le haut, la montée s'arrête.

Ces phénomènes peuvent être observés dans les pierres poreuses où, en fonction de la taille des pores (capillaires), l'eau (ou d'autres liquides) peut monter à une hauteur variable. En tenant compte de la différence de pressions mentionnée plus haut, on peut remarquer que, pour l'équilibrer, l'eau monte à un niveau plus élevé dans les pierres aux pores fins (capillaires de petit diamètre) que dans les pierres aux pores plus dilatés. Pour les matériaux de mouillabilité totale et de système capillaire unidirectionnel, la hauteur du rebroussage de l'eau (h) peut être exprimée par l'équation :

$$h = \frac{2\,\alpha}{r\,d\,g}$$

où α = tension superficielle de l'eau ; r = rayon du capillaire ; d = densité de l'eau ; g = accélération terrestre.

La hauteur du rebroussage est donc inversement proportionnelle au rayon du tube. En admettant que $g = 981$ cm/sec^2, $\alpha = 72{,}8$ dynes/cm et $d = 1$ g/cm^3, on obtient l'équation simplifiée :

$$h = \frac{2\,.\,72{,}8}{r\,.\,981\,.\,1} = \frac{0{,}148}{r} = \frac{0{,}3}{R}$$

où : R = diamètre du capillaire. Cette formule n'est valable que pour une mouillabilité totale, alors que les pierres présentent, en général, un mélange de composants de mouillabilité variée et une disposition anisotrope des pores dont les diamètres sont différents. Les pierres aux pores fins rebroussent l'eau lentement, mais à une grande hauteur. Celles aux pores plus larges la rebroussent plus rapidement, mais à un niveau moins élevé. Il existe également des roches dont les macropores rendent le rebroussage capillaire impossible.

Les liquides ne sont pas toujours rebroussés vers le haut. Ils peuvent se déplacer horizontalement à une vitesse encore plus grande et l'éloignement de la source peut dans ce cas être sensiblement plus important. Le déplacement le plus facile du liquide est celui qui s'effectue de haut en bas, car la force d'attraction terrestre s'ajoute aux phénomènes capillaires.

Propriétés des substances hydrophobes

Le déplacement capillaire du liquide dépend de la mouillabilité. S'il n'y a pas de mouillabilité, les liquides ne peuvent ni s'étaler à la surface des corps solides, ni s'infiltrer dans leurs pores. Pour protéger les pierres de l'action de l'eau et de ses solutions, il faut donc former à leur surface de fines couches hydrophobes (non mouillables), qui constituent une barrière artificielle pour l'eau. Dans le cas de pierres non poreuses, une telle barrière a pour but de préserver leur surface contre toute influence extérieure (eau, gaz et vapeur, saletés). Dans le cas de pierres poreuses, le rôle de la couche hydrophobe se limite à prévenir l'infiltration de l'eau « liquide », ou de ses solutions, et protéger la surface de l'objet des poussières.

Formée généralement à partir de solutions diluées, la barrière hydrophobe se présente comme un revêtement très fin, n'étanchant pas les pores de la pierre et ne l'empêchant pas de respirer. Ainsi, la pierre superficiellement hydrophobisée n'absorbe pas l'eau « liquide » à l'intérieur et permet le mouvement des gaz et des vapeurs dans les deux directions.

En pratique, on soumet à l'hydrophobisation les objets situés à l'extérieur et exposés à l'action directe de l'eau. Les objets situés dans de grands centres industriels exigent des soins tout particuliers à cause de l'impor-

tante condensation des gaz nuisibles et des impuretés atmosphériques. Dans ce cas, il faut examiner les caractères physicochimiques du matériau pierreux qui déterminent sa sensibilité à l'action des facteurs cités.

Les objets les plus menacés sont ceux dont le matériau est très poreux et dont les liants sont sensibles à l'action de l'eau et des solutions. Il s'agit de la majorité des calcaires et des grès, en particulier des calcaires mous et des grès calcaires et argileux.

En ce qui concerne l'action destructrice de l'eau, il faut tenir compte aussi bien de l'eau de pluie que de l'eau souterraine rebroussée capillairement, ainsi que de la vapeur d'eau. Le principe des méthodes d'hydrophobisation utilisées jusqu'ici est la formation à la surface de l'objet d'une couche hydrophobe qui, à défaut d'étancher les pores, préserve les pierres poreuses de la pénétration de l'eau « liquide ». Elle ne protège cependant pas l'objet contre l'infiltration de l'eau sous pression hydrostatique (accumulation de l'eau dans les cavités de l'objet, sur les plans horizontaux, etc.), ni de la vapeur d'eau qui peut diffuser librement par les pores non étanchés et se condenser à l'intérieur de la pierre.

Pour supprimer les inconvénients de l'hydrophobisation superficielle, il faut procéder à l'hydrophobisation de la structure des objets, c'est-à-dire introduire l'agent hydrophobisant à l'intérieur de la texture de la pierre sans étancher ou diminuer le diamètre des pores.

Du point de vue de la conservation, l'agent hydrophobisant utilisé pour les monuments historiques en pierre doit posséder, avant tout, de hautes propriétés hydrophobes. Cette qualité permet de réaliser l'hydrophobisation en utilisant des substances à faible concentration qui n'influent que très peu sur les traits physiques et mécaniques de l'objet. En outre, l'agent hydrophobisant doit : *a*) avoir une action durable, être d'un emploi facile, être bon marché et s'enlever facilement ; *b*) être incolore, transparent et invisible (font exception à cette règle les agents utilisés pour les marbres polis donnant un effet de brillant et de saturation de couleur) ; *c*) faire preuve d'une bonne adhérence au matériau hydrophobisé ; *d*) ne pas étancher le matériau poreux hydrophobisé et lui assurer la respiration (l'eau doit pouvoir sortir librement de l'intérieur de la pierre) ; *e*) avoir un coefficient de dilatation thermique semblable à celui du matériau hydrophobisé ; *f*) ne pas former de taches, d'efflorescences, de suintement de sels solubles dans l'eau, ni accrocher les saletés.

Les agents hydrophobes utilisés jusqu'à présent comprennent les savons, les cires, les résines organiques artificielles, les composés silico-organiques — silicones.

Savons

Par savons, il faut entendre, au sens le plus large, les sels d'acides gras contenant de 10 à 22 atomes de carbone par molécule et des acides organiques résiniques et naphténiques ayant une structure chimique semblable.

Comme composants basiques, on trouve surtout des métaux alcaliques, de la soude, de la potasse, des métaux de terres alcalines et des métaux lourds, plus rarement des bases azotiques (ammoniaque, triéthanolanine).

La formule chimique générale des savons est :

$$(RCOO)_n Me$$

où R = chaîne d'hydrocarbure ; Me = atome de métal ou radical de base azotique ; n = valence de l'atome de métal.

Ils existent à l'état liquide, visqueux ou solide. La transformation des graisses en savons alcaliques par l'action des bases s'appelle la « saponification ».

Les savons de soude et de potasse peuvent être obtenus par deux méthodes. La première consiste à saponifier les graisses à l'aide d'hydroxyde ou de carbonate de sodium et de potassium. La réaction donne alors du savon et de la glycérine. La seconde méthode est fondée sur l'action des alcalis sur les acides gras qui libère du savon et de l'eau. Ces savons sont solubles dans l'eau. Les savons de métaux polyvalents comme le zinc et l'alu-

minium sont, au contraire, insolubles dans l'eau et possèdent des propriétés hydrophobes.

On connaît deux procédés d'hydrophobisation aux savons.

Premier procédé. Les produits de base sont des solutions aqueuses de 8 à 10% de savon de soude ou de potasse et des solutions de sulfate de zinc ou d'alun de potasse.

On étend d'abord sur la surface à hydrophobiser une solution chaude (50 °C) de savon puis une solution chaude de sel.

La réaction de double échange qui se déroule suivant l'équation :

$$2RCOONa + ZnSO_4 = (RCOO)_2Zn + Na_2SO_4$$

forme dans les pores superficiels de la pierre un film de savon de zinc (ou d'aluminium) et des sels solubles dans l'eau dont les efflorescences se lavent à l'eau chaude après le séchage de la pierre. Le gros inconvénient de cette méthode réside dans l'impossibilité d'éliminer tous les sels, dont une partie s'accumule sous la couche hydrophobe en augmentant l'hygroscopicité de la pierre. De plus, la teinte de la pierre hydrophobisée devient plus foncée.

Second procédé. On applique sur la surface à hydrophobiser des solutions à 1 ou 2% de savon de zinc ou d'aluminium dans des solvants organiques, ordinairement du white spirit ou du xylène. Les films obtenus sont fins, invisibles, n'assombrissent pas la pierre et possèdent, en outre, une hydrophobie plus marquée que celle des films formés par les solutions aqueuses. Ils ne diminuent pas la porosité de la pierre hydrophobisée et ne modifient pas son coefficient de dilatation thermique. Mais ils sont mous, ont de mauvaises propriétés mécaniques et une basse température de fusion.

Cires

Le groupe des cires comprend les substances organiques, d'origine naturelle ou synthétique, possédant des propriétés similaires à celles de la cire d'abeilles. Dans des conditions normales, ce sont des corps solides opaques ; chauffés, ils fondent en formant un liquide de faible viscosité. Cette propriété, comme leur plasticité au malaxage, distingue les cires des résines naturelles et synthétiques. A l'exception de quelques rares cires synthétiques (polyglicol d'éthylène), les cires sont insolubles dans l'eau et possèdent de hautes qualités hydrophobes.

A ce groupe appartiennent également des composés de structure chimique variée, autrefois décrits comme des esters résultant de la réaction d'acides gras supérieurs sur des alcools monooxydriques supérieurs. On sait aujourd'hui qu'un grand nombre de cires ne sont pas des esters. Cette définition ne peut donc être conservée que pour décrire les cires animales et végétales.

Les cires étant des composés de structure très complexe, il est plus facile de les classer d'après leur provenance.

Cires naturelles. Les cires naturelles sont des produits d'origine animale, végétale et minérale.

Cires animales et végétales. Du point de vue chimique, les cires animales et végétales sont des esters d'acide gras (C_{24} – C_{36}) et d'alcools monooxydriques (C_{16} – C_{36}), ou de stérols (alcools polycycliques hydro-aromatiques). En dehors des esters, elles se composent d'acides libres, d'alcools, d'hydrocarbures et d'autres composés qui, en raison de leur structure chimique, se soumettent facilement à l'action des alcalis provoquant leur saponification.

La plus connue des cires animales est la *cire d'abeilles,* dont la température de fusion varie de 63 à 70 °C, pour un indice d'acidité de 17 à 30 et un indice de saponification de 90 à 150. Son composant essentiel est l'ester d'acide palmitique et d'alcool myricique. Elle fond notamment dans l'essence, la térébenthine, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques chlorés, les acétones, etc. Elle se mélange à d'autres cires et

résines naturelles. Sa structure est amorphe; néanmoins, ses films minces sont perméables à la vapeur d'eau.

La cire d'abeilles était déjà utilisée dans l'antiquité. En Égypte, quelque 4 200 ans avant notre ère, elle servait à recouvrir des sculptures en marbre (ce procédé est encore utilisé de nos jours). La pâte classique s'obtient en faisant fondre 40 g de cire et 10 g de paraffine et en diluant ce mélange dans 40 ml de white spirit et 10 ml de térébenthine. Cette pâte est ensuite étendue avec un chiffon sur la surface polie de l'objet préalablement lavée à l'eau savonneuse ou aux solvants organiques. On laisse sécher, puis on frotte pour obtenir un brillant. La cire ne protège pas seulement le marbre de l'influence de l'eau et des solutions nuisibles; elle lui donne, de plus, un beau brillant et intensifie sa couleur. Toutefois, les couches de protection en cire ne sont pas durables. Elles ramollissent quand la température s'élève et les poussières s'y accrochent facilement. Aussi le traitement à la cire doit-il être répété périodiquement.

Les autres cires sont utilisées de façon identique. Leur faible stabilité, qui les rend coûteuses, est, en revanche, favorable pour la conservation. A cause de la mollesse de leurs couches, de leur élasticité et de leur faible résistance mécanique, elles n'ont pas d'influence destructrice sur la pierre, malgré le coefficient de dilatation thermique différent. Les cires, comme les savons, sont utilisées sous forme de solutions à faible concentration (1 ou 2%) pour l'hydrophobisation superficielle des pierres poreuses. Leurs minces films n'étanchent pas les pores et, grâce à leurs propriétés hydrophobes, ils protègent la pierre de l'eau. L'efficacité du traitement est cependant limitée; en outre, les solutions plus concentrées assombrissent les pierres. Une des cires utilisées couramment est la *cire de carnauba*, qui recouvre les feuilles des palmiers du même nom. Elle est utilisée depuis la fin du XVIIIe siècle. De structure cristalline, cette cire est plus dure que la cire d'abeilles et son point de fusion est plus élevé (84 à 91 °C). Son indice d'acidité est de l'ordre de 4 à 10 et celui de la saponification de 80 à 95. La cire de carnauba se dilue dans les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés halogénés, ainsi que dans les cétones.

Cires minérales. Les cires fossiles et les cires produites lors de la transformation de matières premières naturelles, ou au cours de processus de synthèse chimique, sont des cires minérales.

Les cires fossiles sont représentées par l'ozocérite et, plus spécialement, par le produit de son raffinage, la cérésine. Du point de vue chimique, c'est un mélange de macromolécules d'hydrocarbures saturés solides contenant 37 à 53 atomes de carbone par molécule. La cérésine est un produit clair (du blanc pur au jaune) dont le point de fusion est de l'ordre de 60 à 80 °C. Son indice d'acidité et de saponification est égal à zéro. Elle se caractérise par une structure microcristalline aciculaire. Elle est insoluble dans l'eau et les alcools, mais se dissout aisément dans l'éther éthylique, l'essence, les hydrocarbures aromatiques, les huiles minérales et autres solvants. Elle résiste à l'action des acides et des bases ainsi qu'à celle d'autres produits chimiques.

On obtient une grand variété de cires pendant la transformation du pétrole, des lignites et de la tourbe. Les produits essentiels de ce groupe sont la paraffine et la cire microcristalline.

La *paraffine* est un mélange d'hydrocarbures saturés principalement composé de molécules à constitution normale, contenant de 19 à 34 atomes de carbone en chaîne. Elle s'obtient surtout à partir du pétrole après la distillation des huiles lubrifiantes. Le produit raffiné se présente sous la forme d'une masse blanche, solide, semi-transparente, de structure cristalline, sans goût ni odeur, soluble dans les hydrocarbures aromatiques et aléphatiques ainsi que dans de nombreux autres solvants organiques. Elle ne se dissout pas dans les alcools et résiste à l'action des acides

et des alcalis. Suivant la température de fusion, la paraffine peut être tendre (45 à 50 °C), semi-dure (51 à 55 °C) ou dure (vers 56 à 62 °C). La paraffine, de même que les savons, n'est pas résistante aux poussières ; chauffées par les rayons solaires, ses couches deviennent molles et accrochent les impuretés de l'air. Malgré cet inconvénient, son emploi est fréquent. Pour l'hydrophobisation, on utilise couramment des solutions de paraffine dans l'essence ou le xylène et des émulsions aqueuses à faible pourcentage de paraffine. Ces dernières sont obtenues en introduisant une solution chaude de paraffine dans une solution chaude d'émulsifiant et en secouant le tout énergiquement. L'émulsion aqueuse stable est plus facile à appliquer, mais elle ne convient pas pour l'hydrophobisation structurale, les particules de paraffine ne pénétrant pas dans les capillaires.

Malgré ses hautes qualités hydrophobes, la paraffine n'est pas aussi efficace que les savons d'aluminium et de zinc utilisés dans des solutions de solvants organiques. Cela a pu être démontré par des essais d'hydrophobisation faits à l'aide de solutions de savon et de paraffine dans du toluène sur des échantillons de brique qui, après séchage, étaient soumis à l'action d'une pluie artificielle.

Au cours de ces essais, les échantillons étaient inclinés à 45° et arrosés d'eau par un entonnoir perforé, à raison de 90 litres à l'heure.

Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau 4 : toutes les solutions de produits hydrophobes empêchent l'infiltration de l'eau dans les briques. Pourtant, selon la concentration de la solution et le genre de substance, on observe avec le temps une infiltration plus ou moins rapide de l'eau. Les exemples extrêmes sont représentés par les échantillons non hydrophobisés et par ceux protégés par une solution à 10% de paraffine. Dans le premier cas, l'échantillon atteint la saturation maximale après cinq minutes ; dans le second, l'eau n'arrive pas à s'infiltrer à l'intérieur du matériau. Cela ne résulte pas seulement des propriétés hydrophobes de la paraffine, mais aussi de l'étanchement partiel des pores superficiels de la brique dû à la forte concentration de la solution. La paraffine forme un film blanc sur la pierre. L'analyse de la croissance de la saturation des échantillons protégés par les solutions de paraffine et de savons restantes comporte deux périodes : de 0 à 2 heures, l'augmentation de la saturation est minimale, au-delà de 2 heures, elle croît brusquement. Ainsi, avec un écoulement d'eau continu, l'efficacité de l'action protectrice des couches dure 2 heures. Au-delà, la colonne d'eau traverse la barrière hydrophobe. Ce phénomène résulte de la pression hydrostatique de l'eau qui forme une couche à la surface des échantillons inclinés à 45 °. En position horizontale, le passage survient plus tôt et il n'a pratiquement pas lieu si la position est verticale. Ce phénomène dépend aussi des propriétés hydrophobes de l'agent utilisé et de l'épaisseur des films formés sur les particules de la brique. Plus le film est épais (concentration plus forte de la solution), plus le diamètre des capillaires est petit et plus la pression de la colonne d'eau doit être forte pour pouvoir s'infiltrer à l'intérieur des pores du matériau. Cela expliquerait la différence de capacité d'infiltration de l'eau dans des échantillons imprégnés par des solutions de pourcentages différents.

Le fait que les mêmes propriétés caractérisent les échantillons protégés avec des solutions à 1% de savons et à 5% de paraffine tendrait à prouver que les qualités hydrophobes des savons sont plus élevées.

Ces résultats permettent de comprendre la résistance des murs hydrophobisés, construits avec les briques soumises aux essais (ayant donc une forte capacité d'absorption d'eau), dans des conditions atmosphériques normales. En supposant que la moyenne des précipitations annuelles soit de l'ordre de 1 000 mm de colonne d'eau, les différents échantillons soumis à l'action de la pluie artificielle voient s'écouler sur leur surface, pendant 2 heures, une quantité d'eau égale à celle qui serait tombée sous forme de précipi-

TABLEAU 4. Perméabilité des échantillons de briques pendant leur arrosage par la pluie artificielle

Substance hydrophobisante	Concentration de la solution (g/100 ml)	Augmentation relative (en %) du poids des échantillons après:							
		5 mn	15 mn	30 mn	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
Échantillon non préservé	–	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	–	–
Paraffine	2,5	0,08	–	0,71	1,51	2,44	6,24	9,32	11,5
Paraffine	5,0	0,03	0,10	0,27	0,41	0,83	2,33	5,34	7,4
Paraffine	10,0	0,01	0,01	0,15	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Savon d'aluminium	1,0	0,13	0,31	0,38	0,51	0,78	3,36	6,10	8,0
Savon de zinc	1,0	0,08	0,15	0,30	0,45	0,62	2,89	4,92	6,8

tations pendant 18 ans, et pendant 5 heures l'équivalent des précipitations de 45 années (sur une surface arrosée de 7 × 14 cm).

Ces réflexions, purement théoriques, ne permettent pas de déduire que les films de savons ou de paraffine pourraient protéger efficacement les murs pendant 18 ou 45 ans. Leur but est seulement de montrer combien les critères de détermination des propriétés des films sont sévères.

La *cire microcristalline* est obtenue à partir de distillats lourds paraffinés du pétrole et des résidus de la distillation d'huiles à base paraffinée. Elle peut également être produite par l'isomérisation de la paraffine dont les cristaux sont plus grands (cire isomérisée). Le produit raffiné se présente sous la forme d'une substance blanche de structure microcristalline (ses cristaux sont environ 100 fois plus petits que les cristaux de la paraffine). C'est un mélange d'hydrocarbures normaux et isoparaffinés et de naphtène de 35 à 37 atomes de carbone par molécule. Chauffé au-delà de la température de fusion, il se transforme en liquide de grande viscosité. La cire microscristalline est difficilement soluble dans les solvants polaires (alcools, esters), mais se dissout facilement (surtout à chaud) dans les solvants non polaires (benzène, essence, tétrachlorure de carbone).

Une des cires microcristallines les plus connues et les plus utilisées est le produit «Cosmolloïd» (Boissellier and Lawrence, Londres). Elle est couramment utilisée pour la protection des métaux. Son film est étanche et très peu perméable à la vapeur d'eau. La température de fusion du «Cosmolloïd» 80 H est d'environ 88 °C.

La série des micro-cires «Eta», fabriquées par la coopérative Kopaliny Mineralne de Kielce, en Pologne, se caractérise également par de très bonnes propriétés. Certaines d'entre elles sont présentées dans le tableau 5.

Les cires microcristallines ont des propriétés supérieures à celles des cires animales, végétales ou minérales. Elles forment des films plus étanches et plus résistants aux poussières. Leur température de fusion élevée et leur résistance chimique en font des films supportant mieux le vieillissement.

De plus, toutes les cires d'hydrocarbures se caractérisant par une structure microcristalline se rangent parmi les cires microcristallines.

Cires synthétiques. Les cires synthétiques ont les mêmes propriétés que les cires naturelles. Elles s'obtiennent par voie de synthèse à partir de composés variés. Les plus importantes, du point de vue de la conservation, sont la *macroparaffine*, la *cire polyéthylène* et la *cire polyoxyéthylène*. Cette dernière se dissout dans l'eau et dans les solvants organiques.

TABLEAU 5. Propriétés des microcires «Eta»

Propriétés	Genre de microcire			
	Eta 1	Eta 2	Eta 3	Eta 4
Point de solidification (°C)	70	58	87	87
Indice d'acidité	2,2	2,2	1,16	0,4
Teneur en cendres (%)	0,02	0,02	0,06	0,09
Teneur en substances insolubles dans le benzène (%)	0,06	0,06	0,32	0,64

La macroparaffine est un des produits de la synthèse des hydrocarbures suivant la méthode de Fischer-Tropsch. Elle se compose d'hydrocarbures *n*-paraffinés et d'une petite quantité d'isoparaffinés et de non saturés. Elle a un poids moléculaire élevé atteignant 2 000 et une température de fusion de 90 à 120°C. Elle se dissout dans les huiles minérales et l'essence. A l'état brut, sa couleur est jaune; raffinée, elle est d'un blanc grisâtre ou jaunâtre. Sa structure est cristalline, ce qui constitue un inconvénient majeur.

Les cires polyéthylènes sont les produits de la dépolymérisation partielle des hauts polymères d'éthylène obtenus par la méthode de polymérisation à basse pression (poids moléculaire: environ 35 000-45 000) ou à haute pression (poids moléculaire environ 70 000-200 000). La dépolymérisation, qui se déroule en présence de charbon activé à une température de l'ordre de 400°C, donne naissance aux polymères cireux, dont les produits utilisés le plus couramment ont un poids moléculaire de l'ordre de 1 500-20 000 (3 000 en moyenne).

Les cires polyoxyéthylènes sont des composés hydrocarburés de structure $(CH_2 - CH_2)_n$, mais elles contiennent également de petites quantités de composés des groupements méthyl, carbonyl, oxhydryl et éther. Elles se caractérisent par leur résistance aux acides (y compris l'acide fluorhydrique). Elles ont une structure micro ou macrocristalline et sont solubles à chaud dans le benzène, le toluène et les cires. Par contre, elles sont insolubles dans l'eau, l'essence, les hydrocarbures dérivés halogénés, les alcools et les cétones. Elles ont une couleur blanche, sont inodores et non toxiques. Les produits commerciaux se vendent sous forme de comprimés, de paillettes ou de poudres. Les cires polyoxyéthylènes sont largement utilisées comme agents imprégnants sur des matériaux auxquels elles confèrent des propriétés hydrofuges. Bien qu'elles soient dures, elles ne donnent pas de brillant aux matériaux enduits superficiellement.

Résines artificielles

Les propriétés des produits composés de différentes résines artificielles ont incité les conservateurs à étudier la possibilité de les utiliser comme revêtement de protection ou pour l'hydrophobisation, bien que la différence entre couche de protection et couche hydrophobe reste essentielle, même s'il s'agit dans l'un et l'autre cas de la formation d'un film. Dans le premier cas, il se forme une couche non poreuse qui accroît le volume de l'objet et le préserve de toute influence extérieure (chimique, physique et mécanique). Dans le second cas, les couches hydrophobes n'ont pas une action aussi large que les revêtements de protection. Elles n'ont pour but que de protéger l'objet contre l'action de l'eau liquide et doivent, de plus, être invisibles. Elles servent à modifier la surface de l'objet, mais non à en créer une nouvelle, comme dans le premier cas.

L'utilisation courante, pour l'hydrophobisation, de solutions diluées qui peuvent aussi être employées sous forme de vapeur, d'émulsion ou de dispersion, suivant la texture de la surface hydrophobisée, permet d'obtenir des films qui protègent soit de l'action d'agents liquides ou gazeux (matériau non poreux), soit exclusivement de l'action de l'eau (matériau poreux). Dans le premier cas, le film continu qui se forme ne se distingue du revêtement de protection que par son épaisseur. Dans le second, si le revêtement de protection étanche la surface, la couche hydrophobe crée sur les particules de la roche un mince film qui n'étanche pas les pores et qui laisse les vapeurs et les gaz se déplacer librement.

Si l'application de tels revêtements de protection paraît ne pas convenir pour les pierres poreuses, elle permet cependant à l'hydrophobisation de remplir son rôle protecteur.

On pourrait penser que l'application de résines artificielles ayant des propriétés hydrophobes adéquates permet, suivant la concentration des solutions et l'addition de pigments, de créer des revêtements de protection ou d'hydrophobisation. Mais l'expérience montre que les propriétés hydrophobes des résines artificielles ne caractérisent pas les revêtements formés à partir de leurs solutions. Les couches formées dans des conditions normales (sans chauffage) se caractérisent par une saturation et un gonflement à l'eau sensiblement plus élevés que la matière première dont elles proviennent ou que les produits obtenus par transformation sans solvant. Ce phénomène est fonction de l'épaisseur de la couche : plus elle est fine, plus elle gonfle dans l'eau. Cette relation peut être vérifiée en recouvrant des plaques de verre avec des solutions de polyméthacrylate de méthyle à concentration variée. Après l'immersion des plaques dans l'eau, on constate que les couches minces s'enlèvent facilement de leur surface, tandis que l'échantillon de polymère moulé aux parois épaisses ne présente aucune modification visible, même après un long séjour dans l'eau. Très souvent, les couches deviennent troubles, contrairement aux échantillons moulés.

Les modifications sont encore plus importantes avec des couches obtenues en dispersion aqueuse de résines. Leur saturabilité est peut-être dix fois plus élevée que celle des produits aux parois épaisses fabriqués dans les mêmes polymères. La saturabilité d'un échantillon à grosses parois d'acétate de polyvinyle, par exemple, est de l'ordre de 1 à 3%, alors que celle de son film obtenu avec un solvant est d'environ 10% (3 jours) et en dispersion aqueuse de 30%.

Les films gonflés de polymères sont facilement mouillables à l'eau et ne possèdent pas de propriétés hydrophobes. Les films de résines artificielles ne perdent pas tout de suite leur pouvoir hydrophobe. Celui-ci disparaît graduellement, en fonction de leurs propriétés et des conditions de traitement : immersion dans l'eau, écoulement d'eau, forte humidité. Après le gonflement, ils perdent aussi, partiellement ou totalement, leur adhérence au support.

Les remarques ci-dessus concernent les films minces obtenus avec toutes les cires thermoplastiques utilisées dans les travaux de conservation (les polyacrylates et les polyméthacrylates ainsi que leurs copolymères, les acétaux polyvinyliques, l'acétate de polyvinyle, le polycyclohexanone, etc.). Ils s'altèrent sous l'influence d'une action prolongée de l'eau et de facteurs mécaniques, deviennent troubles, s'écaillent et se détachent du support. Le choix et l'application d'une substance synthétique adéquate demandent des examens approfondis. Les quelques résultats de recherches et d'expériences publiés jusqu'à présent ne sont guère encourageants. L'effort des chercheurs se tourne vers les composés hydrophobes silico-organiques.

Composés silico-organiques : les silicones

Parmi les composés hydrophobes connus, les silicones sont ceux qui offrent le plus d'avantages. Leurs films très fins se caractérisent par une grande hydrophobité, ils sont durables et résistants aux facteurs atmosphériques, à la

lumière, aux produits chimiques et aux micro-organismes. Ils sont invisibles sur la surface du matériau hydrophobisé, ne foncent pas, adhèrent bien, résistent bien aux basses et hautes températures, ainsi qu'aux poussières. Ils ne s'altèrent que sous l'action d'agents très agressifs comme l'acide fluorhydrique, les solutions du KOH dans l'alcool et les agents mécaniques. Leur faible viscosité permet aux silicones de pénétrer profondément en formant une mince couche hydrophobe dans les pores du matériau. En entourant les différents grains de la pierre, les films arment la surface d'un réseau hydrophobe.

Composés silico-organiques fondamentaux. Afin de déterminer les possibilités d'emploi des silicones, il faut en définir la nature et les propriétés chimiques.

Les silicones sont des composés de silicium et de carbone, le premier de ces éléments étant leur principal composant. Mais les deux éléments appartiennent à la même famille et présentent des propriétés chimiques très voisines. La caractéristique la plus intéressante du silicium est de pouvoir, comme les atomes de carbone, se lier avec lui-même pour engendrer des composés organiques analogues. Dans le cas des combinaisons les plus simples avec l'hydrogène, il donne naissance aux composés silanes, répondant à la formule générale des paraffines (Si_nH_{2n+2}). Il existe des composés analogues de méthane (SiH_4), d'éthane (Si_2H_6) ou de propane (Si_3H_8). Les composés de ce type s'appellent des silanes (silane, disilane, trisilane, etc.) et le nom de leurs dérivés dépend du genre de substitut. La différence essentielle entre les hydrocarbures et les silanes est que les liaisons des atomes de carbone en chaînes Carbone-Carbone (C-C) sont très stables, alors que, pour les silanes, elles se décomposent facilement (Si-Si). On ne connaît pas de chaînes de silicium composées de plus de 6 atomes, tandis que les chaînes de carbone peuvent être constituées de dizaines, de centaines ou de milliers d'atomes.

La structure des polymères silico-organiques n'est donc pas basée sur les composés de liaisons Si-Si. Les composés siloxanes (Si-O-Si) et silanes (Si-C-Si) très stables ont trouvé une application pratique. Les premiers sont plus durables que les liaisons C-C.

On aboutit aux combinaisons siloxanes caractéristiques des liaisons polymériques à partir des monomères. Parmi eux, les plus utilisés sont les suivants.

Alcoyles et arylechlorosilanes

$(Ar)R_nSiX_{4-n}$

où X = halogène, Ar = aryle ; R = alcoyle.

Les principaux représentants de ces composés sont :

Le méthyltrichlorosilane [CH_3SiCl_3], point d'ébullition 66 °C.

Le diméthyldichlorosilane [$(CH_3)_2SiCl_2$], point d'ébullition 70 °C.

Le triméthylchlorosilane [$(CH_3)_3SiCl$], point d'ébullition 57 °C.

Le méthyldichlorosilane [CH_3HSiCl_2], point d'ébullitin 41 ° C.

Le phényltrichlorosilane [$C_6H_5SiCl_3$], point d'ébullition 201 °C.

Tous les monomères cités sont des liquides incolores, fumant à l'air et se distinguant par la température d'ébullition.

Alcoyleoxysilanes [$Si(OR)_4$]

Les principaux représentants sont :

Le tétraméthoxysilane [$Si(OCH_3)_4$], point d'ébullition 122 °C.

Le tétraéthoxysilane [$Si(OC_2H_5)_4$], point d'ébullition 166 °C.

Ce sont des liquides incolores qui peuvent être également considérés comme des dérivés de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4) : c'est pourquoi on les désigne aussi par leurs esters, par exemple l'orthosilicate de méthyle (d'éthyl) ou ester méthylique (éthylique) de l'acide orthosilicique. Dans la pratique, les deux dénominations sont utilisées.

Alcoyles et arylealcoxysilanes

$[(Ar)R_n(SiOR)_{4-n}$

Les représentants de ce groupe sont les composés suivants :

Le méthyltriéthoxysilane [$CH_3Si(OC_2H_5)_3$], point d'ébullition 143 °C.
Le diméthyldiéthoxysilane [$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$], point d'ébullition 114 °C sous pression de 742 mm Hg.
Le phényltriéthoxysilane [$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$], point d'ébullition 133 °C sous pression de 25 mm Hg.
Le triéthoxysilane [$HSi(OC_2H_5)_3$].
Le méthyltriéthoxysilane, liquide incolore de volatilité moyenne, est le plus couramment utilisé.

Réactions chimiques des silanes. Les composés silico-organiques fondamentaux étudiés au point ci-dessus ont une grande activité chimique. Les composés contenant du chlorure ou des groupes $-OC_2H_5$ ou OCH_3 sont aptes à la réaction. Par contre, la liaison des radicaux alcoyles et aryles au silicium est très forte grâce à leur fort pouvoir d'adhésion Si-C. L'hydrolyse de ces composés a une importance pratique essentielle. Sous l'action de l'eau, dans des conditions normales bien choisies, les groupes fonctionnels ci-dessus se détachent du silicium et sont remplacés par un groupe oxhydryle :

$$a \quad \begin{matrix} CH_3 \\ Cl-Si-Cl \\ CH_3 \end{matrix} + HOH \xrightarrow{HCl} \begin{matrix} CH_3 \\ Cl-Si-OH \\ CH_3 \end{matrix} + HOH \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix} CH_3 \\ HO-Si-O \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$b \quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5O-Si-OC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} + HOH \xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5O-Si-OH \\ CH_3 \end{matrix} + HOH \xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{matrix} CH_3 \\ HO-Si-OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

L'hydrolyse produit des composés oxhydriques. La quantité de groupements oxhydryles engendrée dépend de la quantité de groupes fonctionnels du composé de départ, c'est-à-dire de la quantité de groupes fonctionnels aptes à la réaction. Dans les cas extrêmes, l'hydrolyse du composé contenant trois substituants alcoyles ou aryles donne naissance à un groupe oxhydryle et à trois groupes si le monomère ne renferme qu'un radical.

Les composés obtenus avec des groupes oxhydryles s'appellent des silanolanes.

La vitesse d'hydrolyse des monomères silico-organiques dépend du genre de substituant et des groupes fonctionnels du composé. Ce sont les dérivés halogénés qui réagissent le plus facilement, mais les composés trifonctionnels s'hydrolysent le plus vite. Les plus lents sont ceux qui possèdent un substituant apte à la réaction. La réaction des halogénosilanes dans des conditions normales est telle qu'ils doivent être conservés dans des réservoirs très étanches, sinon leur hydrolyse s'effectue sous l'influence de la vapeur d'eau de l'air. Cette grande activité est mise à profit, dans la pratique, pour l'hydrophobisation directe des monuments, en bénéficiant, en outre, de la présence de l'humidité qui se trouve toujours à la surface et dans les pores des matériaux.

L'hydrolyse des alcoxysilanes et des alcoylealcoxysilanes (ou aryle-) est beaucoup plus difficile et, pour la provoquer, il faut, en plus de l'eau, des catalysateurs. Les plus simples sont les acides et les bases ; l'acide chlorhydrique est le plus pratique. Le degré de l'hydrolyse qui se produit dépend des conditions créées (quantité d'acide, température, durée).

Les silanols sont des composés instables

qui réagissent entre eux pour former de nouveaux composés à faible poids moléculaire, appelés siloxanes. Cette réaction, qui libère un sous-produit (l'eau), est la condensation :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ HO-Si-OH \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ HO-Si-OH \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ HO-Si-O-Si-OH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} +$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ HO-Si-OH \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \\ HO-Si-O-Si-O-Si-OH, \text{ etc.} \\ CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

Les siloxanes constitués généralement de quelques atomes de silicium subissent ensuite la polycondensation, qui engendre des polysiloxanes, produit final de cette réaction. Les groupes oxhydryles disparaissent graduellement et sont remplacés par des liaisons siloxanes Si–O–Si.

Selon le genre et la quantité des groupes fonctionnels des monomères, les conditions de l'hydrolyse et de la polycondensation, on obtient des composés de polymères se différenciant par leur structure, la grandeur des molécules et leurs propriétés. Les types essentiels de polysiloxanes sont les suivants :

Polysiloxanes cycliques

Ils se présentent sous forme de liquide ou de substance cristalline dont les points d'ébullition sont relativement bas. Du point de vue pratique, on connaît surtout l'octaméthylecyclotétrasiloxane, liquide dont le point d'ébullition est 175 °C et qui constitue une matière première précieuse pour la production d'huiles et de caoutchouc silicones.

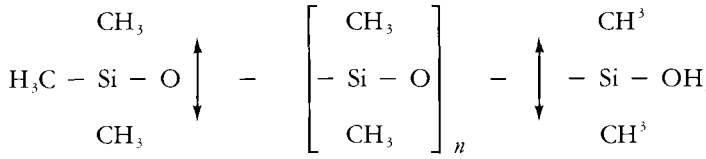
$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ H_3C-Si-O-Si-CH_3 \\ O \quad O \\ H_3C-Si-O-Si-CH_3 \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

Polysiloxanes en chaîne

Ils peuvent se présenter en chaînes linéaires ou ramifiées.

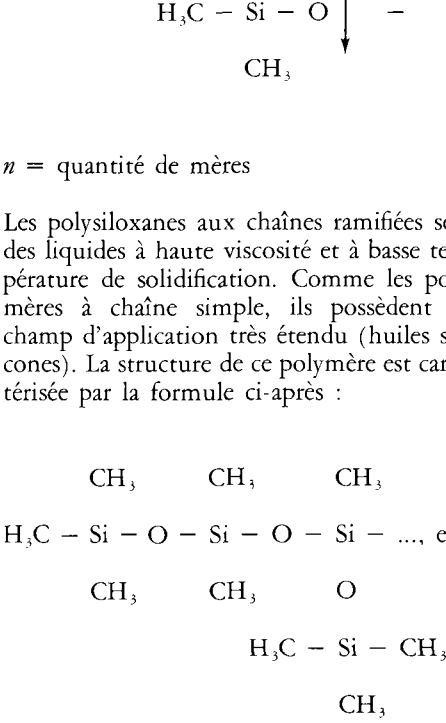
Les polysiloxanes aux chaînes linéaires ont des longueurs différentes et peuvent compter des milliers d'atomes de silicium par molécule. Leur poids moléculaire peut varier de 100 à plus de 10 000. On connaît des polymères dont le poids moléculaire atteint 5 millions. Les propriétés physiques des polysiloxanes varient selon la dimension des molécules. Liquides à viscosité croissante, ils peuvent se transmuer en corps solides plasti-

ques (polymères) de poids plus élevé. Sous forme liquide, ils ont une grande application pratique (huiles) et peuvent servir à de nouvelles transformations. Voici un exemple de formule de polymère à chaîne simple (terminée) :



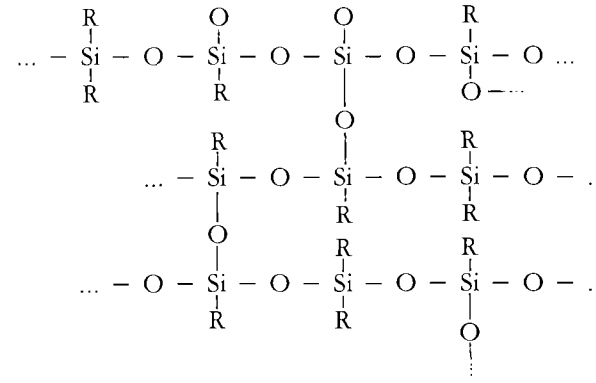
n = quantité de mères

Les polysiloxanes aux chaînes ramifiées sont des liquides à haute viscosité et à basse température de solidification. Comme les polymères à chaîne simple, ils possèdent un champ d'application très étendu (huiles silicones). La structure de ce polymère est caractérisée par la formule ci-après :



Polysiloxanes réticulés

Ce sont des polymères à structure très complexe. On distingue des polysiloxanes à faible poids moléculaire ayant une structure de cycles condensés, des polysiloxanes sphérocycliques de structures réticulaires plus complexes à 6, 8 et 12 atomes de silicium formant des tétraèdres (caractéristiques des silanes à petits radicaux organiques), ou bien, lorsque la structure comporte surtout des molécules tri- ou quadri-fonctionnelles (par exemple $SiCl_4$), des systèmes réticulaires tels que :



Le fragment de formule du polymère réticulé donné ci-dessus ne représente pas la structure réelle de type de polymère, mais il permet de comprendre la formation de la chaîne.

La consistance et les propriétés physiques de ces polysiloxanes dépendent de la structure et du poids moléculaire du polymère. Ce sont des liquides à consistance d'eau ou de sirop, des gels ou des masses dures. Les plus intéressantes du point de vue pratique sont les systèmes réticulaires dont le poids moléculaire est de l'ordre de 1 500 à 3 000 avec des groupements méthyl ou phényl.

Les polymères à haut degré de réticulation sont infusibles et insolubles dans tous les solvants.

Solidification des polysiloxanes. Certains silanes très actifs comme le diméthyledichlorosilane ou le méthyletrichlorosilane s'hydrolisent très vite sous l'influence de l'eau ; la libération d'acide chlorhydrique (HCl) provoque la condensation rapide des silanols et des siloxanes, pour aboutir au polysiloxane. On peut s'en rendre compte en envoyant les vapeurs de ces substances sur des plaquettes de verre propres. Dans le premier cas, le verre se couvrira d'une couche visqueuse, incolore, transparente et soluble de polymère linéaire (ou cyclique) et, dans le second, d'un film dur, laiteux et insoluble de méthylepolysiloxane de structure réticulaire.

Grâce à ces propriétés, les silanes sont employés, seuls ou en mélange, directement pour l'hydrophobisation ; ils donnent des revêtements entièrement réticulés.

L'hydrophobisation avec des monomères moins actifs crée une situation différente.

En général, on procède à leur hydrolyse partielle et à la polycondensation dans la solution, en présence d'un catalysateur ; puis elle est utilisée avant la gélification.

Les polysiloxanes liquides (huiles) ou solides (résines) trouvent davantage d'applications pratiques que les monomères. Pour transmuter les huiles en corps solides (revêtement) et donner aux résines des propriétés maximales (hydrophobité, résistance chimique, mécanique, adhérence au support, etc.), on les durcit parfois avec des durcisseurs adéquats, ou, plus souvent, en élevant la température. Le durcissement consiste en une réticulation plus poussée des molécules de polysiloxane facilitée par la présence de groupements fonctionnels libres dans le polymère (−CH) ou d'atomes d'hydrogène dans les liaisons Si−H. L'hydrogène se soumet assez facilement à l'hydrolyse vers le groupement hydroxyle et à une condensation plus forte ou à l'oxydation directe, conformément à la réaction :

$$-\,Si-H + HOH \xrightarrow{-H_2} -\,Si-OH$$

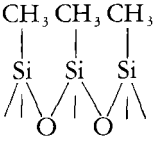
$$2\,-\,Si-H + O_2 \xrightarrow{-H_2O} -\,Si-O-Si$$

La dernière réaction se produit si, pour obtenir les polysiloxanes, on utilise des monomères sans substitut d'hydrogène dans les silanes [CH_3SiHCl_2, $(C_2H_5O)_3SiH$].

Propriétés hydrophobes des revêtements silicones. Les revêtements silicones ont d'excellentes propriétés. A part leur haut pouvoir hydrophobe, ils sont résistants aux poussières, aux basses et hautes températures. Ces caractéristiques les distinguent des autres liaisons hydrophobes.

Les propriétés hydrophobes des revêtements silicones résultent de l'orientation polaire de leurs molécules sur le support. Les groupes polaires s'orientent vers le support et les groupes hydrophobes vers l'extérieur :

Groupe hydrophobe



Groupe polaire

Par conséquent, une surface hydrophobisée avec des composés silico-organiques présente

un effet hydrophobe similaire à celui des paraffines. La mouillabilité des films silicones est proche de celle de la paraffine, dont l'angle de mouillage est de l'ordre de 105°. L'effet d'hydrophobisation obtenu à l'aide de divers composés silico-organiques dépend de nombreux facteurs. La qualité des revêtements dépend essentiellement du caractère chimique de la surface hydrophobisée, de son degré de nettoyage, de l'humidité du matériau et de l'air, ainsi que de la méthode adoptée pour l'étalement du film hydrophobe. Les différentes propriétés des revêtement dépendent du genre des composés silico-organiques et surtout du rapport moyen entre le radical et le silicium (*R*/Si), et du genre de substituant lié avec Si par la liaison Si-C qui n'est pas soumis à l'hydrolyse (groupements alcoyle, aryle). Le genre des groupes réactifs hydrolisables n'a qu'une importance secondaire. On n'a pas observé non plus de différence nettes entre les revêtements provenant de l'action des monomères et ceux formés à partir de composés partiellement condensés (préparations).

Méthodes d'hydrophobisation aux silicones. Suivant le genre de composé silico-organique, on peut appliquer différentes méthodes d'hydrophobisation des pierres.

Hydrophobisation en milieu gazeux

Les silanes de grande volatilité et de grande réactivité peuvent être utilisés pour l'hydrophobisation en milieu gazeux. L'objet peut être placé dans une pièce ou recouvert d'une feuille plastique (polyéthylène, polyester) ; on place ensuite dans la pièce un récipient plat contenant le monomère ou un mélange de monomères. La durée de l'hydrophobisation dépend de l'activité du composé silico-organique, de l'humidité de l'air et de la température ; elle peut varier de 10 à 30 minutes environ. Plus l'humidité et la température sont élevées, plus la durée de l'hydrophobisation est brève sans qu'il soit possible de déterminer la durée d'action des substances utilisées. Pratiquement, il convient de veiller à ce qu'elle ne soit pas trop longue, car cela risquerait de provoquer des efflorescences sur la surface de la pierre. On procède de préférence à ce traitement sous pression réduite, afin de garantir une pénétration rapide des vapeurs à l'intérieur des pores de la pierre.

Ce sont les dérivés halogénés des silanes, surtout le méthyletrichlorosilane et le diméthyledichlorosilane qui conviennent le mieux à ce genre d'opération. Les recherches effectuées sur l'hydrophobisation du verre ont permis d'établir que les meilleurs résultats sont obtenus à partir du mélange de ces deux dérivés dans la proportion de 3 à 7. Par contre, l'utilisation des alcoylealcoxysilanes, dont l'activité est trop faible, ne donne pas d'effets satisfaisants.

L'hydrophobisation aux vapeurs présente beaucoup d'avantages. L'opération est facile, peu onéreuse et efficace. Les vapeurs donnent naissance à des revêtements uniformes de faible épaisseur n'étanchant pas les pores et permettant de procéder à l'hydrophobisation structurale. La forte pression des vapeurs de silicones et leur diffusion aisée facilitent encore l'opération.

Les substances utilisées ont l'inconvénient de dégager du chlorure d'hydrogène qui forme avec l'eau des solutions d'acide puissant. Ces substances ne peuvent dont être utilisées que sur des matériaux résistant à son action.

Hydrophobisation aux solutions

Les dérivés halogénés des silanes sont également utilisés sous forme de solutions dans des solvants organiques. En URSS, on applique des solutions à 5 à 10% de ces composés dans l'essence, pour protéger des pierres en gypse, bien que l'acide chlorhydrique ait une action néfaste dont il faut tenir compte.

Les esters de l'acide orthosilicique et leurs dérivés alcoyles ne conviennent pas pour l'hydrophobisation en phase gazeuse, en raison de leur faible activité dans des conditions normales. C'est pourquoi, avant l'emploi, ils

sont soumis simultanément à l'hydrolyse et à la polycondensation.

Pour obtenir, par exemple, une solution partiellement condensée de tétraéthoxysilane, on mélange 130 ml de cette substance à 60 ml d'alcool éthylique et on y ajoute 20 ml d'eau et 2 gouttes d'acide chlorhydrique condensé. Après un bon mixage, on laisse reposer pendant une heure et l'on ajoute encore 90 ml d'ester. On mélange à nouveau le liquide et on laisse reposer 24 heures avant l'utilisation.

Pour obtenir un produit plus condensé, il suffit d'ajouter à 100 ml du mélange ci-dessus, obtenu après 24 heures, 20 ml de sel chlorhydrique dilué (1/5) et de mélanger. On dilue une heure après dans 100 ml d'eau. Le mélange est employé avant sa gélification.

S'agissant de l'hydrolyse et de la condensation pratique du tétraéthoxysilane, il faut signaler que cette substance ne convient pas pour l'hydrophobisation. En tant que substance quadrifonctionnelle (4 groupements $-OC_2H_5$), elle se transforme progressivement jusqu'à l'élimination de presque tous les groupes actifs. En étalant sur une surface quelconque un composé partiellement condensé, l'hydrolyse et la condensation se poursuivent dans le revêtement formé pour donner naissance à de la silice :

$$n\mathrm{Si}\,(\mathrm{OR})_4 \xrightarrow[-R\mathrm{OH}]{+\,\mathrm{H_2O}} n\mathrm{Si}\,(\mathrm{OH})_4 \xrightarrow[-\mathrm{H_2O}]{} (\mathrm{SiO_2})_n \cdot (\mathrm{H_2O})_m$$

Ainsi, par élimination des groupements $-OR$, les propriétés hydrophobes des revêtements diminuent jusqu'à devenir hydrophiles (mouillables).

Les films hydrophobes ne peuvent être obtenus qu'en utilisant des composés renfermant des radicaux alcoyles ou aryles liés à du silicium. Soumis aux lois de l'hydrolyse, ils conservent cependant les radicaux stables liés au silicium qui confèrent au polymère un caractère hydrophobe.

Dans la pratique, on utilise à la place des monomères des solutions partiellement condensées, principalement obtenues à partir soit de méthyle ou de phénylechlorosilanes, soit de méthylealcoxysilanes. Ce sont des solutions d'huiles et de résines. Les huiles méthylehydrogénosilicones, qui comprennent, en plus des radicaux méthyles liés de façon stable au silicium, des atomes actifs d'hydrogène conviennent le mieux pour l'hydrophobisation. Contrairement aux huiles silicones «pures» qui résistent à la chaleur jusqu'à 200 °C, les huiles contenant de l'hydrogène actif se gélifient à 120 °C et constituent des préparations facilement et rapidement durcissables (réticulables). Elles sont employées sous forme de solutions de 0,5 à 5% dans des solvants organiques (essence, toluène, xylène, tétrachlorure de carbone). Les huiles dont la viscosité est de l'ordre de 100 à 200 cSt sont très utilisées, surtout sous forme d'émulsion aqueuse.

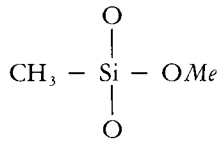
Pour obtenir un film très hydrophobe, il est nécessaire de chauffer les huiles méthylesilicones de 200 à 300 °C, et les huiles méthylehydrogénosilicones à 150 °C pendant 2 à 4 heures.

Les résines sont un autre constituant des solutions d'hydrophobisation. Les résines méthylephénylosilicones et méthylesilicones sont les plus couramment utilisées. Elles se dissolvent dans les mêmes solvants que les huiles. Afin d'obtenir des revêtements aux propriétés hydrophobes et mécaniques optimales, toutes les résines doivent être durcies par chauffage. Certaines d'entre elles qui forment après l'évaporation du solvant des films durs et non collants ont cependant de telles propriétés hydrophobes qu'il n'est pas nécessaire de les chauffer. Elles peuvent être utilisées pour l'hydrophobisation *in situ* des monuments en pierre.

En plus des solutions et des émulsions

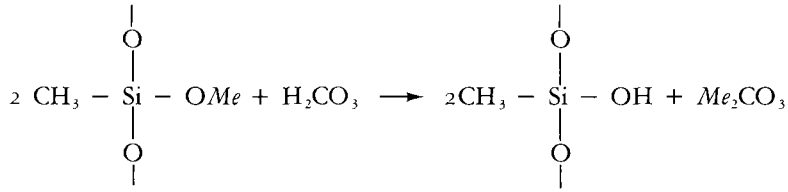
d'huiles et de résines, les résines méthylepolysiloxanes en solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium ou de potassium – autrement dit, les silanolanes ou les siliconianes – sont largement utilisées dans le bâtiment.

Leur formule serait la suivante :



où *Me* = potassium ou sodium

Du point de vue chimique, il s'agirait d'un sel – le sinolane de sodium ou de potassium. Leurs solutions sont commercialisées à une concentration de 20%. Leur réaction est fortement basique. La concentration des solutions utilisées pour l'hydrophobisation varie de 1 à 5%. Le film mince qu'elles forment sur la pierre réagit avec le bioxyde de carbone de l'air, provoquant la reproduction du méthylesiloxane selon l'équation :



La présence de groupes hydroxyles provoque la polycondensation, qui entraîne le réticulage de la résine, la rendant insoluble et hydrophobe.

Les propriétés des siliconianes sont telles que ces substances ne peuvent être recommandées pour la conservation. Elles ont le grave inconvénient de dégager du carbonate de sodium ou de potassium pendant le processus de reproduction de la résine, ce qui encrasse les pierres, augmente leur hygroscopicité et accélère leur destruction. La recommandation de laver les efflorescences une dizaine de jours après l'opération ne résout pas le problème. Les sels se trouvant sous le revêtement hydrophobe sont en effet pratiquement impossibles à éliminer. De plus, l'effet hydrophobe résultant de l'application de ces substances disparaît rapidement, de sorte que l'opération doit être répétée fréquemment.

Applications de substances hydrophobes pour la protection des biens culturels

Bien que n'étant pas parfaites, les substances hydrophobes citées ci-dessus peuvent être utilisées, selon les besoins, pour la préservation de certains bien culturels. Il convient cependant d'insister sur le fait que, si elles sont mal utilisées, elles peuvent causer de grands dommages.

Par exemple, elles ne peuvent être employées pour l'hydrophobisation superficielle si l'objet contient des sels hydrosolubles, la formation d'un film de ce genre entraînant l'écaillage des couches superficielles de l'ouvrage et la désintégration de ses couches plus profondes. L'action du revêtement hydrophobe, même très mince, peut être comparée à celle des couches d'étanchéité. Ce revêtement prévient la pénétration d'eau liquide à l'intérieur de la pierre poreuse, mais il empêche en même temps son passage des parties intérieures à la surface. L'eau ne peut donc s'évaporer que par les pores sous la surface, où s'accumulent les sels, dont la cristallisation entraîne les destructions indiquées ci-dessus.

De plus, le revêtement superficiel hydrophobe n'empêche ni l'infiltration de la vapeur d'eau ni sa condensation. Ce genre d'hydrophobisation ne préserve donc pas les ouvrages de l'humidité de l'air, pas plus

qu'elle ne les protège de l'eau sous pression hydrostatique.

L'hydrophobisation des monuments non isolés de l'eau souterraine, ne possédant pas d'isolation horizontale, par exemple, est particulièrement dangereuse. La présence d'un revêtement hydrophobe freinant l'évaporation de l'eau provoque un rebroussage de l'eau dans les objets plus élevé qu'avant leur hydrophobisation. Dans ce cas, l'hydrophobisation augmente l'humidité au lieu de la réduire.

L'hydrophobisation superficielle ne peut donc être appliquée qu'aux objets ne contenant qu'une quantité de sels solubles dans l'eau insuffisante pour constituer une menace pour la pierre (eau souterraine, eau coulant par les toits, les appuis de fenêtre, les corniches endommagées, etc.). On ignore encore l'influence de l'eau de condensation sur une pierre poreuse recouverte d'un film hydrophobe, mais il est possible qu'elle soit nuisible.

En conséquence, l'hydrophobisation superficielle n'est totalement sûre que pour les monuments en pierre non poreuse ou de faible perméabilité (calcaires, marbres). Leur hydrophobisation, qui était déjà appliquée, d'ailleurs, dans l'antiquité (cire), donne de bons résultats.

Pour préserver sans dommages les roches poreuses (calcaires légers, grès argileux, grès calcaires, etc.) de l'eau, la pratique enseigne de procéder comme suit : *a*) assurer la protection contre l'eau souterraine ; *b*) procéder au dessalement ; *c*) pratiquer l'hydrophobisation structurale.

Les deux premiers points se passent de commentaires, mais le troisième peut susciter des controverses. L'hydrophobisation structurale est-elle opportune ? Est-elle possible ? La réponse à la première question est simple : l'hydrophobisation structurale, effectuée, donc, dans toute la masse de l'ouvrage, dans ses pores superficiels comme dans ses pores intérieurs, dote l'objet tout entier de propriétés identiques. Ni l'eau de condensation (la condensation capillaire est plus difficile), ni les petites quantités de sels solubles ne peuvent être nuisibles. Les films hydrophobes intérieurs, empêchant ou limitant l'action solvante de l'eau et les réactions chimiques ainsi que le développement des organismes vivants, arrêtent les processus de destruction.

L'hydrophobisation structurale est-elle possible ? Ce problème n'a jamais été examiné pour les objets en pierre. Les essais effectués dans ce domaine sont trop peu nombreux pour qu'on puisse en tirer des conclusions précises.

La première difficulté réside dans l'introduction de l'agent hydrophobe à l'intérieur de la structure (texture) de l'objet. La deuxième est la création de conditions qui empêchent la migration de l'agent hydrophobisant.

L'introduction des substances hydrophobes ne soulève pas de difficultés pour de petits objets. On peut soit les soumettre en chambre à l'action de vapeurs volatiles et de composés silico-organiques facilement hydrolisables (halogénosilanes, si la pierre résiste aux acides), soit les immerger dans la solution d'une substance adéquate. Dans le cas d'ouvrages de plus grandes dimensions, saturés *in situ*, il faut appliquer la méthode de l'écoulement continu de la solution, pratiquée pour la consolidation structurale de la pierre.

Ni la projection de la solution ni son étalement à l'aide d'un pinceau ne peuvent convenir, car ils ne permettent pas à la substance hydrophobisante de pénétrer à plus de quelques millimètres de profondeur.

Le problème de la migration des substances hydrophobisantes à la surface de la pierre n'a pas encore été élucidé. On a constaté que des solutions à 5% de résines silicones ont le pouvoir d'hydrophobiser structuralement les pierres (« Silak M11 », production polonaise, et « Wacker 190 », production de la République fédérale d'Allemagne). Toutefois, la migration n'est pas totalement arrêtée et l'hydrophobisation intérieure se déroule vraisemblablement grâce à l'adsorption des résines.

Les solutions de résines polyvinyliques doivent avoir la plus grande viscosité possible et le séchage de l'objet doit s'effectuer lentement pour éviter la migration.

Quant aux cires et aux savons, leur aptitude de migration n'est pas connue. En pratique, on peut employer des solutions diluées ; trop concentrées, à température normale, elles formeraient des pâtes. Certaines de ces substances ne se dissolvent qu'à une température élevée (cire polyéthylène, cires à haut degré de polymérisation), ce qui peut être profitable pour l'hydrophobisation structurale. La solution chaude est introduite dans l'objet chauffé, qu'on refroidit après saturation. La pâte (gel) créée empêche la migration.

L'hydrophobisation structurale n'est pas encore pratiquée couramment. Il s'agit non seulement d'analyser le phénomène de la migration, mais aussi d'examiner l'influence des revêtements poreux formés par différentes substances (paraffine, polysiloxane et autres) et de voir s'ils protègent efficacement la pierre sans provoquer d'effets secondaires.

Le problème de la durabilité de l'action hydrophobe des substances étudiées doit être aussi résolu.

6 PROTECTION CONTRE LES GAZ AGRESSIFS

Le problème de la protection des biens culturels en pierre contre les gaz agressifs polluant l'atmosphère n'a pas encore trouvé de solution. La libération de gaz dont la concentration ne fait qu'augmenter altère de plus en plus vite les monuments. Pour arrêter ces processus de destruction, il convient de dresser des barrières qui, sans étancher la pierre, neutralisent les gaz et les empêchent de réagir avec les composants de la pierre. Seule la neutralisation peut protéger totalement les biens culturels de l'agression chimique, les autres traitements n'étant que des palliatifs.

Cette neutralisation peut résulter de la protection prophylactique des objets par un enduit ou des engobes de chaux. Ce procédé, appliqué dès le moyen âge, est cependant peu utilisé, car il modifie sensiblement l'apparence esthétique des monuments.

Pourtant, si l'objectif principal consiste à préserver les ouvrages de la destruction totale, il semble préférable d'accepter une déformation momentanée de l'objet, plutôt que de le voir périr.

Ces traitements ne concernent d'ailleurs que les monuments qui se trouvent dans des conditions particulièrement défavorables, comme les monuments situés dans des concentrations urbaines fortement industrialisées.

Ces solutions, très temporaires, pourraient être abandonnées dès lors que l'application de filtres dégazants et dépoussiérants serait généralisée.

C'est sans doute le revêtement de chaux qui assure la protection la plus efficace. Il prévient l'infiltration des acides agressifs dans les pores des pierres et constitue, en même temps, une couche retenant les sels solubles dans l'eau. De cette façon, les transformations chimiques et la destruction causée par les sels se déroulent dans le revêtement lui-même et non dans la pierre.

Les processus de destruction chimique du revêtement se déroulent principalement à sa surface. En entrant en réaction avec le carbonate de calcium (ou, dans les parties plus profondes, avec l'hydrogène), les acides le transforment en sels. Lorsque la réaction a lieu avec de l'acide sulfurique, Elle donne naissance à du gypse qui forme des couches superficielles sur le revêtement. Ainsi, le processus de neutralisation commence par la surface pour se déplacer vers les couches plus profondes du revêtement jusqu'à la transformation totale des carbonates, et c'est pourquoi les revêtements constituent la protection la plus efficace. Contenant d'importantes quantités de composés de chaux réagissant avec les acides, ils sont à même de protéger les monuments pendant très longtemps.

Pour que l'efficacité de ces protections soit totale, les revêtements doivent être exécutés en chaux de grande qualité, avec un bon

agrégat de marbre ou de calcaire. Ils doivent avoir une bonne porosité pour ne pas freiner le déplacement des sels hydrosolubles dans leurs pores.

Dans la pratique, l'application de ces revêtements est limitée. Il est difficile, en particulier, de les appliquer sur des sculptures, des décorations ou des éléments architectoniques sculptés, car ils pourraient déformer le cachet esthétique des ouvrages. L'utilisation du lait de chaux formant des engobes sur la surface du monument permet d'éviter cet inconvénient. L'opération est répétée après le séchage de la première couche et il est possible d'harmoniser les engobes avec l'environnement, par addition de pigments résistant à l'action des bases.

Contrairement aux revêtements, les engobes de chaux n'effacent que légèrement le relief des sculptures, ce qui permet de les utiliser dans tous les cas. Leur action protectrice contre les acides est sensiblement plus brève que celle des revêtements et leur aptitude à la cumulation des sels est faible. Ce traitement doit être répété pendant plusieurs années, après élimination des anciennes protections. Mais cette dernière opération est assez difficile à exécuter.

En dehors de la chaux, on a essayé d'utiliser d'autres agents de conservation, par exemple l'hydroxyde de baryum. Cette substance est beaucoup plus soluble dans l'eau (à 20°C $Ca(OH)_2$ [1,65 g/l], et $Ba(OH)_2$ [38,9 g/l]), et peut donc être employée sous forme de solution. Celle-ci n'est utilisée que pour la saturation des pierres poreuses. Elle pénètre facilement dans les pores et forme, après séchage de la pierre, une isolation intérieure avoisinant la surface.

Autrefois, on saturait les pierres à plusieurs reprises avec des solutions d'hydroxyde de baryum, pour étancher totalement les pores. Il apparaît que ce traitement était nuisible. Une barrière étanche peut en effet endommager la pierre par la voie de processus physiques: cristallisation des sels, congélation de l'eau. L'action de l'hydroxyde de baryum étant identique à celle de la chaux, il se transforme en carbonate insoluble dans l'eau en présence du bioxyde de carbone.

$$Ba\ (OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

de la même façon que l'hydroxyde se change en sulfate de baryum insoluble en présence de l'acide sulfurique. L'efficacité de la barrière protectrice dépend donc de la quantité d'hydroxyde de baryum introduite. Elle cesse d'agir lorsque le carbonate et l'hydroxyde de baryum ont réagi avec les acides. La différence entre les revêtements et les engobes de chaux résulte de ce que le sulfate produit s'accumule dans les pores intérieurs de la pierre et ne peut être éliminé. La répétition de l'opération aboutit à l'étanchéité de la pierre, qui ne peut qu'avoir un effet destructeur.

Le sulfate créé ne protégeant pas contre les nouvelles attaques des acides, et l'étanchéité étant nuisible, l'utilisation de l'hydroxyde de baryum constitue un traitement bien moins efficace que l'emploi de la chaux.

En résumé, ce sont les revêtements ou les engobes de chaux qui constituent la meilleure protection contre les gaz atmosphériques (surtout le gaz sulfurique). Leur emploi n'est toutefois indiqué que pour des ouvrages en pierre n'ayant subi aucune altération. Les monuments dont les pierres se désintègrent intérieurement ou extérieurement, se décomposent et s'écaillent ne peuvent faire l'objet d'un tel traitement que s'ils ont été préalablement consolidés.

Les résines synthétiques et leurs applications dans la conservation de la pierre

Annexe

INTRODUCTION

Les résines synthétiques sont des produits très intéressants pour les conservateurs. Tout d'abord, nous connaissons beaucoup de sortes de ces résines qui ont des propriétés très différentes. Il n'y a pas de résines naturelles possédant de telles variétés de propriétés. Elles sont molles ou dures, élastiques ou rigides, fragiles ou résistantes.

Connaissant les propriétés des résines synthétiques, nous pouvons choisir celle qui possède les caractéristiques indispensables pour nous.

L'industrie nous fournit chaque jour quantités de sortes de résines et c'est pourquoi nous sommes obligés de les étudier pour suivre l'évolution.

CLASSIFICATION DES RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Classification chimique des résines

Toutes les résines synthétiques résultent de trois types de réactions chimiques : polymérisation, polycondensation et polyaddition.

Le résultat de ces réactions se traduit par des composés macromoléculaires ou polymères. Leurs propriétés dépendent du type de polyréaction, car les résines qui en découlent possèdent des structures différentes.

Polymérisation. C'est une réaction pendant laquelle les composés chimiques simples forment des polymères et le produit dérivé ne se dégage pas. La masse moléculaire de ces polymères est une multiplicité de monomères (composés chimiques simples).

De cette réaction, on obtient les polymères, dans lesquels les molécules du monomère sont attachées les unes aux autres en longues chaînes. Les longueurs de ces chaînes peuvent être très différentes. Elles peuvent comprendre quelques-unes ou quelques dizaines de milliers d'unités analogues.

C'est ainsi que, lorsqu'il s'agit de polyéthylène, les chaînes se forment par suite de la jonction de l'éthylène :

éthylène :

$$CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$$

– Molécules qui se composent de quatre particules de monomère (éthylène).

Comme nous le voyons, la chaîne du polymère précitée se compose de molécules de l'éthylène et c'est pourquoi nous pouvons écrire la formule chimique suivante :

$$[-CH_2 - CH_2 -]_n$$

où n représente le nombre de particules monomères constituant la chaîne. On appelle souvent ce nombre N « degré de polymérisation » et on lui donne cette formule :

DP = Poids moléculaire de polymère / Poids moléculaire de monomère

Il ressort de cette formule que le degré de polymérisation exprime la grandeur moyenne des molécules du polymère.

On peut dire que la propriété des résines dépend du degré de la polymérisation. Les résines ayant un degré de polymérisation faible ont le point de ramollissement le plus bas, sont molles ou fragiles et se dissolvent facilement dans les solvants.

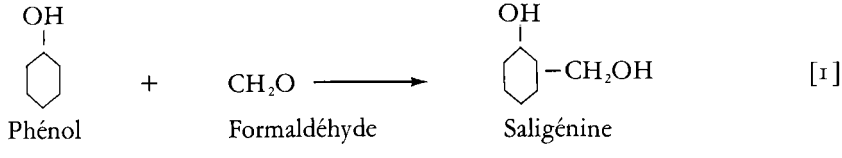
Les polymères ayant un plus grand degré de polymérisation ont des propriétés différentes. Ils ont un point de ramollissement élevé, ils sont assez durs et résistants et leur solubilité est difficile. Les solutions à base de ces résines ont une grande viscosité : Pokar – 3 ordinary 20% P.M.B.

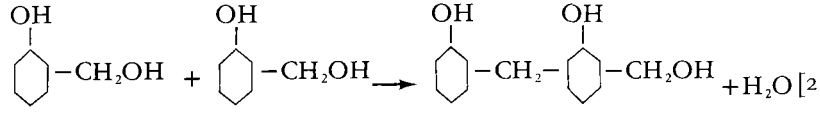
Parmi les résines de polymérisation, nous pouvons citer les résines suivantes : les polyacrylates et les polyméthacrylates, l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le polyéthylène, le polystyrène, etc.

Polycondensation. Par opposition à la polymérisation, la polycondensation est une réaction au cours de laquelle se dégage un produit dérivé. Il est évident que, dans ce cas aussi, les composés chimiques simples forment des combinaisons monomoléculaires.

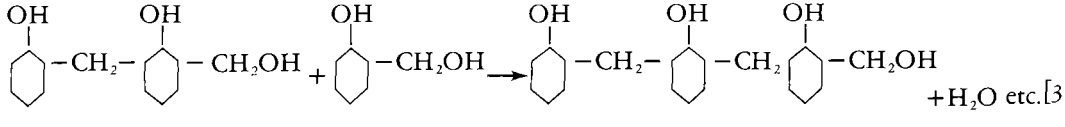
Pourtant, on peut dire que, pendant cette réaction, il y a possibilité de formation de deux sortes de polymères. Une sorte qui a la propriété semblable aux résines obtenues par voie de polymérisation. A la deuxième sorte appartiennent les résines qui ont la capacité de réaction chimique.

La formation des résines obtenues par voie de polycondensation est la suivante :



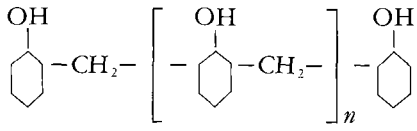


La molécule de saligénine forme un composé et l'eau se dégage.



Le composé double forme avec la saligénine une molécule triple. Comme nous le voyons, le phénol forme avec le formaldéhyde une combinaison monomoléculaire et, pendant cette réaction, l'eau se dégage. Le résultat donne une résine phénolique.

Nous pouvons écrire la formule définitive de cette résine :



ou *n* représente le nombre de particules entre parenthèses constituant la chaîne.

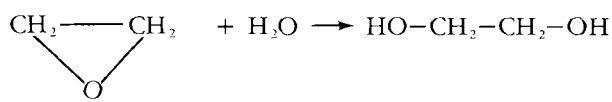
Dans le cas des polymères obtenus par voie de polycondensation, leurs propriétés dépendent du degré de polymérisation et de la structure de ces polymères qui se forment après leur durcissement.

En liaison avec la structure des polymères, certaines résines sont solubles dans les solvants et d'autres ne le sont pas. Les unes sont molles et fragiles, les autres dures et résistantes.

On obtient très rarement le premier type de ces résines, par exemple la résine novolaque.

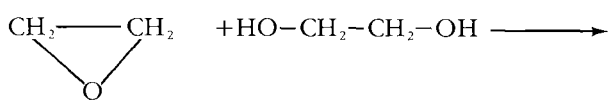
Parmi les résines du deuxième groupe on peut citer les résines suivantes: bakélite, alkydale, urée-formol, mélamine-formol, polyester et époxyde.

Polyaddition. Cette réaction est un type intermédiaire de polyréaction. Elle a des traits communs avec la polymérisation et la polycondensation ; de même que pendant la polycondensation, nous pouvons obtenir dans ce cas des résines solubles ou insolubles. Elles peuvent se ramollir ou résister à la température. Par exemple, nous pouvons obtenir comme résine du premier type de l'oxyde d'éthylène. La réaction de la polyaddition de cette combinaison est la suivante :



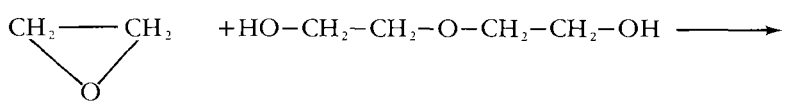
[1]

Oxyde d'éthylène Eau Éthylène-glycol



[2]

$\longrightarrow OH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ Molécule double



[3]

$\longrightarrow OH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ Molécule triple

On peut écrire le résultat de cette réaction sous la forme :

$$HO-CH_2-CH_2-O \quad [-CH_2-CH_2-O]_n -CH_2-CH_2-OH$$

Cette résine est le polyéthylèneglycol.

Dans le cas de ces résines, les propriétés physiques et mécaniques dépendent aussi du degré de la polymérisation. Par exemple, la résine ci-dessus peut être un liquide, une masse semi-liquide, ou un solide ayant la propriété des cires.

Les résines du deuxième type sont plus souvent appliquées. Comme nous l'avons dit, elles sont insolubles et ne fondent pas pendant le chauffage.

Les réactions chimiques pour obtenir ces résines sont plus compliquées et c'est pourquoi nous ne donnerons pas de formules. Mais il faut dire que les résines polyuréthanes qui appartiennent à ce groupe sont souvent appliquées actuellement.

Certains spécialistes insèrent dans ce groupe les résines époxydes parce qu'elles durcissent par voie de polyaddition.

La classification que nous avons présentée ci-dessus a un caractère chimique.

Classification des résines d'après leurs propriétés

Pour rendre la tâche plus facile, on divise les résines en deux groupes fondamentaux. Dans ce cas, nous prendrons en considération les propriétés physiques des résines. Au premier groupe appartiennent les résines qui se ramollissent à haute température et qui sont solubles dans les solvants. Elles ne perdent pas cette propriété pendant le chauffage.

On appelle les résines du premier groupe les résines réversibles ou thermoplastiques.

Les résines qui appartiennent au deuxième groupe ne se ramollissent dans aucune température après le durcissement et ne sont pas solubles dans les solvants. Elles perdent leur solubilité à la suite du chauffage ou sous l'influence des catalyseurs.

On appelle les résines du deuxième groupe des résines irréversibles ou thermodurcissables.

On peut souligner que les propriétés des résines réversibles et irréversibles décident de leur emploi dans le domaine de la conservation des objets d'art.

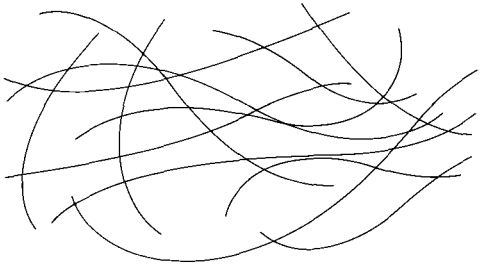
Constitution chimique des résines

Les propriétés des résines mentionnées ci-dessus découlent de leur structure chimique.

Dans les résines thermoplastiques (réversibles), les monomères sont attachés les uns aux autres de manière à former des réseaux bidimensionnels.

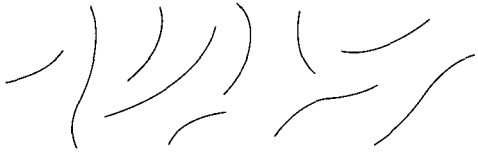
Nous les avons présentés ci-dessus en nous basant sur le polyéthylène et le polyéthylèneglycol.

En général, nous pouvons schématiser la structure de ces résines de la manière suivante :



Comme nous le voyons, les chaînes du polymère sont longues et entrelacées. Entre les chaînes, il y a les forces intermoléculaires, ou forces de van der Waals. Ces forces sont faibles.

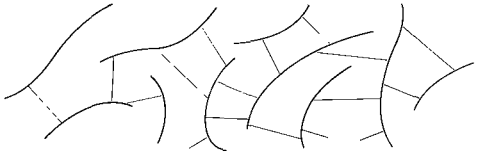
Les résines thermodurcissables ont aussi au commencement une structure bidimensionnelle. Le dessin suivant la représente :



Dans ce cas, les chaînes du polymère sont courtes et, de ce fait, les polymères ont ordinairement l'aspect d'un liquide épais ou d'un corps solide et fragile qui se ramollit à très basse température. Entre les chaînes apparaissent aussi les forces de van der Waals.

Après le chauffage ou sous l'influence de l'agent de durcissement, la résine perd sa structure bidimensionnelle et forme une structure tridimensionnelle réticulaire.

Nous pouvons représenter ce phénomène à l'aide du dessin suivant :



Dans ce cas, les chaînes du polymère sont attachées l'une à l'autre à l'aide des liaisons chimiques et forment de grandes macromolécules – le réseau réticulaire. Ces liaisons chimiques ont une grande force.

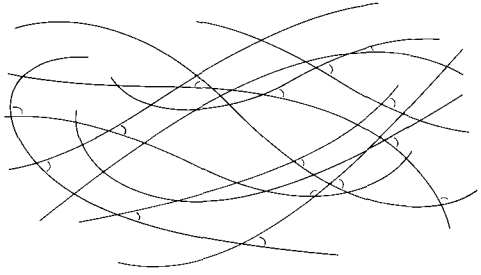
Après le durcissement, ces résines deviennent dures et insolubles.

A ce stade, nous devons dire que certaines résines qui ont une structure bidimensionnelle peuvent perdre leur structure primitive et se transformer en forme réticulaire. Cette transformation a lieu à la suite de la formation de « ponts » entre les chaînes linéaires de résine. Nous appelons ce phénomène le « pontage ».

Les résines suivantes forment assez facilement des « ponts » : tous les polyacrylates, le polyméthacrylate de butyle, le chlorure de polyvinyle, le polyéthylène, le polystyrène, etc.

La transformation de ces résines se produit sous l'influence de la lumière du soleil, de la température et d'autres agents.

Le dessin suivant représente un pontage de polymère :



Dans ce cas, les « ponts » entre des chaînes sont plus rares que dans les polymères thermodurcissables.

Les transformations entraînent aussi des changements des propriétés physiques et chimiques des résines. Celles-ci perdent leur solubilité dans les solvants, leur élasticité, et deviennent fragiles, elles peuvent aussi craquer, s'obscurcir et devenir jaunes. Cette transformation ne suit pas toujours le changement de la propriété optique et la perte de la propriété mécanique des résines. Le polyméthacrylate de butyle, par exemple, a tendance à devenir insoluble par « pontage » sous l'action de la lumière, sans toutefois changer d'aspect.

MÉTHODES D'OBTENTION DES RÉSINES ET DE LEURS FORMES COMMERCIALES

Résines thermoplastiques

Presque toutes les résines thermoplastiques sont obtenues par voie de polymérisation des monomères.

Pour obtenir cette réaction, on emploie, dans la pratique, les méthodes suivantes : polymérisation en masse, polymérisation en émulsion (dispersion), polymérisation en suspension (en perles) et polymérisation en solution.

Les méthodes d'obtention des résines ont une influence sur leurs propriétés physiques et mécaniques, ainsi que sur leurs formes commerciales.

Polymérisation en masse. Pendant la polymérisation en masse, le monomère forme un bloc

de polymère. Quelque blocs sont appliqués directement, par exemple les plaques de polyméthacrylate de méthyle (le verre organique).

On peut dissoudre dans des solvants convenables d'autres blocs de polymères après effritement.

Nous pouvons employer des solutions pour la conservation, par exemple les solutions d'acétate de polyvinyle ou de polyméthacrylate de butyle.

Les produits que nous obtenons par cette méthode ont d'ordinaire un grand degré de polymérisation et, grâce à cela, ils ont une bonne propriété mécanique et physique (le point de ramollissement est grand), mais leurs solutions ont une grande viscosité.

On peut effectuer très simplement la polymérisation en bloc après élimination de l'inhibiteur qui arrête la polymérisation du monomère : on ajoute le catalyseur et on chauffe le monomère à la température définie ; quelque temps après se forme un bloc de polymère.

Polymérisation en émulsion. A l'aide de la polymérisation en émulsion, nous obtenons un produit dans lequel la résine reste en suspension dans l'eau sous forme de fines particules. Ces émulsions sont obtenues de telle manière que le monomère se disperse dans la phase aqueuse et après chauffage de ces émulsions dans une température définie, les polymères se forment.

Nous pouvons appliquer les émulsions directement à la conservation, mais on peut dire qu'elles ne sont pas propres. Outre la résine, elles contiennent des composants comme les émulsifiants, les stabilisateurs, les plastifiants et d'autres combinaisons chimiques.

Les particules des résines sont aussi de grandeurs très différentes.

Les composants secondaires ont une grande influence sur la propriété des revêtements qui se forment à la suite de la volatilisation de l'eau. Ils diminuent la résistance des résines à l'action de l'eau. Sous l'influence de l'eau, les revêtements ou les joints de colle gonflent beaucoup et leur imbibition d'eau est aussi très élevée.

Certaines émulsions ne résistent pas à la lumière du soleil parce qu'elles possèdent des composants inutiles.

En général, on peut dire que les revêtements obtenus à partir des émulsions ont des propriétés néfastes, par opposition aux revêtements obtenus à partir des solutions organiques.

En revanche, leur grande qualité est l'absence de solvants organiques qui sont particulièrement toxiques et combustibles. Les émulsions ne sont pas dangereuses dans le travail.

Les revêtements qui se forment à partir des émulsions se distinguent encore par une propriété intéressante : ils sont poreux, au contraire des revêtements obtenus à partir des solutions qui ne le sont pas.

L'application des émulsions est différente. Nous pouvons les employer comme couches de protection et de décoration, ou comme colles. Par contre, on ne peut pas appliquer les émulsions à l'imprégnation (saturation) des objets poreux parce que les particules de résines ne peuvent pas s'infiltrer dans les pores de la pierre, du bois, du papier, de la brique ou de l'enduit. Les pores de ces objets sont plus petits que les particules des résines. Les plus petites particules des résines dans l'émulsion ont une dimension de 0,1 micron environ.

En considération de ce que nous avons dit ci-dessus, il faut constater que les émulsions des polymères ont des propriétés très différentes (bonnes ou mauvaises). Comme il y a sur le marché une large gamme de ces émulsions, on ne peut pas les appliquer sans avoir une bonne connaissance du produit défini.

Outre la connaissance de la composition chimique de l'émulsion, il faut savoir aussi la température minimale à laquelle se forme le revêtement. Chaque émulsion a sa température propre et nous n'avons pas le droit de l'employer à une température moins basse, sinon les revêtements seront mauvais.

On peut dire aussi que les résines des émulsions ont ordinairement un degré de polymérisation élevé.

Polymérisation en suspension. La méthode de polymérisation en suspension est semblable à la polymérisation en émulsion. On mélange le monomère avec l'eau, le catalyseur, le stabilisateur, après quoi on chauffe le tout. Dans ce cas, par contre, l'émulsion ne se forme pas, mais les résines créent des perles de dimensions allant de fractions de millimètre jusqu'à quelques millimètres. Les perles sont ensuite lavées et grâce à cela ne possèdent pas de substances inutiles: les résines sont donc propres.

Les résines obtenues en suspension sont semblables aux blocs de polymères qui se forment pendant la polymérisation en masse. Elles ont un haut degré de polymérisation.

Ces résines sont employées sous forme de solution ou de poudre dans le système de polymérisation polymère-monomère.

Polymérisation en solution. La dernière méthode dont nous voulons parler est la polymérisation en solution. Elle est très simple: on mélange le monomère avec le solvant et on chauffe le tout. Quelques heures après se forme une solution épaisse. Ces résines ainsi obtenues ne sont pas de bonne qualité parce qu'elles ont un très bas degré de polymérisation et possèdent des substances inutiles comme le monomère et le catalyseur.

Résines thermodurcissables

Comme nous l'avons dit, les résines thermodurcissables se trouvent sur le marché sous les formes solubles parce que leurs structures primaires sont en chaîne. Avant de les employer, il faut y ajouter des agents de durcissement.

Après un certain temps, à la température ambiante ou à une température plus élevée, les résines perdent leur structure linéaire et se transforment en polymères réticulaires tridimensionnels.

On peut avoir des résines thermodurcissables sous forme liquide ou solide. Les liquides ont la capacité de durcir à la température ambiante, à une température plus élevée, ou dans les deux conditions. Par exemple, on peut durcir les résines suivantes à la température ambiante ou à une température plus élevée que celle-ci grâce à l'addition des agents de durcissement : époxydes, polyesters, polyuréthanes. Mais on peut durcir les résines phénoliques seulement par chauffage, avec ou sans agents de durcissement.

On peut durcir les résines solides exclusivement à une température élevée après addition des agents de durcissement, par exemple les résines époxydes et la résine novolaque.

Enfin, on peut durcir les solides également à la températures ambiante, mais après une dissolution dans les solvants, par exemple les résines: époxydes, mélamine-formol, urée-formol, silicones. On durcit les résines époxydes et les silicones seulement avec les agents de durcissement.

Pour obtenir des résines de bonne qualité, il faut bien connaître les conditions du durcissement. Chaque résine exige certains agents de durcissement avec leurs quantités propres, ainsi qu'une température et un temps définis. Si l'on néglige ces prescriptions, on n'obtient pas de bons résultats.

MODIFICATION DES RÉSINES

Beaucoup de résines ont le défaut d'être fragiles. Pour y remédier, on peut les modifier par voie chimique ou physique.

Modification par voie chimique

Résines thermoplastiques. Les méthodes chimiques reposent sur la polymérisation des monomères en présence d'autres composants qui ont la capacité de réagir avec les monomères. A cette fin, on utilise souvent le deuxième monomère et, par effet de polymérisation, nous obtenons le polymère, qui se

distingue par une nouvelle propriété et qu'on désigne du nom de copolymère.

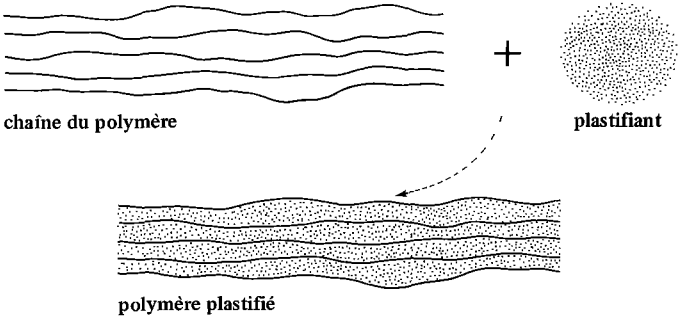
On trouve sur le marché un très grand nombre de ces résines. Pour la conservation, nous appliquons les copolymères suivants : «Paraloïd» et «Primal» (copolymères de méthacrylate d'éthyle et d'acrylate de méthyle), «Vinoflex NP 400» (copolymère de chlorure de polyvinyle et d'éther isobutyle vinylique, d'éthylène et acétate de vinyle), etc.

Ces produits ont une grande qualité : leurs propriétés sont stables, par opposition aux polymères qui sont modifiés par voie physique.

Résines thermodurcissables. Nous avons dit que les résines thermodurcissables sont obtenues à partir de deux ou plusieurs composants. Si nous les changeons, nous pouvons obtenir une gamme de résines très différentes : dures, molles, élastiques. Tout d'abord, on peut citer ici les résines à propriétés différentes : polyuréthane, polyester et quelques sortes de résines époxydes. Nous ne pouvons pas beaucoup changer les propriétés des résines suivantes : phénolique, mélamine-formol et urée-formol. Toutes les résines obtenues par voie chimique sont plus stables que celles obtenues par modification physique.

Modification par voie physique

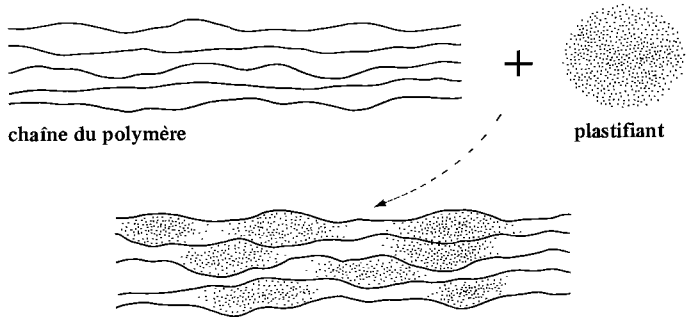
Résines thermoplastiques. Pour modifier les résines par voie physique, on peut appliquer des liquides (rarement des corps solides) qui ont une volatilité très petite. Les liquides doivent avoir la capacité de solubiliser les résines. Ce sont de vrais solvants des résines et c'est pourquoi nous les appelons plastifiants primaires. Le dessin ci-dessous présente l'action de ces plastifiants.



Nous voyons que le plastifiant a pénétré entre les chaînes du polymère et les a élargies. Sous l'effet de ce phénomène les forces entre les macromolécules subissent un affaiblissement. Les plastifiants primaires sont très actifs et on peut les appliquer en petites quantités. Ils s'unissent bien avec les résines et se dégagent des polymères assez lentement.

Les liquides qui ne peuvent solubiliser les résines, mais les gonflent seulement, sont appelés plastifiants secondaires. Ils ne peuvent pas bien plastifier les résines parce qu'ils ne pénètrent pas bien entre les chaînes. Le dessin ci-dessous explique ce phénomène.

Comme nous le voyons, le plastifiant a rempli seulement les endroits où les espaces entre les chaînes étaient plus grands que normalement. Cela ne suffit pas pour bien plastifier les résines. Outre cela, ces plastifiants ont aussi une très faible affinité avec les polymères, et c'est pourquoi ils exsudent facilement des résines.



Résines thermodurcissables. La possibilité de plastifier des résines thermodurcissables est très limitée par leur structure réticulaire. Il est possible d'ajouter beaucoup de plastifiants dans les résines mais après leur durcissement l'excès des plastifiants se dégage de la structure compacte – les plastifiants ne peuvent pas bien dissoudre ces résines. Plus les résines ont un degré élevé de réticulation et plus il est difficile de les plastifier. Ainsi, il n'est pas possible de plastifier les résines suivantes : phénolique, mélanine-formol et urée-formol. En revanche, on peut, jusqu'à un certain point, plastifier les résines suivantes : époxydes, polyesters, alcydales.

Le fonctionnement des plastifiants est analogue à l'action des plastifiants secondaires sur les résines thermoplastiques. Dans ce cas, les plastifiants s'infiltrent seulement dans les endroits où les espaces entre les molécules des polymères sont plus grands que normalement. Ce phénomène limite la quantité des plastifiants qu'on peut ajouter.

Pour les résines thermodurcissables, on emploie les mêmes plastifiants que pour les résines thermoplastiques.

Les résines citées ci-dessus, modifiées par les plastifiants, se conservent de la même manière que les résines thermoplastiques. Dans ce cas, les plastifiants subissent une migration et se volatilisent.

Appréciation des plastifiants

Il faut constater qu'il n'existe pas de plastifiants qui possèdent de bonnes qualités du point de vue des conservateurs.

Les résines avec plastifiants secondaires comme le phosphate de triphényle ou l'huile de ricin vieillissent vite. Les résines avec plastifiants primaires comme les phosphates de tricrésyle et le triéthyle ou les phalates d'éthyle, le butyle, l'amyle et l'actyle sont plus dures, mais elles deviennent aussi jaunes, poreuses et fragiles.

Les principaux défauts des plastifiants sont les suivants : jaunissement, tendance au ressuage sur la surface de revêtements, volatilisation et infiltration des plastifiants dans les matériaux avec lesquels ceux-ci sont en contact.

On ne peut appliquer les résines avec plastifiants que comme revêtements protecteurs sur les matériaux non poreux (métaux, verre, porcelaine). Dans ce cas, on peut les faire sortir facilement de la surface des objets.

On évitera d'employer des résines avec les plastifiants comme les vernis sur les tableaux, car il peut arriver que le plastifiant migre vers la peinture qu'il ramollit. Par ailleurs, il ne faut pas appliquer ces substances dans les cas d'imprégnation de matériaux poreux (pierre, bois, brique). Nous avons observé qu'après un certain temps, les objets imprégnés (par exemple le bois) perdent leur propriété primordiale – leur élasticité – et paraissent fragiles.

Seules les résines plastifiées par voie chimique donnent de bons résultats dans la conservation. Pour cela, nous préférons les copolymères ou les résines non modifiées qui, par leur nature, sont élastiques.

Le tableau ci-dessous indique la volatilité des plastifiants qui sont le plus souvent employés :

Volatilité des plastifiants
(en pourcentage – 10g ; 10 jours ; 100 °C)

Nom du plastifiant	Formule chimique	Volatilité
Camphre	$[C_{10}H_{16}O]$	99,8 (2 jours)
Huile de ricin		0,1
Phtalate de butyle	$[C_6H_4(COOC_4H_9)_2]$	8,2
Phtalate de diamyle	$[C_6H_4(COOC_5H_{11})_2]$	8,1
Phtalate de dioctyle	$[C_6H_4(COOC_8H_{17})_2]$	0,5
Phosphate de triphényle	$[(C_6H_5O)_3\ PO]$	1,0
Phosphate de tricrésyle	$[(CH_3C_6H_4O)_3\ PO]$	0,5

PROPRIÉTÉS DES RÉSINES EMPLOYÉES POUR LA CONSERVATION DE LA PIERRE

Les résines employées pour la conservation de la pierre dépendent du genre d'action que l'on veut effectuer sur l'objet en pierre. En général, les résines sont employées aux fonctions suivantes : consolidation, collage, bouchage des pertes de la pierre et hydrophobisation.

Nous ne parlerons pas ici de l'hydrophobisation, parce qu'elle requiert des résines de silicones qui font l'objet d'autres travaux. Les résines organiques ne se prêtent pas à cette fin, car leurs propriétés hydrophobes sont pires.

Propriétés des résines employées pour la consolidation de la pierre

Pour consolider la pierre, il faut appliquer des résines qui ont une très grande résistance mécanique et une très grande résistance à la compression. Seules de telles résines peuvent renforcer la pierre de manière satisfaisante., En employant une résine faible et fragile, on ne peut pas renforcer la pierre, parce que la consolidation finale est une fonction de la résistance de la résine. Par conséquent, on n'obtiendra pas de bons résultats si l'on applique à la consolidation de la pierre les combinaisons suivantes : *a*) résines naturelles (dammar, mastic, colophane) ; *b*) cires (cires d'abeilles, osocérite, paraffine et Cosmolloïd, polyéthylène-cire et polyéthylèneglycol) ; *c*) résines synthétiques (novolaque, AW 2 [polycyclohexanoïne], acétate de polyvinyle, quelques polyacrylates et polyméthacrylates, polyvinylbutyrale, etc.).

Toutes les combinaisons citées ci-dessus sont fragiles, élastiques ou molles. Elles n'ont pas une grande résistance.

Pour renforcer dans une certaine mesure la pierre avec ces résines, il faut les saturer à l'aide d'une solution très concentrée. Cependant, les pores de la pierre se boucheront en grande partie.

L'opération effectuée avec la solution à grande concentration rendra impossible une imprégnation répétée de la pierre. Cela est contraire aux principes suivis par les conservateurs, parce que nous devons avoir la possibilité d'imprégner plusieurs fois l'objet, sinon il risque de subir une détérioration. Cette condition est très importante et, pour la réaliser, nous sommes obligés d'appliquer des solutions diluées.

Les essais en laboratoire démontrent qu'une solution de résine à concentration déterminée diminue deux fois la porosité de la pierre par rapport à la concentration de cette solution. Par exemple, une solution à 20% diminue de 40% la porosité de la pierre. Par conséquent, une solution à 50% obstruera totalement les pores de la pierre. En

pratique, nous rencontrons surtout ce phénomène lors de l'emploi de solutions ayant tendance à entraîner la migration des résines.

Nous pensons que la solution à concentration de 5 à 10% suffit pour consolider la pierre, mais, comme nous l'avons dit, les résines doivent être très résistantes.

En outre, elles doivent avoir les propriétés suivantes : être incolores et résistantes à la lumière, être résistantes à l'eau et aux variations de température, à l'action des microorganismes et au vieillissement ; les solutions doivent avoir une faible viscosité.

Les résines appliquées aux objets qui se trouvent en milieu extérieur doivent avoir ces propriétés. Pour les objets se trouvant à l'intérieur, on peut employer des résines de qualité inférieure. Il n'est pas besoin d'expliquer la nécessité d'utiliser les résines ayant les propriétés énumérées ci-dessus. La résistance à tous les agents décide de la durée des objets imprégnés.

Nous tenons cependant à appeler l'attention sur le dernier point – la viscosité de la solution. Cette propriété a une très grande influence sur la vitesse d'infiltration des solutions dans les pores des pierres. Elle dépend principalement du degré de polymérisation des résines. Quand la résine a un bas degré, la solution a aussi une faible viscosité. Au contraire, un degré élevé de polymérisation augmente la viscosité de la solution. Les solutions à viscosité excessive ne peuvent pas s'infiltrer dans la pierre.

Comme on le voit, la condition ci-dessus est en contradiction avec le postulat concernant l'emploi des résines thermoplastiques de plus haute résistance mécanique. Nous ne devons pas appliquer les résines à grand degré de polymérisation, et donc ayant une grande résistance mécanique, parce que les solutions auront une haute viscosité. D'un autre côté, nous ne devons pas employer les résines à faible degré de polymérisation, ou, autrement dit, qui donnent des solutions à faible viscosité, parce que la résistance mécanique de ces résines est faible.

Dans ce cas, nous ne pouvons qu'appliquer des résines ayant un degré moyen de polymérisation (ni trop grand, ni trop bas).

Pour finir, nous devons signaler les résines thermoplastiques qui sont employées pour la consolidation de la pierre (il n'y en a pas beaucoup). Par exemple : polyméthacrylate de méthyle, polyméthacrylate de butyle, copolymère de polyacrylate de méthyle, acrylate de méthyle (Paraloïd).

Par ailleurs, lorsqu'il s'agit des résines thermodurcissables, nous pouvons en solubiliser quelques-unes dans les solvants, par exemple les résines : époxydes, mélamine-formol, urée-formol, phénolique ; ainsi nous obtiendrons des solutions de très petite viscosité. On peut durcir ces résines dans les solvants et c'est pourquoi quelques-unes d'entre elles peuvent être utilisées pour la consolidation structurale de la pierre.

Une résine comme le polyester ne peut pas être employée dans ce cas, parce qu'il n'est pas possible de la durcir dans les solvants. Cette résine non diluée a une viscosité trop grande pour l'imprégnation de la pierre.

En pratique, nous ne pouvons appliquer qu'une résine pour la consolidation de la pierre : la résine époxyde. Elle a une très grande résistance mécanique (à la compression et à la flexion, environ 1500 kg/cm^2) et la viscosité de sa solution est très petite.

Comme nous le verrons, sa propriété répond à peu près à toutes les conditions posées par les conservateurs.

En général, on constate que les résines thermodurcissables ont une meilleure propriété pour la consolidation de la pierre que les résines thermoplastiques. Leur supériorité réside dans une grande résistance mécanique, une très basse viscosité des solutions et la possibilité de renforcer la pierre.

Elles présentent toutefois certains défauts : manque de réversibilité et tendance à jaunir.

Propriétés des résines employées pour le collage

Les résines que nous employons pour le collage doivent avoir les propriétés suivantes : adhésion à la pierre, résistance à l'eau, aux

variations de température, à l'action des micro-organismes et au vieillissement, coefficient de dilatation proche de celui de la pierre, aspect incolore et résistance à la lumière. Dans le cas du collage de la pierre poreuse, la résine doit former un joint également poreux et les solutions des résines ne doivent pas former des joints épais.

Parmi les conditions énumérées ci-dessus, nous devons en expliquer quelques-unes.

Si la colle a une bonne adhésion à la pierre, la durabilité du collage dépend du coefficient de dilatation de ces deux matériaux. S'ils ont un coefficient différent, le décollage de ces matériaux ou la fissuration de la pierre peut se produire sous l'effet des variations de température. Le second phénomène se produit quand les forces d'adhésion et de cohésion de la colle sont plus grandes que la résistance de la pierre. La fissuration a lieu à la suite de la dilatation de la colle.

Comme nous le savons, toutes les résines ont un coefficient de dilatation plus grand que celui des pierres et c'est pourquoi on doit mélanger les colles avec des fillers minéraux, en particulier quand l'espace entre les deux parties de la pierre est assez grand.

On peut employer comme fillers la silice à différents degrés de finesse ou d'autres poudres qui se distinguent par un petit coefficient de dilatation.

Un autre problème important est la porosité du joint de colle dans le cas du collage d'une pierre poreuse. Nous avons constaté qu'un joint de résine non poreux peut avoir une influence néfaste sur l'objet en pierre poreuse. Cela arrive quand un objet se trouve dans un environnement défavorable et plus particulièrement en contact avec l'eau souterraine. Dans ce cas, le joint non poreux peut empêcher la migration de l'eau dans la pierre ainsi que le dessèchement de celle-ci. En conséquence, les sels compris dans l'eau se cristallisent dans les parties qui sont à la limite de la pierre et du joint de résine. Cette cristallisation provoque la destruction de la pierre, qui subit une désintégration dans les parties où se déposent les sels.

La destruction peut aussi avoir lieu sous l'action de l'eau qui gèle et dégèle (sous l'effet d'une variation de température) à la limite de la pierre et du joint de colle.

Pour éviter ces défauts, on peut mélanger la colle avec des fillers minéraux, de manière à ne pas changer l'adhésivité de la colle.

Si on colle des parties de la pierre, il suffit d'un mince joint de colle pour avoir un bon collage. Cela permet d'éliminer les défauts étudiés ci-dessus.

Pour obtenir un joint mince de colle, nous devons réaliser deux conditions : ne pas appliquer trop de colle à la surface de la pierre ; employer une colle de faible concentration mais d'adhésivité suffisante.

Nous pouvons satisfaire à la deuxième condition en prenant pour le collage des résines à haut degré de polymérisation. Dans ce cas, la solution de cette résine aura une petite concentration et une grande viscosité.

Nous pouvons appliquer les résines thermoplastiques et thermodurcissables pour le collage, mais on les emploie d'après le genre d'objet à traiter.

Pour le collage des pierres poreuses, on peut employer les solutions de résines et les résines à 100% (époxydes, polyesters), mais, pour les pierres non poreuses, nous recommandons seulement les colles à 100% de résines.

Pour les objets se trouvant à l'extérieur, on ne doit pas appliquer les émulsions de résines. Celles-ci peuvent être employées pour les objets qui sont à l'intérieur.

Les résines suivantes sont employées pour le collage : acétate de polyvinyle, polyméthacrylate de méthyle, paraloïd et autres copolymères acryliques et méthacryliques, butyral de polyvinyle, acétate et nitrate de cellulose (rarement), polyamide (Nylon soluble), copolymères de vinyle (« Vinoflex MP 400 »), époxydes, polyesters.

Propriétés des résines employées pour le bouchage des pertes de la pierre

Pour le bouchage des pertes dans les objets en pierre, on peut employer des mélanges de granulats de la pierre désagrégée avec les solutions des résines thermoplastiques ou de résines thermodurcissables sans solvant. Parfois, il est possible d'utiliser à cette fin les mélanges de polymère et de monomère (par exemple, polyméthacrylate de méthyle et méthacrylate de méthyle) qui ont la capacité de polymérisation à froid.

Les mastics employés pour combler les pertes de la pierre doivent avoir les propriétés suivantes : avoir la capacité de durcissement à la température ambiante, avoir la capacité de durcissement en masse de n'importe quelle épaisseur, pouvoir être appliqués en quantités quelconques, avoir une bonne adhésion à la pierre, avoir une propriété physique semblable à celle de la pierre (porosité, imbibition d'eau et coefficient de dilatation), avoir une propriété mécanique semblable à celle de la pierre (résistance à la compression et éventuellement à la flexion) et résister à l'action de l'eau, de la pollution de l'air et de la lumière du soleil.

Comme nous le voyons, les mastics doivent remplir beaucoup de conditions, mais nous sommes aussi obligés de constater qu'il n'y a pas de mastics qui possèdent toutes ces propriétés.

On peut utiliser les solutions des résines seulement dans le cas où il s'agit de boucher des couches très minces de la pierre (environ 2 à 4 mm). Les couches plus épaisses se fissurent. C'est pourquoi il faut appliquer plusieurs couches l'une sur l'autre, en prenant soin d'attendre, chaque fois, le séchage de la couche appliquée. Les comblements ont, dans ce cas, une structure stratifiée. Ils n'ont pas une bonne résistance mécanique. Nous pouvons les employer pour les objets qui se trouvent à l'intérieur de musées, de maisons, etc.

Comme liants des granulats de la pierre, on emploie les solutions de résines suivantes : « Paraloïd », polyméthacrylate de méthyle, alcool de polyvinyle (à l'intérieur), acétate de polyvinyle, butyral de polyvinyle, nitrate et acétate de cellulose. Parfois, on peut aussi employer les émulsions d'acétate de polyvinyle et les résines acryliques, mais elles modifient beaucoup les couleurs des granulats de la pierre. A cause de cela, on ne peut les appliquer à la pierre blanche. Les résines thermodurcissables – époxydes et polyesters – conviennent mieux pour ce travail.

Les résines époxydes liquides sont particulièrement employées. En les utilisant avec les granulats de la pierre désagrégés (moulus) qui possèdent une granulométrie convenable et en les appliquant dans une proportion définie par rapport à la résine, on peut obtenir des mastics qui répondent à presque toutes les conditions énumérées ci-dessus. Avec cette résine, nous pouvons obtenir des mastics qui ont des propriétés physiques et mécaniques semblables à celles du grès, du calcaire, du granite et même de la brique. Ce n'est possible que parce qu'on peut mélanger avec cette résine une très grande quantité de granulats de pierre et de sable (jusqu'à 50 kg pour 1 kg de résine). Il est impossible d'obtenir des mastics avec d'autres résines ayant ces propriétés. Par exemple, une partie de résine polyester peut lier seulement 2 à 5 parties de granulats.

Un mot encore sur le comblement du marbre et de l'albâtre. On peut appliquer aux objets qui se trouvent à l'intérieur le polyéthylène glycol, le polyméthacrylate de méthyle avec le méthacrylate de méthyle. Avec ces résines, on obtient des mastics très semblables à ces pierres.

LES RÉSINES THERMOPLASTIQUES APPLIQUÉES A LA CONSERVATION DE LA PIERRE

Nous pouvons diviser en deux groupes les résines employées pour la conservation de la pierre : les résines qui conviennent à la conservation des objets exposés dans les musées ;

celles qui conviennent à la conservation des objets se trouvant en plein air.

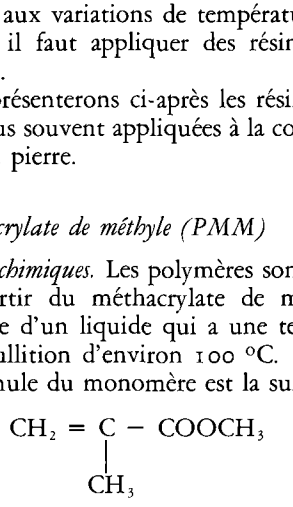
En ce qui concerne les objets de musée, les résines peuvent avoir une moindre résistance à l'eau et aux variations de température. En plein air, il faut appliquer des résines très résistantes.

Nous présenterons ci-après les résines qui sont le plus souvent appliquées à la conservation de la pierre.

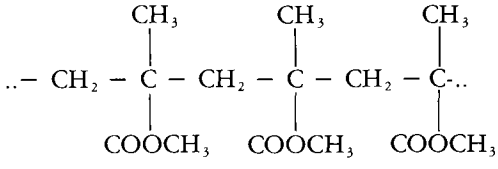
Polyméthacrylate de méthyle (PMM)

Propriétés chimiques. Les polymères sont obtenus à partir du méthacrylate de méthyle, c'est-à-dire d'un liquide qui a une température d'ébullition d'environ 100 °C.

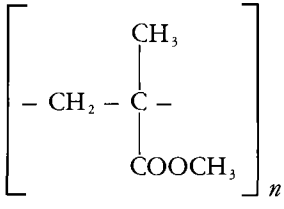
La formule du monomère est la suivante :



Les polymères qui se forment après polymérisation ont une structure chimique en chaîne :



Comme les chaînes moléculaires sont formées par la répétition du même motif, nous pouvons écrire finalement leur formule suivante :



Le polyméthacrylate de méthyle est un polymère ayant une assez grande résistance chimique. Les acides ainsi que les bases faibles ont peu d'influence sur ce polymère — ils ne détruisent ni leurs chaînes, ni les groupes dans la chaîne latérale. Le polymère est aussi résistant à l'action des oxydants, des disoxydants et des rayons ultraviolets (c'est-à-dire à la lumière). Sous l'influence de ce dernier agent, il ne se transforme pas en polymère réticulaire. Il reste toujours réversible et soluble. Il garde toujours sa structure bidimensionnelle et ne s'obscurcit pas avec le temps.

Propriétés physiques. Le polyméthacrylate de méthyle est un polymère absolument transparent et incolore. C'est un vrai verre organique. Il est très intéressant que ce verre organique (plexiglass) soit perméable aux rayons ultraviolets. Il filtre environ 75% des rayons ultraviolets, alors que le verre à vitres n'en filtre que 0,6%. La perméabilité du PMM aux rayons du soleil est aussi grande, puisqu'elle atteint environ 99%.

Les revêtements de polyméthacrylate de méthyle ont une brillance relativement faible.

Le polyméthacrylate de méthyle n'obscurcit pas beaucoup la surface des objets en pierre, grâce à ses propriétés physiques. Il a une bonne résistance tant à une température élevée qu'à une température inférieure à 0 °C. La température de ramollissement de ce polymère est de 105 °C et s'élève jusqu'à 125 °C à mesure que le degré de polymérisation s'accroît. En général, on peut dire que ce polymère a une plus haute résistance à la température que les autres résines polyacryliques et polyméthacryliques. Ce polymère a aussi une bonne résistance à l'action de l'eau froide et une assez bonne résistance à l'eau chaude. Son imbibition en eau froide est, après 24 heures, de 0,2% à 0,6% environ, mais les revêtements obtenus avec les solutions ont une plus haute imbibition en eau que les blocs des polymères.

Le gonflement des revêtements que nous observons en employant d'autres résines n'accompagne pas l'action de l'eau. Les polyméthacrylates de méthyle n'attirent pas et ne retiennent pas la poussière comme les autres polymères de ce groupe. On peut dire aussi

que le polyméthacrylate de méthyle a une adhésion moyenne à la pierre.

Propriétés mécaniques. Les revêtements de polyméthacrylate de méthyle sont plus rigides que ceux obtenus à partir des autres résines du même groupe. Néanmoins, ils sont suffisamment élastiques pour la conservation de la pierre. Le PMM n'est pas fragile mais sa surface a peu de dureté. Il peut se fendiller très facilement.

La résistance mécanique des blocs de polymère est assez grande : à la compression (1700 – 1200 kg/cm^2) ; à la flexion (800 – 1100 kg/cm^2) ; à la traction (400 – 800 kg/cm^2).

Il est évident que la résistance du polyméthacrylate de méthyle dépend du degré de polymérisation des polymères. La résistance mentionnée ci-dessus est caractéristique des polymères qui sont obtenus par polymérisation en bloc.

Solubilité. Le polyméthacrylate de méthyle se dissout facilement dans les dérivés halogènes des hydrocarbures aliphatiques (particulièrement dans le chlorure d'éthylène), les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène), les esters (acétate d'éthyle et de butyle), les cétones (acétone) et autres. Il ne se dissout pas dans les alcools (mais il se dissout dans un mélange d'hydrocarbures aromatiques et de méthanol à 4 parties contre 1), la térébenthine et les solvants pétroliers.

Formes commerciales du PMM. On peut trouver le polyméthacrylate de méthyle sous la forme de feuilles (blocs), de poudres solides (ou de perles), de solutions ou d'un système à deux composants.

Nous utilisons les feuilles de polymère comme verre organique.

On peut dissoudre les poudres dans un solvant approprié pour servir, au besoin, à tel ou tel usage.

Le système à deux composants est formé du polyméthacrylate de méthyle et du méthacrylate de méthyle (le monomère) dans lequel on a dissous un catalyseur et un accélérateur. La poudre de polymère additionnée de catalyseur est mélangée avec le monomère liquide additionné d'accélérateur pour former une pâte qui, après polymérisation, forme un bloc de polymère. La réaction a lieu à la température ambiante. Les émulsions de polyméthacrylate de méthyle ne sont pas employées pour la conservation.

Application de PMM. Les solutions de polyméthacrylate de méthyle sont employées pour la consolidation de la pierre et parfois comme adhésifs de la pierre. Les composants du polymère et du monomère sont employés pour le bouchage des pertes dans la pierre (liants des mastics). On peut aussi appliquer à la consolidation de la pierre le méthacrylate de méthyle liquide dans lequel on a dissous un catalyseur. Dans ce cas, le monomère se polymérise dans les pores de la pierre à la température ambiante.

Polyméthacrylate de butyle (PMB)

Propriétés chimiques. Les polymères sont obtenus à partir du méthacrylate de *n*-butyle, c'est-à-dire d'un liquide qui a une température d'ébullition d'environ 164 °C.

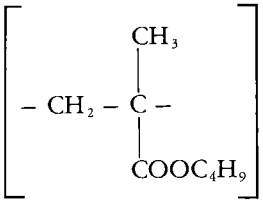
La formule du monomère est la suivante :

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOC_4H_9$$

Les polymères qui se forment après polymérisation ont une structure chimique en chaîne :

$$..- CH_2 - \underset{\displaystyle COOC_4H_9}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOC_4H_9}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOC_4H_9}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}} -...$$

Comme les chaînes moléculaires sont formées par la répétition du même motif, nous pouvons écrire finalement leur formule suivante :



Le PMB a des propriétés semblables au polyméthacrylate de méthyle. Il est résistant à l'action des acides et des bases faibles ainsi qu'à celle des oxydants et des disoxydants. Contrairement au PMM, il a une tendance à devenir insoluble (particulièrement celui d'isobutyle), par pontage sous l'action de la lumière (des rayons ultraviolets). Ce phénomène, qui se produit pendant la transformation du polymère en forme réticulaire, n'en modifie cependant pas l'aspect. Ce polymère ne s'obscurcit pas avec le temps.

Propriétés physiques. Le PMB est transparent et incolore, mais il n'est pas aussi perméable aux rayons de lumière que le polyméthacrylate de méthyle. Néanmoins, il n'obscurcit pas beaucoup la surface de la pierre. Ce polymère a une petite température de ramollissement qui atteint 22 °C à 33 °C, et c'est pourquoi les polymères du PMB sont assez élastiques à la température normale. Sa température de décomposition est d'environ 215 °C. Le PMB a d'autres propriétés analogues à celles du PMM. Il a aussi une bonne résistance à l'action de l'eau et il ne gonfle pas sous son influence, mais il a une forte tendance à retenir les poussières. Enfin, le PMB a une assez bonne adhésion à la pierre.

Propriétés mécaniques. Comme nous l'avons déjà dit, le PMB est assez élastique dans les conditions normales et il ne perd pas cette propriété à basse température. A cause de son élasticité, nous ne pouvons pas mesurer sa résistance à la compression et à la flexion. Sa résistance à la traction est assez faible puisqu'elle atteint de 70 à 300 kg/cm^2.

Solubilité. Le PMB se dissout dans les mêmes solvants que le PMM – par exemple le toluène, le benzène, le xylène, l'acétone – et dans un mélange d'alcool butylique et de benzène. En outre, il se dissout dans les solvants spécifiques qui ne dissolvent pas les autres polymères synthétiques : dans la térébenthine et dans le white spirit, qui est un solvant pétrolier.

La viscosité des solutions de PMB dépend du genre de solvant et du degré de polymérisation du polymère. Dans la térébenthine et dans le white spirit, la viscosité des solutions est plus élevée. Elle s'accroît aussi à mesure que s'élève le degré de polymérisation.

Formes commerciales du PMB. On peut l'acheter le plus souvent sous la forme de blocs ou de solutions. Les blocs, après leur effritement, sont dissous dans des solvants appropriés.

Application du PMB. Les solutions de PMB sont employées pour la consolidation et comme adhésifs de la pierre. Pour la dernière fonction, elles sont meilleures que le PMM. Ces solutions sont rarement employées pour le bouchage des pertes dans la pierre (mélange de solution avec des fillers). On peut obtenir de très bons résultats en employant les polymères à degré moyen de polymérisation. Les polymères à faible degré ont un point de ramollissement très bas et ceux qui ont un degré trop élevé forment des solutions d'une très grande viscosité. On peut aussi appliquer le monomère – méthacrylate de butyle – à la consolidation de la pierre. Pour cela, on dissout dans le monomère un catalyseur de la réaction qui a lieu à la température ambiante ou à une température plus élevée.

Copolymère d'acrylate de méthyle et de méthacrylate d'éthyle (Paraloïd)

Un seul copolymère des résines acryliques et méthacryliques est employé très largement dans le domaine de la conservation des biens culturels : c'est le copolymère de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate d'éthyle, une résine de Rohm et Haas (États-Unis d'Amérique).

Propriétés chimiques. Le polymère est obtenu par voie de copolymérisation des monomères de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate d'éthyle.

$$CH_2 = CH - COO\,CH_3$$

Acrylate de méthyle

$$CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - COOC_2H_5$$

Méthacrylate d'éthyle

Les copolymères qui se forment à la suite de leur polymérisation ont une structure chimique en chaîne :

$$\ldots - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} - CH - \underset{\underset{\displaystyle COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}} - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} - \ldots$$

Comme nous le voyons, les molécules des deux monomères sont entrelacées dans la chaîne de polymère. Grâce à cela, le copolymère a d'autres propriétés que les résines obtenues des monomères séparés. Néanmoins, les propriétés de ce copolymère sont semblables à celles des résines polyacryliques et polyméthacryliques. Il est résistant à l'action des acides et des bases faibles ainsi qu'à l'influence des oxydants et des disoxydants.

A la suite d'études faites au Nellou Institut, nous avons appris que le copolymère (on étudie le « Rhoplex », un produit du même genre) est très résistant au pontage. On dit qu'il garde sa solubilité et ses propriétés physiques et mécaniques. Il ne s'obscurcit pas avec le temps.

Propriétés physiques. Ce copolymère est un produit incolore et transparent comme les autres résines acryliques et méthacryliques. Il a une bonne résistance à l'action de l'eau froide et une assez bonne résistance à l'eau chaude. Sous l'influence de l'eau, les revêtements du copolymère ne gonflent pas beaucoup et c'est pourquoi on peut l'employer pour les objets qui se trouvent dans une ambiance humide. Sa résistance à l'action des poussières est plutôt moyenne. Comme le PMB, le copolymère a une assez bonne adhésion à la pierre.

Propriétés mécaniques. Nous ne connaissons pas les résultats concrets des essais de laboratoire consacrés à ce copolymère, mais on peut dire que les propriétés mécaniques de cette résine sont proches de celles des résines acryliques et méthacryliques.

Le copolymère est plus élastique que le PMM et moins élastique que le PMB. Sa résistance à la compression, à la flexion et à la traction se situe aussi entre la résistance du PMM et celle du PMB.

Solubilité. Le copolymère se dissout dans les mêmes solvants que le PMM donc dans les hydrocarbures aromatiques, les cétones et les esters.

Formes commerciales. On peut acheter ce copolymère sous la forme de corps solide (en petits blocs irréguliers) ou d'émulsion dans l'eau. Le produit solide porte le nom de « Paraloïd B-72 » et sert à la préparation des solutions. Les émulsions de ce polymère qu'on appelle « Primal AC-33 » sont employées directement. Le poids moléculaire des polymères dans l'émulsion est plus élevé que celui du corps solide. Les émulsions

comprennent l'agent dispersif non ionique. Les revêtements obtenus avec l'émulsion ont une plus grande imbibition d'eau que les solutions dans les solvants organiques.

Applications. Les solutions du copolymère sont employées tout d'abord comme consolidants de la pierre. Elles pénètrent assez bien dans les pores de la pierre et, après séchage, confèrent à la couche superficielle de la pierre une assez grande résistance mécanique. Le copolymère peut aussi être employé comme adhésif de la pierre et comme liant de mastics pour le bouchage des pertes de la pierre. Il faut appliquer les mastics en couches très minces. Les émulsions doivent être utilisées exclusivement à l'intérieur, car elles n'ont pas une assez bonne résistance à l'action de l'eau.

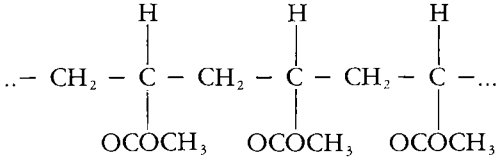
Acétate de polyvinyle (PVA)

Propriétés chimiques. Les polymères sont obtenus à partir de l'acétate de vinyle liquide, qui a une température d'ébullition d'environ 73 °C.

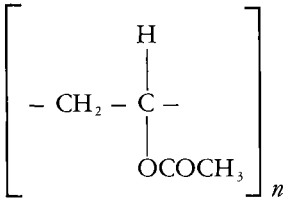
La formule du monomère est la suivante :

$CH_2 = CH - OCO\ CH_3$

Les polymères qui se forment après polymérisation ont une structure chimique en chaîne



Comme les chaînes moléculaires sont formées par la répétition du même motif, nous pouvons écrire finalement leur formule suivante :



L'acétate de polyvinyle n'a pas une grande résistance chimique parce que, sous l'influence des solides et des bases, il subit une hydrolyse. A l'issue de cette réaction chimique, l'acide acétique se dégage et l'alcool polyvinylique (une résine soluble dans l'eau) se forme. Malgré cela, le PVA est résistant à l'action des agents atmosphériques normaux. Il a aussi une bonne stabilité à la lumière. Une exposition brutale peut accroître sa sensibilité à l'eau mais ne cause pas de jaunissement et il semble que le polymère reste complètement soluble (non ponté). Il reste toujours réversible et garde sa structure bidimensionnelle.

Propriétés physiques. L'acétate de polyvinyle est une résine transparente et incolore. Sa température de ramollissement dépend beaucoup du degré de polymérisation ; elle atteint 40 à 90 °C et peut s'élever même davantage. La poudre de PVA, qui a un degré de polymérisation faible, fond facilement à la température ambiante. A une température de 120 à 160 °C, le PVA devient jaune et, à une température plus élevée (jusqu'à 250 °C), il se décompose.

Les polymères des acétates de polyvinyle n'ont pas une résistance totale à l'action de l'eau. Le gonflement des résines dépend aussi du degré de polymérisation du PVA.

L'imbibition d'eau de ces polymères à la température normale est assez grande : 1,5 à 5%. Elle croît avec le temps et, après une semaine par exemple, elle atteint 4 à 8%.

Les revêtements d'acétate de polyvinyle et particulièrement ceux qui sont obtenus à partir des émulsions ont encore une imbibition d'eau plus élevée : elle atteint environ 30%.

Enfin, les revêtements obtenus avec l'acétate de polyvinyle à faible degré de polymérisation attirent et retiennent très facilement la poussière. Leur résistance à la poussière croît à mesure que s'élève le degré de polymérisation.

La plus grande qualité de cette résine est sa très bonne adhésion à la pierre.

Propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques du PVA dépendent beaucoup de son degré de polymérisation. Les polymères à faible degré ont une très faible résistance à la compression et à la flexion – ils sont fragiles. La résistance croît en même temps que l'augmentation des chaînes du polymère.

La résistance des produits commerciaux à la traction atteint de 100 à 300 kg/cm^2, mais elle peut être moins grande.

Les revêtements obtenus à partir des polymères à faible degré de polymérisation sont mous et ont tendance à couler à froid sous contrainte. Ils sont fragiles à basse température.

Les qualités hautement polymérisées sont dures, cornées, et résistent à une température assez élevée et assez basse ainsi qu'à des variations de température.

Solubilité. Le PVA peut être dissous dans les mêmes solvants que le PMM : les hydrocarbures aromatiques (à l'exception du xylène), les esters et les cétones. En outre, il est soluble dans les alcools inférieurs (le méthanol et l'éthanol) qui contiennent une faible quantité d'eau (5 à 10%). Il est insensible aux hydrocarbures aliphatiques. La viscosité des solutions dépend aussi du degré de polymérisation des polymères. Les polymères qui ont de grandes macromolécules ont aussi une viscosité très élevée. Les résines à bas degré de polymérisation forment des solutions de très faible viscosité.

Formes commerciales. Le PVA est produit sous différentes formes : poudres ou perles, solutions, émulsions et blocs. Le plus souvent, on fabrique des émulsions qui ont des propriétés très diverses. Elles se distinguent par la grandeur des graines du polymère, par le contenu des plastifiants et de leurs natures, elles diffèrent aussi par le genre d'émulsifiant et par sa quantité dans l'émulsion. Elles contiennent également différents stabilisateurs. Selon la nature du travail, on choisira l'émulsion qui a la propriété la plus convenable.

Applications. Les solvants et les émulsions de cette résine sont employés comme colles pour la pierre et comme revêtements superficiels.

La colle a une grande adhésion à la pierre, ce qui la distingue de toutes les résines thermoplastiques. Seul le butyral de polyvinyle a des propriétés analogues.

Le PVA colle bien aussi d'autres matériaux comme le bois, la porcelaine, le verre, le métal. C'est une colle universelle. Dans ce but nous devons employer tout d'abord les solutions de PVA dans des solvants organiques. Le polymère doit avoir un assez fort degré de polymérisation et être utilisé dans des solvants qui ont une grande volatilité. Les solvants à faible volatilité restent dans les joints de colle pendant très longtemps, ce qui affaiblit la résistance du collage.

Les joints des colles obtenues à partir des émulsions offrent toujours une résistance moindre à l'action de l'eau. C'est pourquoi nous devons les employer pour les objets qui se trouvent dans un milieu sec.

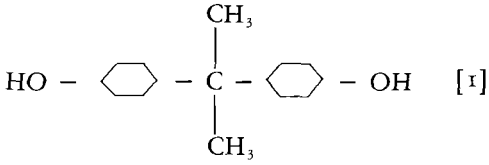
Ajoutons que le PVA ne peut pas être utilisé pour la consolidation de la pierre. Il n'a pas une grande résistance mécanique ; les solutions de polymères à fort degré de polymérisation ont une très grande viscosité et le PVA n'est pas assez résistant à l'action de l'eau. Par conséquent, nous ne pouvons pas l'appliquer comme liant des mastics destinés au comblement des pertes dans la pierre.

LES RÉSINES THERMODURCISSABLES APPLIQUÉES A LA CONSERVATION DE LA PIERRE

Nous ne nous intéressons ici qu'aux résines époxydes et aux polyesters, parce que ce sont eux qui sont le plus souvent appliqués à la conservation de la pierre.

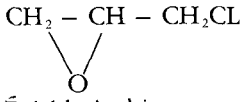
Résines époxydes

Propriétés chimiques. Les résines époxydes sont obtenues le plus souvent à partir de la *p, p'* – dihydroxydiphénylpropane et de l'épichlorhydrine.



[1]

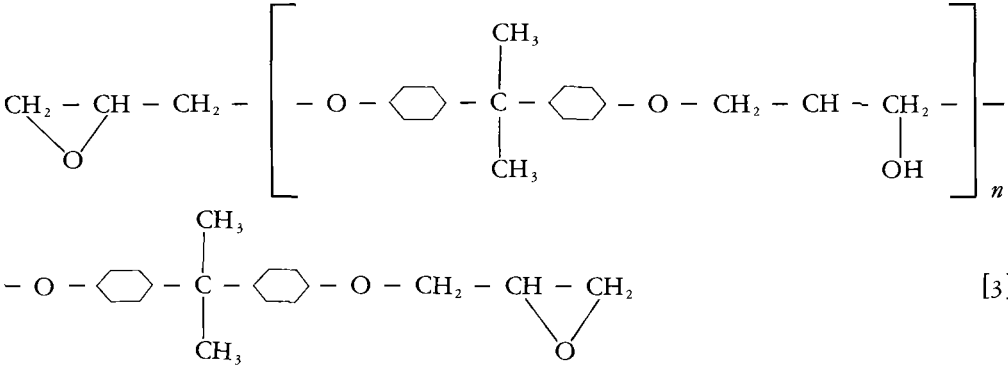
p, p' -dihydroxydiphénylpropane



[2]

Épichlorhydrine

Ces composants forment des combinaisons chimiques qui ont une structure en chaîne.



[3]

Ces polymères à faibles poids moléculaires ont une capacité de réaction ultérieure avec l'agent de durcissement. Pour cela, les polyamines sont employées, par exemple la triéthylènetétramine. C'est une réaction exothermique. Par la suite, les résines réticulaires, non solubles et non réversibles, se forment. Elles gonflent et se dissolvent en partie dans beaucoup de solvants : diméthylformamid, toluène, éthanol, etc.

Après le durcissement, les résines époxydes résistent à l'action des solides et des bases faibles ou fortes ainsi qu'à l'influence d'autres agents chimiques. Leur défaut consiste en une faible résistance à la lumière et particulièrement aux rayons ultraviolets ; sous leur influence, les résines s'obscurcissent. Toutefois, il faut souligner que, si le travail de conservation est bien réalisé (consolidation, bouchage des pertes), on peut obtenir des résultats satisfaisants. La surface de la pierre et des mastics doit avoir une résistance à la lumière. Pour cela, il faut éviter de mettre une couche superficielle de résine sur la surface de la pierre et ajouter un peu de résine aux fillers, dans le cas de la préparation des mastics.

Propriétés physiques. Presque toutes les résines époxydes sont jaunâtres. Quelques-unes seulement sont incolores, par exemple « Maraglas » (produit en provenance des États-Unis). Après le durcissement, elles sont transparentes.

Les résines durcies sont résistantes à une température basse ou haute, à l'action de l'eau froide ou chaude et aux autres agents destructifs. A une température élevée, elles ne se ramollissent pas. En outre, elles n'accumulent pas beaucoup de poussières et ont une très grande adhésion à la pierre.

Signalons que le passage des résines époxydes sous forme réticulaire a lieu sans retrait appréciable. En revanche, pendant la polymérisation des monomères vinyliques, par exemple, le retrait atteint jusqu'à 20%.

Propriétés mécaniques. Les résines époxydes ont une très grande résistance mécanique : à la compression (1 350 – 1 800 kg/cm²) ; à la flexion (1 000 – 1 300 kg/cm²) ; à la traction (400 – 800 kg/cm²).

Nous voyons que la résistance des résines à la compression et à la flexion est particulièrement grande. Leur résistance moindre à la traction découle de leur rigidité et de leur fragilité.

Les propriétés mécaniques des résines époxydes dépendent de la nature des agents de durcissement, de la température et du temps de durcissement.

On obtient de meilleurs résultats en durcissant les résines à une température élevée, mais les résines qui durcissent dans des conditions normales ont aussi de bonnes propriétés. Dans ce dernier cas, la résistance mécanique s'accroît avec le temps. C'est au bout de 30 jours environ que les résines acquièrent les meilleures propriétés. Il faut durcir les résines à une température supérieure à 18 °C.

L'élasticité des résines époxydes est insuffisante et, de ce fait, il faut les plastifier si on les emploie comme revêtements superficiels. Par contre, les résines qui sont employées pour la consolidation, le collage et le bouchage de la pierre ne doivent pas être plastifiées.

Solubilité. On peut solubiliser les résines époxydes dans les solvants suivants : benzène, toluène, xylène, acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone, monoéthyléther du glycol et dioxanne. Elles durcissent dans les solvants à la température ambiante à l'aide des polyamines.

Les résines liquides sont solubilisées en quantités illimitées dans les hydrocarbures aromatiques, mais les résines solides sont solubles dans des quantités limitées. On ne peut pas obtenir dans ces solvants des solutions diluées, mais seulement concentrées.

Il ne faut pas solubiliser les résines époxydes dans les dérivés halogénés des hydrocarbures et dans les esters, qui empêchent le durcissement des résines.

La solubilité des résines dans les alcools est aussi limitée. Ces résines peuvent former des solutions à 80%. Les résines qui ont une moindre concentration se dégagent de ces solutions. Enfin, les résines époxydes ne sont pas solubles dans les hydrocarbures aliphatiques et dans la térébenthine.

Les solvants ont une grande influence sur la rapidité du durcissement des résines époxydes. Par exemple, les hydrocarbures aromatiques augmentent jusqu'à 15 heures le temps du durcissement de la solution à 30% des résines époxydes. Ces résines dans une solution de même concentration, mais solubilisées dans les cétones ou les esters, ne durcissent pas avant 14 jours avec l'agent de durcissement. Naturellement, après la volatilisation des solvants, le durcissement des résines se produit très vite.

Ajoutons encore qu'en employant des mélanges d'hydrocarbures aromatiques et d'alcools, on peut régler la rapidité du durcissement des résines dans les limites de quelques heures à une quinzaine d'heures.

Enfin, les solutions des résines époxydes ont une très petite viscosité, grâce à quoi elles pénètrent facilement dans les pores de la pierre.

Formes commerciales. Les résines époxydes sont produites sous une forme liquide d'une très grande viscosité, sous une forme pâteuse ou sous la forme de solides fragiles, ayant un très bas point de ramollissement. Elles ne se distinguent pas seulement par des formes physiques, mais ausi par un indice différent d'époxyde, c'est-à-dire par la quantité de groupes époxydes $-CH-CH_2$.

Les résines solides ont un faible indice

d'époxyde et pour les durcir il faut appliquer une petite quantité d'agent de durcissement. Au contraire, les résines liquides ont beaucoup de groupes d'époxyde. On doit appliquer des agents de durcissement dans des quantités définies avec précision. Une trop grande ou trop petite quantité d'agent de durcissement est nuisible. Il faut toujours respecter les indications du producteur.

Applications. Les résines liquides sont employées comme colles, consolidants et liants des mastics.

On peut appliquer les colles, non diluées, avec des solvants, ou bien dans un mélange avec des fillers très fins.

Les colles durcissent à la température ambiante et, comme nous l'avons dit plus haut, les joints de colle retrécissent très peu. On peut diminuer encore cette contraction en ajoutant des fillers.

L'absence de porosité pour les joints de résines époxydes constitue un défaut, car celles-ci forment des joints continus. Il est possible de les rendre meilleurs en mélangeant les colles avec des solvants (en petite quantité) et des fillers.

Un fort coefficient de dilatation est le deuxième défaut de ces joints. Pour les améliorer, on ajoute aussi des fillers minéraux.

Comme nous l'avons constaté ci-dessus, les résines époxydes peuvent former des liens solides entre toutes sortes de surfaces. Les solutions des résines époxydes sous forme liquide et solide sont particulièrement utiles pour la consolidation de la pierre poreuse, parce que les résines sont très résistantes mécaniquement. Elles résistent aussi à l'action de différents agents. Elles forment des solutions à viscosité très basse et qui pénètrent facilement dans la pierre; enfin, elles donnent la possibilité de renforcer les pierres structuralement, et pas seulement leurs couches superficielles.

Après l'imprégnation, les pierres acquerront une bonne résistance mécanique ainsi qu'une résistance à l'action de l'eau et aux pollutions de l'air. Si l'on réalise la consolidation avec soin, la surface de la pierre ne subit pas d'obscurcissement et reste toujours stable à la lumière du soleil.

En employant une solution de faible concentration pour la consolidation des pierres (par exemple, 10%), il sera possible de répéter cette opération parce que la résine n'obstruera pas les pores de la pierre.

Une autre qualité des pierres imprégnées, c'est que l'eau peut y circuler librement et que les pierres peuvent respirer.

Dans le cas de la consolidation de la pierre, on peut obtenir de très bons résultats en employant les résines époxydes pour le bouchage des pertes dans des objets en pierre. Les mastics préparés à base de ces résines doivent avoir les mêmes propriétés que la pierre imprégnée : résistance mécanique, porosité, imbibition d'eau, couleur, structure et cœfficient de dilatation. On peut améliorer ces propriétés en employant différents fillers minéraux en quantités diverses par rapport à la résine époxyde.

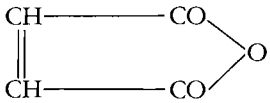
Pour obtenir les mastics, on peut utiliser les résines liquides. On les mélange avec l'agent de durcissement, puis avec des fillers. Enfin, il faut ajouter au tout le white spirit en quantité nécessaire pour remplir les pores dans les fillers. Le white spirit sert d'agent préventif contre le bioxyde de carbone, qui empêche le procédé de durcissement de la résine.

Les mastics des résines époxydes ont une très bonne adhésion à la pierre.

Résines polyesters

Propriétés chimiques. Aux résines polyesters appartiennent celles qui sont obtenues à partir des polyalcools et des polyacides. Pour la conservation de la pierre, cependant on emploie une seule de ces résines – le polyester non saturé. C'est un produit obtenu par dissolution de résine polyester dans le styrène ou dans un des autres monomères vinyliques. Ces résines, par rapport à leurs propriétés chimiques, sont des résines de polycondensation et de polymérisation.

Pour les produire, on utilise le plus souvent l'acide maléique et l'éthylène – glycols.

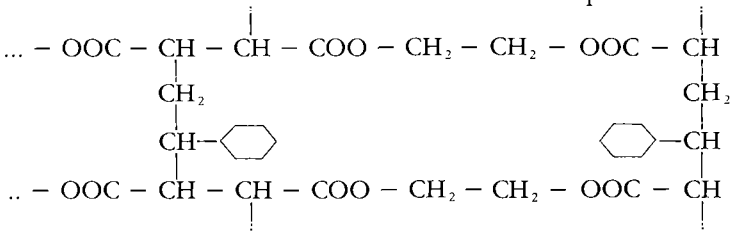


Acide maléique (anhydride)

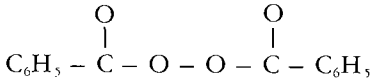
$HO - CH_2 - CH_2 - OH$

Éthylène – glycol

Les résines obtenues à partir de ces combinaisons forment avec le styrène les produits suivants :



La réaction ci-dessus a lieu en présence d'un catalyseur (un péroxyde organique, par exemple péroxydate de bensoyle) et d'un accélérateur (le plus souvent le naphténate, par exemple de cobalteux).



Péroxydate de benzoyle

$R\ (CH_2)\ n\ (COOH)\ m$

Naphténate

R = radical olicyclique

Cette réaction se produit à la température ambiante et un dégagement de chaleur l'accompagne. C'est une réaction exothermique.

Naturellement, les résines, après durcissement, deviennent irréversibles – elles acquièrent une structure réticulaire. Les résines polyesters résistent à l'action des acides et des bases, mais la plupart d'entre elles n'ont pas de résistance à la lumière et deviennent jaunes. C'est le cas des résines qui comprennent le styrène.

Cependant on trouve actuellement sur le marché des produits qui sont résistants à la lumière.

Il faut durcir les résines à une température supérieure à 18 °C.

Propriétés physiques. Les résines polyesters sont, après durcissement, incolores ou bien jaunâtres et transparentes. Elles ont une assez grande résistance à une température plus élevée et ne se ramollissent pas.

Les revêtements des polyesters sont également résistants à l'action de l'eau et ne gonflent pas sous son influence. De plus, les résines ont une très bonne adhésion à la pierre. Par conséquent, les polyesters ont des propriétés semblables à celles des résines époxydes.

On peut cependant remarquer certaines différences qui concernent le durcissement et la solubilité de ces résines. Pendant le durcissement des polyesters, il se produit un assez fort retrait de la résine d'environ 8%. L'impossibilité de diluer les polyesters dans des solvants inactifs (toluène, acétone, etc.) est une autre différence entre ces résines. Ces défauts rendent difficile l'application des polyesters à la conservation de la pierre.

Propriétés mécaniques. Les résines polyesters ont, après durcissement, une bonne résistance mécanique : à la compression (800 – 1 500 kg/cm²) ; à la flexion (400 – 900 kg/cm²) ; à la traction (300 – 600 kg/cm²).

Leur résistance, on le voit, est un peu inférieure à celle des résines époxydes. On peut les améliorer beaucoup en les modifiant. Naturellement, cela dépend des sortes de

résines et des conditions de durcissement. La résistance croît avec le temps et, après une quinzaine de jours, les résines acquièrent de meilleures propriétés à la température ambiante.

Comme nous l'avons vu, la résistance à la traction des polyesters est assez faible parce que les résines non modifiées sont rigides. Ce défaut concerne cependant les résines à l'état propre. Il existe beaucoup de sortes de polyesters modifiés qui ont une bonne élasticité. On peut les obtenir en employant des polyacides et polyalcools divers.

Solubilité. Comme nous l'avons dit plus haut, il n'est pas possible de diluer des polyesters avec des solvants inactifs. Sous leur influence, la réaction de durcissement subit une rupture. On peut seulement les diluer avec les monomères vinyliques. Dans ce cas, les polyesters restent toujours des résines à 100% qui ont une très grande viscosité.

Formes commerciales. Les polyesters sont produits sous des formes liquides d'une très grande viscosité ou sous des formes pâteuses. Avant de les employer, il faut y ajouter un catalyseur et un accélérateur. On peut trouver sur le marché des produits à l'état propre et des produits qui contiennent des fillers, par exemple les pigments ou métaux (les poudres).

Pour la conservation de la pierre, on emploie seulement les résines à l'état propre.

Applications. Les polyesters ont encore un très grand défaut : leurs revêtements minces ne durcissent pas à la température ambiante. L'oxygène en est la cause : il agit comme un inhibiteur de la réaction. Ces films minces restent mous.

C'est pourquoi l'on ne peut pas appliquer les polyesters comme liants des mastics. En effet, il faut utiliser tellement de résine pour remplir entièrement les pores des fillers qu'on obtient des mastics étanches qu'il n'est pas possible d'appliquer à la pierre poreuse.

On ne peut employer ces résines que pour le bouchage des pertes d'une pierre non poreuse, par exemple le marbre ou l'albâtre. Dans ce cas, il faut mélanger la résine avec des fillers mous comme la paraffine ou le polyéthylèneglycol.

Les mastics qui se forment après durcissement ont des propriétés très semblables à celles des pierres citées.

Comme les polyesters ont une très grande viscosité, on ne peut pas les utiliser pour renforcer la pierre. Ils servent donc avant tout au collage de la pierre ; leur adhésion à la surface de la pierre est très bonne. On peut obtenir de meilleurs résultats en les employant pour des pierres non poreuses. Dans ce cas, il faut utiliser les polyesters élastiques.

Bibliographie[1]

OUVRAGES GÉNÉRAUX[2]

ASHURST, John ; DIMES, Francis G. *Stone in building. Its use and potential today.* London, The Architectural Press, 1977.

CAMERMAN, C. Les pierres de taille calcaires, leur comportement sous l'action des fumées. *Annales des travaux publics de Belgique* (Bruxelles). Vol. 104 : 1951, n° 1, 1re partie, p. 9-42 ; n° 2, 2e partie, p. 243-263 ; n° 3, 3e partie, p. 509-532 ; n° 4, 4e partie, p. 601-634 ; n° 5, 5e partie, p. 829-856 ; n° 6, 6e partie, p. 1019-1041. Vol. 105, 1952, n° 1, 7e partie, p. 57-77.

Colloque Unesco/RILEM sur l'altération et la protection des monuments en pierre, Paris, 5-9 juin 1978. Paris, RILEM, 1978.

Colloques sur l'altération des pierres, Bruxelles, 1966-1967. Paris, ICOMOS, 1968.

Colloques sur l'altération des pierres, Bruxelles, 1968. Paris, ICOMOS, 1969.

La conservazione delle sculture all'aperto. Atti del Convegno Internazionale di Studi, Bologna, 23-26 ottobre 1969. Bologna, Centro per la Conservazione delle Sculture All'aperto, 1971. (Rapporti della Soprintendenza alle Gallerie di Bologna, 12.)

Deuxième Colloque international sur la détérioration des pierres en œuvre, Athènes, 27 septembre-1er octobre 1976. Athènes, 1976.

INIGUEZ HERRERO, Jaime. *Altération des calcaires et des grès utilisés dans la construction.* Paris, Eyrolles, 1967. (Travaux et publications, VII.)

KIESLINGER, A. *Zerstörung an Steinbauten.* Leipzig/Wien, Deuticke, 1932.

Konserwacja kamienia w architekturze i rzezbie. Materialy z konferencji w Toroniu, dniach 20-22 pazdziernika 1966. Warszawa, Ministerstwo kultury i sztuki, 1967. (Biblioteka muzealnictwa i ochrony zabytkow, Seria B, XIX.)

PENKALA, Barbara. *Konserwacja kamienia w budownictwie.* Warszawa, Panstwowe wydawnictwo naukowe, 1966. (Materialy i studia, Seria X.)

Premier Colloque international sur la détérioration des pierres en œuvre, La Rochelle, 11-16 septembre 1972. La Rochelle, Centre de recherches et d'études océanographiques, 1973.

Preprints of the contributions to the New York Conference on Conservation of Stone and Wooden Objects, 7-13 June 1970. 2e éd. Vol. 1 et 2. London, International Institute for Conservation, 1971.

ROSSI-MANARESI, R. (dir. publ.) *Decay and preservation of stone.* Boulder, The Geological Society of America, 1978. (Engineering geology cas histories, 11.)

— (dir. publ.) *The conservation of stone 1. Proceedings of the International Symposium, Bologny, 19-21 June 1975.* Bologna, Centro per la Conservazione delle Sculture All'aperto, 1976.

— (dir. publ.) *The treatment of stone.* Proceedings of the Joint Committee for the Conservation of Stone, Bologna, 1-3 October 1971. Bologna, Centro per la Conservazione delle Sculture All'aperto, 1972.

1. Cette bibliographie sélective sur la pierre a été préparée par les soins du Centre international pour l'étude de la restauration (ICCROM).
2. On n'a pas cité les articles contenus dans les ouvrages collectifs signalés dans cette section.

SCHAFFER, R. J. *The weathering of natural building stones.* London, Department of Scientific and Industrial Research, 1972. (Building research special report, 18.)

Sculture all'aperto. Degradazione dei materiali e problemi conservativi. Mostra documentaria e convegno scientifico, Ferrera-Bologna. Bologna, Centro per la Conservazione delle Sculpture All'aperto, 1969.

STAMBOLOV, Todor; VAN ASPEREN DE BOER, J. R. J. *The deterioration and conservation of porous building materials in monuments. A literature review.* Roma, ICCROM, 1976.

Steinkonservierung. Beiträg zu Problemen der Natursteine in Baukunst und Wirtschaft. Expertenberatung Versammlung, Dresden, 27-30 September 1976. Dresden, Verlag Theodor Steinkopff, 1978. (Abhandlungen des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden, 27.)

TORRACA, Giorgio. Brick, adobe, stone and architectural ceramics: deterioration processes and conservation practices. *Preservation and conservation: principles and practices*, p. 143-165. Proceedings of the North American International Regional Conference, Williamsburg, Virginia and Philadelphia, Pennsylvania, 10-16 September 1972. Washington, The Preservation Press, 1976.

—. *Porous building materials. Materials science for architectural conservation.* Roma, ICCROM, 1981.

Troisième Congrès international sur la détérioration et la préservation de la pierre, Venise, 24-27 octobre 1979. Résumés. Venezia, Università degli Studi, 1979.

WIHR, Rolf. *Restaurierung von Steindenkmälern.* München, Callwey, 1980.

WINKLER, Erhard M. *Stone: Properties, durability in man's environment.* Wien/New York, Springer Verlag, 1973. (Applied mineralogy, 4.)

ALTÉRATION

ALTIERI, A.; FUNICELLO, R.; LUPIA PALMIERI, E.; ZUPPI, G. M. Caratteri della alterazione delle pietre da costruzione a Venezia; azione dello zolfo atmosferico su rocce carbonatiche. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità* (Roma), vol. 13, 1977, partie 1-11, p. 331-342.

ARNOLD, M. *Salt damp research Committee. Second Report,* p. 27-65. Adelaide, South Australia Government Printer, 1978.

BIROT, Pierre; HENIN, S.; GUILLIEN, Y.; DELVERT, J. *Contribution à l'étude de la désagrégation des roches.* Paris, Centre de documentation universitaire, 1968.

BURGESS, S. G.; SCHAFFER, R. J.; Cleopatra's needle. *Chemistry and industry* (London), 1952, p. 1026-1029.

CHEVASSU, G. *Les roches granitiques et leur altération. Reconnaissance géotechnique de tracés en Bretagne.* Paris, Laboratoire central des ponts et chaussées, 1976. (Rapport de recherche LPC, 61.)

ECKHART, F. E. W. Microorganisms and weathering of a sandstone monument. Dans W. E. KRUMBEIN (dir. publ.). *Environmental biogeochemistry and geomicrobiology,* vol. 2, p. 675-686. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publications, 1978.

EVERETT, D. H. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions Faraday Society* (London), vol. 57, 1961, p. 1541-1551.

HONEYBORNE, D. B. *Weathering processes affecting inorganic building materials.* Garston, Building Research Station, 1965. (Internal note, 141/65.)

—; HARRIS, P. B. The structure of porous building stone and its relation to weathering behaviour. Dans D. H. EVERETT et F. S. STONE (dir. publ.). *Proceedings of the 10th Symposium of the Colston Research Society,* p. 343-365. London, Butterworths, 1958.

KRUMBEIN, W. E.; LANGE, C. Decay of plaster, paintings and wall material of the interior of buildings via microbial activity. Dans W. E. KRUMBLEIN (dir. publ.). *Environmental bio-*

geochemistry and geomicrobiology, vol. 2, p. 687-697. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publications, 1978.

MACINTYRE, W. A. *Investigation in the durability of architectural terracotta and faience.* London, Her Majesty's Stationery Office, 1929. (Dept. of Sci. Ind. Research, Building research special report, 12.)

MAMILLAN, Marc. *Recherches récentes sur le nettoyage des façades en pierre calcaire.* Supplément aux *Annales de l'Institut technique du bâtiment et des travaux publics* (Paris), vol. 17, 1964, n° 199-200, p. 857-888.

MILLET, G., *et al.* La maladie des grès de la cathédrale de Strasbourg. *Bulletin du Service de la carte géologique d'Alsace-Lorraine* (Strasbourg), vol. 20, 1967, p. 131-157.

PRICE, C. A. Stone decay and preservation. *Chemistry in Britain* (London), vol. 11, 1975, p. 350-353.

SRAMEK, J. Determination of the source of surface deterioration of tombstones at the Old Jewish Cemetery in Prague. *Studies in conservation* (London), vol. 25, 1980, N° 2, p. 47-52.

TORRACA, Giorgio. Atmospheric sulphur and the deterioration of building stone. *Sulphur emissions and the environment*, p. 305-310. London, The Society of Chemical Industry, 1979.

CONSERVATION

ARNOLD, L.; HONEYBORNE, D. B.; PRICE, C. A. A conservation of natural stone. *Chemistry and industry* (London), 17 avril 1976, p. 345-347.

CHURCH, A. H. Conservation of historic buildings and frescoes. *Proceedings of the Meetings of the Members, Royal Institution of Great Britain* (London), vol. 18, 1907, p. 597-608.

—. Treatment of decayed stone-work in the Chapter House, Westminster Abbey. *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 23, 1904, p. 824.

CLARKE, B. L.; ASHURST, J. Stone preservation experiments. Garston, Building Research Station, 1972.

Colourless treatments for masonry. Garston, Building Research Station, 1971. (Digest, 125.)

Decay and conservation of stone masonry. Garston, Building Research Station, 1975. (Digest, 177.)

DEWHITE, E. Soluble nylon as consolidation agent for stone. *Studies in conservation* (London), vol. 20, 1975, n° 1, p. 33-34.

DOMASLOWSKI, Wieslaw. Badania nad wzmacnianiem oslabionych i zdezintegrowanych partii w kamiennych obiektach zabytkowych. *Acta Universitatis Nicolai Copernici* (Toruń), vol. 7, 1979, p. 23-40.

—. Consolidation of stone objects with epoxy resins. *Monumentum* (Leuven), vol. IV, 1969, p. 51-64.

GAURI, K. L.; TANJARUPHAN, P.; RAO, M. A.; LIPSCOMB, T. Reactivity of trated and untreated marble in Carbon dioxide atmospheres. *Transactions of the Kentucky Academy of Science* (Lenxington), vol. 38, 1977, n° 1-2.

—; TANJARUPHAN, P.; RAO, M. A.; LIPSCOMB, T. Reactivity of treated and untreated marble in carbon dioxide atmospheres. *Transactions of the Kentucky Academy of Science* (Lenxington), vol. 38, 1977, n° 1-2, p. 38-44.

GODETTE, M.; POST, M.; CAMPBELL, P. *Graffiti removers: evaluation and preliminary selection criteria.* Washington, National Bureau of Standards, 1975. (NBSIR, 75-914.)

—; *Graffiti resistant coatings: methods of test and preliminary selection criteria.* Washington, National Bureau of Standards, 1975. (NBSIR, 75-914.)

HEMPEL, Kenneth F. B. Notes on the conservation of sculpture, stone, marble and terracotta. *Studies in conservation* (London), vol. 13, 1968, n° 1, p. 34-44.

HOSEK, Jiri; SKUPIN, Lumir. *Consolidation and hydrophobization of Creataceous Marly limestone used in monuments.* Praha, Czechoslovak Institute for Reconstruction of Historic Towns and Monuments, 1978.

JATON, Claude; ORIAL, Geneviève. *État des recherches sur les traitements des pierres (1975-1979).* Champs-sur-Marne, Laboratoire de recherche des monuments historiques, 1979.

KESSLER, L. A Process for hardening soft limestone by means of the fluosilicates of insoluble

oxides. *Comptes rendus de l'Académie des sciences, Institut de France* (Paris), vol. 96, 1883, p. 1317-1319.

KNOPMAN, D. S. Conservation of stone artworks: barely a role for science. *Science* (Washington), vol. 190, 1975, p. 1187-1188.

Kolloquium über Steinkonservierung Münster, 25-27 September 1978. Münster Westf. Landesamt für Denkmalpflege, 1978.

LAURIE, A. P.; RANKEN, C. The preservation of decaying stone. *Journal of the Society of the Chemical Industry,* vol. 37, 1918, p. 137T-147T.

LEWIN, Seymour Z. The preservation of natural stone 1839-1965. An annotated bibliography. *Art and archeology technical abstracts,* vol. 6, 1966, n° 1, p. 183-277.

—; BAER, Norbert S. Rationale of the barium hydroxide urea treatment of decayed stone. *Studies in conservation* (London), vol. 19, 1974, n° 1, p. 24-35.

MONCRIEFF, Anne. The treatment of deteriorating stone with silicone resins: interim report. *Studies in conservation* (London), vol. 21, 1976, n° 4, p. 179-191.

MORA, Paolo; MORA, Laura. *Metodo per la rimozione di incrostazioni zu pietre calcaree e dipinti murali.* Roma, C. N. R., Centro Cause Deperimento e Metodi di Conservazione delle Opere d'Arte, 1972. (Rapporti, 12.)

RAWLINS, F. I. G. The cleaning of stonework. *Studies in conservation* (London), vol. 3, 1957, n° 1, p. 1-23.

SANPAOLESI, Piero. *Metodo di indurimento delle pietre per l'architettura.* Firenze, Vallecchi, 1966.

SLEATER, G. A. *Stone preservatives: methods of laboratory testing and preliminary performance criteria.* Washington, National Bureau of Standards, 1977. (NBS technical note, 941.)

Stainless Steel Reinforcement. Garston, Building Research Station, 1978. (BRE information, 99-78.)

Stone preservatives. Garston, Building Research Station, 1963. (Digest first series, 128.)

SUJANOVA, Olga. Prispevok k odstranovaniu ciernych depozitov z pieskowca[3]. *Pamatkova Pece* (Praha), vol. 3, 1965, p. 74-81.

WEBEE, Helmut. *Steinkonservierung.* Grafenau, Expert Verlag, 1980. (Kontakt und Studium, 59.)

3. Une traduction allemande est disponible à la bibliothèque de l'ICCROM.

ISBN 92-3-201932-9