

extrait

2002

# [monumental]

Revue scientifique et technique des monuments historiques / annuel 2002

monum, Éditions du patrimoine



# Consolidation et hydrofugation de la pierre

*Philippe Bromblet, Jean-Didier Mertz, Véronique Vergès-Belmin, Lise Leroux*  
ingénieurs au Laboratoire de recherche des Monuments historiques

*Le thème des traitements de la pierre avait été abordé en 1979 dans un rapport rédigé par le LRMH, « État des recherches sur les traitements de la pierre : 1975-1979 ». Il s'agissait, à l'époque, de rendre compte des premières études réalisées en France. Des produits très divers avaient alors été appliqués sur des éprouvettes, des murs expérimentaux et des monuments dans le but d'évaluer leur efficacité et leur durabilité.*

*Ce fut surtout, dans un premier temps, une façon prudente et méthodique d'aborder des traitements nouveaux et prometteurs. Vingt ans plus tard, la consolidation et l'hydrofugation sont préconisés et appliqués dans de nombreux cas de restauration/conservation.*

*Les industriels, qui souhaiteraient voir généraliser ces traitements, ont développé des produits plus performants, plus respectueux de l'environnement.*

*Les scientifiques tentent, à travers des études variées, de préciser les champs d'application possibles et les prescriptions pour lutter contre des dégradations bien déterminées.*

*Les maîtres d'œuvre, maîtres d'ouvrage, restaurateurs et autres applicateurs sont, quant à eux, encore trop souvent mal informés, tantôt perplexes, voire circonspects, tantôt partisans convaincus et inconditionnels de ces traitements.*

*Ce nouveau dossier est donc l'occasion de faire le point sur la consolidation et l'hydrofugation de la pierre, en présentant de manière synthétique l'état de nos connaissances et nos expériences.*

*Dans un premier chapitre, après un court rappel des objectifs des traitements actuels, sont présentés les différents produits que l'on a appliqués depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours, en insistant sur les produits actuels et leur classification et en évoquant ceux de demain.*

*Les deuxième et troisième chapitres, consacrés respectivement à la consolidation et à l'hydrofugation, décrivent les principes de fonctionnement des produits et exposent les méthodes d'analyse qui permettent d'optimiser le traitement, depuis le diagnostic des dégradations, la sélection du produit, sa concentration... jusqu'à l'évaluation de son efficacité et de son impact sur les propriétés de la pierre essentielles à sa conservation.*

*Ces analyses sont placées dans le cadre d'une démarche d'étude préalable puis d'un suivi de traitement, méthode indispensable à nos yeux pour réduire les risques d'échec, d'incompatibilité qui ont pu, dans le passé, pénaliser l'utilisation de ces produits.*

# Chapitre I Les produits consolidants et hydrofuges : passé, présent, futur

*Ce chapitre rassemble les informations sur les traitements de la pierre employés dans le passé et présente les produits actuellement utilisés. Il donne aussi un aperçu des tendances vers lesquelles évolueront les produits dans le futur. Avant de débiter ce tour d'horizon, il nous a semblé utile de définir les termes de « consolidation » et d'« hydrofugation », ainsi que les notions de matière active et de résidu sec.*

## Notions de consolidation et d'hydrofugation

### La consolidation

On entend par consolidation une opération visant à conférer à la partie altérée d'une pierre une cohésion identique à celle de sa partie non altérée. La consolidation dont il est ici question n'est donc pas structurale, c'est-à-dire à l'échelle d'un bâtiment, mais bien une opération limitée qui ne concerne le plus souvent que certaines pierres d'un monument, à condition qu'elles aient une valeur historique et/ou artistique élevée. Il ne s'agit pas non plus d'une réparation comportant la mise en place d'incrustations de pierres, ou le collage de fragments brisés, ou encore le gougeonnage de telle ou telle partie désolidarisée.

Les catalogues de produits destinés à la réhabilitation parlent souvent de « minéralisation » pour évoquer le processus de consolidation. Les firmes proposent ainsi des « minéralisants » ou « reminéralisants », un terme peu approprié, la plupart des produits utilisés aujourd'hui pour consolider la pierre étant à la fois organiques et minéraux. Le terme dérivé « biominéralisation » est récemment apparu dans la littérature spécialisée. La biominéralisation est une modification de surface des pierres induite par des bactéries calcifiantes. Celles-ci synthétisent le carbonate de calcium à partir du CO<sub>2</sub> de l'air et du calcium fourni par des solutions nutritives. La couche formée est épaisse de quelques microns. Des expérimentations effectuées sur des parements neufs en tuffeau de l'église de Thouars ont montré que la couche formée est un peu plus dure et moins perméable à l'eau que la pierre sous-jacente, mais qu'elle ne pénètre pas celle-ci [1]. La biominéralisation est une méthode de protection et non une méthode de consolidation.

### L'hydrofugation

Les hydrofuges font partie des produits de protection, mais ce ne sont pas les seuls. Protéger un matériau consiste à lui faire subir un traitement ou à intervenir sur ses conditions de conservation afin de limiter l'impact des agents de détérioration. On peut protéger un objet en modifiant son environnement (poser un toit, climatiser, bâcher, abriter dans un musée), en le recouvrant d'un matériau qui sera agressé à sa place (badigeonner, peindre, « biominéraliser », appliquer une protection antigraffiti, imperméabiliser), et enfin en le recouvrant ou en l'imprégnant d'un produit qui change ses propriétés superficielles vis-à-vis de l'eau (hydrofuger) ou des huiles (oléofuger), voire des deux.

Hydrofuger un matériau consiste à modifier son affinité avec l'eau. Habituellement, l'eau s'étale sur les pierres et les mortiers, et y pénètre d'autant plus rapidement que ceux-ci ont une forte capillarité. Lorsque pierres ou mortiers sont hydrofugés correctement, l'eau de pluie glisse à leur surface sans les mouiller, comme sur certains matériaux naturellement hydrophobes (plumes d'oiseaux, feuilles de nénuphars). Enfin, il faut noter que plusieurs types d'actions protectrices peuvent être combinées. Par exemple, certains hydrofuges sont également oléofuges et vendus comme antigraffiti ; certaines peintures sont hydrofuges.

## Notions de taux de matière active et de résidu sec

Un produit se compose le plus souvent d'une matière active et d'un solvant. Par exemple, les silicates d'éthyle de Wacker (Wacker OH) et de Rhodia (RC70) contiennent respectivement 75 et 70 % de matière active, c'est-à-dire de silicate d'éthyle. Le reste du produit est constitué d'un catalyseur (en quantité infime) et essentiellement de solvant : éthanol (25 %) dans le cas du Wacker OH, et white-spirit (30 %) dans le cas du RC70. Une fois le produit appliqué sur le support, le solvant s'évapore et la matière active polymérise (c'est le cas des résines époxy ou organofluorées) ou s'hydrolyse et subit une condensation (c'est le cas des résines silicones). Lorsque la réaction est terminée, il reste dans le matériau ce qu'on appelle un résidu sec, qui représente en poids soit la totalité de la matière active, soit plus généralement une partie de celle-ci. Par exemple, dans le cas des silanes, la matière active elle-même est très volatile; aussi, si on n'y prend garde, le résidu sec représentera une fraction très faible de la matière active initialement appliquée. Il faut aussi être conscient que certains produits sont vendus prêts à l'emploi (le Wacker OH et le RC70, par exemple) et que d'autres sont à diluer. Il y a donc deux types de solvants : les solvants de constitution (évoqués plus haut) et les solvants de dilution. Prenons l'exemple du produit hydrofuge Rhodia H224. On le trouve conditionné sur le marché en fûts ou en pots contenant 69 % de matière active, à laquelle sont ajoutés deux types de solvants, des hydrocarbures aliphatiques (26 %) et du white-spirit (5 %). Il faut se garder d'employer le produit tel quel, car il est trop concentré et entraîne des modifications de couleur inadmissibles. Le fabricant conseille de le ramener à une concentration de 10 %, en le diluant dans un solvant du type white-spirit. Employé dans ces conditions, le produit devient alors parfaitement incolore sur la plupart des substrats, tout en restant très efficace. Le résidu sec sera généralement inférieur aux 10 % de matière active introduite dans le matériau; sa valeur exacte dépend des conditions de traitement et des propriétés pétrophysiques du matériau.

## Les traitements anciens

Jusque dans les années soixante, la distinction entre consolidation et protection n'était pas claire. Les produits utilisés étaient tout autant, sinon plus, des traitements de finition, de décoration, que de véritables produits de protection et de consolidation. Jusqu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle, les produits utilisés sont des substances naturelles. L'apparition de l'industrie chimique, qui fait suite notamment aux travaux précurseurs de Lavoisier à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, va permettre la synthèse de multiples substances nouvelles dont certaines présentaient des propriétés intéressantes. La troisième phase de l'évolution se situe dans les années trente, avec la synthèse de nouvelles molécules organo-minérales, associant silicium et carbone, pour former la grande famille des produits silicones.

### Les traitements dans l'Antiquité, au Moyen Âge et à la Renaissance

À ces époques, les traitements de protection en tant que tels sont rarement décrits [2]. Seule l'Antiquité classique nous livre quelques informations sur les traitements. Vitruve conseillait, par exemple, de protéger les statues en marbre par un mélange de cire et d'huile. C'est en Italie que l'on trouve le plus de références : mélange cire + colle à la cathédrale d'Orvieto, cire + résine à San Petronio de Bologne, mélange de sandaraque, huile, encens et alun de potasse cité dans un manuscrit du XVI<sup>e</sup> siècle, huile de lin sur l'arc de Constantin à Alexandrie. Ce dernier type de traitement, bien que rarement cité, a probablement été en usage de l'Antiquité à nos jours [3]. La tradition orale rapporte son usage sur le tuffeau du Val-de-Loire au moins jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle. Il est maintenant bien établi que les portails médiévaux ainsi que la grande majorité des décors architecturaux des façades (rosaces, par exemple) étaient entièrement ou partiellement polychromés [4]. Le plus souvent, seul subsiste le bouche-pore, c'est-à-dire la couche de préparation. Il est généralement à base de carbonates de calcium ou de plomb, associés ou non à des ocres. Les pigments servant à colorer les couches picturales étaient à base de zinc, baryum, calcium, plomb pour les blancs, fer, plomb, arsenic et mercure pour les rouges et les jaunes, cuivre pour les bleus, et enfin carbone pour les noirs. Les liants des peintures étaient

traditionnellement à base de cire, huile de lin, blanc ou/et jaune d'œuf, colle de peau, lait ou fromage donnant *in fine* du caséinate de chaux. Une question est souvent posée à propos de ces peintures : protègent-elles la pierre ? La réponse est oui, car elles jouent le rôle de couches sacrificielles face aux agents extérieurs de détérioration comme la pollution atmosphérique. Cependant, à la moindre infiltration d'eau, les films de peintures, s'ils constituent des barrières contre la vapeur d'eau, provoquent une rétention d'eau et de sels dans la pierre et induisent ainsi des pertes de matériaux plus importantes que lorsqu'ils sont absents.

### Les traitements de l'époque classique

À l'époque classique, il était assez courant d'appliquer des badigeons blancs ou beiges à base de chaux ou de plâtre sur la statuaire encore polychrome, afin d'imiter la teinte du marbre ou de la pierre. Cette pratique correspond à l'attrait de l'époque pour la forme seule, et donc au goût pour la sculpture monochrome. Dans son manuel sur la restauration des sculptures, Orfeo Borsello présente, au XVII<sup>e</sup> siècle, quelques recettes plutôt appliquées à la sculpture conservée à l'intérieur. On y trouve des compositions à base de fromage + chaux + colorants ou encore de graisse animale.

## Les traitements au XIX<sup>e</sup> siècle

Au XIX<sup>e</sup> siècle, l'industrialisation croissante en Europe occidentale apporte sur le marché de nombreux produits nouveaux, issus de l'industrie chimique naissante. Les produits naturels tels que cires, huiles siccatives, résines continuent cependant d'être utilisés.

### Les silicates alcalins

C'est au XIX<sup>e</sup> siècle que commencent à se développer des produits destinés à renforcer la pierre en même temps qu'à la protéger. Initialement conçus en Allemagne vers 1820 comme ignifugeants pour le bois, les silicates de potassium et de sodium ont été largement utilisés en France à partir du milieu du siècle [5]. Viollet-le-Duc a, par exemple, fait appliquer ce traitement sur de multiples monuments français, à titre préventif sur la pierre neuve (cour des Libraires à la cathédrale de Rouen) et pour la conservation de pierres dégradées sur les cathédrales d'Amiens, de Chartres, de Paris (figures 1 et 2). Après application, les silicates de sodium et potassium donnent un gel de silice et du carbonate de sodium ou potassium (voir ci-dessous) qui peuvent réagir avec les sulfates et donner des sels très nuisibles tels que les sulfates de sodium et potassium.

Les silicates alcalins ont été violemment critiqués dès les années 1860 mais leur usage a perduré jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle. Ils ont été appliqués, vers 1920, sur l'ensemble du portail sculpté en tuffeau de l'église d'Argenton-Château dans la Vienne [6]. On les trouve malheureusement encore proposés par certaines entreprises comme barrières anti-remontées capillaires. L'examen des parements et des sculptures traités montre que ces produits constituent une couche superficielle blanc bleuté. L'examen à la loupe puis aux microscopes optique et électronique révèle que la couche de traitement est formée d'un gel amorphe siliceux entièrement craquelé dont l'épaisseur moyenne est d'environ 10 µm (figure 2). Le traitement, qui reste par ailleurs totalement superficiel, n'a donc pas pu protéger la pierre. L'examen montre aussi qu'il n'empêche pas la sulfatation des pierres lorsqu'il est appliqué sur une pierre calcaire neuve (cour des Libraires, à Rouen).

Enfin, l'élimination de ce produit très visible demande un soin particulier sur des pierres tendres, comme le tuffeau du portail de l'église Saint-Gilles d'Argenton-Château. Les peintures pour bâtiment comme le silexore, en usage jusque dans les années soixante, comportaient des silicates alcalins. Aujourd'hui, de nombreuses peintures proposées par les fabricants tels que Keim comportent encore des silicates alcalins, généralement en association avec des résines acryliques.

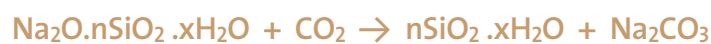
### Les fluosilicates

Trois grands types de fluosilicates ont été employés, ceux d'aluminium (Al<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), de magnésium (MgSiF<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O) et de zinc (ZnSiF<sub>6</sub>). Le fluosilicate de magnésium, en particulier, réagit avec les substrats calcaires selon la réaction (voir ci-dessous) [7].

L'action consolidante est due à la formation d'un gel de silice. Les autres produits formés sont les fluorures de calcium et magnésium. Le procédé de fluosilicatisation, dont la dénomination commerciale est « fluatation », date des années 1850 [2]. Parmi les premiers monuments traités, figure le parlement de Londres (1861). Largement utilisé en France, en Italie, en Angleterre de la fin du XIX<sup>e</sup> au début du XX<sup>e</sup>, le procédé est beaucoup critiqué à partir de la deuxième décennie du XX<sup>e</sup> siècle. Malgré les opinions défavorables, les fluosilicates continuent d'être largement utilisés en Italie jusqu'en 1967 (chartreuse de Pavie, Ca'd'Oro à Venise). Plus près de nous, les chapiteaux du portail de l'ancienne église de Belpech, dans l'Aude, ont été fluatés en 1965 (figure 3) et la façade du Conseil d'État à Paris, côté Palais-Royal, a subi le même sort dans les années soixante-dix. Les fluorures ne sont pas des sels très solubles et ne sont donc pas dangereux pour l'œuvre. Cependant, les sous-produits de la réaction ont tendance à provoquer un blanchiment. On constate aussi souvent que la consolidation n'a lieu qu'en surface, formant ainsi une croûte. La pénétration du produit est difficile car le gel de silice se forme très rapidement. Enfin, les marbres blancs ont tendance à devenir gris, peut-être à cause de la précipitation de silice.



Réaction du fluosilicate de magnésium avec les substrats calcaires



silicate de sodium    gaz carbonique    silice hydratée    natron

Réaction du silicate de sodium avec le gaz carbonique de l'air

## Les traitements au XX<sup>e</sup> siècle, jusque dans les années 1990

À la fin des années soixante, Lewin et Ferroni [8, 9] proposaient un traitement à base d'hydroxyde de baryum (baryte), destiné à dessaler et, dans un second temps, à consolider la pierre. La baryte (Ba(OH)<sub>2</sub>) réagit avec le dioxyde de carbone de l'air (CO<sub>2</sub>) pour former du carbonate de baryum (BaCO<sub>3</sub>), très peu soluble dans l'eau. Les analyses montrent que les minéraux recherchés se forment bien dans les conditions de laboratoire. Cependant, *in situ*, les quelques études effectuées *a posteriori* semblent indiquer que les produits formés restent cantonnés tout à fait en surface de l'objet.

Un autre traitement inorganique, à base d'eau de chaux, a été proposé pour consolider les pierres calcaires. L'eau de chaux contient une faible proportion de portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>), qui, en réagissant avec le dioxyde de carbone de l'air, donne naissance à de la calcite CaCO<sub>3</sub>. Les statues des cathédrales de Wells et d'Exeter en Angleterre ont été traitées dans les années quatre-vingt par ce type de méthode. Cependant, les résultats ont été jugés moyennement satisfaisants [10]. Les résines époxydes solvantées (par exemple, le SOL 28-15) ont également été utilisées pour consolider la pierre. La statue-menhir en calcaire de Patrimonio (Haute-Corse) a ainsi été imprégnée sous vide [11] avec ce type de produit (figure 4), en 1984. Les éléments de décors en Rosso Ammonitico de la Loggetta, place Saint-Marc à Venise, ont été traités également avec ce type de résine (figure 5). Les parements calcaires de la cathédrale de Meaux ont fait aussi l'objet de traitements expérimentaux en 1976. Un retour sur ces sites montre que les résines époxy sont d'excellents adhésifs, mais sont généralement colorées ou se colorent en jaune par dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets.

Les résines acryliques comme le Paraloid B72 de chez Rohm et Haas, ou sa variante en suspension aqueuse, le Primal AC33, ont été utilisées comme consolidants, mais ces produits pénètrent mal dans la pierre. Le paraloid B72 présente en outre une perte progressive d'adhésion à la pierre sous l'action de l'eau, ce qui limite considérablement ses possibilités d'utilisation dans les zones battues par les pluies [2]. On l'utilise plutôt actuellement pour ses propriétés adhésives, par exemple pour refixer des couches polychromes à leur support, ou encore afin de rendre leur cohésion à des polychromies pulvérulentes. Les polymères et copolymères vinyliques sont des matériaux très sensibles à l'eau et à la vapeur d'eau (films d'alcool polyvinyliques). Le chlorure de polyvinyle (PVC) se dégrade à la chaleur

et à la lumière en libérant du chlore. Les acétates de polyvinyle (PVAC), largement utilisés comme revêtements protecteurs, forment un film adhérent en surface des objets [12]. Ce film est stable à la lumière, assez perméable à la vapeur d'eau, résistant à l'abrasion mais sensible à la biodégradation. On en trouve des exemples d'application expérimentale sur le cloître d'Abondance (1980), sur les cathédrales de Limoges (1980), de Meaux (1976), et c'est un PVAC qui a servi à rehausser les couleurs de certaines colonnes en marbre de l'Opéra de Paris (figure 6) dans les années soixante [13]. Appliqués en quantité excessive, ils peuvent limiter les transferts de vapeur d'eau et être à l'origine de fortes dégradations, comme c'est le cas sur les colonnes romanes du portail de l'église de Semur-en-Brionnais. Les cires sont des composés organiques aliphatiques aux propriétés imperméabilisantes. Elles ont un effet hydrophobe de courte durée (quelques semaines à moins de cinq ans), un faible pouvoir de pénétration et elles retiennent les salissures. Dans les années trente, les façades de l'opéra Garnier de Paris ont subi un traitement à l'aide de cires naturelles. Ce traitement, dont la couleur était devenue brunâtre, a été facilement éliminé par les méthodes abrasives sélectionnées pour nettoyer les parements du monument lors de la dernière campagne de restauration [13]. Les cires microcristallines sont des hydrocarbures, dérivés du pétrole. Elles ont un point de fusion beaucoup plus élevé que les cires naturelles (> 55 °C) et une plus grande plasticité. Blanches ou colorées, elles se dissolvent dans des solvants organiques et ont une bonne inertie chimique. Elles sont utilisées pour rehausser la tonalité de marbres colorés, comme à Saint-Trophime d'Arles. Les stéarates, souvent appelés en France « savons métalliques », sont utilisés depuis les années trente. Ce sont des polymères artificiels, sels ou esters de l'acide stéarique, ayant une structure mixte organique/inorganique. Le stéarate d'aluminium est le plus répandu. Les stéarates sont utilisés seuls ou en mélange avec des oligomères polysiloxanes. Les résines polyester ont également été testées pour consolider la pierre. Leur viscosité étant élevée, elles ne pénètrent que très mal. Elles jaunissent à la lumière solaire, s'oxydent à la chaleur et ont tendance à se fissurer. Elles sont également sensibles à l'eau et aux liquides alcalins mais ont une bonne résistance aux agents biologiques. Enfin, certains des produits silicones développés plus loin étaient déjà en usage dans les années soixante-dix (figure 4 b).

## Les traitements actuels

Des produits synthétiques de nature très variée ont été expérimentés jusque dans les années quatre-vingt, mais bien peu sont encore utilisés de nos jours, en tout cas pour des usages très limités. Sur le marché, on trouve actuellement des consolidants, des hydrofuges et des produits à propriétés mixtes. Ils sont, dans leur grande majorité, conditionnés en phase solvantée. Cependant, les nouvelles directives européennes relatives au respect de l'environnement et à la toxicité des produits commercialisés obligent les fabricants à proposer des préparations sans solvant, dans lesquelles les matières actives sont mises en suspension dans l'eau. Les générations les plus récentes sont sous forme de gels.

## Les consolidants

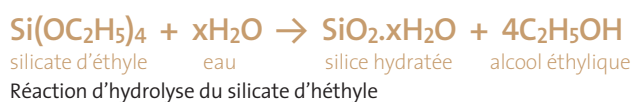
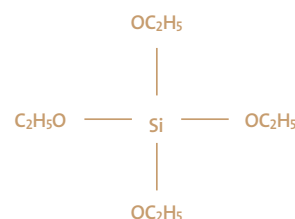
À l'heure actuelle, les consolidants les plus en usage sont à base de silicate d'éthyle, molécule faisant partie de la grande famille des produits silicones, qui dérivent d'une molécule simple de formule  $\text{SiH}_4$ , dénommée monosilane. Le silicate d'éthyle, ou tétra-éthoxy-silane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , est une substance dans laquelle les chimistes ont substitué les quatre atomes d'hydrogène du monosilane par des radicaux « éthoxy :  $\text{OC}_2\text{H}_5$  ».

Le silicate d'éthyle est un lointain dérivé des silicates et fluosilicates dans la mesure où il réagit à l'humidité de l'air en formant de la silice hydratée. En revanche, la comparaison s'arrête là, puisque le deuxième produit de la réaction n'est plus un sel susceptible de rester dans le matériau ; il s'agit d'alcool éthylique, qui s'évapore au fur et à mesure que la réaction d'hydrolyse se poursuit.

Le silicate d'éthyle est apparu dans les années vingt [2]. Son utilisation a connu des difficultés, parce qu'il est assez difficile de bien calibrer la vitesse de réaction d'hydrolyse aboutissant à la formation d'acide silicique. L'hydrolyse requiert un catalyseur et ne doit être ni trop lente (évaporation des silicates) ni trop rapide (réaction en masse sur la surface de la pierre, ou même avant application !).

Après 1950, des catalyseurs appropriés ont été mis au point. Ils peuvent être mélangés au silicate et entrer en action seulement au contact de l'humidité atmosphérique. Ceci a permis la réalisation de consolidants à un seul composant, donc d'un emploi facile, mais ces produits ont une durée d'utilisation limitée (moins d'un an en général) (tableau 1).

**Exemple : le tétra-éthoxy-silane ou silicate d'éthyle**



## Les hydrofuges

Les principaux produits utilisés sont des résines silicones, les résines acryliques et une famille assez large de produits dits « organofluorés », qui comptent également parmi eux des résines acryliques (tableau 2).

### Les produits silicones

Il existe toute une série de substances, comme le silicate d'éthyle, dérivées du monosilane ( $\text{SiH}_4$ ). Au jeu des multiples substitutions possibles des atomes d'hydrogène du silane par des radicaux organiques, s'ajoute la possibilité de confectionner des molécules de plus en plus complexes, allant des simples silanes jusqu'aux résines silicones [14].

### La terminologie

Symbolisés dans les formules générales des produits par la lettre « R » ou « R' », les radicaux organiques constituent les molécules susceptibles de remplacer les atomes d'hydrogène du monosilane  $\text{SiH}_4$ . Ces radicaux sont dénommés selon une terminologie très spécifique :

**Radical alkyl :** formule générique  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ; par exemple :

- C = 1 →  $\text{CH}_3$  : méthyl
- C = 2 →  $\text{C}_2\text{H}_5$  : éthyl
- C = 3 →  $\text{C}_3\text{H}_7$  : propyl
- C = 4 →  $\text{C}_4\text{H}_9$  : butyl
- C = 5 →  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  : pentyl ou amyl
- C = 6 →  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  : hexyl

**Radical aryl :** formule générique  $\text{C}_n\text{H}_n-1$  ; par exemple :

- C = 6 →  $\text{C}_6\text{H}_5$  : phényle

D'autres substitutions sont possibles avec des groupes d'atomes du type « OR » encore dénommés « **alkoxy** », de formule générique  $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  ; par exemple :

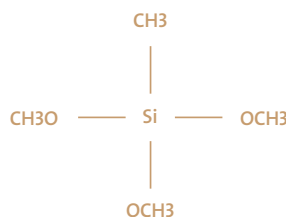
- C = 1 →  $\text{OCH}_3$  : méthoxy
- C = 2 →  $\text{OC}_2\text{H}_5$  : éthoxy

## Des silanes aux résines silicones

### Les silanes

On rassemble, sous cette dénomination, des composés monomères, c'est-à-dire constitués de molécules de type  $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$  avec R' groupe méthyl.

**Exemple : méthyl-tri-méthoxy-silane**

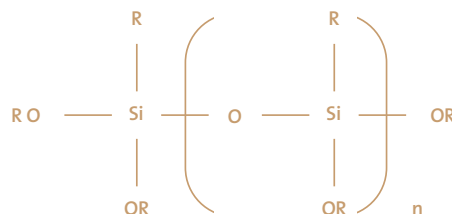


Les silanes utilisés dans le bâtiment sont couramment appelés silicones monomères. Ces composés se différencient des résines silicones polycondensées (appelées aussi improprement « polymères ») par le fait que ce sont des molécules de petites dimensions, qui pénètrent facilement dans les supports à capillaires fins [14]. Après application, les silanes réagissent à l'humidité de l'air, avec ou sans l'aide de catalyseur, et polycondensent. Les solutions diluées généralement dans l'alcool doivent être appliquées sous une forme suffisamment concentrée pour compenser les pertes liées à la volatilité du produit.

### Les siloxanes

Les siloxanes sont des oligomères (faiblement condensés), susceptibles de compléter leur condensation dans le support traité. Ils sont souvent appelés « silicones oligomères » ou encore « oligomères siloxaniques », et ont pour formule générale :

avec  $n < 4$

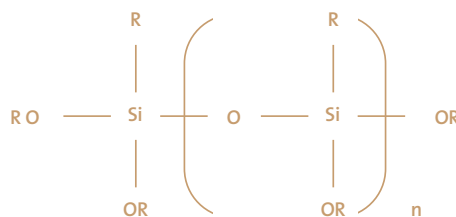


Leur avantage par rapport aux silanes est une moindre volatilité et une taille moléculaire très faible.

## Les polysiloxanes

Les polysiloxanes sont des siloxanes dont la formule générale est la même que précédemment, mais dans laquelle la lettre « n » a des valeurs supérieures à 4. Les polysiloxanes, dénommés par certains « polymères siloxaniques », sont susceptibles de compléter leur condensation dans le support traité.

avec  $n > 4$



## Les résines silicones

Les résines silicones se distinguent des silanes, des siloxanes et des polysiloxanes par le fait qu'il s'agit de molécules totalement polycondensées, qui ne forment plus, en général, de liaisons après application. Leur formule générale est la même que celle des polysiloxanes mais dans leur cas, la valeur de « n » devient quasi infinie. Lors de l'application, les résines silicones sont véhiculées par le solvant dans le réseau capillaire du matériau. Après évaporation du solvant, elles se déposent dans le support.

Les résines silicones ont une excellente stabilité chimique. Elles ont, de manière générale, une durabilité supérieure à trente ans. Les radicaux chimiques confèrent à la molécule ses propriétés et sa sensibilité vis-à-vis de la dégradation.

Les radicaux du type méthyle confèrent aux résines leur propriété hydrofuge, ils ont une bonne résistance aux UV et empêchent l'adhérence des produits organiques, rendant impossible toute liaison entre ces produits et la résine hydrofuge (effet oléofuge). Ils confèrent cependant une certaine fragilité au produit : les méthyl-silicones, par exemple, sont détruits sous l'influence d'une alcalinité élevée.

Les groupements aromatiques, tel le phényle, ont une bonne résistance chimique, une grande stabilité à la chaleur, sont compatibles avec les produits organiques mais ils résistent peu aux pH élevés ; leur efficacité disparaît rapidement avec le temps.

## Les produits du futur

### Les résines acryliques et organofluorées

Les résines acryliques ne sont pas à proprement parler des hydrofuges mais sont utilisées comme tels car elles limitent la pénétration d'eau en formant un film microporeux superficiel. Il existe plusieurs familles de résines organofluorées [12]. Ces produits, apparus dans les années soixante-dix, sont fabriqués en faible tonnage. La première famille testée a été celle des per-fluoro-poly-éthers. Leur intérêt réside dans la présence de fluor dans les molécules, cet élément assurant au polymère une plus grande stabilité chimique et une résistance élevée aux rayons ultraviolets, et lui conférant ses propriétés hydrophobes et oléophobes. Le téflon est le polymère fluoré le plus connu de cette famille. Dans les années quatre-vingt, ont été proposés de nouveaux dérivés des per-fluoro-poly-éthers, afin, entre autres, de réduire leur rétraction. La présence de groupes amides (ex. iso-butyl-amide) sur les perfluoroéthers leur permet d'établir des liaisons plus fortes avec le substrat. Il semble, actuellement, que les résines per-fluoro-poly-éthers de base soient abandonnées au profit de résines poly-fluoro-uréthanes, qui ont une bonne efficacité et une durabilité supérieure à dix ans (tableau 2).

### Les produits à propriétés mixtes

Par le jeu des substitutions déjà évoquées, il est possible de conférer aux produits silicones des propriétés mixtes, consolidantes et hydrofuges (tableau 3). Il faut alors tenir compte de cette double caractéristique dans la conduite de la restauration.

Les produits silicones peuvent aussi être mélangés à d'autres substances. C'est, par exemple, le cas du « cocktail bolognais », mélange de silicone Dri Film et de résine acrylique Paraloid B72, dilués dans l'acétone. La société CRS à Paris commercialise le mélange sous le nom « Acrisil 2001/O.N. ». Le mélange « fait maison » est encore largement employé dans le nord de l'Italie, à Venise en particulier, pour le traitement des marbres et des calcaires. D'autres mélanges à base de silicate d'éthyle sont proposés par les firmes Hoechst (Wacker H), Goldschmidt (Tegovakon T) ou Rhodia (RC 100). Ce dernier produit est préféré au silicate d'éthyle lorsque l'on cherche à assurer des pontages supérieurs à 50 µm dans les matériaux dégradés, par exemple dans le marbre (tableau 3).

### Les formulations en crèmes et en émulsions

Les directives européennes tendent à limiter de plus en plus l'usage des produits à solvants organiques dans le bâtiment. Pour répondre à cette exigence, fabricants et formulateurs ont ainsi développé des émulsions (matière active en suspension dans l'eau) et des crèmes (matière active en suspension dans la paraffine). Les produits à solvants organiques donnent dans l'ensemble de meilleurs résultats, pour l'instant. Les crèmes semblent trouver une application prometteuse dans la protection des ouvrages en béton [15].

### Un gel de silice sans rétraction de séchage

Une équipe américaine a proposé récemment l'ajout de particules très petites (0,3 µm) de divers oxydes (de silicium, titane, fer, chrome, cobalt) au silicate d'éthyle. Ces composés, additionnés au produit frais, permettent de réduire sa rétraction de séchage, une fois la réaction d'hydrolyse terminée [16]. À l'heure actuelle, seules des expérimentations en laboratoire ont été menées.

### Des agents couplants pour consolider les calcaires au silicate d'éthyle

Il est bien connu que le silicate d'éthyle est largement plus efficace pour consolider les matériaux siliceux que ceux qui ne contiennent que de la calcite. Ceci est dû à l'affinité particulière, pour les surfaces siliceuses, des gels de silice produits par l'hydrolyse du silicate d'éthyle. La consolidation des calcaires est pourtant effective, mais l'on considère généralement que cela est davantage dû à un encombrement du réseau poreux qu'à une véritable fixation sur les minéraux de la pierre. Il a été proposé d'utiliser des molécules ayant une affinité pour la calcite (amines, phosphate, mercaptan) comme primaire d'accrochage avant de recourir à une consolidation des calcaires au silicate d'éthyle. Les performances du produit en termes de propriétés mécaniques sont nettement améliorées. Il s'agit là de travaux encore expérimentaux [17].

### Le silicate d'éthyle élastique

Le silicate d'éthyle présente l'inconvénient de former un réseau rigide et cassant lors de sa condensation. L'idée est de rendre le silicate d'éthyle plus élastique en y incorporant des assemblages linéaires de groupes  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$  [18]. L'un des désavantages de ces molécules est qu'elles ont des propriétés hydrofuges bien marquées, pas toujours désirables. Ces nouveaux produits font actuellement l'objet de tests pour évaluer leur durabilité. Cependant, d'autres produits plus anciens de Rhône-Poulenc, comme les RC 80 et 90, présentent des propriétés assez similaires. Ils ont prouvé leur efficacité pour consolider les marbres cristallins.

### L'encapsulage des consolidants

L'idée directrice est de conditionner la matière active dans des capsules de quelques millièmes de millimètres et chargées électriquement, capables de trouver leur chemin à travers le réseau poreux sous l'influence d'un champ électrique. Des essais ont été menés sur le grès de Petra en Jordanie, en utilisant de l'hydroxyapatite (phosphate de calcium) enfermée dans des liposomes jouant le rôle de capsules. Malgré des résultats encourageants, cette méthode basée sur l'électrophorèse ne semble pas s'être développée au-delà des expérimentations citées [19].

### Des tensio-actifs pour réduire la dissolution de la calcite

Une autre voie de recherche consiste à modifier les propriétés chimiques des surfaces exposées à l'eau, de telle manière qu'elles ne se dissolvent plus. Ce type d'effet peut être obtenu par de produits de la famille des tensio-actifs. Après des essais positifs en laboratoire, plusieurs tensio-actifs, dont un ester anionique partiel de l'acide phosphorique (NP6), ont été testés en conditions naturelles de vieillissement sur des éprouvettes de différents marbres calcitiques. La solubilité du matériau traité au NP6 étant diminuée, sa perte de poids est inférieure de 10 à 20 % à celle du matériau non traité. L'efficacité des tensio-actifs est cependant transitoire et les recherches sur ce sujet doivent se poursuivre [20].

Tableau 1  
Les différents types de silicates d'éthyle actuellement en usage

| Type                                                                                 | Noms commerciaux          | Solvant                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|
| Phase solvant organique,<br>(20 - 30 %)<br>avec catalyseur                           | Wacker OH (Hoechst)       | 25 % éthanol                              |
|                                                                                      | RC 70 (Rhodia)            | 30 % white-spirit                         |
|                                                                                      | Tegovakon V (Goldschmidt) | 27 % solvant non spécifié                 |
|                                                                                      | Estel 1000 (CTS)          | 25 % white-spirit                         |
|                                                                                      | Funcosil OH (Remmers)     | 25 % cétone                               |
| Phase solvant organique<br>(70 - 80 %)<br>avec catalyseur<br>Phase solvant organique | Motema 20                 | 80 % éthanol                              |
|                                                                                      | Motema 29                 | 71 % éthanol                              |
|                                                                                      |                           |                                           |
| Sans catalyseur                                                                      | Motema 28                 | 72 % éthanol                              |
| Sans solvant,<br>avec catalyseur                                                     | Funcosil 300 (Remmers)    | Sans solvant (SiO <sub>2</sub> = 300 g/l) |
|                                                                                      | Funcosil 510              | Sans solvant (SiO <sub>2</sub> = 500 g/l) |
|                                                                                      |                           |                                           |

Tableau 2  
Les différents types de formules hydrofuges actuellement en usage

| Famille                                                | Type          | Noms commerciaux                |
|--------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------|
| Silicates organiques<br><br>En phase solvant organique | Silanes       | Z 6070 (Dow Corning)            |
|                                                        |               | H9 (Tévéka)                     |
|                                                        |               | Brethane (Colebrand Ltd)        |
|                                                        | Polysiloxanes | BS 280 (Hoechst)                |
|                                                        |               | H 224 (Rhodia)                  |
|                                                        |               | Tegovisin (Goldschmidt)         |
|                                                        |               | Dri-film 104 (General Electric) |
| Silicates organiques<br>En phase aqueuse               | Silanes       | BSM100W (Dynamit Nobel)         |
|                                                        |               | Protectosil WS 405 (Degussa)    |
|                                                        | Polysiloxanes | Tegovisin HL 100 (Goldschmidt)  |
| Résines organofluorées<br>Per-fluoro-poly-éthers       |               | Eurostone (Eurocare)            |
|                                                        |               | Protectguard (Guard Industries) |
|                                                        |               | Imlar (Dorken France)           |

Tableau 3

Les silicates organiques à propriétés mixtes consolidant/hydrofuge actuellement en usage

| Type                                                  | Noms commerciaux           | Solvant                                  |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------|
| Méthyl-tri-méthoxy-silane                             | Brethane (Colebrand Ltd)   | Non spécifié                             |
| Méthyl-tri-méthoxy-silane                             | Z -6070 (Dow Corning)      | Non spécifié                             |
| Silicate d'éthyle<br>+ résine méthylsiloxanique       | RC80 (Rhodia)              | 24 % white spirit et 8 % xylène          |
| Silicate d'éthyle<br>+ résine méthylphénylsiloxanique | RC90 (Rhodia)              | 24 % white spirit et 6 % xylène          |
| Silicate d'éthyle<br>+ résine alkyl siloxanique       | Wacker H                   | 25 % solvant non spécifié                |
| Triéthoxyméthyl siloxane en phase aqueuse             | Tegovakon VW (Goldschmidt) | Sans solvant, à diluer à 50 % dans l'eau |
| Résine méthylphényle siloxanique                      | Rhodorsil 11309            | 30 % toluène                             |
| Silicate d'éthyle + oligomères polysiloxane           | Estel 1100 (CTS)           | 25 % white-spirit                        |

## Illustrations chapitre I

### Figure 1

Parements silicatisés à la cathédrale d'Amiens. Ces deux photographies illustrent l'aspect de la couche de silice amorphe, 130 ans après le traitement. Elles montrent également que le traitement a été réalisé entre le passage de M. Dumont en 1836 (figure 1a : le graffiti est recouvert par le traitement) et celui de M. Lucas en 1877 (figure 1b : le traitement est recoupé par le graffiti).

### Figure 2

Couche de silice amorphe correspondant à un traitement de silicatisation. Aspect au microscope optique en lumière réfléchie (fond noir). Le support est une réparation en plâtre patiné. Une fine croûte noire s'est formée à la surface du traitement. Amiens, façade occidentale, portail de la Mère-Dieu, 1992. Échelle (petit côté de la photographie) : ca. 800 µm.

### Figure 3

Chapiteau en pierre calcaire de l'église de Belpech (Aude). La pierre a subi, en 1965, un traitement aux fluosilicates. Le produit a trop peu pénétré, provoquant ainsi l'apparition d'une croûte qui se détache en écailles. La pierre est pulvérulente en dessous de cette croûte.

### Figure 4

Imprégnation sous vide par la méthode Balvac.

**4a** : Statue-menhir en calcaire de Patrimonio (Haute-Corse) en cours d'imprégnation à l'aide d'une résine époxy. Le processus est illustré pendant la phase où le produit a déjà pénétré la pierre pour moitié. Le dispositif de succion d'air a été mis en place, par l'opérateur du CEBTP, à l'extrémité supérieure de la statue. D'après [11].

**4b** : Palais ducal, Porta della Carta (Venise). Aspect en 1999 de la statue en marbre de Carrare représentant la Force, vingt ans après son traitement sous vide par le silane XR 54802 de chez Rhône-Poulenc.

### Figure 5

Logetta, place Saint-Marc à Venise. Balustre en pierre calcaire marbrière dite Rosso Ammonitico, traitée, dans les années soixante, à l'aide d'une résine époxy solvantée. Les traces ambrées de la résine sont encore visibles en partie supérieure du balustre. Ailleurs, la résine, qui était restée très superficielle, a disparu.

### Figure 6

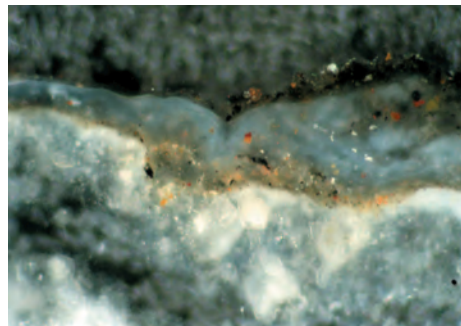
Façade de l'opéra Garnier (Paris). Les colonnes en marbre fleur de pêcher (figure 6a), ainsi que certains décors en calcaire de Sampans (figure 6b), au niveau de la Loggia, ont été traités, dans les années soixante, à l'aide d'un produit à base d'acétate de polyvinyle. Le traitement se présentait, avant la restauration de 1998-1999, comme un film superficiel assez souple, souvent détachable à l'aide d'une lame, comme illustré sur la figure 6b. Les marbres devant être repolis, le produit a été éliminé par abrasion. Il est aussi possible de recourir à un mélange eau-alcool pour éliminer ce genre de traitement.



1a.



1b.



2.



3.



4a.



4b.



5.



6a.



6b.

## Chapitre II La consolidation de la pierre

*L'altération a tendance à réduire les surfaces de contact et les forces d'adhésion entre les minéraux ou les grains de la pierre. Celle-ci voit alors sa cohésion mécanique faiblir et peut même se désagréger plus ou moins profondément. L'objectif de la consolidation est de rendre sa cohésion à la pierre altérée. Le traitement consiste à remplir partiellement les espaces poreux intergranulaires par un produit fluide capable de restaurer des liaisons entre les minéraux ou les grains, soit par pontage, soit en les enveloppant dans un réseau diffus de matière après la solidification du produit.*

### Pourquoi envisager une consolidation ? Objectif, conditions et limites

La consolidation peut être envisagée pour remédier à une pulvérulence très superficielle comme pour renforcer la cohésion d'un matériau sur une épaisseur de plusieurs centimètres. Le principe du traitement est de conférer à la partie superficielle altérée de la pierre une cohésion équivalente à celle de sa partie non altérée en profondeur. Si le matériau, comme c'est parfois le cas pour certains marbres, ne comporte plus aucune zone saine, la consolidation aura pour but de conférer au matériau une cohésion similaire à celle des pierres voisines non dégradées ou à celle du même lithotype prélevé en carrière. La consolidation ne se justifie que dans les zones de dégradation, ce qui implique que le traitement soit appliqué uniquement dans ces zones et non sur l'ensemble d'une œuvre (statue ou façade). Certains produits ont des propriétés consolidantes et hydrofuges : il est alors nécessaire de traiter l'ensemble de l'œuvre, comme on le ferait pour un traitement hydrofuge (voir le chapitre suivant). Il faut souligner que le traitement de consolidation n'est pas adapté pour renforcer des pierres desquamées. Il ne peut se substituer aux opérations de collage, goujonnage et injection de microcoulis : les consolidants sont incapables de joindre les épontes d'une fissure distantes de quelques dizaines de microns et il leur est impossible d'assurer la fixation de fragments partiellement ou totalement détachés. Si la consolidation permet de redonner une certaine cohésion à la pierre, son but n'est pas de la protéger contre le processus d'altération qui s'est déjà exercé sur elle. Il faut donc intervenir au préalable pour identifier et supprimer les causes de désordre à l'échelle du monument ou de la façade. Un diagnostic est également indispensable afin de déterminer les principales propriétés du matériau et son état de dégradation : profondeur, nature de la dégradation (microfissuration, désagrégation granulaire...). Ce diagnostic permettra d'ajuster plus précisément le traitement (profondeur de pénétration, quantité de produit, type de produit...). Le diagnostic des altérations à l'échelle du monument et du matériau doit être réalisé en amont, dans le cadre d'une étude préalable qui permettra aussi d'étudier la faisabilité du traitement, son efficacité, ainsi que son effet sur les autres propriétés de la pierre nécessaires à sa conservation.

### Les principes d'une étude préalable à la consolidation

**Avant d'appliquer un traitement de consolidation, il est nécessaire de répondre à certaines questions générales :**

- › Est-il nécessaire d'envisager une consolidation (quel est le but recherché) ?
- › Quelles sont les propriétés du matériau que l'on souhaite consolider ?
- › Quelles sont les causes de sa dégradation ? A-t-on les moyens de supprimer ces causes ?
- › Comment appliquer le traitement ? Quel produit sélectionner ? Quelle consommation choisir pour que le traitement soit le plus efficace et le plus durable possible ?
- › Quelles sont les méthodes susceptibles de contrôler les effets du traitement ?
- › Quelle sera la durabilité du traitement ? Quand faudra-t-il retraiter la pierre ?

**Tous ces points doivent être abordés dans le cadre d'une étude préalable fondée sur :**

- › un diagnostic général complet de l'architecture (étude sanitaire, diagnostic des altérations) et une caractérisation du matériau et de sa dégradation,
- › une étude de faisabilité *in situ* ou de préférence sur éprouvettes, basée sur des tests d'application de produits et sur leur évaluation, en prenant en compte les propriétés de la pierre et sa dégradation (encadré 1).

Il est aussi indispensable de replacer la consolidation dans l'ensemble des opérations qui seront menées pour la restauration de l'œuvre. La consolidation n'est généralement pas la seule mesure à prendre : peut-être faut-il songer aussi à nettoyer (salissures et recouvrements biologiques), protéger (hydrofuger ?), réparer, coller, dessaler la pierre... L'ordre de toutes ces interventions doit être précisé avant que ne commence le chantier.

## Diagnostic préalable : origine des altérations, nature et état de dégradation du matériau

Outre un diagnostic préalable des altérations du monument ou de la façade, les interventions nécessaires pour supprimer leurs causes, une identification du matériau par un examen pétrographique – si nécessaire – pour connaître ses principales propriétés et permettre d'adapter le traitement à la pierre, il faut également établir un diagnostic précis quant à l'état de dégradation de la pierre : préciser l'intensité (profondeur, importance de la décohesion) et la nature de la dégradation (microfissuration, désagrégation granulaire...). Ce diagnostic permet de réaliser, si besoin, certaines opérations préliminaires (nettoyage, dessalement, micro-injection, collage...) et d'ajuster la consolidation (profondeur de pénétration, quantité et type de produit...). Le cas du portail royal de la cathédrale de Chartres illustre bien l'importance de ce diagnostic. Au cours de la restauration de 1981 à 1983, une consolidation fut réalisée avec un produit mixte, consolidant et hydrofuge. En 1997, on constata la chute d'un fragment de sculpture consolidée. Un examen du portail montra alors que la pierre présentait une altération en plaques de 5 à 10 mm d'épaisseur. Des investigations furent menées sur de petits carottages. Le traitement était encore hydrofuge. Des microfissures affectaient la pierre jusqu'à environ 5 millimètres de profondeur, alors que le traitement n'avait pénétré au maximum que sur les 2 premiers millimètres (figure 13). Le traitement n'était donc pas suffisant pour assurer une restauration durable, compte tenu de la nature et de la profondeur de l'altération.

### Les essais permettant de déterminer une perte de cohésion et la profondeur de la zone dégradée sont les suivants :

- observation visuelle et toucher,
- observation microscopique de coupe ou de lames minces (le matériau est-il désagrégué ou microfissuré ?),
- mesure de la largeur de la rayure,
- mesure de la résistance mécanique depuis la surface vers le cœur de la pierre par : résistance au percement / résistance à l'abrasion / résistance à la flexion sur disque / mesure de la vitesse du son,
- éventuellement, mesures porosimétriques.

**Deux points requièrent une attention particulière. Il s'agit, d'une part de la présence éventuelle de sels solubles, et d'autre part des changements dimensionnels liés généralement à la présence d'argiles.**

### Exigences en matière de teneurs en sels solubles

Plusieurs observations et études ont démontré que les traitements de consolidation sont inefficaces, voire nocifs, dans la mesure où ils accélèrent et intensifient les dégradations (figure 14), lorsque la concentration en sels solubles du matériau dépasse certains seuils (voir encadré 2). Il faut donc s'assurer par des dosages que les teneurs en sels solubles se situent en dessous des seuils indiqués et, dans le cas contraire, il est nécessaire d'éliminer la plus grande partie des cristallisations déjà présentes, en sachant qu'il est généralement possible de dessaler un objet de petit volume ou une maçonnerie contaminée uniquement en surface ; en revanche, il est extrêmement difficile d'éliminer de façon satisfaisante les sels d'une maçonnerie contaminée à cœur [21].

## Exigences relatives à la dilatation hydrique

Une série de travaux récents a montré que les pierres qui sont susceptibles de gonfler en présence d'eau (dilatation hydrique) ou de vapeur d'eau (dilatation hygrique), généralement en raison de la présence d'une forte proportion de minéraux argileux gonflants, ne réagissent pas de manière satisfaisante avec les consolidants. Un cas particulier a été rapporté en Suisse où, sur l'ensemble d'une façade en molasse de Berne, la pierre s'est fissurée quelques semaines après la consolidation au silicate d'éthyle. Les fissures se sont propagées dans le mortier et dans le grès, à partir des interfaces mortier de joint/molasse. Un chercheur de l'École polytechnique de Lausanne, Claude Félix, a étudié ce sujet [22]. Des mesures de dilatation lui ont permis de montrer que le traitement à l'aide de silicate d'éthyle n'a pas empêché pas la dilatation hydrique, alors qu'il a augmenté les résistances mécaniques de la pierre, ainsi que son module d'élasticité. La consolidation a, dans ce cas précis, rendu la molasse beaucoup plus rigide : à contrainte égale, elle se déforme nettement moins que le même matériau non traité, sec ou humide et, en tout cas, nettement moins que le mortier de rejointoiement à la chaux mis en œuvre durant cette restauration. Ceci engendre des fissurations aux interfaces entre le matériau consolidé et non consolidé, la molasse et le mortier, les zones mouillées et non mouillées. Pour remédier à ce problème, une première solution consiste à hydrofuger le matériau [23]. Mais l'hydrofugation ne limite pas les gonflements des argiles liés aux variations de l'humidité relative ambiante. Un produit anti-gonflement (Anti-hygro) a été mis au point dès 1992 par la firme allemande Remmers. Le principe est de bloquer les sites d'absorption d'eau des minéraux argileux par un composé d'alkyldiammonium très stable. Des réductions de l'ordre de 60 % des gonflements hydriques ont été obtenues sur différents matériaux pierreux. Certains applicateurs allemands utilisent régulièrement ce produit, notamment pour la consolidation des grès argileux à coefficients de dilatation hydrique et hygrique supérieurs à quelques centaines de microns par mètre [18, 24]. Ce produit n'a pas encore été testé en France où les pierres sont en majorité calcaires, peu argileuses et avec des coefficients de dilatation hydrique ou hygrique ne dépassant pas quelques dizaines de microns par mètre.

## Étude de faisabilité : évaluation et optimisation du traitement

L'étude de faisabilité doit permettre de vérifier l'efficacité et l'innocuité de la consolidation envisagée. Elle peut être plus ambitieuse et viser à définir le meilleur traitement possible en optimisant son efficacité contre la décohésion, tout en minimisant son impact sur les autres propriétés de la pierre nécessaires pour sa conservation.

L'ampleur de l'étude préalable dépend des moyens financiers et des délais dont on dispose, du nombre d'échantillons qu'il est possible d'obtenir et des risques encourus, particulièrement élevés si l'on travaille sur une œuvre exceptionnelle ou si l'on étudie pour la première fois la consolidation de tel ou tel matériau.

## Choix des éprouvettes et du mode de traitement

La mise en œuvre des méthodes d'évaluation d'un traitement nécessite un lot de plusieurs éprouvettes de formes variées (figure 15).

Pour la statuaire, il est généralement impossible, voire inconcevable, de récupérer suffisamment d'échantillons sur l'œuvre elle-même. Il est souhaitable cependant que la consolidation soit effectuée par un restaurateur expérimenté et que celui-ci puisse au moins réaliser une application préalable au traitement général afin de contrôler visuellement les variations de couleur et vérifier aussi par le toucher l'efficacité du consolidant. Si quelques prélèvements (éclats, poudre...) sont possibles, il faudra privilégier les analyses de diagnostic, en particulier la recherche d'éventuels sels solubles qui rendraient le traitement néfaste !

Il est parfois possible de réaliser un carottage à l'arrière, dans le socle (s'il s'agit de la même pierre). Enfin, on peut prendre la décision d'étudier la faisabilité du traitement sur des éprouvettes de pierre similaire ou voisine. Si elles sont neuves, on essaiera, dans la mesure du possible, de soumettre ces éprouvettes à un vieillissement préalable en enceinte climatique ou par des tests de cristallisations salines (qui imposent un dessalement avant traitement), même si ces vieillissements ne permettent pas de reproduire exactement le même état de dégradation que celui que l'on doit traiter.

Sur des parements, sur une architecture, le prélèvement de carottes, la dépose de pierres dégradées dont la substitution est prévue, permettent de se procurer plus facilement un nombre important d'éprouvettes (figure 17) en évitant de recourir à des pierres neuves qui nécessiteraient un vieillissement artificiel préalable.

Selon le site et les possibilités d'échantillonnage, la méthodologie sera différente. On pourra consolider une zone expérimentale (ou plusieurs avec différents traitements pour comparaison) qui sera étudiée *in situ* ou en laboratoire grâce à des prélèvements carottés, par exemple, après durcissement du produit. Ou alors, on traitera au laboratoire des pierres déposées, un certain nombre de carottes ou de cubes, provenant du monument. Chacune de ces solutions présente des avantages et des inconvénients.

Le traitement *in situ* suivi de carottage est plus réaliste (figure 18), puisqu'il tient compte de la situation des pierres, du rôle des joints, mais le traitement est appliqué sur des pierres dont on ne maîtrise pas la teneur en eau. Par ailleurs, la condensation du produit se fait dans une ambiance changeante, impossible à contrôler. Enfin, certains essais (perméabilité à la vapeur d'eau) ne peuvent être réalisés sur des carottes de diamètre standard (4 à 6 centimètres) en raison de la taille réduite des prélèvements qui empêche d'obtenir des valeurs significatives, à moins qu'il ne s'agisse d'une pierre particulièrement homogène.

Le traitement en laboratoire permet de contrôler les conditions ambiantes et la teneur en eau des éprouvettes, préconditionnées classiquement à 20±2°C, 65±5% HR. Le traitement, puis la condensation du produit sont effectués dans cette même ambiance favorable à l'hydrolyse du produit.

**Pour assurer le traitement en laboratoire, on aura le choix entre plusieurs méthodes d'application :**

**> par capillarité et à durée d'imbibition fixe.**

Les durées d'imprégnation varient selon les pratiques des laboratoires : les temps sont généralement compris entre 1 et 15 minutes. Pour les durées les plus grandes (15 minutes), le produit peut pénétrer sur des profondeurs de l'ordre de 90 mm pour des pierres très poreuses (> 40 %) à fort coefficient d'absorption capillaire. Les consommations correspondantes peuvent dépasser 25 l/m² ! Bien que très éloignée des conditions réelles de traitement, cette technique d'application est pratiquée par les laboratoires lorsqu'il s'agit de réaliser une étude comparative de l'efficacité d'un produit donné sur différents types de pierre ;

**> au pinceau ou au rouleau et à consommation fixe :** cette méthode est la plus courante et la mieux adaptée pour une transposition dans les conditions réelles du site. L'applicateur aura à traiter la pierre en respectant une consommation par mètre carré. Cela permet également de contrôler l'effet d'applications successives.

## Évaluation de l'efficacité de la consolidation contre la décohesion

L'efficacité du traitement se mesure par une augmentation de la cohésion du matériau sur une profondeur définie. Il est donc nécessaire d'évaluer, d'une part la profondeur consolidée, imprégnée, d'autre part l'augmentation des résistances mécaniques induites par le traitement. Si la pierre présente une simple pulvérulence de surface, on peut estimer au toucher l'effet consolidant sans faire appel à d'autres tests. Le plus souvent, la décohesion n'est pas uniquement superficielle et il faut utiliser des tests plus sophistiqués pour déterminer la profondeur du traitement et son efficacité.

### Évaluation de la profondeur du traitement

**Plusieurs méthodes directes ou indirectes permettent de mesurer la profondeur de pénétration du consolidant. Elles sont complémentaires et ne s'appliquent pas toutes aux mêmes types de pierre [25] :**

- › la simple observation visuelle de la frange capillaire lors du traitement (marque au crayon noir de la limite, avec le risque que l'on mesure en réalité la migration du solvant qui a pu aller plus loin que le produit actif lui-même ou que le produit remonte vers la surface au séchage),
  - › le mouillage d'une coupe de la pierre traitée (figure 19), car la zone imprégnée est provisoirement hydrophobe (mais là aussi on prend plus en compte l'effet hydrophobe du solvant qui a pu migrer plus loin que le consolidant lui-même),
  - › l'essai de coloration à la dithizone (diphénylthiocarbazone), de couleur bleu vert, diluée dans du chlorure de méthylène, ce colorant réagissant en virant au rose avec les sels d'étain qui se trouvent en faible teneur en tant que catalyseurs dans le silicate d'éthyle (figure 22).
- Ce produit réagit aussi avec le fer, le manganèse, le cobalt... et peut donner une fausse réponse positive. Le virage de la teinte est impossible à détecter sur des pierres de couleur sombre, rouge,
- › l'observation en microscopie électronique à balayage permet de rechercher le gel de silice hydratée dans les pores [26],
  - › l'attaque acide sur une coupe de pierre traitée met en relief la zone consolidée rendue plus résistante à l'acide (sur pierre calcaire uniquement),
  - › la mesure de la vitesse du son, les vitesses étant plus élevées dans la zone consolidée, moins poreuse.

### Évaluation de l'effet consolidant

L'effet consolidant lui-même est plus difficile à évaluer car c'est un effet mécanique qui peut n'intéresser qu'une très faible épaisseur de la pierre. La quantité de produit consommé au cours du traitement ne fournit pas de garantie sur la qualité de la consolidation au sein de la zone dégradée. Il est en tout cas dangereux de surconsolider une pierre, au risque de trop rigidifier le matériau traité.

### Les essais normalisés utiles

Les essais usuels de résistance à la compression, flexion ou traction, intéressent un volume de pierre généralement bien supérieur à celui de la tranche effectivement consolidée. Ils nécessitent d'ailleurs des éprouvettes normalisées de tailles importantes qui ne sont pas adaptées pour caractériser un effet consolidant sur quelques millimètres d'épaisseur, et plus rarement quelques centimètres. Ce problème lié à la représentativité ou à l'adaptation des éprouvettes d'essais conduit à privilégier les essais qui permettent une caractérisation des propriétés mécaniques de la surface ou du volume de pierre affecté par le traitement. Parmi ces tests et essais de laboratoire, on regroupe :

› **la dureté superficielle (rayure)** : son principe consiste à provoquer une rayure rectiligne à la surface de la pierre à l'aide d'un scléromètre de Martens, constitué d'une pointe dure (acier, diamant) calibrée et chargée, puis de mesurer la largeur de l'empreinte laissée à la surface (rayure). L'interprétation s'effectue par comparaison directe des mesures des largeurs des rayures entre les matériaux consolidés et non consolidés (figure 7). Simple et facile à mettre en œuvre sur la surface traitée ; sa réalisation est, en revanche, souvent problématique sur la tranche des éprouvettes lorsque l'on cherche à estimer l'effet consolidant en profondeur.

› **La résistance à l'abrasion** : son principe réside dans la mise en contact de la surface traitée d'une pierre avec un matériau abrasif (meule ou jet de poudre), l'éprouvette étant généralement animée d'un mouvement de rotation uniforme autour d'un axe excentré. Les résultats s'expriment par la mesure soit de l'épaisseur de pierre abrasée, soit de la perte de masse de pierre en fonction du temps ou du nombre de tours (figure 8).

### › La résistance à l'usure au disque métallique :

calqué sur l'essai d'abrasion, le test consiste à mesurer la longueur de l'empreinte laissée par un disque diamanté tournant à vitesse constante au contact de la surface à tester.

Ces deux derniers essais renseignent sur les propriétés de la surface et de la subsurface. Ils permettent théoriquement d'accéder à un profil de résistance de la pierre depuis sa surface vers la profondeur (non consolidée). En pratique, les résultats obtenus sont souvent dispersés et la qualité des renseignements variable.

### Des méthodes expérimentales mieux adaptées

La faiblesse des informations qu'il est possible d'obtenir à partir de mesures traditionnelles ou d'essais normalisés a conduit plusieurs laboratoires, en Europe, à développer d'autres méthodes plus pertinentes qui permettent d'évaluer l'augmentation de la cohésion et donc l'effet consolidant en fonction de la profondeur : elles donnent à la fois des indications sur la profondeur du traitement et sur son efficacité.

### › La résistance à la flexion biaxiale sur disques :

l'essai de flexion biaxiale sur disques est une méthode originale développée en Suisse et très pratiquée en Allemagne [18, 24, 27]. À partir d'un échantillon cylindrique obtenu par carottage et après avoir scié la carotte en petits disques successifs de faible épaisseur, l'essai consiste à mettre chaque disque sous contrainte (depuis la surface vers la profondeur) entre deux anneaux de diamètres différents. L'anneau supérieur ayant un diamètre plus petit que celui de l'anneau inférieur, la contrainte exercée correspond à une flexion. En testant successivement les différents disques, on parvient à mesurer l'évolution de la résistance en flexion d'une pierre en fonction de la profondeur (figure 9). Les dispositifs actuels permettent d'obtenir un profil de résistance à partir de carottes de faible diamètre (37-40 millimètres) et dont la précision est d'autant plus grande que l'épaisseur des disques est plus petite. La contrainte est calculée selon une relation liée à la force appliquée et aux dimensions des disques et des deux anneaux.

## Optimisation du traitement

### > La résistance au percement

Cette méthode, utilisée depuis plus de dix ans en Allemagne, a été développée plus largement dans le cadre d'un programme de la Communauté européenne (figure 20) (EC Hardrock Project, SMT4-CT96-2056). L'équipement DFMS (Drill Force Measurement System) permet de mesurer, en temps réel, la force  $F$  [N] qu'il est nécessaire d'appliquer pour permettre la pénétration d'un forêt en rotation à vitesse constante au cours d'un percement (figure 20), depuis la surface du matériau vers son cœur [25, 28].

Les avantages de cette technique résident dans la diversité des informations apportées. Elle permet, en effet, une fois réglés les paramètres d'acquisition (vitesse de rotation, vitesse de pénétration et diamètre de la mèche), d'établir un profil de la perte de cohésion superficielle du matériau. Il est donc possible d'aboutir à une connaissance quantitative de la zone d'altération qui nécessite une consolidation sur une certaine profondeur, en comparant sa résistance à celle de la pierre en profondeur, considérée comme saine au-delà de la zone dégradée.

De nouveaux essais de percement, après consolidation, permettent ensuite d'évaluer la profondeur de pénétration du traitement de consolidant, ainsi que l'efficacité du traitement lui-même dans la zone imprégnée (figure 10).

### Sélection d'un produit

Une enquête nationale, réalisée en 1995, a montré que le silicate d'éthyle est le produit le plus utilisé et le plus satisfaisant [29]. Néanmoins, un grand nombre de produits à base de silicate d'éthyle sont disponibles sur le marché et il est possible de les sélectionner selon plusieurs critères :

> **la documentation sur le produit** : ne doivent être sélectionnés que des produits dont les fiches techniques sont bien documentées et fournissent des données précises sur la composition chimique et les propriétés physiques, les conditions d'application et de sécurité, voire les performances mesurées sur certaines pierres par des laboratoires indépendants (l'existence de procès-verbaux d'essais est souvent une garantie du sérieux de l'entreprise),

> **la diversité des fonctions** : certains produits possèdent des propriétés à la fois consolidantes et hydrofuges (RC80 et RC90 de Rhodia, Wacker H de Wacker), ce qui peut présenter un intérêt pratique indéniable,

> **l'adaptation à l'état du support** : certains produits sont diluables dans l'eau (Tegovakon VW de Goldschmidt) et donc utilisables sur support humide,

> **les performances adaptées à la nature du support** : les mélanges de silicate d'éthyle et de résines méthyle – ou méthylphényle – polysiloxane (RC80 et RC90 de Rhodia) sont très performants sur le marbre ; le silicate d'éthyle non catalysé de Motema (Motema 28) est plus particulièrement adapté à la consolidation des granites,

> **l'efficacité reconnue par l'importance des études, des données d'archives et des suivis de traitement, d'autant plus abondantes que les produits sont plus utilisés.**

La durabilité du traitement entre aussi en ligne de compte dans la mesure où le choix du ou des produits est guidé par le souci d'utiliser uniquement ceux qui ont démontré une efficacité et une durabilité satisfaisantes, soit sur des édifices restaurés depuis suffisamment de temps pour qu'on ait un recul intéressant, soit à l'occasion de certaines études menées sur le long terme. À ce sujet, certaines des consolidations expérimentales réalisées en 1976 par Claude Jaton [30] sur les contreforts de la cathédrale de Meaux (figure 16) ont été évaluées et se sont avérées encore efficaces vingt ans plus tard [31].

En théorie, il serait possible de comparer la durabilité de plusieurs produits au stade de l'étude préalable au moyen de vieillissements artificiels accélérés. Cependant, ce type de simulation ne reflète que partiellement et imparfaitement le vieillissement naturel pendant lequel de nombreux facteurs de dégradation (UV, microbiologie, eau, chaleur, gel, cristallisations salines...) vont s'exercer à la fois sur le produit et sur le matériau traité. Cette première réserve méthodologique, assortie du coût de ces vieillissements accélérés, est suffisante pour écarter en pratique ce type d'investigation d'une étude préalable standard.

L'optimisation du traitement nécessite d'être attentif aux conditions d'application et de stockage des produits (encadré 3).

Enfin, la dilution du produit, la quantité appliquée et le nombre de passes influent sur le traitement, en termes de profondeur de pénétration et d'efficacité. Il est possible d'optimiser le traitement en jouant sur ces trois paramètres selon la nature de la dégradation (tableau 4). Des essais de faisabilité sont indispensables au cas par cas.

### Dilution

Les consolidants sont commercialisés purs (ex. Tegovakon VW diluable à l'eau, Funcosil 300) ou dilués (ex. Wacker OH, 75 % de matière active, RC 70, 70 %). Il est possible de diluer ou de rediluer soi-même les produits avec des solvants appropriés (selon les indications du fabricant).

**On favorise l'emploi de solutions plus diluées lorsque :**

- > il s'agit d'une préconsolidation préalable à d'autres interventions (nettoyage, dessalement...) et à une consolidation ultérieure (on réduira alors la consommation de produit),
- > la dégradation est peu prononcée,
- > la pierre saine a une faible dureté originelle et l'on ne souhaite pas créer de couche superficielle trop dure.

La dilution ne permet d'obtenir des profondeurs importantes qu'à la condition de la combiner à des consommations élevées, sinon l'évaporation importante du solvant aura tendance à limiter la profondeur traitée (figure 11) [32].

## Tolérances sur la modification des propriétés autres que la cohésion

### La consommation

L'ordre de grandeur des quantités de produit à appliquer est mentionné dans les fiches techniques des produits en fonction des propriétés de la pierre (porosité, capacité d'absorption). On préconise d'ordinaire une consommation donnée en litre par unité de surface, notion facile à utiliser par l'applicateur sur le chantier.

On obtient ainsi un traitement « moyen » qui sera à l'origine d'efficacités variables, compte tenu des hétérogénéités pétrographiques des pierres et des altérations. Mais se baser uniquement sur les indications données par les fiches techniques ne répond pas toujours avec pertinence aux besoins d'une consolidation. Il faudrait idéalement prévoir la quantité nécessaire et suffisante de produit qu'il convient d'appliquer, en tenant compte de la dégradation (intensité et profondeur). Des procédures simples permettent d'approcher la consommation adaptée à une profondeur de pénétration donnée. On peut ainsi réaliser un essai d'imbibition capillaire du produit sur une éprouvette et noter à quelle consommation la profondeur de pénétration souhaitée est atteinte. La quantité de produit à appliquer peut également être approchée graphiquement à partir des courbes d'imbibition d'eau de la pierre dégradée (coefficients A et B), en considérant que le consolidant possède, au regard de l'imprégnation, des propriétés plutôt comparables à celles de l'eau (mouillage, tension superficielle, viscosité). On considère généralement que le produit qui migre s'appauvrit progressivement en matière active au cours du transfert. L'efficacité du traitement n'est donc pas uniforme mais s'atténue avec la profondeur. Ce gradient ne constitue pas un inconvénient puisque la dégradation est généralement plus intense en surface qu'en profondeur (à l'exception des altérations en plaques).

### Nombre de passes

La consolidation par applications successives est parfois effectuée pour améliorer la pénétration du traitement et son efficacité. En réalité, les essais montrent qu'à quantité de produit équivalente, plus le nombre de passes est élevé, plus la profondeur de pénétration est faible (figure 12) [32]. En revanche, la consolidation est forte. C'est la consommation qui régit la profondeur de pénétration du traitement. Appliquer une quantité donnée en plusieurs passes est utile pour augmenter de façon notable la cohésion superficielle d'une pierre dégradée superficiellement.

Le fait d'introduire un produit dans l'espace poreux d'une pierre modifie nécessairement d'autres propriétés que sa cohésion. Ces autres propriétés peuvent être essentielles pour la conservation ou l'aspect du matériau. Il est donc impératif de contrôler que le traitement modifie dans des limites acceptables les propriétés suivantes :

- la couleur, la brillance,
- les propriétés pétrophysiques (stockage et transfert),
- les propriétés hydromécaniques (dilatation hydrique).

L'expérience acquise par de nombreux scientifiques dans le domaine de la consolidation a permis de proposer des tolérances maximales admissibles de modification des propriétés des pierres, essentielles pour leur conservation. Des limites ou tolérances publiées récemment [33] constituent une avancée significative, même si les exigences proposées par ces auteurs sont parfois discutables, soit trop difficiles à atteindre avec les produits actuels, soit au contraire pas assez sévères. Ces tolérances ont été indiquées en italique dans la dernière colonne des tableaux ci-après. Des valeurs complémentaires correspondant à nos observations et à nos préconisations sont inscrites dans cette même colonne.

### Propriétés esthétiques

L'aspect des pierres est susceptible d'être superficiellement modifié par les produits consolidants à court ou moyen terme (figure 21). Dans l'enquête lancée en France en 1995 [29], des changements de couleur (jaunissement, noircissement, blanchiment), des brillances générales ou localisées sont parmi les reproches les plus souvent rapportés. Ces modifications sont liées à des concentrations trop importantes de produit en surface ou à une stabilité physico-chimique imparfaite (photodégradation, dégradation biologique). Les tolérances sur ces variations d'aspect sont indiquées dans le tableau 5.

### Les propriétés pétrophysiques

Les essais pétrophysiques permettent de mesurer, d'une part l'importance du colmatage, heureusement réduit grâce à l'emploi des produits actuels (dans des conditions normales d'utilisation !), d'autre part les modifications des paramètres liés au transfert de l'humidité (vapeur, eau). On parle des propriétés de stockage et de transfert des fluides. Des modifications limitées sont tolérées quant à ces propriétés essentielles à la conservation de la pierre (tableaux 7 et 8).

### Propriétés hydromécaniques

Quelques pierres sensibles (des grès ou des molasses riches en minéraux argileux, à fort litage...) présentent des gonflements très importants au fur et à mesure qu'elles sont saturées en eau. Sur ce type de pierre, il est conseillé de mesurer les dilatations hydriques afin de s'assurer que la différence de dilatation n'est pas trop importante entre les échantillons non traités et les échantillons traités (tableau 6).

Il faut souligner que les modifications induites par la consolidation sur toutes ces propriétés risquent d'être beaucoup plus dommageables sur une pierre intégrée dans un mur en plein air et située dans des conditions d'altération actives (cristallisations salines, ruissellement...) que sur une statue exposée dans une vitrine dont l'atmosphère et les dégradations sont en réalité stabilisées. Dans ce dernier cas, on prendra garde surtout aux effets esthétiques (changement de teinte, brillance) et aux problèmes liés aux interventions ultérieures qui risqueraient d'être rendues plus difficiles ou délicates en raison de ce traitement de consolidation (problème d'irréversibilité du traitement et risque d'interaction avec d'autres types de produits utilisés, par exemple lors du moulage).

Dans la mesure du possible il est recommandé de prévoir un suivi du traitement pour pouvoir envisager à temps un retraitement (encadré 4).

Tableau 4  
Indications quant à l’ajustement des paramètres : dilution, consommation du produit et nombre de passes, en fonction de la profondeur et de l’intensité de la dégradation de la pierre

| État de dilution<br>Quantité appliquée   | Décohésion importante mais superficielle | Décohésion importante et profonde | Décohésion faible et superficielle | Décohésion faible mais profonde | Pré-consolidation |
|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Produit dilué<br>Faible quantité         |                                          |                                   | adapté                             |                                 | adapté            |
| Produit dilué<br>Quantité importante     |                                          |                                   |                                    | adapté                          |                   |
| Produit concentré<br>Faible quantité     | adapté                                   |                                   |                                    |                                 |                   |
| Produit concentré<br>Quantité importante |                                          | adapté                            |                                    |                                 |                   |
| Nombre de passes                         | plusieurs                                | une                               | plusieurs                          | une                             | une               |

Tableau 5  
Méthodes d’évaluation et tolérances sur les variations d’aspect provoquées par un traitement consolidant <sup>\*</sup>[33]

| Propriétés                                        | Paramètre (unité) | Méthode protocole                                                                                                                           | Variation tolérée après traitement                      |
|---------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Examen visuel (œil, loupe) et documentation photo |                   |                                                                                                                                             | À l’appréciation du maître d’œuvre, des utilisateurs... |
| Couleur, teinte brillance                         | L*.a*.b*, ΔC, ΔE  | Mesures par spectrophotométrie des coordonnées L*a* b*<br>Mesure de la différence de couleur ΔE avant/après application CIE Lab ou DIN 5033 | *ΔE < 5<br>(ΔE < 3)                                     |

Tableau 6  
Méthode d’évaluation et tolérance sur les modifications de dilatation hydrique de la pierre induites par un traitement de consolidation <sup>\*</sup>[33]

| Propriétés                              | Symbole/Unité                                                | Protocole                                                                  | Tolérance des variations avant et après traitement                                    |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Dilatation hydrique (saturation en eau) | Coefficient de dilatation linéaire<br>$\alpha_{hydr}$ (μm/m) | Mesure de la dilatation sur échantillons non traités et traités Rilem II.7 | *Pas d’écart entre pierre traitée et non traitée<br>Augmentation ou diminution < 25 % |

Tableau 7

Méthodes d'évaluation et tolérances sur les modifications de propriétés de stockage de la pierre induites par un traitement de consolidation

| Propriétés                                               | Paramètre (unité) | Méthode protocole                   | Variation tolérée après traitement |
|----------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Porosité ouverte totale                                  | Nt (%)            | EN 1936<br>NF B 10-503<br>Rilem I.1 | Réduction $\leq 25\%$              |
| Porosité libre ou à 48 heures                            | N48 (%)           | NF B10-504<br>Rilem II.1            | Réduction $\leq 25\%$              |
| Distribution des tailles de pores et porosité au mercure | Porosité NHg      | –<br>Rilem I.5                      | Réduction $\leq 25\%$              |

Tableau 8

Méthodes d'évaluation et tolérances sur les modifications de propriétés de transfert de la pierre induites par un traitement de consolidation <sup>[33]</sup>

| Propriétés                                           | Paramètre (unité)                                            | Protocole                                                | Variation tolérée après traitement                                                                                                                     |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Absorption d'eau par capillarité                     | A (kg/m <sup>2</sup> /√h)<br>B (cm/√h)                       | EN 1925<br>NF B10-502<br>Rilem II.6                      | <i>*Coefficients A et B de la pierre traitée inférieurs ou égaux à ceux de la pierre non traitée</i><br>Réduction de A et B $\leq 30\%$                |
| Absorption d'eau basse pression (pipette de Karsten) | Courbe ou valeur de l'absorption entre 5 et 15 minutes en ml | Rilem II.4                                               | <i>*Absorption de la pierre traitée inférieure à la pierre non traitée</i><br>Réduction $\leq 30\%$                                                    |
| Cinétique d'évaporation                              | Durée T du séchage (h)                                       | 65 % HR, 20°C<br>Agitation de l'air < 2m/s<br>Rilem II.5 | <i>*Durée T du séchage jusqu'à l'équilibre (poids constant) à 20 °C, 65 % HR tel que :<br/>T(pierre traitée) <math>\leq 1.2</math> T (non traitée)</i> |
| Perméabilité à la vapeur d'eau (coupelle humide)     | Temps de transfert d (s)                                     | Rilem I.4                                                | <i>*Diminution <math>\leq 20\%</math></i>                                                                                                              |
|                                                      | Perméance d (kg/(m.h.Pa))                                    | DIN 52615<br>Coupelle humide                             | <i>*Diminution <math>\leq 20\%</math></i>                                                                                                              |

Figure 7

Résultats d'un test de largeur à la rayure réalisé sur des éprouvettes de pierre calcaire (Migné) avant référence et après un traitement consolidant à l'aide de quatre produits différents [35].

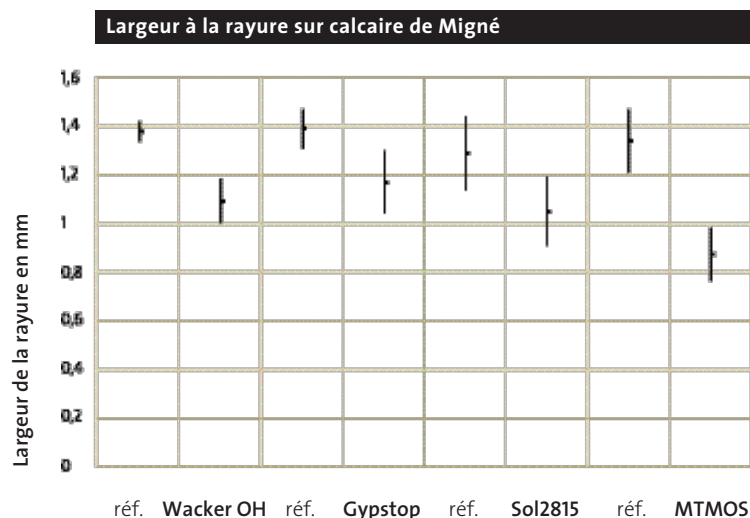
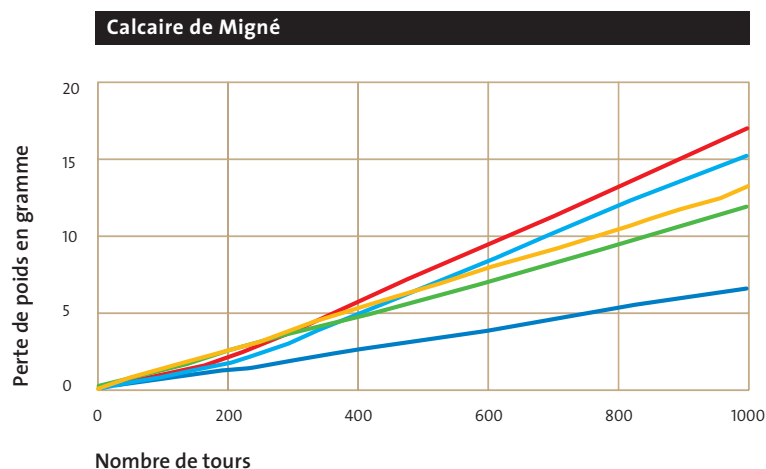


Figure 8

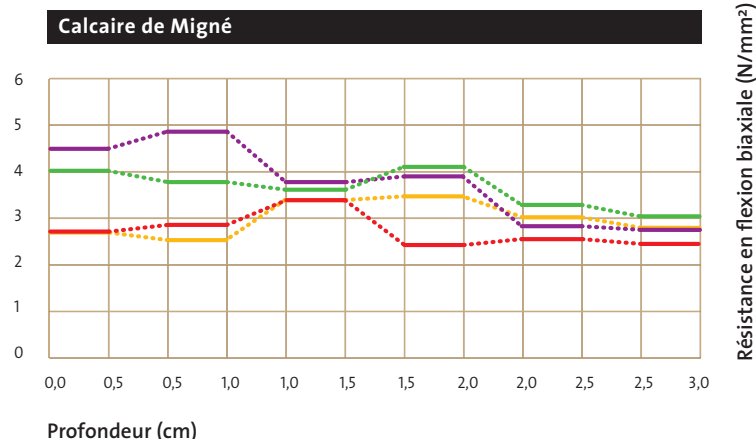
Résultats d'un test d'abrasion effectué sur une éprouvette de calcaire de Migné de référence et sur quatre éprouvettes traitées avec différents consolidants [35].



**Légendes :**  
 Éprouvette référence  
 SOL2815  
 Gypstop  
 Wacker OH  
 MTMOS

Figure 9

Résultats de tests de résistance à la flexion biaxiale sur disques réalisés sur un calcaire de Migné chargé à 0,3 % de chlorures et traité par différents produits consolidants [27].



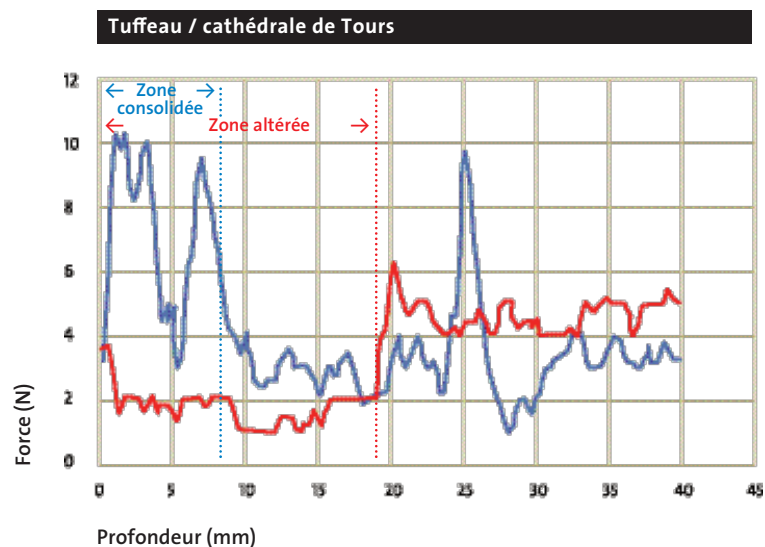
Pour chaque produit, l'essai est effectué sur trois carottes dans lesquelles sont découpés six disques de 0,5 cm d'épaisseur depuis la surface jusqu'à 3 cm de profondeur. Chaque point représente une moyenne sur trois disques. Le témoin non traité montre une résistance quasi uniforme, quelle que soit la profondeur.

Le consolidant RC90 provoque la plus forte augmentation de résistance en flexion, jusqu'à 1 cm de profondeur. L'augmentation due au silicate d'éthyle Wacker OH est moindre. Le traitement au Gypstop, un gel de silice, ne montre pas un réel impact sur la cohésion de la pierre, les résistances mesurées restant du même ordre de grandeur que celles du témoin.

**Légendes :**  
 RC90  
 Wacker OH  
 Témoin non traité  
 Gypstop

Figure 10

Profils de résistance au percement obtenus sur un bloc de tuffeau de la cathédrale de Tours avant et après une consolidation au silicate d'éthyle, effectuée en deux passes et à refus.

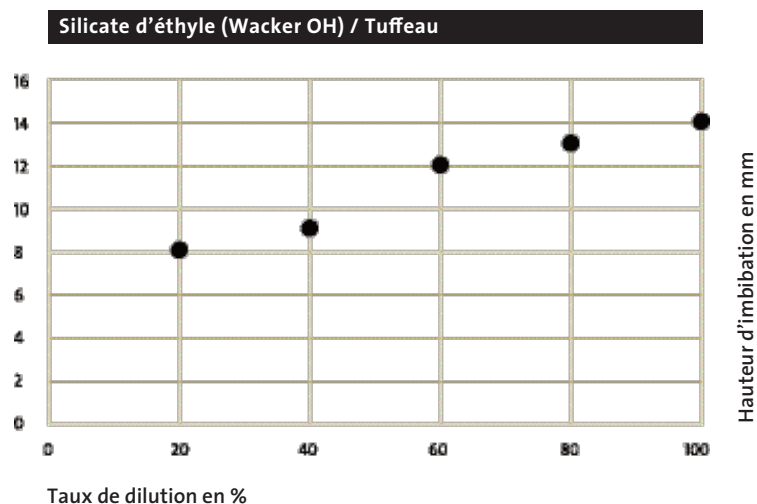


Le profil obtenu sur le bloc avant traitement permet de mesurer de faibles résistances, jusqu'à une profondeur de l'ordre de 20 mm qui correspond vraisemblablement à la profondeur de l'altération. Le profil obtenu sur la même pierre après traitement est complexe. On note une forte augmentation de la résistance au percement sur les 8 premiers mm, avec probablement une microfissure à 5 mm de profondeur, que le traitement n'est pas parvenu à consolider. La présence d'un pic de résistance aux environs de 25 mm de profondeur correspond probablement à un grain plus compact et de grande dimension (grain de quartz, nodule de pyrite ou bioclaste).

**Légendes :**  
Après traitement  
Avant traitement

Figure 11

Graphique montrant la hauteur de l'imbibition capillaire d'un silicate d'éthyle (Wacker OH) mesurée sur un bloc de tuffeau en fonction du taux de dilution dans l'éthanol [32].

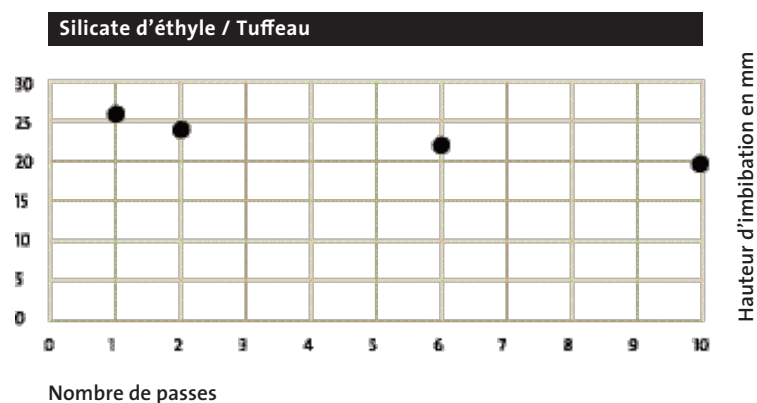


À quantité de solution égale (environ  $2,8 \text{ l/m}^2$ ), la hauteur d'imbibition diminue avec le taux de dilution du produit. Ce phénomène est lié au fait que la pénétration du mélange est contrariée par l'évaporation du solvant, présent en plus grandes proportions dans les mélanges les plus dilués.

La dilution du consolidant ne permet donc pas d'augmenter la profondeur du traitement mais peut s'avérer utile pour consolider superficiellement des pierres peu dégradées.

Figure 12

Graphique montrant la hauteur de l'imbibition capillaire d'un silicate d'éthyle mesurée sur un bloc de tuffeau en fonction du nombre de passes (frais sur frais) réalisées pour appliquer une même quantité totale de produit ( $5 \text{ l/m}^2$ ) [32].



La hauteur atteinte diminue lorsque l'on augmente le nombre de passes. Des ruptures capillaires interviennent entre chaque application et limitent la progression générale du produit. La multiplication du nombre de passes (à quantité égale) ne permet donc pas

d'augmenter la profondeur de pénétration du traitement, mais peut être utilisée pour assurer la consolidation de pierres très dégradées sur une faible profondeur.

## Illustrations chapitre II

**Figure 13**

Coupes de carottes de 8 mm de diamètre réalisées dans la pierre de la statuaire du portail royal, façade ouest de la cathédrale de Chartres. Les carottes ont été trempées dans l'eau. Les deux carottes ne s'imbibent pas sur 2 à 3 mm de profondeur, la pierre ayant été traitée dans les années quatre-vingt par un produit consolidant/hydrofuge; l'hydrofugation est manifestement encore effective plus de quinze ans après.

**Figure 14**

Dégradation comparative de deux lots d'éprouvettes de calcaire de Migné exposées quelques mois aux intempéries sur l'une des tours de la basilique Saint-Denis, après une contamination par du chlorure de sodium puis un dessalement jusqu'à 0,3 % de chlorure résiduel. **14 a** : éprouvettes non traitées et non altérées. **14 b** : éprouvettes traitées par une résine MTMOS consolidante et hydrofuge et très dégradées (desquamation et désagrégation).

**Figure 15**

Lot d'éprouvettes de calcaire de Migné utilisées pour une série de tests d'évaluation d'un traitement. Selon l'essai, la forme et les dimensions des éprouvettes varient (capillarité, évaporation, résistance à l'abrasion, largeur à la rayure, perméabilité à la vapeur d'eau, porosité).

**Figure 16**

Aspect de surface, dix-huit ans après, de pierres (craie de Varredes) consolidées en 1976 sur la cathédrale de Meaux. À gauche, traitement par un silicate d'éthyle, à droite par une résine polyacrylamide. La différence d'état de surface entre les deux zones met en évidence la bonne efficacité de la consolidation au silicate d'éthyle. La surface de la pierre est relativement bien conservée et couverte de salissures noirâtres. La zone traitée avec la résine polyacrylamide a subi une dégradation active avec une importante perte de matière. Sur les six produits appliqués en 1976 (silane, silicate d'éthyle, résine époxy, polyacrylamide, résine polyester et résine PVC), le silane et le silicate d'éthyle sont les produits avec lesquels l'épiderme traité a été le mieux conservé [31].

**Figure 17**

Chapiteau provenant de la façade de l'église Notre-Dame-la-Grande (Poitiers), déposé et utilisé pour des tests d'application de produits consolidants après un découpage en quatre parties égales. Les changements de couleur sont visibles. Des pesées et l'observation de la frange capillaire au moment du traitement permettront de connaître la profondeur de pénétration et la quantité de produit ayant pénétré dans le matériau.

**Figure 18**

Ars-en-Formans, basilique du saint curé, application expérimentale du consolidant RC80 sur une pierre du parement qui sera carottée pour des mesures en laboratoire.

**Figure 19**

Évaluation de la profondeur de pénétration d'un consolidant sur carottes sciées dans le sens de la longueur et mouillées. La zone traitée reste sèche et claire. Carottes extraites de la statue d'un homme illustre du Louvre, calcaire de Conflans.

**Figure 20**

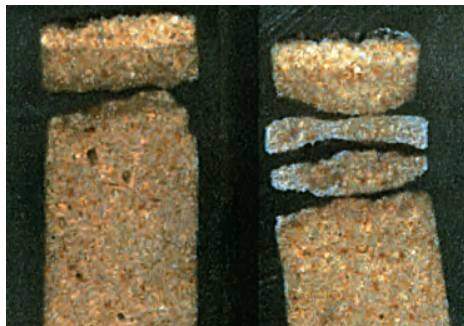
Machine DFMS (Drill Force Measurement System) mise au point dans le cadre du programme européen Hardrock (1998-2000). Le dispositif se compose d'un boîtier de contrôle électronique (EU), d'un appareil de percement (PD) et d'un système amovible (SH) de fixation des échantillons. La résistance au percement est mesurée par un capteur de force intégré à l'appareil de percement entre 0 et 100 Newtons. Les paramètres de réglage sont la dimension de la mèche, sa vitesse de rotation et sa vitesse d'avancement dans le matériau. La profondeur maximale est de 4 cm. Le dispositif est monté sur un pied articulé (T), permettant aussi de réaliser des mesures sur site, face au parement, après avoir ôté le système de fixation des échantillons.

**Figure 21**

Aspect de la zone consolidée par une résine polyester (calcaire de Varredes), en 1976, sur la cathédrale de Meaux, dix-huit ans après. On constate un net assombrissement général du parement traité (à droite).

**Figure 22**

Évaluation de la profondeur de pénétration d'un silicate d'éthyle dans différentes pierres. La série du haut représente les témoins, la série centrale correspond à des échantillons après une attaque acide (HCl, 1N, 30 secondes) et la série du bas a subi un test à la dithizone, les zones traitées se trouvent sur le côté droit de chaque éprouvette. Dans la plupart des cas, l'attaque acide (pierre calcaire) ou le test de coloration à la dithizone (pierre de couleur claire) permet de visualiser la profondeur de pénétration du consolidant. L'évaluation est difficile, voire impossible, avec ces deux méthodes pour les pierres non capillaires à très faible profondeur de traitement (marbre) ou très colorées, comme certains grès.



13.



14a.



16.



15.



14b.



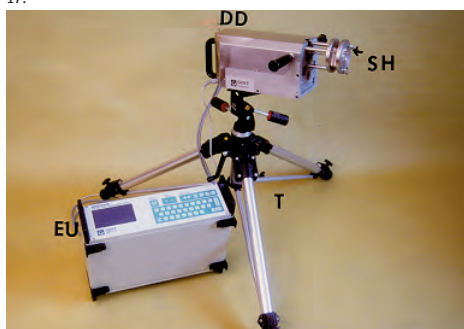
17.



18.



19.



20.



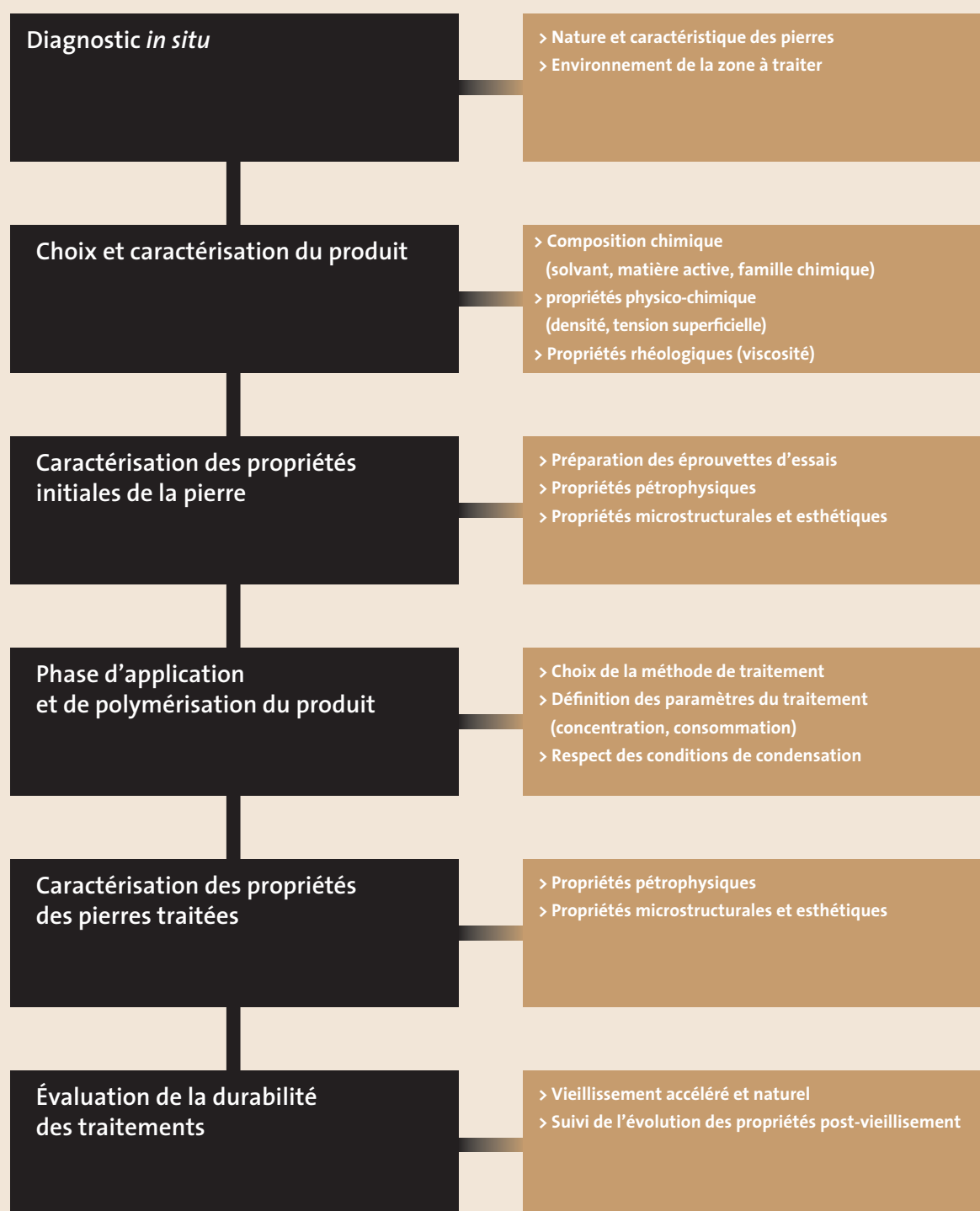
21.



22.

**Encadré 1**

*Canevas général d'étude  
pour l'évaluation puis la sélection  
d'un traitement de consolidation  
ou d'hydrofugation en laboratoire*



## Encadré 2

### Attention aux pierres contaminées par les sels

L'étude scost (Salt Compatibility of Surface Treatment) menée par le LRMH entre dans le cadre d'un programme européen sur la compatibilité de traitements avec des pierres contaminées par des sels. Réalisée en 1999-2001 en collaboration avec le Polytechnico de Milan, l'IRPA, et coordonnée par TNO (Pays-Bas), elle avait pour but de déterminer des seuils de teneurs acceptables en sels solubles pour un traitement hydrofuge en fonction des caractéristiques des pierres [34]. Les tests de cristallisation du sulfate de sodium ont porté sur une vingtaine de substrats (calcaires, grès, briques) hydrofugés ou non à l'aide du polysiloxane H224 de Rhodia. Afin de permettre des comparaisons directes entre les supports traités et non traités, la concentration en sel des solutions a été sélectionnée en fonction de la teneur en eau maximale TE (% massique) accessible par capillarité de chaque matériau. Ainsi, chaque support a été soumis à une imbibition par une solution dont la concentration variait entre 1 et 7,5 % d'ions sulfate pour un volume de solution égale à 80 % de la teneur TE des échantillons. L'évaporation puis la diffusion des solutions s'effectuent par la face hydrofugée dans des conditions contrôlées (20 °C, 50 %HR). Le suivi de l'évolution des désordres est réalisé de manière qualitative, par l'examen visuel des désordres occasionnés, et quantitative, par la détermination de la perte de masse de l'échantillon. L'évaluation des seuils de teneurs acceptables en sel est effectuée en fonction de l'importance des désordres occasionnés et en fonction de la quantité initiale de sel introduite dans la solution (tableau 9).

#### L'analyse des résultats suggère que :

- les morphologies d'altération liées à la cristallisation des sels sont conformes à celles que l'on observe sur les monuments : désagrégation granulaire, superficielle ou profonde, ou desquamation fine. Les désordres sur les surfaces hydrofugées se manifestent plus fréquemment par une desquamation en plaque. L'épaisseur de la plaque correspond à la profondeur de la zone hydrofugée ;
- pour tous les matériaux, à l'exception du plâtre, l'altération apparaît plus rapidement et de façon plus intense pour les échantillons hydrofugés que pour leurs équivalents non traités ;
- pour les échantillons témoins non traités, la vitesse d'apparition des dommages ne dépend pas ou peu de la concentration initiale en sulfate ;

Tableau 9

Seuil limite acceptable en sulfate (sous forme de sulfate de sodium) de quelques pierres françaises

| Matériau            | Teneur admissible en sulfate (% massique) Pas de désordre | Teneur en sulfate (% massique) Désordre visible | Degré d'efficacité du traitement |
|---------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|
| Plâtre              | > 2,3                                                     |                                                 | Bon                              |
| Tuffeau             | 0,6                                                       | 1,3                                             | Moyen                            |
| Saint-Maximin       | 0,05                                                      | 0,2                                             | Mauvais                          |
| Migné-les-Lourdines | 0                                                         | 0                                               | Mauvais/Incompatible             |
| Lavoux              | 0                                                         | 0                                               | Mauvais/Incompatible             |
| Courville           | 0,2                                                       | 0,5                                             | Mauvais                          |
| Savonnières         | 0,03                                                      | 0,1                                             | Mauvais                          |
| Massangis           | 0,2                                                       | 0,3                                             | Mauvais                          |
| Euville             | > 0,3                                                     |                                                 | Bon                              |
| Grès à Meules       | 0,4                                                       | 0,6                                             | Mauvais                          |

Tableau 10

Teneur limite admissible en sel d'une pierre

| Sels                        | Quantité (% massique) |
|-----------------------------|-----------------------|
| Chlorures                   | 0,1                   |
| Nitrates                    | 0,5                   |
| Sulfates (autres que gypse) | 0,1                   |
| Gypse                       | Plusieurs %           |

➤ pour les échantillons traités, l'apparition des dommages est d'autant plus précoce que les solutions sont plus concentrées mais elle est toujours plus tardive que pour les échantillons non traités. À concentration de sel équivalente, les pertes de matière sont alors plus importantes que pour les échantillons non traités.

L'étude montre que la sensibilité des différents matériaux aux sels dépend de la nature (sulfate, chlorure, nitrate) et de la concentration initiale en sel du matériau. Dans de nombreux cas, le traitement hydrofuge effectué sur des supports contaminés par du sulfate de sodium accroît la dégradation de manière proportionnelle à l'épaisseur du volume de pierre traité par l'hydrofuge. L'étude du comportement de ces supports traités avec d'autres produits (consolidants) et imprégnés par des saumures contenant du chlorure de sodium ou du nitrate de sodium, révèle des résultats similaires. Il est ainsi possible de définir des teneurs maximales en sel au-delà desquelles il n'est pas possible de traiter directement (tableau 10).

L'incompatibilité entre une pierre polluée par des sels solubles et les produits de conservation doit amener à la plus grande prudence si l'on envisage un traitement à l'aide de produits hydrofuges ou consolidants.

## Encadré 3

### Application et conservation des produits

#### Importance des conditions de température et d'humidité de l'air et des matériaux

La température ambiante doit être comprise entre 5 et 30° C sur le chantier pendant l'application et durant les trois ou quatre semaines que dure la réaction d'hydrolyse, de condensation, de polymérisation selon le cas. Des températures trop basses empêchent la réaction de s'amorcer, tandis que des températures trop élevées favorisent surtout l'évaporation du produit et de ses solvants, ce qui conduit, au mieux à un traitement tout à fait insuffisant, au pire à la formation d'un film superficiel visible et brillant à la surface de la pierre. Il peut donc être utile de bâcher pour protéger d'un ensoleillement excessif ou des pluies battantes. Les risques sont particulièrement importants avec les produits hydrofuges de la famille des silanes, très volatils, peu catalysés et à polymérisation lente. Il est également recommandé de ne pas appliquer le produit sur une pierre mouillée, qui, par exemple, viendrait de recevoir une pluie. En effet, la porosité de la pierre étant déjà occupée par l'eau, il devient impossible de faire pénétrer le produit, non miscible avec l'eau, dans le matériau. On peut considérer qu'un traitement optimal requiert une pierre présentant un bon équilibre avec des conditions thermohydriques stables et comprises approximativement entre 10 et 25° C et 40 à 80 % d'humidité relative. Il n'est pas souhaitable non plus d'appliquer le produit sur une pierre totalement sèche, par exemple après un séchage obtenu en laboratoire par étuvage, en particulier pour les consolidants à base de silicate d'éthyle, car la réaction de prise du silicate d'éthyle correspond à une hydrolyse et nécessite au moins de l'eau en phase vapeur. Dans le cas des résines fluorées, semi-filmogènes, qui pénètrent peu dans la porosité des matériaux, la présence d'eau dans le support est moins gênante puisque la pénétration du produit devient un objectif secondaire.

#### Avantage des consolidants et hydrofuges en phase aqueuse

Il existe des produits hydrofuges en phase aqueuse. Ce sont des micro ou macro émulsions dans le cas des silicones et des résines fluorées (copolymères acryliques, fluoacrylates). Outre leur innocuité pour l'environnement, ces produits présentent un grand avantage pratique puisqu'il est possible de les appliquer sur des surfaces humides mais non gorgées d'eau.

#### Techniques d'application

##### Consolidants

Les principales techniques d'application sont le pinceau, le rouleau, le pulvérisateur, les compresseurs. L'usage du rouleau est réservé au traitement des surfaces planes. Il permet d'optimiser les quantités de produit appliqué et surtout l'homogénéité de l'application. Le pinceau remplace le rouleau sur les surfaces sculptées très découpées. Le pulvérisateur est utilisé sur la sculpture lorsque la surface à traiter est extrêmement fragile et que le simple contact d'un pinceau risquerait d'entraîner des pertes de matière inévitables. Enfin, les compresseurs sont employés par les restaurateurs de sculpture dans les cas difficiles, c'est-à-dire sur des pierres très peu favorables à la pénétration des produits du fait de leur faible capillarité, au moins superficiellement (couche d'altération compacte...). Des compresseurs de cellulose permettent de prolonger le temps de contact du produit avec la pierre. On peut alimenter ces compresseurs par un dispositif de goutte à goutte. Selon les essais préliminaires, il peut être nécessaire d'appliquer plusieurs passes de produit pour atteindre la consolidation souhaitée. Les passes doivent être espacées de deux à trois semaines, le temps que le produit introduit ait pratiquement terminé sa réaction. Dans quelques cas, il est possible et souhaitable de forcer l'imprégnation du produit, soit par des bains, soit en effectuant une imprégnation sous vide qui diminue la pression d'air dans le réseau poreux et favorise ainsi la pénétration du traitement. Ces dispositifs sont toutefois très lourds à mettre en place et ne se justifient que pour quelques cas particuliers (statues-menhirs de Patrimoine en Corse). Il existe une technique d'imprégnation totale qui consiste à traiter l'objet (œuvre mobilière, déposée) dans une chambre sous vide avec un produit très fluide qui imprègne à cœur le matériau et qui est ensuite polymérisé, par exemple par l'action de rayons gamma. En France quelques essais ont été réalisés mais des problèmes de contraintes internes ont engendré des fissurations importantes sur les objets imprégnés et ont mis en évidence les risques engendrés par ce genre de procédé. En Allemagne, un procédé voisin, de M. Ibach, est plus fréquemment appliqué, en particulier pour la conservation des sculptures en marbre (statues, balustres...), pierre très difficile à consolider en profondeur mais qui se dégrade pourtant sur des épaisseurs considérables.

#### Hydrofuges

Les principales techniques d'application sont le pinceau, le rouleau et le pulvérisateur pour les silicones, le pulvérisateur ou l'*airless* pour les résines fluorées qui ne nécessitent pas de fortes consommations de produit mais plutôt une répartition spatiale homogène du traitement. Dans la plupart des situations, accroître la pénétration en profondeur d'un produit hydrofuge constitue un objectif important. Afin de favoriser le transfert, certains produits ont été développés sous forme de crème, ce qui permet d'augmenter la durée de contact avec le support à traiter et de réduire l'évaporation. Ces produits récents sont composés d'une forte quantité de matière active (silane et siloxane) mélangée à un émulsifiant à base d'isoparaffine et d'eau (Funcosil Fassadencrème). Ils ne coulent pas et rendent possible un meilleur contrôle des quantités mises en œuvre et réellement introduites dans la pierre.

#### Conditionnement et conservation des produits

Les consolidants sont le plus souvent vendus prêts à l'emploi, purs, solvantés ou en émulsion, mais toujours avec des teneurs de matières actives importantes. Dans quelques cas, il peut être intéressant de diluer le produit dans un solvant choisi selon les indications du fabricant. Les hydrofuges sont souvent commercialisés sous une forme concentrée qu'il faut diluer avant emploi. Il faut veiller à respecter les taux de dilution préconisés et utiliser le produit rapidement (risque d'évaporation et de condensation). Pour des hydrofugations de petites surfaces, il est préférable d'utiliser des produits vendus déjà dilués et conditionnés en bidon de un à cinq litres. La durée de vie des produits en pot est généralement limitée à un an, ce qui correspond à leur période de stabilité, garantie par le fabricant. Il est évident que la conservation d'un produit dans un pot déjà ouvert est encore plus limitée. Il conviendrait, en pratique, de n'utiliser un produit que pour une destination unique. Dans le cas contraire et même s'il est réalisé dans de bonnes conditions, le traitement reste aléatoire. On peut limiter l'évolution du produit (et l'évaporation des solvants) en conservant le pot à basse température dans un réfrigérateur (hors gel). Les conditions de stockage et d'application ne sont pas les mêmes pour tous les produits, car certains sont en phase aqueuse et craignent le gel.

## Encadré 4

### Suivi sur le terrain d'un traitement de consolidation ou d'hydrofugation

Un traitement de consolidation ou d'hydrofugation n'a pas une durabilité illimitée et ses performances vont diminuer en fonction du temps. Il faut tenir compte de ce vieillissement et prévoir un suivi du traitement *in situ* pour envisager à terme, et si nécessaire, un éventuel retraitement. Le suivi consiste en la mise en œuvre d'investigations peu ou pas destructives visant à :

- > documenter le traitement au cours de l'application;
- > vérifier la réalité du traitement mis en œuvre et valider la conformité des résultats d'essais avec ceux entérinés lors de l'étude de faisabilité;
- > suivre l'efficacité du remède dans le temps.

Il comprend trois phases successives, décrites dans les paragraphes suivants.

#### Assurer la mémoire du traitement

L'entreprise ou le restaurateur ayant réalisé l'application doit verser au dossier :

- > le formulaire d'application ou bordereau de traitement;
- > une carte ou un plan précis de répartition des zones consolidées et des opérations particulières réalisées (un ou deux traitements...);
- > les fiches technique et de sécurité du ou des produits appliqués.

#### Caractériser l'effet du traitement

La caractérisation est effectuée par des examens ou des mesures comparatives avant et après application des produits sur site :

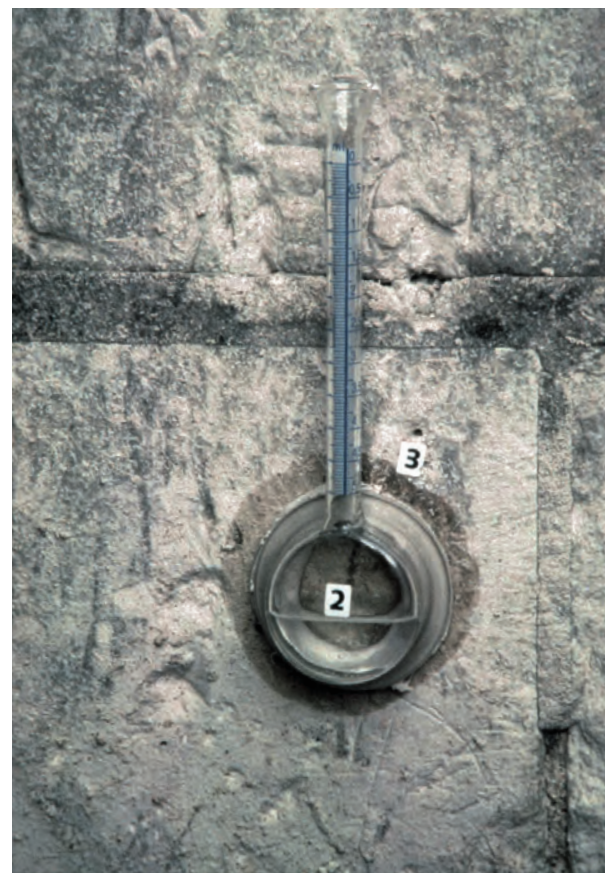
- > Propriétés esthétiques : reprise d'altération, contrôle visuel de l'aspect des zones traitées appuyé par des mesures colorimétriques.
- > Propriétés pétrophysiques et microstructurales : pour les traitements de consolidation, on procédera à un test d'absorption à la microgoutte, éventuellement à un essai de résistance au percement et, au cas où un microcarottage serait effectué, à une évaluation de la profondeur de pénétration du produit par coloration à la dithizone ou traçage aux ultrasons, ainsi qu'à une mesure de l'influence du colmatage de la porosité lié à la présence de produit par absorption d'eau capillaire. Concernant les applications hydrofuges, des tests de reprise d'eau à la pipette de Karsten (figure 23) seront effectués et un profil d'hydrofugation résiduel par mouillage à l'eau sera établi en cas de prélèvement.

#### Assurer le suivi

Il s'agit d'un contrôle continu et d'un accompagnement de mesures afin de suivre l'efficacité du traitement dans le temps.

Il comprend :

- > l'appréciation du comportement de la partie restaurée par un examen visuel, éventuellement complétée par un test de reprise d'eau à la pipette de Karsten;
  - > l'examen d'une zone représentative ou sensible sera accompagné d'une photographie avec charte de couleur, commentée et interprétée sous forme d'une carte de répartition des états de surface.
- La fréquence d'intervention est annuelle pendant les cinq années qui suivent le traitement. Toutes ces pièces (rapports d'essais ou de faisabilité, procès-verbal de contrôle et de suivi...) sont regroupées dans un même dossier.



23.

**Figure 23**

Essai de prise d'eau à l'aide de la pipette de Karsten. La pipette est constituée d'un réservoir calibré, surmonté par un tube gradué à 0,1 ml près. Le réservoir est fixé sur la pierre au moyen d'un mastic réversible. Après remplissage complet de la pipette par de l'eau jusqu'au niveau repère (zéro), le test consiste à déterminer la quantité d'eau absorbée par le support en fonction du temps. Cet essai non destructif et particulièrement facile à mettre en œuvre, renseigne lors d'essais *in situ* avant et après une hydrofugation de surface, sur l'efficacité intrinsèque du traitement.

## Chapitre III L'hydrofugation de la pierre

### Principe d'action d'un produit hydrofuge

***L'hydrofugation des pierres [36, 37] doit être considérée comme un traitement de surface au sens industriel du terme. Elle s'en distingue par le caractère poreux des matériaux traités, ce qui engendre deux différences notables :***

***> en raison de la porosité de la pierre, le dépôt de produit n'intéresse pas une surface mais un volume, d'où la notion fondamentale d'épaisseur de la tranche de pierre effectivement affectée par le produit.***

***La profondeur de pénétration dépend de nombreux facteurs, dont la quantité de produit appliquée et les propriétés microstructurales des pierres ;***

***> les volumes traités sont des assemblages polyminéreaux au chimisme varié. L'affinité d'un produit donné avec chacune des phases minérales est donc variable. C'est la raison pour laquelle une hydrofugation satisfaisante sur un calcaire constitué de carbonates peut s'avérer de piètre qualité sur d'autres structures poreuses, minéralogiquement et structuralement différentes.***

Compte tenu de la complexité des réseaux poreux naturels, les problèmes d'adhésion entre le produit appliqué et le « minéral hôte » sont actuellement négligés en considérant que la tortuosité des réseaux est suffisante pour assurer un accrochage passif durable. Les chercheurs [15] ont préféré acquérir une connaissance plus globale du comportement des matériaux hydrofugés et de l'efficacité à long terme des traitements [38].

### Définition et propriétés essentielles

Le terme d'hydrofuge est principalement employé pour désigner un produit qui préserve de l'eau ou de l'humidité, mais il est également utilisé pour qualifier l'état d'une surface traitée, en particulier son caractère hydrophobe.

Un hydrofuge de surface a pour fonction principale de protéger durablement les pierres en limitant la pénétration de l'eau sous forme liquide, par apport de matière adhérente à la surface des grains minéraux [12]. La teneur en matière active des hydrofuges est suffisamment faible (3 à 8 %) pour éviter le remplissage des pores lors de la migration capillaire du produit. Lorsque le traitement est réussi, le produit se présente sous la forme d'un film invisible à l'œil nu, et dont le volume peut être considéré comme négligeable par rapport à d'autres traitements (consolidation). Ainsi, les situations de colmatage du réseau poreux ou de revêtement filmogène et visible à l'œil nu sont généralement évitées, ce qui permet de préserver la « respiration » des pierres, c'est-à-dire de ne réduire que légèrement leur perméabilité à la vapeur d'eau. Produits incolores et stables aux radiations ultraviolettes, les hydrofuges ont des effets secondaires positifs puisqu'ils permettent souvent de limiter les colonisations biologiques (bactéries, algues, moisissures, lichens) et les encrassements de nature variée, bien qu'aucun produit hydrofuge ne garantisse une réelle efficacité pour limiter ces désagréments. Certains auteurs pensent également qu'ils limitent la dilatation hydrique et les effets du gel.

Après condensation du produit, l'hydrofugation induit une modification des propriétés superficielles des minéraux due à la présence de produit. La répulsion d'un produit hydrofuge vis-à-vis de l'eau est due aux caractéristiques apolaires plus ou moins affirmées de certains groupements terminaux (méthyl, éthyl, butyl, octyl...) des produits. C'est cette non-affinité d'origine chimique qui permet d'inhiber le mouillage [39], c'est-à-dire de réduire le processus physique spontané de capillarité qui affecte naturellement les pierres, compte tenu de la taille de leurs pores.

### Recherche des conditions de non-mouillage

Tous les minéraux constitutifs des pierres ont un point de fusion élevé et possèdent une « énergie de surface spécifique » importante, supérieure

à 500 mNm<sup>-1</sup> (ou mJm<sup>-2</sup>). Ils sont à ce titre considérés comme des solides ayant une surface dite de « haute énergie ». Les matériaux organiques (cires, polymères), dont le point de fusion est relativement bas, présentent au contraire des énergies de surface plus faibles, inférieures à 100 mNm<sup>-1</sup>, du même ordre de grandeur que la valeur de la tension superficielle des liquides usuels (eau, solvant). C'est la différence d'énergie de surface entre les corps en présence (liquide et minéral traité) qui détermine le comportement de ces produits polymères vis-à-vis du mouillage et de l'étalement. Sur des surfaces de « haute énergie », les liquides auront tendance à s'étaler, alors que sur les surfaces de « basse énergie », les caractéristiques du mouillage vont dépendre de la tension superficielle du solide et de celle du liquide (tableau 11). Un bon mouillage ne peut être obtenu que si la tension superficielle du liquide est inférieure à la tension superficielle du solide ; dans le cas contraire, le mouillage ne sera que partiel [40].

L'application d'un produit hydrofuge sur un minéral, c'est-à-dire sur un solide de haute énergie, se traduit par une diminution de son énergie de surface originelle, de sorte qu'il acquiert, par la présence du produit, les propriétés superficielles d'un solide de « basse énergie » [41]. Si l'on met en contact de l'eau avec une pierre superficiellement traitée par un produit hydrofuge, l'eau ne verra que les groupements organiques apolaires qui recouvrent la majeure partie de la surface externe des pierres traitées. En raison de la plus forte tension superficielle de l'eau (72 mNm<sup>-1</sup>) par rapport à celle des produits hydrofuges, les gouttes d'eau vont adopter une forme hémisphérique caractérisée par un angle de contact supérieur à 90°, état d'équilibre qui reflète le caractère hydrophobe de la surface traitée [42]. Le non-étalement de la goutte d'eau caractérise l'effet perlant (figure 27).

Dans le cas d'un mouillage par l'eau, toutes les surfaces solides présentant une tension superficielle inférieure à celle de l'eau doivent être considérées comme des surfaces ayant des propriétés hydrophobes. Il convient donc, pour réduire le mouillage, de rechercher les conditions de répulsion, c'est-à-dire de non-affinité avec l'eau. Cette situation est obtenue :

- > lorsque la tension superficielle du solide (recouvert de produit) est plus faible que celle du liquide ;
- > pour un angle de raccordement eau-pierre supérieur à 90°.

## Les conditions d’un traitement durable

La durabilité du traitement d’hydrofugation est liée à la capacité des surfaces traitées à conserver un angle de raccordement  $\alpha$  au moins égal à  $90^\circ$ . La valeur absolue de l’angle dépend de très nombreux paramètres, dont l’âge du traitement, la composition chimique du produit, l’état de rugosité et de propreté des surfaces et, dans une moindre mesure, les propriétés des pierres. Un effet perlant prononcé et persistant ( $\alpha > 90^\circ$ ) indique la réelle efficacité d’un traitement ; cependant, un angle de raccordement moins prononcé ( $0 < \alpha < 90^\circ$ ) ne constitue pas un gage suffisant et significatif de l’inefficacité d’un traitement. Conjointement à la notion d’angle de raccordement, nous avons vu que la durabilité d’un traitement est également conditionnée par la profondeur de pénétration du produit. Ainsi, la majorité des traitements d’hydrofugation actuels est effectuée à l’aide de solutions fluides telles que les résines silicones ou acryliques. Les hydrofuges à base de microcires de synthèse ne sont pas nécessairement plus visqueux mais sont beaucoup moins durables, de sorte que leur emploi est surtout réservé à des traitements en intérieur. En extérieur, ces produits ont été utilisés en 1993 sur les colonnes de la primatiale Saint-Trophime en Arles peu exposées aux pluies, dans le but de favoriser l’aspect lustré et la qualité du rendu esthétique à court terme.

### Limites et conditions d’application

Un traitement d’hydrofugation s’insère dans une procédure globale de restauration et vient en complément d’autres interventions. Préalablement à tout traitement, il convient d’argumenter le bien-fondé de l’opération envisagée, d’en évaluer la faisabilité et les risques [43]. Ce travail de diagnostic est une condition nécessaire et obligatoire pour assurer la réussite de l’intervention. L’étude préalable comporte une approche éthique, notamment liée à l’irréversibilité et à la pérennité limitée de certains hydrofuges. Elle doit aussi vérifier que les désordres sont bien dus à la présence d’eau (pluies battantes, ruissellements) et que les conditions environnementales et architecturales sont réunies et favorables pour programmer un traitement. L’hydrofugation est un traitement de protection de pierres non altérées, naturellement vieillies dans leur contexte d’exposition et de mise en œuvre. L’hydrofugation est également pratiquée en tant que protection finale (figure 26), par exemple en complément à une consolidation

ou encore à un traitement de finition (badigeon). L’application d’un hydrofuge est parfois effectuée de manière préventive sur des pierres neuves, après un remplacement, en prévision d’une situation d’altération future présumée.

### Facteurs favorables et défavorables à un traitement

Plusieurs éléments doivent être vérifiés à l’échelle de l’objet ou du monument à hydrofuger.

#### Diagnostiquer les effets de l’eau

L’hydrofugation n’est justifiée que si la pierre subit une altération due à un contact prolongé avec de l’eau liquide provenant de l’atmosphère et non du sol, d’une fuite d’eau ou d’un volume d’eau permanent. Par exemple, il ne faut pas hydrofuger le bassin d’une fontaine. Inversement, il est inutile d’hydrofuger des pierres en œuvre qui, du fait de leur localisation et de leur exposition, ne sont jamais mouillées.

#### Caractériser l’origine et les cheminements de l’eau

Il faut absolument éviter de traiter des pierres ou les maçonneries pour lesquelles il existe un risque d’imbibition par l’arrière de la zone hydrofugée. De la même manière, il ne faut pas hydrofuger lorsque les situations d’altération sont liées à des infiltrations d’eau ou des remontées capillaires depuis le sol. Pour certaines situations complexes, l’effet d’un traitement peut également s’avérer néfaste lorsque l’application (uniforme) de produit est mise en œuvre sur une maçonnerie composite et hétérogène, constituée de matériaux aux propriétés capillaires très contrastées (figure 28). Dans les cas d’apport d’eau liquide en arrière de la zone traitée, le traitement peut s’avérer rapidement très néfaste puisque l’évaporation ne peut se faire que par diffusion au travers de la zone hydrofugée. Ce processus étant lent par rapport au transfert d’eau liquide, le traitement contribue à maintenir, durant une longue période, des zones humides en profondeur, à l’interface entre les parties traitée et non traitée. Sur certains matériaux sensibles tels que les briques, constituées essentiellement par une forte microporosité, la persistance d’une réserve en eau importante derrière la zone hydrofugée peut être à l’origine de dégâts significatifs lors des périodes de gel.

**Tableau 11**  
Valeurs de la tension superficielle de quelques solvants traditionnels et des principaux produits polymères en film présentant des propriétés hydrophobes [39] ou utilisés comme produit hydrofuge.

| Produits                       | Tension superficielle (mNm <sup>-1</sup> ) à 20° C |
|--------------------------------|----------------------------------------------------|
| Pentane                        | 16                                                 |
| Hexane                         | 18,5                                               |
| Ethanol                        | 22,7                                               |
| White-spirit                   | 24,2                                               |
| Toluène                        | 28,5                                               |
| Polytétrafluoroéthylène (PTFE) | 18                                                 |
| Propyltriéthoxysilane          | 22,7                                               |
| Iso-Butyltriéthoxysilane       | 23                                                 |
| n-Octyltriéthoxysilane         | 25                                                 |
| Polyméthyl siloxane            | 24                                                 |
| Polyéthylène                   | 31                                                 |
| Polystyrène                    | 33                                                 |
| Chlorure de polyvinyle         | 39                                                 |
| Eau                            | 72,6                                               |

*Le caractère hydrophobe est d’autant plus prononcé que les pierres sont traitées par des produits présentant une tension superficielle beaucoup plus faible que celle de l’eau. La faible valeur de la tension superficielle des silanes justifie l’utilisation de ces produits de la famille des résines silicones comme principaux agents d’hydrofugation des pierres.*

## Optimiser un traitement d'hydrofugation

### Définir l'extension et la topographie des surfaces à traiter

Un traitement doit affecter la totalité des surfaces de l'œuvre (statue, façade), de manière à s'affranchir d'infiltration d'eau latérale à partir d'une pierre non traitée, car cette situation accentue les contrastes hydriques entre les pierres contigües (figure 29). Les traitements perdent rapidement leur pouvoir hydrofuge lorsqu'ils affectent des surfaces horizontales, à faible pente, ou des dépressions (zone en creux) qui se caractérisent par une charge d'eau ou par un contact prolongé avec l'eau. Ce comportement est dû soit à un phénomène d'hydrolyse superficielle des produits, soit à un effet strictement gravitaire permettant la pénétration de l'eau dans un réseau normalement non affecté par le colmatage.

### Préparer les surfaces avant le traitement

L'hydrofugation doit affecter une surface saine, restaurée, où toutes les voies de pénétration de l'eau ont été préalablement supprimées : il n'est pas possible de traiter une pierre fissurée sans avoir auparavant bouché les fissures, ou une façade sans s'être assuré que les joints sont en bon état. Les travaux d'entretien du monument doivent être réalisés. De nombreuses situations d'altération suggèrent la mauvaise compatibilité des hydrofuges et des sels solubles (figure 30). L'hydrofugation ne constitue en aucun cas un remède contre la cristallisation des sels. Bien au contraire, les dégradations (pertes de matière) liées à la présence de sels solubles s'intensifient après hydrofugation, que les sels aient été préalablement présents dans la pierre ou qu'ils la contaminent ultérieurement (encadré 2). Lorsque la contamination est importante et que la source reste exceptionnelle et circonscrite, le traitement ne pourra être envisagé qu'après un assainissement efficace et pérenne des pierres salées.

La faisabilité d'une hydrofugation passe par un examen des conditions de conservation des pierres [44]. S'il est évident que la pierre ou le parement sont dégradés et exposés aux pluies battantes, qu'ils présentent des indices de dissolution ou un aspect fondu, ou encore qu'ils sont recouverts par des mousses ou des algues, une hydrofugation peut être envisagée. Le traitement hydrofuge ne nécessite en principe pas de détermination aussi précise de la profondeur de l'altération que les traitements de consolidation, car il est fortement recommandé de protéger un matériau sain. Néanmoins, une évaluation fiable de la profondeur réelle d'altération permet d'accroître les chances de réussite de l'hydrofugation, en adaptant la quantité de produit à appliquer. Dans la grande majorité des cas, on cherchera à traiter une épaisseur de pierre suffisante, de manière à ce que la protection reste efficace contre la pénétration d'eau, même en cas de légère dégradation de l'épiderme (choc, fissuration ou épaufrure accidentelle).

### Compatibilité des pierres et des produits

La caractérisation des produits, indépendamment de la pierre, se limite généralement à l'identification de leurs composants (nature du solvant et de la matière active) et à la détermination de la teneur en matière active et en extrait sec. Ces produits, tous appliqués à l'état liquide sauf exception, ont des viscosités faibles voisines de celle du solvant et des tensions superficielles comprises entre 18 et 25 mNm<sup>-1</sup> et donc bien inférieures à celle de l'eau (72 mNm<sup>-1</sup>).

**Certaines propriétés des pierres doivent être déterminées pour sélectionner le produit ou la gamme de produits les mieux adaptés, en fonction des principaux effets recherchés. Dans le cadre d'une recherche de compatibilité d'une pierre avec un produit d'hydrofugation, il convient d'effectuer sur les pierres les analyses préalables suivantes :**

- > identification pétrographique (calcaire, grès...);
- > dosage des sels solubles (principaux anions et cations);
- > recherche des minéraux argileux gonflants ou mesure de la dilatation hydrique;
- > teneur en eau.

Ces informations nous renseignent sur les possibilités d'hydrofuger et permettent aussi d'orienter la recherche vers une catégorie de produit. La protection de pierres marbrières très peu poreuses peut, dans certains cas, conduire à privilégier un produit plus résistant aux rayonnements UV, reléguant alors au second plan d'autres paramètres comme la viscosité du produit. Le traitement de pierres conservant tout au long de l'année une teneur en eau élevée (10 %) liée, par exemple, à une situation très exposée aux apports d'eau, constitue un argument en faveur de l'emploi d'un hydrofuge en phase aqueuse plutôt que solvantée.

### Caractérisation du traitement

La durabilité d'une hydrofugation étant largement conditionnée par la profondeur de pénétration de l'agent hydrofugeant, il faut veiller à obtenir une hydrofugation qui ne se limite pas à l'extrême surface mais qui affecte au moins les premiers millimètres sous la surface de la pierre. Le traitement correspond à un compromis entre une application de produit qui doit être suffisante pour atteindre la plus grande profondeur possible, mais pas excessive, afin de s'affranchir des risques de colmatage et d'assurer une distribution progressive et homogène du produit au cours de sa migration en profondeur.

#### L'évaluation de la profondeur de pénétration de la solution hydrofugeante est effectuée par quelques tests simples, sur éprouvettes et en laboratoire :

- > suivi visuel (sur éprouvettes) de la migration de la frange capillaire lors du traitement;
- > attaque acide ménagée sur une section de pierre (valable sur les pierres carbonatées);
- > test de mouillage ou essai à la microgoutte incluant l'effet perlant (procédure Unesco-Rilem I18b);
- > mesure de l'angle de contact ou de raccordement eau-pierre (figure 31).

Ces essais permettent de reconnaître la présence du produit hydrofuge et, pour les deux derniers tests, d'établir plus précisément la distribution de la matière active du produit en mettant en évidence le caractère hydrophobe des surfaces traitées. D'autres techniques plus sophistiquées peuvent être utilisées, telles que le microscope électronique à balayage (visualisation ponctuelle), la fluorescence X (pour le dosage du silicium, valable dans le cas des silicones appliqués sur des pierres dépourvues de silicates) et certaines méthodes spectroscopiques (IRTF). L'évaluation de l'efficacité d'un traitement hydrofuge [45] nécessite de procéder à des mesures sur éprouvettes en laboratoire.

Les propriétés des pierres sont mesurées avant et après traitement. L'analyse comparative des différents paramètres des pierres permet d'apprécier l'importance des modifications, en fonction des variables du traitement qui relèvent :

- > du produit hydrofugeant : nature du produit et du solvant, concentration en matière active, quantité appliquée ;
- > du mode et de la technique d'application (figure 32) : pinceau, rouleau, *airless*, ruissellement ;
- > des conditions d'application : en continu ou par passes successives ;
- > des conditions climatiques pendant la phase de condensation : température, ensoleillement, humidité, vitesse du vent.

**Hormis la forte diminution de l'absorption d'eau par capillarité, il importe de vérifier que le traitement ne modifie pas de façon considérable les autres propriétés de la pierre :**

- > couleur, brillance ;
- > propriétés de stockage : porosité totale et/ou à 48 heures ;
- > propriétés de transfert : perméabilité à la vapeur d'eau et évaporation ;
- > propriétés hydromécaniques : dilatation hydrique ou hygrique.

### Facteurs externes liés au produit et aux conditions ambiantes

Certaines interventions d'hydrofugation n'ont pas tenu leurs promesses car l'évaluation des risques avait été insuffisante, erronée ou négligée. En effet, priorité est habituellement donnée au couple pierre-produit alors qu'il ne peut y avoir de bonnes réalisations sans contrôle rigoureux des conditions environnementales et, en particulier, des conditions de température et d'humidité de l'air et des matériaux, ainsi que des pratiques de mise en œuvre (encadré 3). À la fin des années 1980, les statues du portail principal de la collégiale de Thann ont été consolidées puis hydrofugées à l'aide d'un silane en plein été, dans des conditions non contrôlées de température (figure 34). Si une partie du produit s'est probablement volatilisé sous l'effet de la température, la migration de la solution en profondeur dans la pierre a été réduite au profit d'une évaporation rapide. Il s'est alors produit un phénomène de retour, qui en concentrant l'essentiel de la matière active à la surface de la pierre, a provoqué un blanchiment très inesthétique.

## Modifications des propriétés des pierres hydrofugées : évaluation et tolérances

### Facteurs internes liés à l'état des matériaux

Exigences en matière de teneurs en sels solubles

Plusieurs études [34] ont montré que les traitements d'hydrofugation sur des pierres contaminées par les sels sont inefficaces et, dans la plupart des cas, nocifs dans la mesure où ils accélèrent et intensifient les dégradations. En présence de dégradations dues aux sels solubles, il faut exclure tout traitement direct d'hydrofugation. Si ce moyen de protection est néanmoins envisagé, il est impératif de dessaler préalablement la pierre et de vérifier l'efficacité et la durabilité du dessalement.

### Exigences relatives à la dilatation hydrique

La dilatation hydrique des pierres constitue un facteur d'altération important qu'il convient d'évaluer.

Certaines pierres gréseuses riches en minéraux argileux gonflent en présence d'eau (dilatation hydrique) ou de vapeur d'eau (dilatation hygrique), et ne réagissent pas de manière satisfaisante avec les hydrofuges, qui vont eux aussi modifier la dilatation naturelle de la pierre [18]. Pour parer à cette difficulté, la firme allemande Remmers a conçu un produit anti-gonflement hydrique (Anti-hygro) à appliquer avant l'hydrofuge, afin de réduire les dilatations des pierres argileuses. Le principe consiste donc à bloquer les sites d'absorption d'eau des minéraux argileux par un composé d'alkyldiammonium très stable. La réduction des dilatations hydriques peut atteindre 60 % pour certains matériaux. Ce produit, conçu en 1992, n'a pas encore été testé en France où les pierres sont en majorité calcaires et peu argileuses, mais certains applicateurs allemands le recommandent et l'utilisent, notamment pour l'hydrofugation des grès argileux à coefficient de dilatation hydrique élevé.

L'application d'un produit hydrofuge engendre une modification des propriétés initiales des pierres. Pour qu'un traitement puisse être jugé satisfaisant et de qualité, il importe de fixer, pour ces propriétés modifiées, soit des variations admissibles regroupées sous le terme de « tolérances », soit des valeurs fixes que l'on appelle « exigences ».

### Propriétés hydromécaniques

Contrairement au traitement de consolidation, dont on attend un renforcement matriciel, l'hydrofugation ne provoque normalement pas de modification des caractéristiques mécaniques. On sait que la résistance mécanique des pierres décroît avec leur teneur en eau et cette loi générale varie en intensité en fonction de la nature pétrographique du matériau. Parallèlement, toute quantité d'eau introduite dans une pierre s'accompagne d'une expansion, tandis qu'un séchage (perte d'eau) se traduit toujours par une contraction. En bouleversant la quantité et la répartition de l'eau dans le réseau poreux de la pierre [46], la présence d'un hydrofuge perturbe les sites normalement accessibles à l'eau et modifie plus ou moins intensément la « déformabilité » libre originelle des pierres (figure 24).

### Propriétés pétrophysiques

**Il s'agit de l'ensemble des caractères hydrodynamiques (propriétés de transfert) des pierres faisant intervenir un déplacement d'eau en phase liquide ou vapeur. On distingue :**

**La capillarité :** l'absorption d'eau par succion capillaire doit être significativement diminuée après application du produit hydrofuge. Les coefficients A de capillarité, généralement compris pour les calcaires français entre 1,5 et 40 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>0,5</sup>, doivent être réduits d'au moins 90 % (figure 25).

**L'évaporation :** une pierre hydrofugée et contenant une certaine quantité d'eau, sèche moins vite qu'une pierre non traitée. En effet, tout matériau poreux présente une « saturation critique résiduelle » (Sc) en eau qui correspond à la teneur en eau restante dans la porosité et qui ne peut s'éliminer que sous forme de vapeur. La saturation critique Sc est, pour les pierres de construction, généralement comprise entre 20 et 90 % de la teneur en eau maximale (saturation totale). La saturation critique résiduelle témoigne en pratique d'un changement du régime de séchage, transition d'un séchage par transfert capillaire de l'eau jusqu'à la surface évaporante à un transfert par diffusion au sein même du réseau poreux. L'hydrofugation interdisant les transferts capillaires, la quasi-totalité de l'eau contenue dans le réseau est contrainte de s'éliminer par diffusion, provoquant ainsi un ralentissement très important de la cinétique de séchage.

**La perméabilité à la vapeur d'eau :** la capacité d'une pierre à transférer de l'eau en phase vapeur constitue une propriété essentielle commune à tous les milieux poreux naturels qu'il convient de conserver (figure 35). La perméabilité à la vapeur d'eau d des pierres calcaires françaises est comprise entre 3.10<sup>-12</sup> kg/(m.s.Pa) pour les pierres peu perméables type Euville et 17.10<sup>-3</sup> kg/(m.s.Pa) pour la pierre très perméable de Saint-Maximin. Il n'est pas rare de mesurer des perméabilités supérieures ou inférieures à celles des mêmes matériaux avant traitement. Ce paramètre est donc très discriminant et sensible pour apprécier l'impact d'un hydrofuge. Sa variation peut atteindre 50 %. On distingue deux possibilités :

- > *la perméabilité avant hydrofugation est supérieure à celle après hydrofugation :* tendance au blocage ou au colmatage de la porosité due à une mauvaise répartition du produit (faible pénétration, sur-consommation, mauvais produit ou conditions d'application inappropriées) ;
- > *la perméabilité avant hydrofugation est inférieure à celle après hydrofugation :* dans ce cas, il ne peut pas y avoir de réduction physique du volume de la porosité par le film d'hydrofuge. Au contraire, le film joue le rôle d'une surface apolaire parfaitement inerte vis-à-vis de la vapeur d'eau, favorisant l'écoulement du flux de vapeur et réduisant ainsi les sites d'adsorption de vapeur et de condensation capillaire.

**L'isotherme d'absorption de vapeur d'eau :** tous les matériaux pierreux présentent une certaine sensibilité à l'humidité et sont capables de fixer des quantités variables d'eau. Les quantités d'eau adsorbées sont fonction des caractéristiques minéralogiques et microstructurales des pierres (surface spécifique, tortuosité du réseau poreux). Elles sont d'autant plus importantes que les pierres contiennent des minéraux présentant une grande affinité avec l'eau comme les sels et les minéraux argileux, ou encore qu'elles présentent une forte microporosité susceptible d'adsorber plusieurs couches monomoléculaires d'eau, et d'aboutir rapidement à un phénomène de condensation capillaire. Le recouvrement de ces phases minérales sensibles à l'eau par un film hydrophobe, permet d'inhiber ces sites actifs et de réduire l'adsorption de vapeur d'eau.

**Angle de contact :** l'hydrofugation est d'autant plus importante que la valeur de l'angle est plus élevée et tend vers 180°. Une surface présentant un angle de contact inférieur à 90° correspond à une surface faiblement hydrofuge, sur laquelle le mouillage est certes ralenti, mais possible. Cela traduit :

- > un hydrofuge originellement peu performant ;
  - > un hydrofuge peu durable ou partiellement dégradé, ayant perdu tout ou partie de ses radicaux apolaires (destruction, vieillissement prématuré) ;
  - > des conditions de traitement inadaptées (quantité appliquée insuffisante, condensation partielle ou incomplète).
- Cependant, au bout de quelques mois ou de quelques années, il est fréquent et normal que l'angle de contact mesuré en surface diminue et atteigne des valeurs inférieures à 90°.

Le tableau de définition et de propositions des tolérances (tableau 12) est inspiré de travaux récents [33] pour une évaluation qualitative fiable d'un traitement d'hydrofugation. On constate que les fonctions essentielles des traitements, telles que les exigences sur l'absorption d'eau après traitement ou la profondeur d'imprégnation de l'hydrofuge, sont très précisément documentées. Ce niveau d'exigence n'est pas le même pour toutes les propriétés comme la vitesse de séchage ou l'isotherme d'adsorption, pour lesquelles on se contente d'une modification sans en donner les limites acceptables. Ces différences s'expliquent par le manque actuel de données et par un recul scientifique encore insuffisant sur les variations de ces paramètres, de sorte qu'il est probable que ces limites soient affinées en fonction des recherches futures.

## Étude de faisabilité en laboratoire

### Propriétés esthétiques et microstructurales

Plusieurs études effectuées sur le vieillissement à long terme d'éprouvettes hydrofugées montrent qu'il existe un risque réel de modification de teinte entre des éprouvettes hydrofugées et non hydrofugées. Le traitement lui-même peut avoir une incidence sur la modification de la teinte et sur la façon dont la couleur évolue dans le temps (encadré 7). Ces modifications dépendent de la nature chimique des produits et du type de pierre, de sorte qu'il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'établir une relation franche entre une perte d'efficacité et une modification de couleur.

Un produit hydrofuge au sein d'un milieu poreux ne modifie pas fondamentalement ses caractères microstructuraux puisque l'apport est, ou devrait être, pratiquement immatériel. C'est la raison pour laquelle des mesures comparatives des distributions porales par porosimétrie avant et après traitement sont peu discriminatives, sauf dans le cas d'un éventuel colmatage du réseau. L'analyse microstructurale effectuée au microscope électronique à balayage (MEB) permet de visualiser le film de produit, de caractériser sa morphologie et sa répartition par rapport aux minéraux et aux pores (tableau 13).

Le canevas chronologique de l'étude (encadré 1) correspond ici à un cas d'étude préalable fondée sur le traitement d'éprouvettes, en supposant que la quantité des pierres nécessaire aux tests ne constitue pas un facteur limitant à l'analyse. Cette disposition est possible lors d'hydrofugations sur de grandes surfaces, mais rarement pour la statuaire.

### Sélection d'un produit

L'étude de faisabilité revient à comparer l'impact de différents types de produits hydrofuges, pour les concentrations prédéterminées ou habituellement préconisées par les fabricants. Dans d'autres situations, l'étude peut correspondre à l'évaluation optimisée d'un seul produit appliqué pour plusieurs dilutions. Pratiquement, les délais nécessaires pour l'ensemble des tests sont longs ; ainsi, le produit est souvent pré-sélectionné en fonction de l'expérience acquise avec l'un des produits reconnus comme les plus durables. L'étude consiste alors à évaluer, pour un seul produit, l'importance des modifications des propriétés des pierres par des essais avant et après traitement.

### Nombre et choix des éprouvettes de tests

Le nombre d'éprouvettes constitue souvent le facteur limitant de l'étude. En effet, un même type de pierre de construction peut présenter des faciès très variables du point de vue de leur granulométrie, porosité et propriétés capillaires. Il est ainsi nécessaire d'intégrer dans le lot d'éprouvettes d'essais, les faciès extrêmes effectivement rencontrés sur le monument. Dans la mesure du possible et pour des raisons de reproductibilité, un même essai sera effectué sur trois éprouvettes jugées équivalentes.

### Conditions de traitement

#### Préconditionnement

Les applications de produit sont effectuées sur la surface d'éprouvettes dont on connaît précisément l'état hygrique. Les éprouvettes sont ainsi préalablement séchées à l'étuve puis refroidies dans un dessiccateur jusqu'à la température ambiante du laboratoire (en général 20 °C/65 % HR ou 23 °C/50 %HR). Toutes les opérations ultérieures (application, condensation) doivent être effectuées dans ces mêmes conditions [47].

### Phase de traitement

L'application s'effectue au rouleau, au pinceau en plusieurs passages, ou par alimentation capillaire continue en produit. On détermine dans tous les cas la quantité de produit frais appliqué. La consommation en produit frais est habituellement adaptée en fonction des préconisations des fiches techniques selon les propriétés capillaires de la pierre. Elle peut également être optimisée pour accroître la profondeur de pénétration de la solution hydrofuge (figure 33). Différents traitements peuvent ainsi être effectués :

- > pour une durée d'imprégnation donnée, généralement comprise entre cinq secondes et plusieurs minutes ;
- > par application d'une quantité fixée de produit, de l'ordre de 50 et 500 g de solution par mètre carré de surface.

Les traitements peuvent s'effectuer par application d'une quantité constante de solution, pour un taux de matière active croissant (de 5 à 15 %). Cette situation n'est possible que si le produit est commercialisé concentré, ce qui est effectivement le cas pour la majorité des produits actuels de la famille des résines silicones.

### Évaluation des performances

L'impact des traitements est évalué par l'analyse comparative avant et après application [41].

- Les mesures post-application sont déterminées après un délai de condensation de trois à quatre semaines au minimum. Toutes ne sont pas déterminées, et on étudie le plus souvent :
- > la modification de l'aspect et de la couleur,
  - > la prise d'eau par capillarité,
  - > la profondeur de la zone hydrofugée,
  - > la perméabilité à la vapeur d'eau.

### Évaluation de la durabilité

Elle est évaluée par la reconstitution de certains essais performantiels après n cycles de vieillissement artificiel et accéléré en chambre climatique. Les contraintes imposées lors de ces cycles sont variables selon les laboratoires et l'environnement que l'on souhaite simuler (vieillissement au brouillard salin...). Le Centre Scientifique et Technique de la Construction (CSTC) propose le cycle suivant (SAE J-1960) :

- > exposition au rayonnement UV (40 min.),
- > exposition au rayonnement UV + pulvérisation d'eau (20 min.),
- > exposition au rayonnement UV (60 min.),
- > pulvérisation d'eau (60 min.).

Tableau 12  
Méthode d'évaluation des principales propriétés pétrophysiques des pierres modifiées par un traitement d'hydrofugation

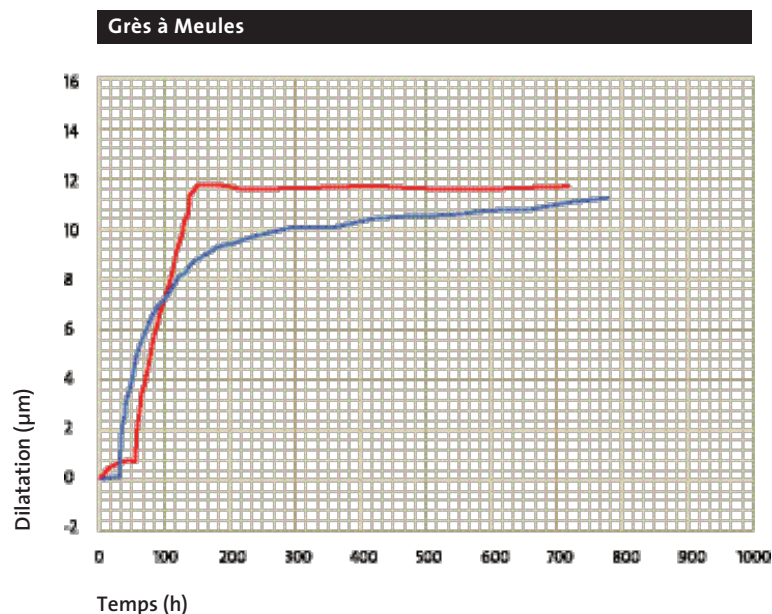
| Propriétés pétrophysiques, hydromécaniques et physicochimiques de surface | Paramètre (unité)         | Méthode de test                                         | Exigences-tolérances                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Application du produit                                                    | –                         | Porosité accessible NFB10-504 remplis d'eau             | < 20 % du volume des pores                                                                                     |
| Absorption d'eau par capillarité<br>Réduction de A > 90 %                 | A (kg/m²/vh)              | EN 1925                                                 | A < 0,1                                                                                                        |
|                                                                           | B (cm/vh)                 | NF B10-502                                              | Pas de mouillage visible                                                                                       |
| Profondeur de pénétration du produit                                      | Pp (cm)                   | Absorption capillaire pendant 5 minutes                 | si 0,1 < A < 0,5 : Pp = 1 cm<br>si 0,5 < A < 3 : Pp = 3 cm<br>si A > 3 : Pp = 6 cm<br>(A : pierre non traitée) |
| Perméabilité à la vapeur d'eau                                            | Durée du transfert d (s.) | Rilem I.4 Coupelle humide                               | Diminution < 30 %                                                                                              |
|                                                                           | Perméance d (kg/(m.h.Pa)) | DIN 52615 Coupelle humide                               | Diminution < 30 %                                                                                              |
| Cinétique d'évaporation                                                   | Durée de séchage (h)      | Rilem II.5<br>20° C/65 %HR<br>v < 2 m/s                 | Durée après traitement >> durée avant traitement                                                               |
| Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau                                    | A <sub>si</sub> (g/g)     | Stockage successif à 0/15/30/50/65/75/85/95 % HR, 20° C | Aire sous la courbe d'adsorption après traitement < aire avant traitement                                      |
| Dilatation hydrique et hygrique                                           | a <sub>hydr.</sub> (µm/m) | Dilatomètre EN NF 13009                                 | Pas d'augmentation par rapport à la pierre non traitée                                                         |
| Angle de contact                                                          | u (°)                     | Mesureur d'angle<br>Profil de mouillabilité             | u > 90°                                                                                                        |

Tableau 13  
Méthode d'évaluation des autres propriétés des pierres modifiées par un traitement d'hydrofugation

| Propriétés esthétiques et microstructurales | Symbole      | Méthode de test           | Exigences-tolérances                                                                                                |
|---------------------------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aspect visuel<br>Couleur et luminosité      | L*a*b*<br>ΔE | Colorimétrie CIE 1976     | Pas de changement de couleur (ΔE<3)<br>Pas d'augmentation de la susceptibilité à l'encrassement<br>Pas de brillance |
| Observation morphologique                   | -            | MEB (sur cassure fraîche) | Formation d'un film adhérent d'épaisseur constante<br>Pas de colmatage de la porosité                               |

Figure 24

Comportement dilatométrique d'une éprouvette de grès à Meules soumis à une imbibition capillaire d'eau avant et après hydrofugation.



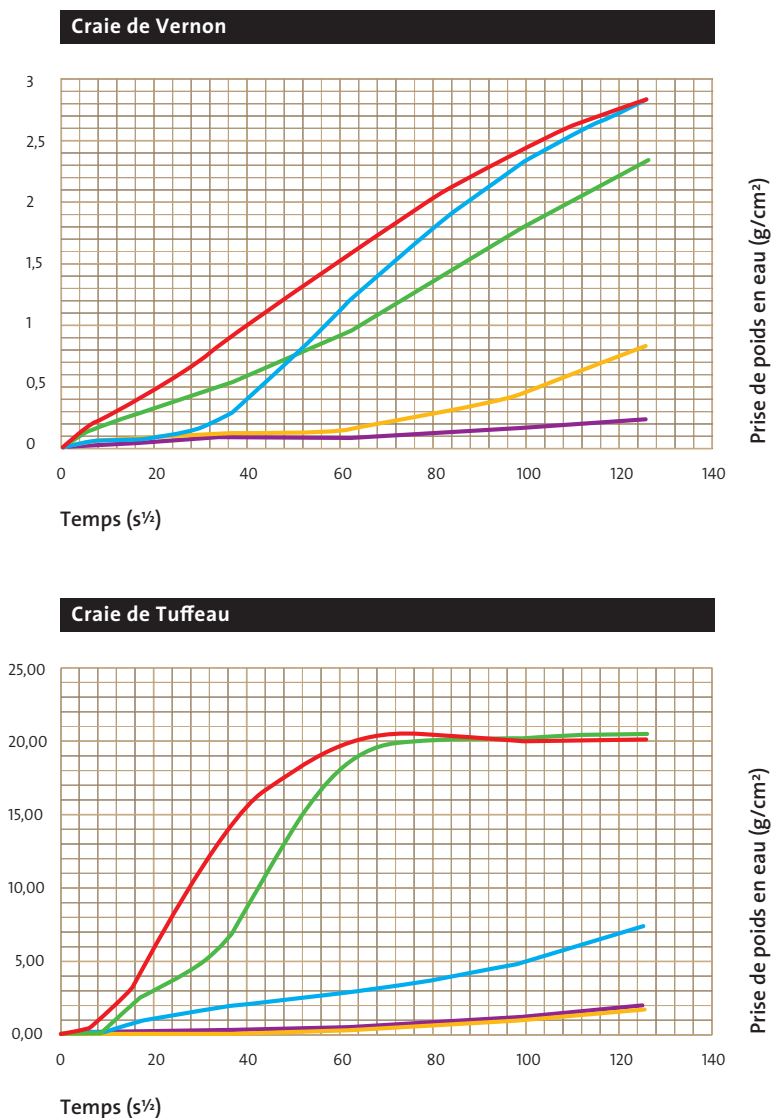
La courbe avant le traitement d'hydrofugation (rouge) montre une dilatation rapide, dont la vitesse est globalement proportionnelle à celle de l'absorption d'eau par capillarité. Après traitement à l'aide d'une résine polysiloxanique à raison de 4 kg/m<sup>2</sup>, la reconduction de l'essai de dilatation hydrique suggère une modification de la cinétique de dilatation (bleu). Lorsque la frange capillaire atteint le front de la pierre traitée, la vitesse de dilatation décroît. Elle correspond à une dilatation hygrique, à cinétique plus lente. Sur le court terme, c'est-à-dire à l'échelle de quelques heures, le traitement modifie de façon significative la dilatation. Pour une durée de 800 heures, les différences s'atténuent et on retrouve pratiquement la dilatation maximale de l'échantillon non traité.

#### Légendes :

**Avant hydrofugation**  
**Après hydrofugation**

Figure 25

Analyse comparative de courbes d'absorption d'eau par capillarité d'échantillons de craie de Tuffeau et de Vernon respectivement traités par différents produits hydrofuges.



Pour chaque pierre, le graphe représente la prise de poids en eau des échantillons en fonction de la racine carrée du temps. Les échantillons témoins (non traités) présentent la prise d'eau la plus rapide. La cinétique de reprise d'eau représentative de l'efficacité instantanée des produits hydrofuges suggère des comportements différents qui dépendent à la fois de la nature des produits et de celle des pierres.

#### Légendes :

**Non traité**  
**Eurostone**  
**H224**  
**WS405**  
**SMK1311**

## Illustrations chapitre III

**Figure 26**

La tour en éperon de la façade nord de l'Acropole de Monbéliard (Doubs) a été hydrofugée à la fin des travaux de restauration. en 1995. Le calcaire marbrier régional, très peu perméable, présente un réseau de fines diaclases dues au gel. Afin de limiter la pénétration de l'eau dans ces fentes et sans rechercher une imprégnation matricielle, le choix de l'hydrofuge s'est porté sur une résine acrylique fluorée en phase alcool, peu pénétrante, semi-filmogène mais dont la persistance des propriétés sur le long terme est reconnue.

**Figure 27**

Schéma des vecteurs-force représentatifs des différentes tensions superficielles. Si l'on considère le dépôt d'une goutte de liquide « l » sur un solide « s » en présence d'une atmosphère « v », les caractéristiques physico-chimiques des trois corps en présence vont déterminer le comportement de la goutte de liquide. L'équilibre statique du système, étudié par Young dès 1805, montre que les trois corps sont reliés entre eux par l'angle de raccordement « u » du liquide sur le solide. Lorsque le solide est superficiellement traité par un hydrofuge, le dépôt d'une goutte d'eau s'exprime par une forme hémisphérique souvent prononcée ( $u > 90^\circ$ ), qui témoigne d'une forte tension interfaciale, c'est-à-dire d'une mauvaise affinité entre la goutte d'eau et le support traité.

$$G_{lv} \cos u = G_{sv} - G_{sl}$$

$G_{lv}$  : tension interfaciale entre le liquide et le gaz

$G_{sv}$  : tension interfaciale entre le solide et le gaz

$G_{sl}$  : tension interfaciale entre le solide et le liquide

u : angle de contact

**Figure 28**

Détail d'un muret en pierre de Saint-Maximin jointoyé au plâtre. La surface a été hydrofugée avec un polysiloxane (consommation 1 l/m<sup>2</sup>), puis soumise à des arrosages expérimentaux simulant des pluies. La surface des joints au plâtre présente des rigoles verticales semblables aux figures de dissolution observées sur certaines façades d'immeubles.

**Figure 29**

Modification de la teinte d'un grès rose introduite par un produit hydrofuge. Généralement, le traitement n'est pas visible à l'œil nu sur des surfaces sèches, mais il est possible de le mettre en évidence en mouillant l'ensemble de l'objet. Les parties traitées restent claires (petit carré expérimental côté droit), tandis que les parties non traitées absorbent l'eau et s'assombrissent. Cet essai met en évidence les risques d'ordre esthétique (assombrissement) au cas où certaines surfaces contiguës traitées et non traitées seraient exposées aux pluies ou au ruissellement.

**Figure 30**

Résultats des tests de cristallisation de sel sur des éprouvettes de calcaire de Saint-Maximin. Initialement saturées par des solutions à concentration croissante en sulfate de sodium, puis soumises à un séchage régulier et forcé par une seule face, on constate que les éprouvettes témoins non traitées par un hydrofuge se dégradent par dessertissage des grains de calcite à la surface de l'éprouvette (partie droite). Pour les éprouvettes préalablement hydrofugées en surface (échantillons de gauche), la dégradation est plus tardive mais plus intense. La cristallisation des sels s'effectue sous la surface hydrofugée, ce qui provoque le départ d'une plaque de pierre.

**Figure 31**

Dispositif de laboratoire permettant, d'une part de mesurer l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée sur un support, et d'autre part de calculer la valeur de la tension superficielle du support solide à partir de la tension superficielle du liquide et de l'angle de contact. Le système est composé d'une microseringue servant à calibrer des gouttes de 0,5 µl, d'une chambre contenant une platine-support à température réglable éclairée par une lumière froide afin d'éviter l'évaporation, et d'un traitement informatique des données d'angle de contact.

**Figure 32**

Exemple d'un traitement expérimental d'une pierre de tuffeau de Bourré fortement dégradée par desquamation. Réalisé à la pissette, le traitement correspond à l'application d'un hydrofuge en phase solvantée, nocif par inhalation, ce qui justifie des précautions particulières lors de l'application (masque).

**Figure 33**

Révélation de la profondeur de pénétration d'un produit hydrofuge. Le traitement simultané de deux éprouvettes cubiques de pierre de tuffeau (à gauche) et de Saint-Vaast (à droite) est réalisé par capillarité à l'aide d'une solution de résine silicone pendant une durée de six minutes. Après réticulation du produit puis en appliquant sur toute la surface des éprouvettes une solution colorée en rouge par de la rhodamine, il est possible de révéler le volume de pierre réellement hydrofugé (partie non colorée). Ce mode de traitement en laboratoire « à durée d'application constante » montre des traitements très différents, dus aux propriétés capillaires des pierres très variées.

**Figure 34**

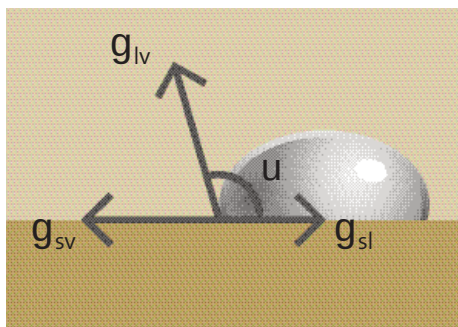
Sculpture de Saint-Léonard en grès de Rouffach, portail principal de la collégiale de Thann. En mouillant les surfaces traitées avec de l'eau, on met en évidence un voile superficiel blanc qui trahit la présence en surface de la résine. Ces désordres irréversibles sont attribués à un phénomène de « retour de produit », dû à des conditions environnementales non contrôlées et à une absence de protection des surfaces pendant les jours qui ont suivi le traitement.

**Figure 35**

Aspect du dispositif expérimental lors de l'essai de diffusion de la vapeur d'eau, comprenant une enceinte renfermant des coupelles (partie basse) et une balance de précision (partie haute). Les échantillons de pierre, taillés sous la forme de disques circulaires de 10 cm de diamètre et scellés dans les coupelles, constituent des parois perméables de part et d'autre desquelles on impose une différence d'humidité régulée par des solutions salines saturées. Pour des conditions isothermes, le gradient d'humidité génère un flux d'eau constant sous forme de vapeur qui traverse le disque de pierre. La mesure du flux permet de calculer le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau.



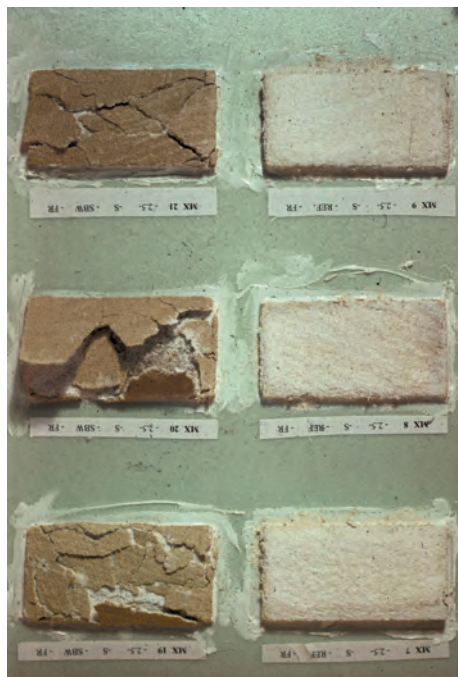
26.



27.



28.



30.



31.



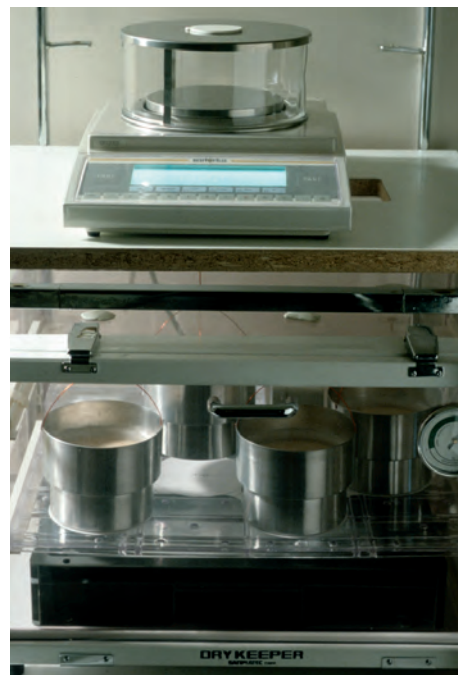
29.



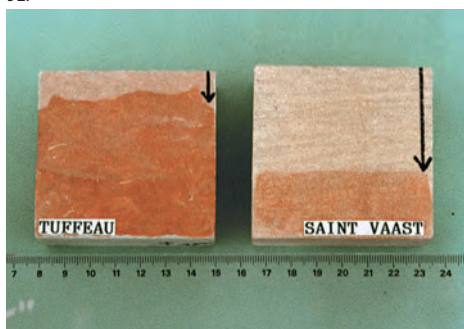
32.



34.



35.



33.

## Encadré 5

### *Pourquoi détecter les façades jointoyées au plâtre avant hydrofugation*

Les résultats de l'étude doivent amener à la rédaction d'une procédure de traitement capable de renseigner de manière prédictive sur le degré de protection attendu.

## Suivi sur le terrain

Un suivi sur le terrain, mené dès la phase de traitement *in situ*, est alors entrepris afin de vérifier la conformité des résultats d'essais avec ceux entérinés lors de l'étude en laboratoire et enfin de suivre l'efficacité du remède dans le temps (encadré 4).

## Durabilité des traitements d'hydrofugation

Les traitements hydrofuges vieillissent et perdent progressivement leur efficacité en fonction des sollicitations auxquelles ils sont soumis. On a ainsi longtemps freiné l'application des hydrofuges en mentionnant une durabilité inférieure à dix ans. Cette durée étant très inférieure à l'intervalle de temps moyen entre deux campagnes de restauration, cette réputation les rendait peu attractifs. Néanmoins, le suivi de plusieurs sites de vieillissement de pierres hydrofugées suggère qu'une protection par hydrofugation peut être efficace vingt-cinq ans après traitement (encadré 8) et justifie qu'à l'heure actuelle, les traitements soient de plus en plus fréquents.

Les polysiloxanes qui conduisent aux résines silicones [48] et les résines acryliques fluorées comptent parmi les produits les plus performants et durables. Le développement de mélanges de produits à base de siloxane et de résine acrylique devrait, dans un futur proche, induire des avancées significatives en terme de performances et d'amélioration des fonctions secondaires des produits (résistance à l'encrassement). Conjointement, les recherches s'orientent vers une amélioration des conditions de traitement en développant des produits sous la forme de gel [49], ainsi qu'en direction d'une sécurité accrue pour l'environnement et les personnes.

## Encadré 6

### *Un produit hydrofuge adapté aux structures de porosité des pierres*

En région Île-de-France, de très nombreux bâtiments possèdent des façades jointoyées avec des mortiers à base de plâtre. Or, à la suite d'opérations d'hydrofugation, des désordres importants et rapides au niveau des joints ont été constatés. Une enquête de terrain a fait apparaître que le processus se produit quelle que soit la famille d'hydrofuge employée, la cause de dégradation prédominante étant le ruissellement dû à la tombée de pluie battante sur ces façades. Une simulation de pluie a été menée au LRMH sur des murets montés au plâtre, jointoyés à l'aide de différents mortiers à base de plâtre et traités par divers hydrofuges silicones (consommations recommandées par les fournisseurs, répartition uniforme) [50]. Ceci a mis en évidence l'apparition de rigoles de ruissellement au niveau des joints. Des analyses à la microgoutte (figure 36) réalisées sur des prélèvements ont montré que les hydrofuges pénètrent moins profondément dans les mortiers à base de plâtre que dans la pierre. D'autre part, une hydrofugation de surface ne protège pas les plâtres contre les processus d'absorption d'eau et de dissolution. Des mesures de capillarité réalisées tant sur les pierres que sur les mortiers indiquent qu'une hydrofugation ne réduit que temporairement la capacité d'imbibition des joints. Ensuite, l'eau est absorbée préférentiellement par ces joints hydrofugés. Ainsi, a pu être élaboré un modèle de compréhension des processus en jeu dans les phénomènes de dégradation rapide observés au sein des joints à base de plâtre à la suite de l'hydrofugation des façades. Dans un premier temps, sur les façades hydrofugées soumises aux pluies battantes, l'eau ruisselle en filets. Au niveau des joints, cette eau provoque l'apparition de figures de dissolution localisées qui s'avèrent rapidement disgracieuses (figure 28). Ensuite, l'eau pénètre dans les joints sous l'effet de la succion capillaire, ce qui peut provoquer des dégradations, en particulier lors du séchage. Si l'eau pénètre en quantité suffisante, elle peut atteindre, en profondeur, la partie non hydrofugée de la pierre et occasionner également des dégâts à ce niveau. C'est pourquoi il est risqué d'hydrofuger les façades jointoyées au plâtre et soumises aux pluies battantes.

Dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut royal du patrimoine artistique (IRPA) et le LRMH, une recherche a été menée sur l'efficacité de quatre produits hydrofuges appliqués sur deux pierres calcaires [51]. Directement orienté vers l'aspect pratique, ce travail a été effectué dans l'objectif, d'une part d'évaluer les performances de durabilité des produits chimiquement différents, et d'autre part de rechercher les conditions pour une bonne adaptation d'un produit à une pierre donnée. Les produits ont été sélectionnés sur la base de critères prenant en compte les avancées technologiques actuelles, en particulier la nature de la phase vectrice du produit (solvant aliphatique, alcool, eau) et la diversité des poids moléculaires, afin de couvrir une gamme des produits étendue et représentative des familles les plus utilisées. Les produits hydrofuges retenus sont une résine acrylique fluorée en phase alcoolique, une résine polysiloxanique en phase solvantée, une résine alkylalkoxysilane et une résine alkylalkoxysiloxane (microémulsion), toutes deux en phase aqueuse.

Les pierres testées sont la pierre de tuffeau caractérisée par une porosité importante (45 %), régulièrement distribuée et bien connectée, et la craie de Vernon, à plus faible porosité (25 %) et à structure essentiellement microporeuse. Ces microstructures différentes confèrent à ces deux pierres des propriétés capillaires contrastées, mettant en évidence un facteur 15 entre les coefficients respectifs d'absorption d'eau par capillarité. La phase de traitement est effectuée par contact capillaire continu des éprouvettes d'essais par leur base pendant une durée variable comprise entre 5 et 25 secondes, de façon à ce que la consommation en solution hydrofugeante soit conforme à celle préconisée dans les fiches techniques.

La méthodologie pour évaluer les propriétés résiduelles des hydrofuges est basée sur des tests d'absorption d'eau à l'aide de la pipette de Karsten (procédure Rilem II.4) effectués sur les pierres non traitées, puis sur les pierres traitées, et traitées et vieillies. Le vieillissement artificiel correspond à un cycle unitaire de 3 heures, reproduit 336 fois et comprenant des phases d'irradiation ultraviolette et d'aspersion d'eau à 38° C.

Tableau 14  
Variations de l’efficacité de traitements hydrofuges en fonction des produits  
et de la nature des pierres.

|                       |      | Er (%) | P (mm) | Er (%) | P (mm) |
|-----------------------|------|--------|--------|--------|--------|
| Silane                |      |        |        |        |        |
| Polysiloxane solvanté | 2,66 | 80     | 2      | 5      | 0,5    |
| Polysiloxane émulsion | 6,3  | 98     | 1,5    | 20     | 0,5    |
| Résine fluorée        | 7,09 | 85     | 0,5    | 60     | 0,5    |
| Silane                | 0,35 | 85     | 0,1    | 0      | 0,5    |

*P*: profondeur d’imprégnation  
de l’hydrofuge *Er* (%): efficacité  
résiduelle après vieillissement  
accéléré de 336 cycles (1008 heures).  
*Er* = (absorption initiale - absorption  
finale)/absorption initiale.

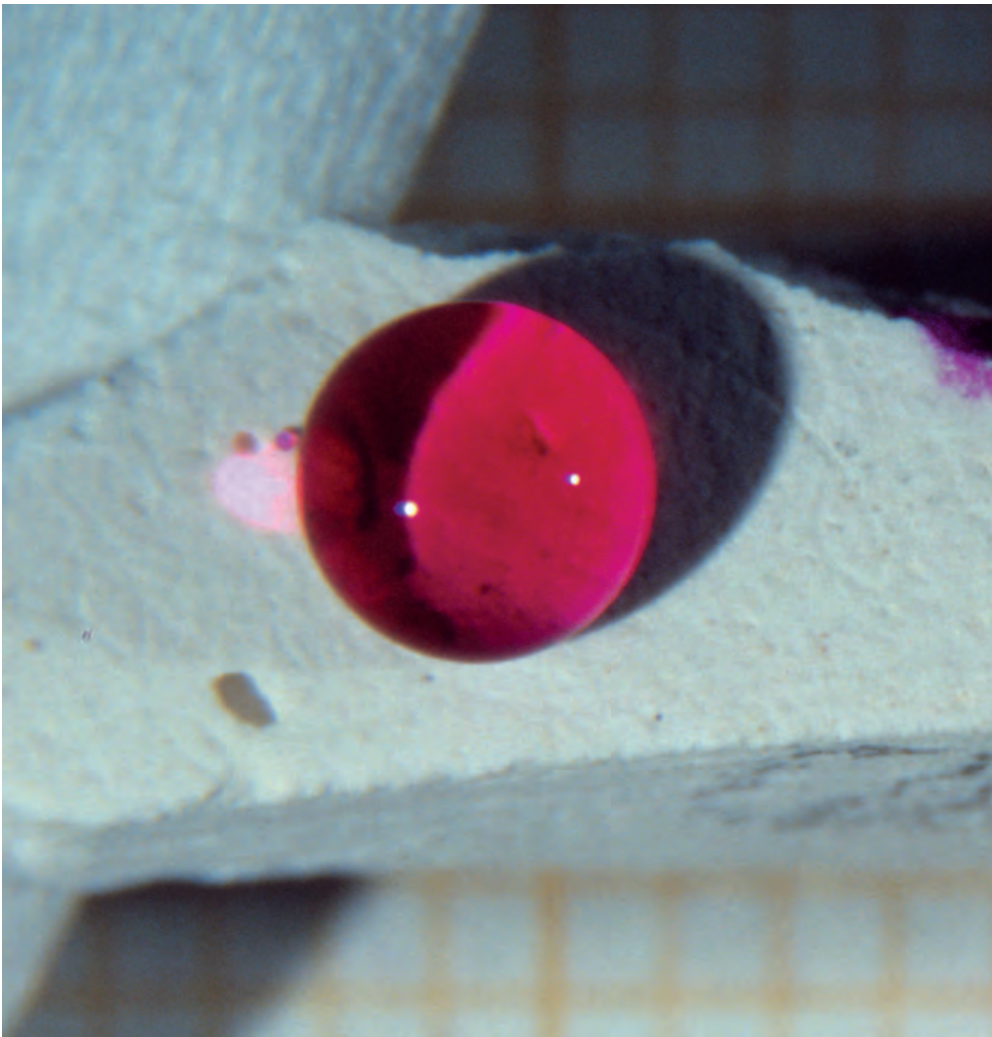


Figure 36  
Une goutte d’eau colorée déposée  
à la surface d’un joint en plâtre  
à mouler hydrofugé (muret  
traité avec un polysiloxane  
à raison de 2l/m²) possède  
une forme sphérique qui atteste  
de l’efficacité du produit.  
Observation à la loupe  
binoculaire.

**Encadré 7****Un suivi du vieillissement de produits hydrofuges en conditions naturelles sur cinq ans**

Quelle que soit la nature du produit, ce sont les propriétés capillaires initiales des pierres qui conditionnent les quantités de produit absorbées. Cependant, il n'existe pas de corrélation franche entre la durabilité d'un traitement et cette quantité : celle-ci doit être corrigée par la concentration du produit (résidu sec) réellement introduit dans le milieu. L'étude montre les résultats suivants (figure 25 et tableau 14) :

> Pour les pierres poreuses à propriétés capillaires élevées, c'est-à-dire pour des réseaux volumineux et bien connectés, les polysiloxanes solvantés ou en émulsion sont bien adaptés et les performances sont d'autant meilleures que les solutions sont plus concentrées. Ces comportements sont attribués à la plus grande capacité de pénétration des solutions, épargnant le produit en profondeur d'une dégradation prématurée. Les silanes, à fort pouvoir pénétrant, sont également bien adaptés, malgré les difficultés pratiques à utiliser ces produits en raison de leur caractère très volatil (évaporation du produit). Les copolymères acryliques fluorés, moins pénétrants, montrent une plus faible durabilité.

> Dans le cas de pierres difficiles à imprégner en profondeur (pierres peu poreuses et peu capillaires), les produits se concentrent tous en subsurface de la pierre, à des profondeurs équivalentes. La quantité de produit déposé (résidu sec) et la nature des molécules de base deviennent des facteurs prédominants pour une bonne efficacité. La performance à court terme des produits reste en faveur des polysiloxanes solvantés et surtout des résines fluorées, plus concentrées. À long terme, les meilleurs résultats sont obtenus pour les résines acryliques fluorées, réputées pour la persistance de leur caractère hydrophobe (liée à la liaison C-F) et leur bonne résistance aux rayons UV. Dans l'état des connaissances actuelles, il n'est pas possible de relier directement les résistances au vieillissement accéléré à des durées d'efficacité en conditions naturelles d'exposition.

Dans le cadre du Cercle des partenaires du patrimoine, le LRMH a entrepris, en 1993, des études sur la durabilité des traitements hydrofuges dans des conditions de vieillissement naturel (figure 37). À partir de 1995, des éprouvettes de pierres calcaires traitées et non traitées ont été installées sur des sites d'exposition sur les cathédrales de Rouen, de Reims et sur la basilique de Saint-Denis [52]. En 1999, deux nouveaux sites ont été installés sur les cathédrales de Charleville-Mézières et de Langres [53]. Sur chaque site, un suivi climatique et un suivi de la pollution de l'air et des pluies sont assurés.

Au total, une dizaine de types de pierre et quatre traitements hydrofuges sont ainsi testés, dans des conditions climatiques, polluantes et architecturales différentes. En effet, une partie des pierres est exposée au sommet de l'édifice, à l'action directe des pluies, simulant plutôt des zones horizontales (main courante de balustrade, sommet de statuaire, par exemple). Les autres éprouvettes sont situées sous des abris à la base des édifices, et ainsi soumises uniquement à la pollution gazeuse et particulaire (simulant une paroi verticale protégée des pluies). Sur certains sites, les pluies sont très acides (Rouen) ou la circulation automobile de proximité est importante (Reims). Sur d'autres sites, l'action du gel est plus fréquente (Langres) [53].

Ces études sont programmées pour dix ans mais des résultats préliminaires sont déjà obtenus après cinq années d'exposition à Reims, Rouen et Saint-Denis [53, 54] :

> les traitements peuvent induire des modifications de couleur visible, à l'œil nu et il convient de se prémunir des effets « patchwork » dus à un éventuel traitement partiel, d'autant plus que ces différences de couleur (figure 41) sont susceptibles de s'accroître au cours du temps, en liaison avec des vitesses d'encrassement et de recouvrement biologique variables, mais aussi différentes évolutions chimiques (oxydation du fer) ;

**Encadré 8****Trente ans d'expérience in situ et sur des murs expérimentaux**

> durant ces cinq premières années, les traitements limitent dans l'ensemble la perte de poids par dissolution des éprouvettes soumises à l'action directe des pluies. Cependant, on remarque que lorsque les pluies sont acides, cette efficacité se trouve nettement réduite ;

> il existe un risque d'apparition de desquamations des éprouvettes en liaison avec la présence de sels dans les pluies ;

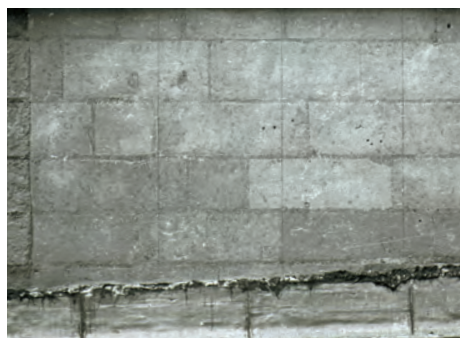
> aucun traitement ne semble protéger efficacement contre l'encrassement et le noircissement de la pierre, surtout à proximité du trafic routier. Parfois même, il les favorise. En résumé, après cinq ans d'expérimentation, il semble qu'il convient de bien adapter le produit hydrofuge au type de pierre, aux conditions climatiques et de pollution du monument, ainsi qu'à la position architecturale.



37.

**Figure 37**

Plate-forme d'exposition d'éprouvettes sur la cathédrale de Rouen (1995). Des cubes de pierres calcaires traités ou non avec quatre produits hydrofuges viennent d'être installés sur le site. Ils sont destinés à subir l'action des pluies durant un, trois, cinq et dix ans. Une station météorologique et un système de collecte des précipitations permettent d'assurer le suivi climatique du site et de mesurer la composition chimique des pluies.



38.

**Figure 40**

Aspect d'une partie des murs expérimentaux en tuffeau construits en 1970 dans le parc du CEBTP à Saint-Rémy-lès-Chevreuse. La photographie prise en 1994 montre que la partie centrale du mur, non traitée, s'est mieux comportée que les zones contiguës de gauche et de droite, traitées par deux hydrofuges peu performants qui ont favorisé le développement d'algues.



39.

**Figures 38 et 39**

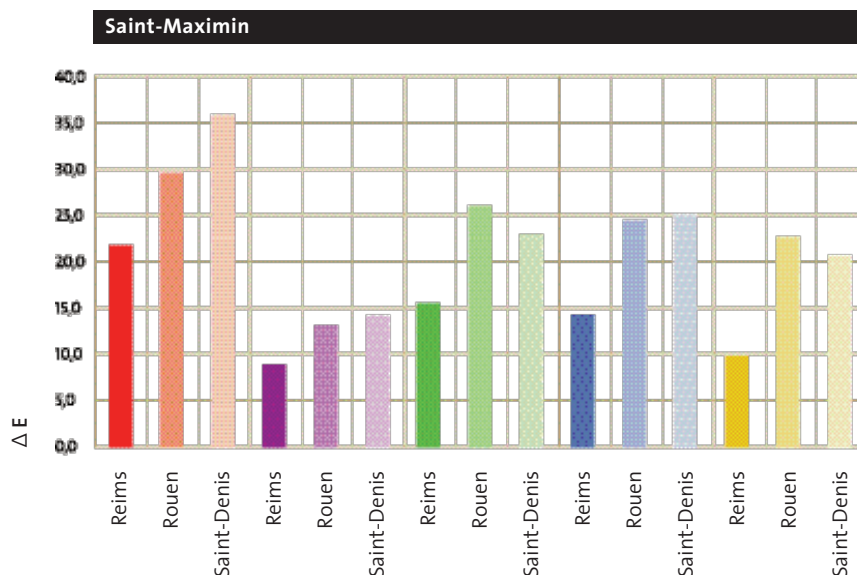
Traitements expérimentaux réalisés sur les façades est de la tour sud de la cathédrale Saint-Pierre-et-Saint-Paul de Nantes. Les photographies montrent l'aspect des surfaces lors du traitement, en 1974 et en 1993. Réalisés en vue d'évaluer la durabilité à long terme de produits dans des conditions naturelles et comparables d'exposition, ces essais montrent que la surface témoin non traitée en position centrale s'est peu dégradée. La zone située la plus à droite montre également une bonne efficacité résiduelle du produit appliqué à l'époque (Daracone), alors que les autres applications sont peu efficaces et/ou ont favorisé des développements microbiologiques.



40.

**Figure 41**

Modification globale de la couleur ( $\Delta E$ ) apparue après 5 ans sur des éprouvettes en calcaire de Saint-Maximin traitées et non traitées, soumises aux pluies.



**Légendes :** Témoins  
Imlar résine acrylique  
H224 polysiloxane solvanté  
DF104 silane solvanté  
VP1311 polysiloxane émulsion aqueuse

On constate que les variations sont importantes et qu'elles dépendent à la fois du site d'exposition et du traitement. Elles sont apparues sur les éprouvettes témoins non traitées et correspondent principalement à un assombrissement lié à des colonisations biologiques.

## Références bibliographiques

Les renvois aux références bibliographiques apparaissent entre [ ] dans le texte.

- Orial G., Castanier S., Levrel G. et Loubière J.F.**, « Les bactéries architectes », Paris, éd. Errance, in *Coré*, n° 1, 1996, p. 58-62.
- Torraca G.**, « Momenti nella storia della conservazione del marmo. Metodi e attitudini in varie epoche », Firenze, Opus Libri, 1986. Extr. de *OPD Restauro*, numéro spécial, 1986, p. 32-45.
- Cassar J., Tonna G., Torpiano A. et Zammit G.**, « Performance testing of transparent protective coatings on globigerina limestone, Amsterdam, Lausanne, New York », in *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone: Proceedings*, Venise, 19-24 juin 2000, Elsevier publ., 2000, vol. 2, p. 251-261.
- Steyaert D.** (éditeur), actes du colloque *La couleur et la pierre, rencontres internationales sur la polychromie des portails gothiques*, Amiens, 12-14 octobre 2000, Agence régionale du patrimoine de Picardie, Amiens, sous presse.
- Kuhlmann F.**, « Silicatisation ou application des silicates alcalins solubles au durcissement des pierres poreuses, des ciments et des plâtrages, à la peinture, à l'impression, aux apprêts, etc. », Paris, Librairie des Sociétés savantes, 1958. Extr. du *Deuxième mémoire*, p. 14-29, suivi du *Rapport de la 10<sup>e</sup> classe du jury international de l'exposition universelle des produits de l'industrie de 1855*, p. 131-151.
- Bromblet P.**, « Argenton-Château (Deux-Sèvres). Église Saint-Gilles. Portail : état de conservation de la pierre », Champs-sur-Marne, LRMH, juin 1992, 20 f.
- Ferroni E., Malaguzzi-Valeri V. et Rovida G.F.**, « Considerazioni sull'azione dei fluosilicati sul marmo », in *Atti del convegno internazionale di studi La conservazione delle sculture all'aperto*, Bologne, 23-26 octobre 1969, rapporti della Soprintendenza alle gallerie di Bologna, diretta da Cesare Gnudi, n° 22, 1971, p. 192-197.
- Lewin S.Z.**, « Recent experience with chemical techniques of stone preservation / Bologna : Centro per la conservazione delle sculture all'aperto » (rapporti della Soprintendenza alle gallerie di Bologna, dir. by Cesare Gnudi, 14), in *The Treatment of Stone: Proceedings of the Meeting of the Joint Committee for the Conservation of Stone*, Bologna, 1-3, 1971, organisé par le Centro per la conservazione delle sculture all'aperto, R. Rossi-Manaresi and G. Torraca éd., 1972, p. 139-144.
- Ferroni E., Malaguzzi V. et Rovida G.**, « Experimental study by diffraction of heterogeneous systems as a preliminary to the proposal of a technique for the restoration of gypsum polluted murals », extr. de *ICOM Conference*, Amsterdam, sept. 1969.
- John Ashurst J. et Francis G.**, *Conservation of Building and Decorative Stone, London; Boston; Singapore (etc.)*, Butterworth-Heinemann, Dimes F.G. editors, 1990, 2 vol. (193 et 254 p.) (Butterworth-Heinemann series in Conservation and Museology).
- Jaton C.**, « Patrimoine (Haute-Corse). Statue-menhir en calcaire : sauvetage », Champs-sur-Marne, LRMH, 3 f.-(5) p. de pl. ill. en coul., 30 cm (rapport LRMH n° 508C), octobre 1984.
- Vallet J.-M., Bromblet P., Vergès-Belmin V., Pallot-Frossard I. et Henry F.**, « La protection des pierres : guide sur les hydrofuges de surface », Champs-sur-Marne, Cercle des partenaires du patrimoine, 2000, 55 p.
- Perrot A.-C., Blanc A., Vergès-Belmin V. et Perdu B.**, « La campagne de nettoyage et de restauration des pierres de l'Opéra de Paris », *Pierre Actual*, mars 2002.
- Anonyme (1981)**, « Les composés du silicium. Hydrofuges de masse et de surface. Consolidants. Mastics », Bruxelles, Centre scientifique et technique de la construction, 1981 (note d'information technique, CSTC, 138, septembre 1981).
- Charola A.E.**, « Water Repellents and others Protective Treatments: a Critical Review », in *Proceedings of the Third International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Hydrophobe III* Hanovre, 25-26 septembre 1995, université d'Hanovre, Allemagne, Aredificatio Publishers GmbH, Fribourg, 2001, p. 3-20.
- Escalante M.R., Valenza J. and Scherer G.W.**, « Compatible consolidants from particle-modified gels Amsterdam ; Lausanne ; New York », in *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone: Proceedings*, Venise, 19-24 juin 2000, Elsevier, 2000, vol. 2, p. 459-465.
- Wheeler G., Mendez-Vivar J., Goins E.S., Fleming S.A. et Brinker C.J.**, « Evaluation of alkoxysilane coupling agents in the consolidation of limestone / Amsterdam ; Lausanne ; New York », in *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone: Proceedings*, Venise, 19-24 juin 2000, Elsevier, 2000, vol. 2, p. 541-545.
- Wendler E.**, « New materials and approaches for the conservation of stone ». Baer N.S. & Snethlage éd., *Saving our architectural heritage. The conservation of historic stone structures*, Report of the Dalhem Workshop, Berlin, 1996, p. 181-198.
- Albouy M., Carbonell G., Damien A., Delétie P., Gutierrez G., Haguenaue B., Nion S., Sadeghi A.**, « Traitement *in situ* de matériaux naturels et artificiels par électrophorèse d'un vecteur contenant un minéral dont la pérennité est garantie. Innovation et technologie au service du patrimoine de l'humanité », actes du colloque organisé par Admitech-Unesco, Paris, 24 juin 1996, p. 297-305.
- Simon S.**, « Zur verwitterung und konservierung kristallinen marmors », thèse de l'université de Munich, 2001, 256 p.

- 21. Vergès-Belmin V.**, « La pierre et les sels : altération par les sels, méthodes d'identification, méthodes de dessalement », *Monumental Annuel 2001*, Paris, p. 236-271.
- 22. Félix C.**, « Peut-on consolider les grès tendres du plateau suisse avec le silicate d'éthyle ? », actes du Congrès LCP, 1995, Montreux, Conservation et restauration des biens culturels, Renato Pancelli éditeur, Laboratoire de conservation de la pierre, département des matériaux, École polytechnique fédérale de Lausanne, 1995, p. 267-274.
- 23. Félix C., Ferrari P. et Queisser A.**, *Déconsolidation par absorption d'eau de grès traités avec le silicate d'éthyle. Mesures non destructives de E, G et v.*, Venise, 2000, vol 2, p. 287-295.
- 24. Wendler E., Prasartset C.**, *Old Khmer styled sandstone monuments in Thailand. Aspects of weathering and development of a conservation concept*, Venise, 2000, p. 765-774.
- 25. Leroux L., Vergès-Belmin V., Costa D., Delgado Rodrigues J., Tiano P., Snethlage R., Singer B., Massey S., De Witte E.**, *Measuring the penetration depth of consolidating products: Comparison of six methods*, Venise, 2000, vol 2, p. 361-369.
- 26. Ausset P., Philippon J.**, « Essai d'évaluation de profondeur de pénétration de consolidants de la pierre », in *6th International Congress of Deterioration and Conservation of Stone: Proceedings*, Torun, Pologne, 1988, p. 524-533.
- 27. Simon S.**, « Optimisation de l'évaluation des produits consolidants, nouvelles technologies pour le contrôle de consolidation », rapport de fin d'étude, Gemeinschaftslabor Konservierung und Denkmalpflege Consulting, 1998, 85 p.
- 28. Tiano P., Delgado Rodrigues J., De Witte E., Vergès-Belmin V., Massey S., Snethlage R., Costa D., Cadot-Leroux L., Garrod E., Singer B.**, « The Conservation of Monuments: a New Method to Evaluate Consolidating Treatments », Aedificatio-Verl., Fribourg; Unterengstringen; IRB-Verl., Stuttgart, 2000. *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, vol. 6, n° 2, p. 133-150.
- 29. Vallet J.M., Vergès-Belmin V. et Romanosky V.**, « Efficacité des produits employés pour la conservation de la pierre en France. Premiers résultats d'une enquête menée auprès des professionnels de la conservation », *International Colloquium methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*, Rome, ICCROM, 1995, p. 275-282.
- 30. Jaton C., Orial G.**, « État des recherches sur les traitements de la pierre (1975-1979) », rapport technique LRMH, 1979, 86 p.
- 31. Vallet J.M., Simon S., Mertz J.D., Martinet G.**, *Durability of consolidants on a French altered limestone after eighteen years of natural ageing*, Venise, 2000, vol 2, p. 165-173.
- 32. Grosheny A.**, « Consolidation superficielle des pierres dégradées : l'emploi de solutions diluées est-il justifié ? », rapport de stage technique réalisé sous la direction de J.D. Mertz, 2001, 34 p.
- 33. Sasse H.R. et Snethlage R.**, « Methods for the Evaluation of Stone Conservation Treatments » Baer, N.S. Snethlage éd., *Saving our architectural heritage. The conservation of historical stone structures*, Chichester, 1997, p. 223-243.
- 34. Miquel A., Bromblet P., Vergès-Belmin V., Binda L., Baronio G.E., De Witte E., De Clercq H., Van Hees R. et Broken H.**, « Experiments on the compatibility of a polysiloxanic treatment with substrates loaded with sodium sulphate: influence of the physical properties of the substrates on the salt content limit », in *Proceedings of the Third International Conference on surface technology with water repellent agents, Hydrophobe III*, Hanovre, 25-26 septembre 1995, université d'Hanovre, Allemagne, Aredificatio Publishers GmbH, Fribourg, 2001, p. 203-217.
- 35. Pflantz F.**, « Programme optimisation de l'évaluation des produits consolidants, caractérisation des éprouvettes avant et après consolidation », rapport de fin d'étude, CRITT Matériaux - LNE Est, 1998, 56 p.
- 36. Amoroso G.G. et Fassina V.**, *Stone Decay and Conservation*, Elsevier éd., 1983, « Materials Science Monographs », 11, 453 p.
- 37. Burman P.A.T.I.**, « Hallowed antiquity: ethical considerations in the selection of conservation treatments », *Saving our Architectural Heritage. The conservation of historical stone structures*, Baer, N.S. Snethlage éd., Chichester, 1997, p. 269-290.
- 38. Wendler E.**, « Treatment of porous building material with water repellent agents, risk or protection? Case studies on efficiency and durability », in *Proceedings of the First International Symposium on surface treatment of building materials with water repellent agents, Hydrophobe I*, Delft, 9-10 novembre 1995, université de Technologie, p. 25/1-25/11.
- 39. Joanny J.-F.**, « Le mouillage : quelques problèmes statiques et dynamiques », thèse, Paris VI, 1985, 260 p.
- 40. De Gennes P.-G.**, « Wetting: statics et dynamics », *Review of Modern Physics*, 1985, 53, 3, Part I, p. 827-863.
- 41. Zettlemoyer A.C.**, *Hydrophobic Surfaces*, J. Colloid Interface Sci., 1968, 28, 3, p. 343-370.
- 42. Schamberg E.**, *Protection of exterior walls by water repellent treatments*, Goldschmidt Informiert, 1986, 64, p. 26-36.
- 43. Sauder M.**, « Damage caused by water repellent agents – Reasons and counter-measures », *Journ. for Restauration of Buildings and Monuments*, 1999, 5, 3, p. 311-322.
- 44. Amoroso G.G.**, « Consolidation et protection des pierres au moyen de produits minéraux et de résines synthétiques », *Matériels et Structures*, 1977, 10, 56, p. 91-97.
- 45. Wittmann F.H.**, *Water repellent treatment of building materials. Hydrophobe II*, Zürich, Suisse, 10-11 septembre 1998, Aedificatio publishers, 1998, XI, 298 p.
- 46. Snethlage R. et Wendler E.**, « Moisture cycles and sandstone degradation », *Saving our Architectural Heritage. The conservation of historical stone structures*, Chichester, 1997, p. 7-24.
- 47. Charola A.E., Wheeler G. et Freund G.G.**, « Influence de l'humidité relative sur la polymérisation du méthyltriméthoxysilane. Adhésifs et Consolidants », IIC, X<sup>e</sup> Congrès international, Paris, 1984, p. 189-194.
- 48. Schorsch G., Léger L. et Cohen-Addad J.P.**, *Les silicones. Pour la Science*, 1990, 147, p. 64-73.
- 49. Hankvist K. et Karlson F.**, « Gel impregnation of concrete. Theoretical Results and Practical Experiences », in *Proceedings of the Third International Conference on surface technology with water repellent agents, Hydrophobe III*, Hanovre, 25-26 septembre 1995, université d'Hanovre, Allemagne, Aredificatio Publishers GmbH, Fribourg, 2001, p. 93-110.
- 50. Leroux L.**, « Study of the causes of decay of external plaster joint mortars appearing after the application of water repellents », *Proceedings of International Workshop on urban heritage and building maintenance VII*, « Maintenance and restrengthening of material and structures – Plaster » - Zürich, 1er septembre 2000, p. 55-63.
- 51. De Witte E.**, « Essais comparatifs de 6 hydrofuges sur 2 pierres calcaires », Bruxelles, IRPA, 77 f., rapport d'étude n° L/13 DI 93/5273, 1994, ministère de la Culture, LRMH/IRPA, inédit.
- 52. Vallet J.M. et Vergès-Belmin V.**, « Influence de la pollution atmosphérique sur le vieillissement naturel de produits appliqués sur les monuments historiques », in *Proceedings of the 10th World Clean Air Congress*, Espoo, Finlande, 28 mai-2 juin 1995, vol. 3, 445, IUAPPA-FAPPS.
- 53. Boutin F. et Leroux L.**, « Color and weight evolution of limestones protected by water repellents after a three-year ageing period in urban conditions », in *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venise, 19-24 juin 2000, vol. 2, p. 197-205.
- 54. Leroux L.**, « Durabilité des matériaux employés pour la conservation de la pierre de la cathédrale Notre-Dame de Rouen : suivi en conditions atmosphériques polluées », rapport du Cercle des partenaires du patrimoine, LRMH, 2001.
- 55. Jaton C. et Debusschère G.**, « Nantes, Loire-Atlantique. Cathédrale Saint-Pierre et Saint-Paul. Application de 10 hydrofuges », rapport LRMH 104A., 1973, 13 p., diffusion restreinte.
- 56. Vallet J.M.**, « Durabilité des traitements hydrofuges appliqués sur les pierres des monuments historiques en France », actes du colloque Admitech-Unesco, Paris, 24 juin 1996, p. 259-266.