

 **UNIVERSITÉ
DE GENÈVE**

**Université de Genève
Département d'histoire de l'art**

**M.A.S – CONSERVATION DU PATRIMOINE
ET MUSEOLOGIE DES BEAUX-ARTS**
Spécialité – Conservation du patrimoine

 **CSC**

MEMOIRE DU STAGE EFFECTUE A
CSC Sarl
Conservation Science Consulting
Rue de l'Industrie 10
CH-1700 Fribourg

Les taches humides sur les maçonneries : étude de cas en ville de Fribourg et approche expérimentale



FUSCIEN Matthieu

Septembre 2011

EXTRAIT

EXTRAIT

EXTRAIT

EXTRAIT

Illustration de couverture : Rue de la Poste 1, Fribourg, façade est.

EXTRAIT

EXTRAIT

**PARTIE 3 : ETUDE EXPERIMENTALE SUR LA
FORMATION DES TACHES HUMIDES**

EXTRAIT

EXTRAIT

Les observations sur les bâtiments semblent avoir montré que les matériaux dont la porosité est polluée par les sels interagissent différemment avec leur environnement et peuvent présenter à leur surface des taches humides sans apport d'eau liquide. Des tests en laboratoire ont été pratiqués sur des échantillons de molasse bleue de Villarod afin de déterminer plus précisément l'influence des sels et des conditions thermos-hygrométrique sur le comportement de la pierre. La molasse bleue de Villarod a été choisie car il s'agit d'un matériau homogène et similaire à ceux que l'on peut trouver en vieille ville de Fribourg et elle est encore aujourd'hui utilisée pour effectuer des remplacements et des réparations.

I. Organisation de l'étude

Pour ce projet, dix échantillons de molasse bleue de Villarod ont été sélectionnés. Après avoir déterminé la porosité totale de chaque échantillon, une imbibition capillaire a été pratiquée. Deux échantillons ont été testés en imbibition à l'eau, les autres ont été testés par groupe de deux en imbibition avec une solution saline différente : le chlorure de sodium (NaCl), le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) et le sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dans un second temps, des essais d'adsorption à 75% puis à 93% d'humidité relative ont été réalisés sur la moitié des échantillons (un échantillon de chaque groupe)¹³. En dernier lieu, ceux-ci ont été testés en désorption à 75% d'humidité relative. L'ensemble des manipulations effectuées est résumé sur l'organigramme de la figure 12.

Tout au long des manipulations, des pesées et des prises de vue¹⁴ ont été effectuées afin de rendre compte des modifications survenues sur les échantillons. Il s'agit aujourd'hui d'une des deux dernières carrières de molasse fribourgeoise encore exploitées.

¹³ Les contraintes de calendrier ont fait qu'il n'a pas été possible de traiter la totalité des résultats apportés par le restes des échantillons. Ils ont donc été écartés de cette étude.

¹⁴ Le protocole de prise de vue est donné en annexe 8.

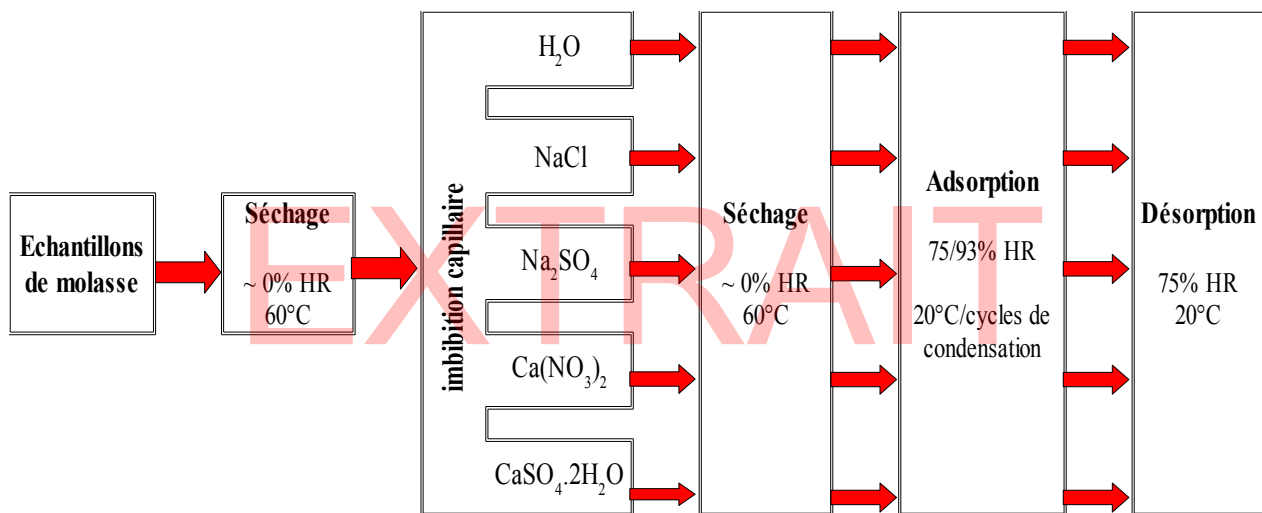


Fig. 12 : expérimentations effectuées sur les échantillons.

II. Le matériel de l'étude

II.1. Echantillonnage

II.1.1. Origine des pierres

La pierre choisie pour effectuer les expérimentations de l'étude est la molasse bleue de Villarlod. Elle est extraite à Villarsel-le-Gibloux (canton de Fribourg), à l'Est de Villarlod et à une vingtaine de kilomètres de Fribourg. Il s'agit aujourd'hui d'une des deux dernières carrières de molasse fribourgeoise encore exploitées.

Les pierres exploitées à Villarlod sont des roches sédimentaires burdigaliennes (de 16 à 20 millions d'années). La molasse bleue est de teinte gris-verdâtre à vert-bleuâtre, à grains plutôt grossiers et hétérogènes (de 0.1 à 0.8 mm). Il s'agit d'un grès arkosique (riche en feldspaths) à ciment calcitique. En effet, Félix (1977) indique que cette molasse contient entre 50 % et 60 % de quartz et de 10 à 15 % de feldspaths. Le ciment en calcite constitue 20 à 30 % de la minéralogie. Il est également à noter la présence de glauconite (3 à 5 %) et de bioclastes (Félix, 1977).

II.1.2. Les échantillons

Pour huit des dix échantillons, trois cubes de molasse déjà présents au laboratoire ont été sciés afin d'obtenir les échantillons à la taille souhaitée. Les deux derniers avaient déjà la forme désirée. Les échantillons ont été nommés de la façon suivante : le préfixe Vb (pour Villarlod bleue), suivi soit du numéro que possédait déjà l'échantillon (08 et 09), soit du numéro du cube d'origine (18, 19 et 20) et d'un chiffre indiquant la portion découpée correspondante (1, 2, 3 ou 4). Ainsi, les échantillons ont été nommés et répartis comme suit (fig. 13) :

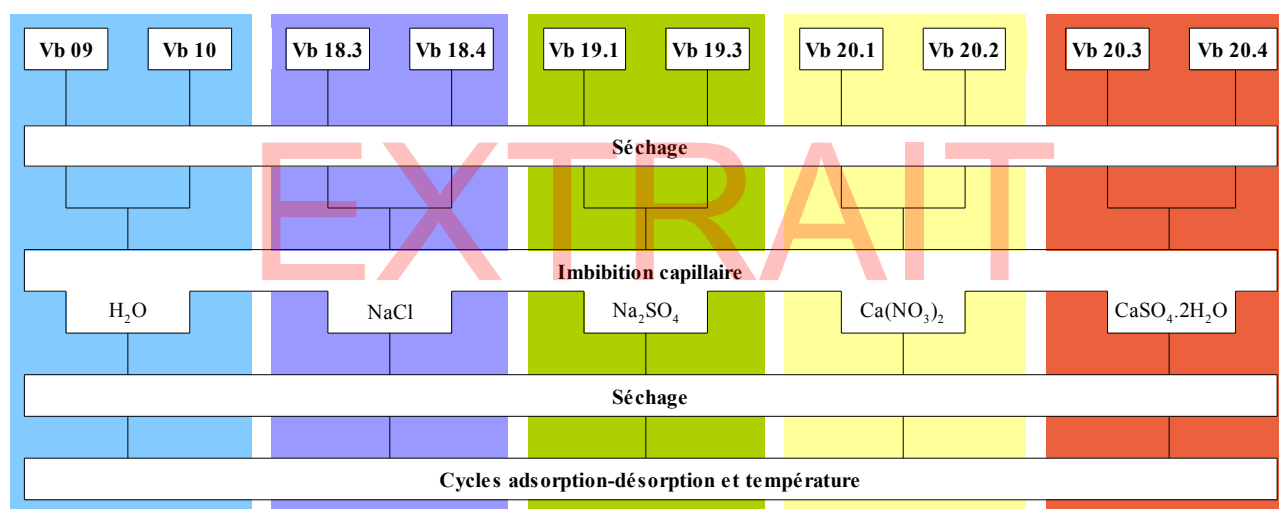


Fig. 13 : nomenclature et répartition des échantillon.

Les échantillons utilisés sont des petits prismes d'environ 2cm x 2cm de base et 4cm de hauteur (fig. 14). La masse des échantillons après séchage dans une étuve à 60°C varie entre 30,54g pour le plus léger et 42,86g pour le plus lourd (annexe 9.1).

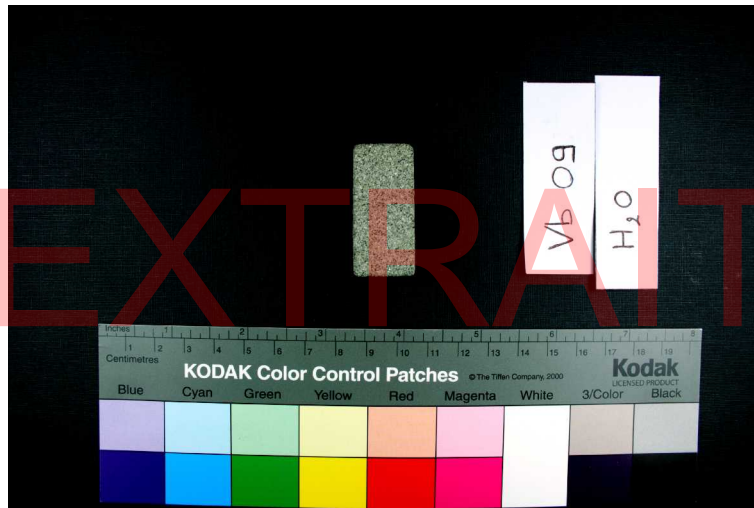


Fig. 14 : échantillon Vb 09 avant manipulation (cliché M. Fuscien).

II.2. Les sels utilisés pour polluer les échantillons

Quatre sels ont été choisis pour polluer les échantillons : le chlorure de sodium, le sulfate de sodium, le nitrate de calcium et le sulfate de calcium. Ces sels ont été utilisés car on les trouve souvent sur les bâtiments et sont nuisibles pour ceux-ci.

II.2.1. Le chlorure de sodium

Le chlorure de sodium, de formule chimique NaCl , est également appelé halite ou plus communément sel de cuisine. Il est obtenu par évaporation de l'eau de mer, extraction dans les mines ou bien par synthèse en faisant réagir du dichlore et du sodium métallique. Sa structure correspond à un assemblage d'ions Na^+ et Cl^- formant une maille cubique.

La présence de chlorure de sodium dans les maçonneries peut être due au déverglaçage des routes ou bien à l'eau de mer en zone côtière. Il peut également provenir de l'association d'ions chlorures et sodiums parvenus indépendamment dans la pierre. On peut entre autres sources citer l'eau des sols chargée en ions chlorures et/ou sodium, l'utilisation de ciments et de produits de restauration tels le verre solubles riche en sodium, et l'acide chlorhydrique pour le nettoyage.

Le chlorure de sodium est très soluble dans l'eau : sa solubilité est de 358 g/l (à 20°C) et varie peu entre 10 et 30°C. En dessous de 0,15°C, le sel se transforme en sa forme hydratée : le chlorure de sodium dihydrate ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le point de déliquescence du sel se situe à 75% d'humidité relative, et est relativement stable entre 0 et 80°C (fig. 15).

Une étude menée par Vogt et Goretzki (1993) décrit le pouvoir d'adsorption de vapeur d'eau du chlorure de sodium. Ils ont montré que plus l'humidité relative augmente, plus le sel adsorbe de vapeur (tableau 7)¹⁵.

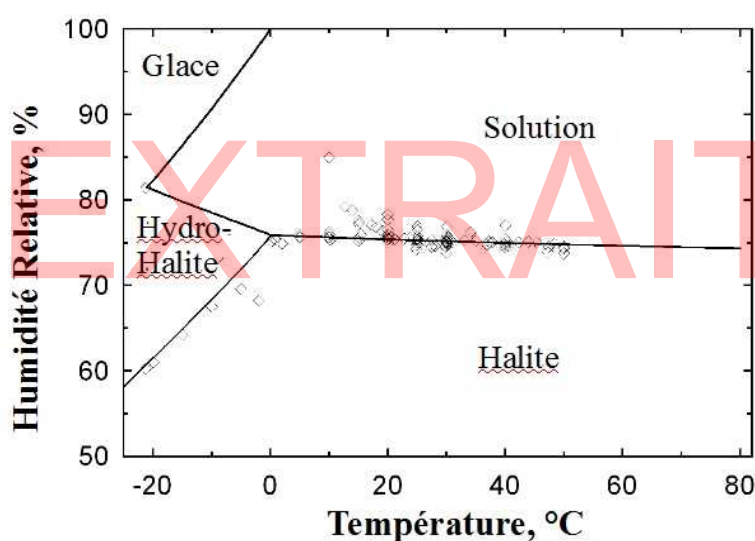


Fig. 15 : diagramme de phases du chlorure de sodium, en fonction de la température et de l'humidité relative (d'après Steiger, <http://www.salzwiki.de/>, consulté le 5 août 2011).

Humidité Relative (%)	79	81	87
Eau adsorbée par NaCl (% massique)	7	22	153

Tableau 7 : adsorption de vapeur d'eau par le chlorure de sodium après 56 jours (d'après Vogt et Goretzki, 1993).

¹⁵ Schwarz, H.-J., Mainusch, N., « Halit », article tiré de www.salzwiki.de, consulté le 5 août 2011.

II.2.2. Le sulfate de sodium

Le sulfate de sodium est un sel composé d'un ion sulfate SO_4^{2-} et de deux ions sodium Na^+ . Lorsqu'il est anhydre, de formule chimique Na_2SO_4 , il est appelé thénardite. Sa forme déca-hydratée, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, est connue sous le nom de mirabilite. Le sulfate de sodium est extrait principalement sous sa forme déca-hydratée dans le lit des lacs, mais on peut également le trouver sous forme de thénardite dans les environnements arides.

Le sulfate de sodium apparaît dans les murs par l'association d'ions sulfates et sodiums. L'origine des ions sodiums a été vu dans le chapitre précédent. Ces ions s'associent aux sulfates de l'air pour former du sulfate de sodium. A titre d'exemple, 100 kg de ciment Portland contenant 0.1% d'oxyde de sodium Na_2O peut former théoriquement jusqu'à 520g de mirabilite par réaction avec le dioxyde de soufre SO_2 de l'air.

Si la solubilité dans l'eau du nitrate de sodium anhydre est généralement fixée à 162 g/l à 20°C, elle est néanmoins très variable entre 0 et 30°C. En effet, la solubilité augmente considérablement entre ces températures, jusqu'à atteindre un maximum de 497 g/l à 32.4°C, soit une solubilité supérieure à celle du chlorure de sodium. Au delà de cette température, la solubilité devient presque indépendante de la température, et varie entre 410 et 497 g/l (fig. 16).

Le diagramme de phase du sulfate de sodium (fig. 17) montre son comportement particulier en fonction de la température et de l'humidité relative. En effet, entre 0 et 30°C, la thénardite a tendance à adsorber l'humidité de l'air pour se transformer en mirabilite. A 20°C, l'humidité relative d'équilibre de la thénardite est de 82 %, valeur à laquelle elle se transforme en mirabilite, et l'humidité relative d'équilibre de la mirabilite est de 93.6 %, valeur à laquelle le sel passe en solution¹⁶. Ainsi, à 20°C, pour les humidités relatives inférieures à 82 % - son humidité relative d'équilibre -, le sulfate de sodium est sous forme anhydre (thénardite). Entre 82% et 93.6% d'humidité relative, ce sel adsorbe l'humidité et se trouve sous forme déca-hydraté (mirabilite). A

¹⁶ Schwarz, H.-J., Steiger, M., Müller, T. « Natriumsulfat und thenardit », article tiré de www.salzwiki.de, consulté le 5 août 2011.

partir de 93.6% d'humidité relative - son humidité relative de déliquescence -, la quantité d'eau qu'il adsorbe est telle qu'elle est suffisante pour le dissoudre, le sulfate de sodium se trouve par conséquent sous forme de solution. Ainsi pratiquement, sur un bâtiment dans un environnement à 20°C, le sulfate de sodium peut se trouver sous forme d'efflorescences de thénardite entre 0 et 82% d'humidité relative, sous forme d'efflorescences de mirabilite entre 82 et 93.6% et entre 93.6 et 100%, il sera nécessairement sous forme dissoute, et pourra provoquer l'apparition de taches humides. Il s'agit là bien sur d'un exemple théorique pour le sel pur.

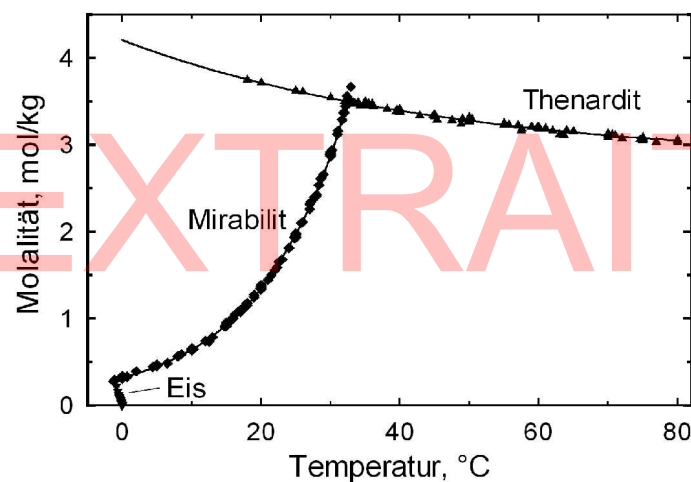


Fig. 16: solubilité du sulfate de sodium dans l'eau en fonction de la température
(www.salzwiki.de/, consulté le 5 août 2011).

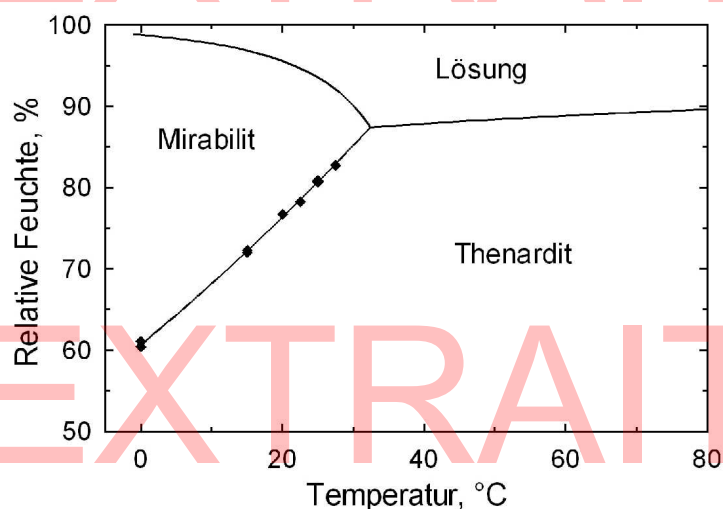


Fig. 17 : diagramme de phase du sulfate de sodium
(d'après Steiger, www.salzwiki.de/, consulté le 5 août 2011).

Les tests menés par Wogt et Goretzki (1993) ont permis de montrer qu'à partir de 87% d'humidité, le sulfate de sodium commence à absorber l'humidité à hauteur de 79% en masse.

II.2.3. Le nitrate de calcium

Le nitrate de calcium est un sel composé d'un ion Ca^{2+} et de deux ions NO_3^- . On le trouve souvent sous forme tétrahydratée, soit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, car c'est la forme la plus stable de ce sel dans les régions ouest européennes (Piqué et al, 1992).

Les sources d'ions nitrates et calciums dans la pierre sont multiples (cf partie 1 § II.2) : pollution du sol ou de l'eau, gaz atmosphériques, sels authigènes, produits de restauration. Une fois dans la pierre, les ions présents en solution peuvent former du nitrate de calcium.

Il s'agit d'un sel hygroscopique hautement soluble dans l'eau. En effet, d'après les données théoriques, sa solubilité dans l'eau est de 2660 g/l pour une température de 20°C. De plus, parmi les sels étudiés, il est celui dont l'humidité relative de déliquescence est la plus basse (56,5% (10°C), 53,6% (20°C), 50,5% (25°C))¹⁷ (fig. 18). Ceci signifie pratiquement que s'il est présent sur un mur / dans une maçonnerie, même s'il est fortement concentré, Il est très rarement trouvé sous forme d'efflorescences puisqu'il lui faut une humidité relative très basse (< 50-57 %) pour qu'il puisse cristalliser. Dans nos régions, les humidités relatives moyennes ambiantes étant habituellement supérieures à ces valeurs (annexe 10), ce sel est très généralement sous forme dissoute et forme des taches humides.

¹⁷ Schwarz, H.-J., « Nitrocalcit », article tiré de www.salzwiki.de, consulté le 5 août 2011.

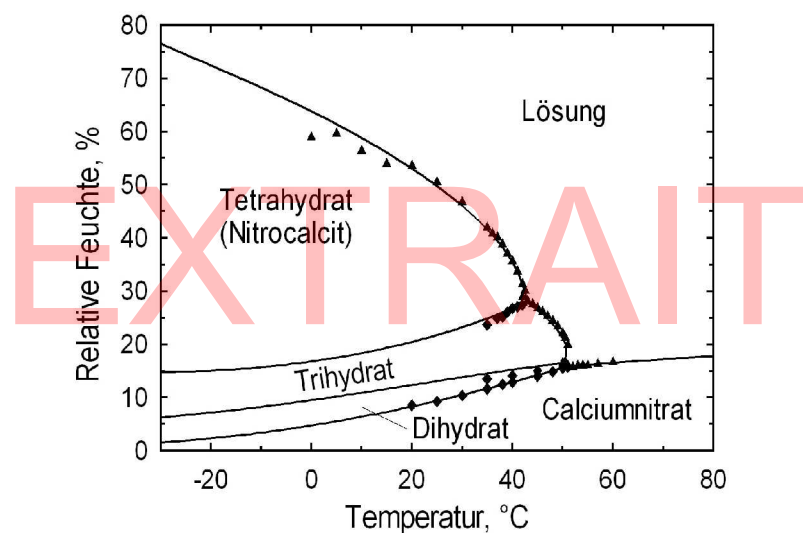
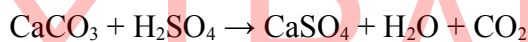


Fig. 18 : diagramme de phase du nitrate de calcium (d'après Steiger, www.salzwiki.de/, consulté le 5 août 2011).

II.2.4. Le sulfate de calcium

Le sulfate de calcium est un sel composé d'un anion sulfate et d'un cation de calcium. Il existe trois formes de sulfate de calcium : anhydre (CaSO_4), semi-hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), appelée plâtre de Paris et la forme dihydratée, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, appelée gypse, qui est la forme utilisée pour cette étude.

Le gypse est l'un des sels le plus fréquemment trouvé dans les altérations des bâtiments et plus particulièrement sur ceux contenant des matériaux riches en carbonate de calcium (calcaires, molasses à ciment calcitique, mortiers...). En effet, en fonction de l'humidité relative et en environnement pollué, la calcite contenue dans la pierre peut réagir avec les sulfates apportés par l'air pour former du gypse :



En l'absence d'autres sels, le gypse est très peu soluble : il cesse de se dissoudre dès qu'une quantité supérieure ou égale à 2,14 g par litre de solution est présente. Il est donc peu mobile, et ne possède pas de point de déliquescence. Sa solubilité de 2.4 g/l étant très faible, ses conditions de

crystallisation sont atteintes très facilement. Par conséquent il efflore souvent sur les bâtiments - ce qui explique certainement pourquoi on le voit si souvent - et n'est donc pas sensé pouvoir entraîner l'apparition de taches humides. Toutefois, les personnes travaillant dans le domaine de la conservation du patrimoine bâti étant souvent convaincues qu'il est hygroscopique et donc néfaste pour les matériaux de construction, nous avons décidé de comparer son comportement thermohygrique à celui des trois sels présentés précédemment.

Dans nos régions, il est rare de trouver les autres formes du sulfate de calcium. En effet, il faut atteindre des températures supérieures à 50°C pour que le gypse perde son eau de composition et se transforme en une forme moins hydratée¹⁸.

III. Mesures pétrophysiques effectuées sur les échantillons

Maintenant que les échantillons et les sels de l'étude ont été décrits, nous allons voir les différentes manipulations subies par les échantillons, avant, pendant et après pollution par les sels.

III.1. La porosité totale

III.1.1. But de la méthode

La porosité est une propriété fondamentale de la pierre qui peut influencer sa durabilité. En effet, le réseau poreux étant le lieu où se font les échanges entre la pierre et son milieu environnant, c'est là que vont circuler l'eau liquide et gazeuse, les polluants ou les produits de traitement. C'est donc dans le réseau poreux que les dégradations des pierres vont être initiées. Il est donc intéressant de mesurer le volume poreux afin d'évaluer dans quelle mesure les pores seront remplis après les différentes imprégnations (U.N.E.S.C.O., R.I.L.E.M., 1978).

¹⁸ Schwarz, H.-J., Mainusch, N., Müller, T, « Gips », article tiré de www.salzwiki.de, consulté le 5 août 2011

III.1.2. Mode opératoire

La mesure de la porosité totale à l'eau est réalisée selon un protocole adapté de la norme RILEM (essai n°I.1, 1978) (U.N.E.S.C.O., R.I.L.E.M., 1978).

Les échantillons, après avoir été séchés dans une enceinte à 60°C, sont pesés une première fois (on considère que la masse de l'échantillon sec m_s est atteinte lorsque l'écart entre deux pesées effectuées à 24 heures d'intervalle est au maximum égal à 0.1% de la masse de l'échantillon). Les échantillons secs sont placés dans une cloche à vide et sont soumis pendant 24 heures à un vide primaire d'environ 9 mbar, de façon à éliminer l'air contenu dans les pores. Dans une seconde cloche à vide, de l'eau distillée est dégazée pendant 24 heures. Ces vides sont entretenus à l'aide de pompes à membrane. Les deux cloches sont ensuite reliées afin d'imbiber progressivement les échantillons avec l'eau dégazée (fig. 19).

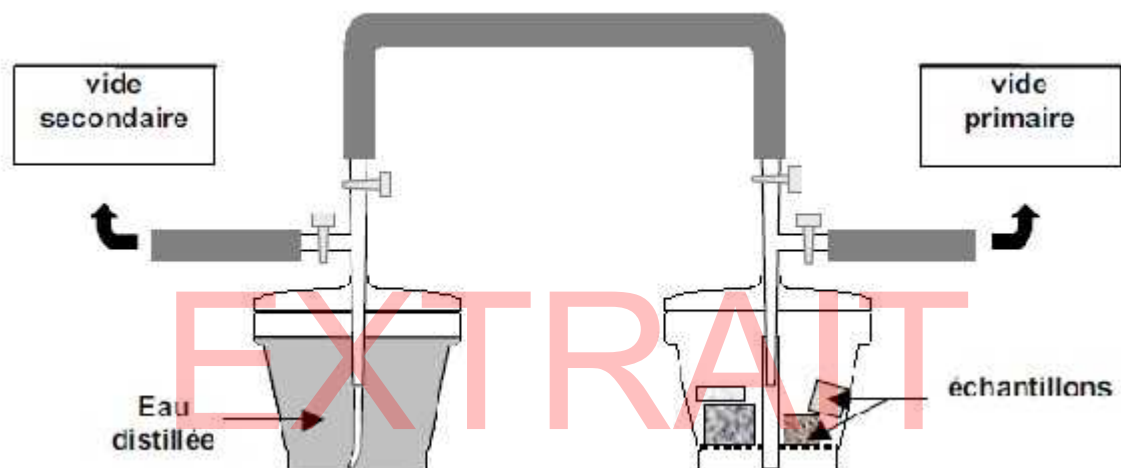


Fig. 19 : schéma du dispositif expérimental de mesure de la porosité totale par imbibition d'eau sous vide (d'après Rousset Tournier, 2001).

La porosité totale P_t , exprimée en pourcentage du volume apparent, est déterminée grâce à la méthode de la triple pesée qui est la suivante.. L'échantillon totalement imbibé subi d'abord une pesée hydrostatique (soit m_1 la masse de l'échantillon totalement imbibé et pesé dans l'eau à la pression atmosphérique), puis on l'essuie rapidement à l'aide d'une peau de chamois humide et on

détermine la masse m_2 de l'échantillon saturé en eau pesé à l'air ambiant. La masse de l'échantillon sec m_s étant connue, la porosité totale de l'échantillon P_t s'exprime alors par :

$$P_t = \frac{m_2 - m_s}{m_2 - m_1} \times 100$$

P_t = porosité totale (en % du volume apparent)

m_s = masse de l'échantillon sec (en g)

m_1 = masse de l'échantillon imbibé (en g)

m_2 = masse de l'échantillon saturé en eau (en g)

III.2. Imbibition capillaire

La "pollution" des échantillons par les sels a été réalisée en effectuant des imbibitions capillaires à l'aide de solutions salines. Deux échantillons ont été testés en imbibition à l'eau afin de servir de témoin, les autres ont été imbibés avec des solutions salines. Les cinétiques d'imbibition capillaire permettent de comparer la quantité de liquide absorbée par l'échantillon et l'étendue de la zone imbibée selon la solution saline utilisée.

III.2.1. Principe de la méthode

Comme il a été vu dans la première partie, lorsque la base d'un matériau poreux entre en contact avec un liquide, il se forme immédiatement un ménisque dans les pores et la tension capillaire développée permet l'ascension du fluide dans la porosité. Les mesures d'imbibition capillaire ont pour but de quantifier ce phénomène par le biais de deux paramètres :

- la progression de la frange capillaire visible sur la surface des échantillons ;
- le volume cumulé absorbé, par l'intermédiaire de la variation de la masse.

Ces deux paramètres sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps ($\sqrt{t}$). La migration de la frange capillaire x définit donc un segment de droite de pente B , et peut s'écrire selon la relation suivante :

$$x = B\sqrt{t}$$

avec x = hauteur de la frange (cm)

t = temps (h)

B = coefficient représentatif de la vitesse de migration de la frange capillaire

De même, tant que la frange n'a pas atteint le sommet de l'échantillon, le rapport dW/s , où dW est la variation de la masse et s l'aire de la surface par laquelle se fait l'imbibition, définit un segment de droite de pente A et s'écrit sous la forme :

$$\frac{dW}{s} = A\sqrt{t}$$

avec dW/s = prise de poids par unité de surface (g/cm^2)

A = coefficient représentatif de la prise de poids

t = temps (h)

Une fois le sommet de l'échantillon atteint par la frange capillaire, la porosité librement accessible à l'eau en présence d'air, ou porosité capillaire (P_c), est saturée. On peut ainsi déterminer le degré de saturation capillaire maximal de l'échantillon, par le rapport (en %) entre la porosité capillaire et la porosité totale (cf partie 1 § I.2.2.2). A ce moment, la prise de poids en liquide devient beaucoup plus lente et tend progressivement vers la valeur de la porosité totale P_t (fig. 20).

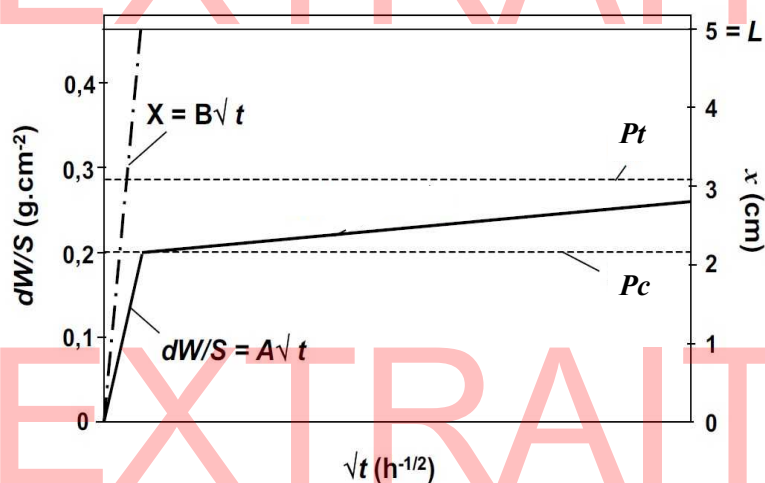


Fig. 20 : cinétique d'imbibition capillaire d'un échantillon homogène.

III.2.2. Préparation des solutions salines utilisées pour les imbibitions

Afin de polluer les échantillons de molasse avec les sels, ces derniers sont d'abord mis en solution avec de l'eau distillée. Etant donné la solubilité de ces sels (annexe 2.2), il a été décidé de réaliser des solutions de 100ml concentrées à 10% en masse pour le chlorure de sodium (NaCl), le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Pour le sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la concentration en masse de sel dans 100ml de solution est de 0.1%.

Les masses de sel ajoutées pour préparer les 100 ml de solutions salines sont données en annexe XI.

III.2.3. Protocole d'imbibition capillaire de l'eau et des solutions salines

Le mode opératoire suivi est inspiré de l'essai n° II.6 de la norme RILEM (U.N.E.S.C.O., R.I.L.E.M., 1978). Comme lors des mesures de porosité, les échantillons sont préalablement séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à stabilisation du poids. Les échantillons sont posés verticalement, sur une grille recouverte d'un tissu absorbant, dans un récipient assez haut pour être fermé. Environ 3mm de liquide (eau ou solution saline) sont versés au fond du récipient afin que le tissu soit imbibé et que seulement la base de l'échantillon soit en contact avec le liquide (annexe 12.1). Le niveau de liquide doit être maintenu constant durant l'expérimentation et le récipient doit être fermé le plus hermétiquement possible pour empêcher l'évaporation. De même, la température doit rester stable, aux alentours de 20°C.

Les cinétiques d'imbibition capillaire étant fonction de la racine carrée du temps (§ III.2.1), la hauteur de la frange capillaire et la variation de la masse sont mesurées à des intervalles de temps d'abord très courts, puis de plus en plus longs. Les échantillons sont légèrement essuyés avant toute mesure, et reposés le plus rapidement possible dans le récipient.

Après imbibition, les échantillons partiellement imprégnés d'eau ou de solution saline sont séchés à 60°C jusqu'à ce que leur masse soit constante. A partir de ce moment, les manipulations

n'ont été effectuées que sur la moitié des échantillons (soit un de chaque groupe).

III.3. Cycles d'adsorption et de condensation de vapeur d'eau

III.3.1. But de l'expérimentation

Le principe des essais d'adsorption a déjà été expliqué dans la partie 2 (partie 2 § II.2.1.2).

Le but de l'expérimentation est ici de vérifier, pour une humidité relative et une température donnée, l'influence des sels sur la quantité de vapeur d'eau adsorbée, et donc sur l'eau liquide qui peut se former et donner naissance à des taches humides.

Pour cela les échantillons d'abord secs sont placés successivement dans une atmosphère à 75% puis à 93% d'humidité relative. La température est d'abord fixée à 20°C, puis - afin de déterminer l'influence des variations de température sur la formation des taches humides liées aux sels - des cycles de température (20°C/5-8°C) sont effectués. Dans les conditions choisies, les sels sont sensés être en solution à un moment ou un autre, soit parce que le point de déliquescence des sels est atteint par simple variation des paramètres de température et d'humidité relative, soit par dissolution dans l'eau liquide formée par condensation thermique et capillaire au moment des chutes de température.

III.3.2. Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est le même que celui utilisé en partie 2 pour l'adsorption des échantillons prélevés sur les bâtiments (partie 2 § II.2.1.2). Les échantillons sont là encore préalablement séchés dans l'étuve à 60°C, et ensuite placés dans une boîte hermétique remplie de gel de silice (soit 0% HR). Les tests d'adsorption se sont déroulés en cinq étapes étalées sur six semaines comme indiqué dans le tableau suivant (tableau 8) :

	Humidité relative	Température
Semaine 1	75%	20°C
Semaine 2	75%	20°C/5-8°C
Semaine 3	93%	20°C
Semaine 4	93%	20°C/5-8°C
Semaines 5 et 6	93%	20°C

Tableau 8 : organisation des essais d'adsorption.

Pour réguler l'humidité relative à 75% et fixer la température à 20°C, le protocole suivi est celui utilisé pour les échantillons des bâtiments : les échantillons installés dans une boîte contenant une saumure de chlorure de sodium sont placés dans l'armoire isotherme.

Après avoir atteint une certaine stabilité avec l'humidité relative à 75%, nous avons souhaité intensifier la condensation capillaire. Pour cela nous avons poursuivi les cycles de température à 93% d'humidité relative grâce à une saumure de nitrate de potassium (KNO_3) (norme NF X 15-014).

Pour chaque test d'adsorption à une humidité relative donnée, les boîtes ont d'abord été placées à 20°C dans l'armoire isotherme. Dans un deuxième temps, afin de « brusquer » et « activer » les sels, des cycles de condensation ont été réalisés en plaçant successivement les échantillons dans l'armoire isotherme à 20°C le jour, et dans le réfrigérateur à environ 5-8°C la nuit. Les échantillons ont finalement été laissés en adsorption à 93% d'humidité relative à une température de 20°C jusqu'à ce que leur poids se stabilise, à la suite de quoi les échantillons humides ont été mis en désorption à température et humidité relative contrôlées.

III.4. Désorption

III.4.1. Principe et but de l'expérimentation

Le principe de la désorption (annexe 1) est similaire à l'adsorption : amener les échantillons à l'équilibre avec une atmosphère régulée en température et en humidité relative. Mais pendant la désorption les échantillons préalablement en équilibre avec une humidité relative élevée doivent perdre de l'eau pour s'équilibrer avec une humidité relative plus basse.

Le test de désorption est réalisé à une humidité relative de 75%. De ce fait, il est possible de comparer la quantité d'eau dans l'échantillon à l'équilibre en adsorption, avec la quantité d'eau dans l'échantillon à l'équilibre en désorption.

III.4.2. Mode opératoire

Une saumure avec du chlorure de sodium est donc de nouveau préparée. Le mode opératoire utilisé est similaire aux tests d'adsorption, à l'exception des échantillons qui sont ici emballés. Cet emballage est fait de manière à ce que seule la face supérieure de l'échantillon soit en contact avec le milieu ambiant et par suite que les échanges n'aient lieu que par cette surface connue. Pour cela, un manchon de nylon recouvre l'échantillon sans coller parfaitement aux parois, et en laissant la surface supérieure libre. Le nylon est tenu à l'échantillon grâce à un ruban de téflon (fig. 21). Le nylon et le téflon sont utilisés parce qu'ils ont la propriété de ne pas fixer l'eau dans les conditions expérimentales appliquées ici.

Des pesées sont régulièrement effectuées, deux à trois fois par jour les premiers jours, une fois par jour les jours suivants. Lorsque le poids d'un échantillon est stabilisé, le test de désorption est terminé.

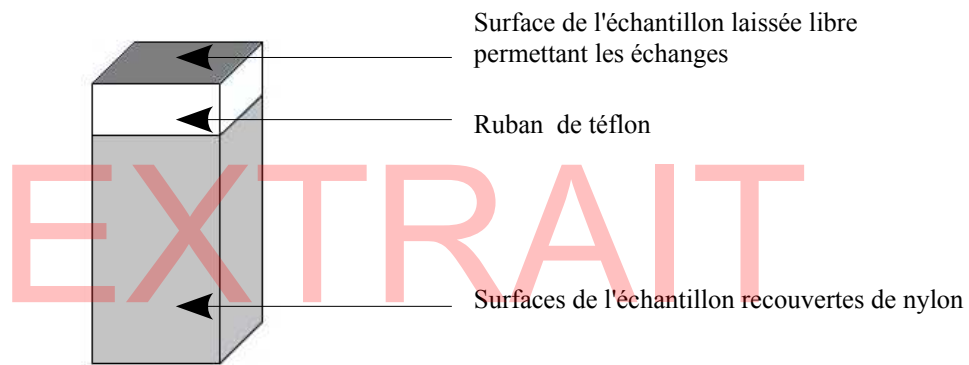


Fig. 21 : échantillon emballé pour un test de désorption.

IV. Résultats

IV.1. Porosités et coefficients capillaires

Après avoir procédé aux mesures de porosité totale (annexe 9.2) et aux imbibitions capillaires, les porosités totales et capillaire ainsi que les coefficients de capillarité A et B ont été déterminés pour l'ensemble des échantillons. Les différents paramètres physiques des échantillons sont indiqués dans le tableau 9 et l'ensemble des courbes d'imbibition capillaire est donné en annexe 12.

A partir de ces résultats, plusieurs observations peuvent être faites :

- les valeurs de porosités totales obtenues sont homogènes, avec une moyenne de 16,2%;
- les valeurs de saturation des échantillons pollués avec le sulfate de sodium (Vb 19.1 et Vb 19.3) et le nitrate de calcium (Vb20.1 et Vb 20.2) (entre 74 et 76,6%) sont supérieures à celles des autres échantillons (environ 70%);
- les coefficients obtenus pour les imbibitions à l'eau (Vb 09 et Vb 10), avec la solution de sulfate de sodium (Vb 19.1 et Vb 19.3) et avec la solution de sulfate de calcium (Vb 20.3 et Vb 20.4) ne sont pas significativement différents ;
- pour les échantillons imbibés avec la solution de chlorure de sodium (Vb 18.3 et Vb 18.4), les valeurs obtenues pour A sont nettement inférieures à celles obtenues pour les

autres échantillons ;

- pour les échantillons imprégnés avec la solution de nitrate de calcium (Vb 20.1 et Vb 20.2), les valeurs obtenues pour A et B sont nettement supérieures à celles obtenues pour les autres échantillons.

échantillon	Pt (%)	solution	A (g/cm ² .min ^{1/2})	B (cm/min ^{1/2})	Pc (%)	S (%)
Vb 09	16.2	eau	39.2	0.33	11.7	71.8
Vb 10	16.4		38.1	0.36	11.4	69.8
Vb 18.3	16.0	NaCl (10%)	32.7	0.32	11.3	70.5
Vb 18.4	16.1		31.1	0.32	11.5	71.3
Vb 19.1	16.4	Na ₂ SO ₄ (10%)	37.4	0.31	12.5	76.3
Vb 19.3	16.3		40.3	0.35	12.5	76.6
Vb 20.1	16.3	Ca(NO ₃) ₂ (10%)	45.9	0.41	12.0	74.1
Vb 20.2	16.3		46.7	0.39	12.1	74.0
Vb 20.3	16.2	CaSO ₄ (0,1%)	35.6	0.35	11.1	68.4
Vb 20.4	16.2		38.3	0.37	11.2	69.1

- Porosité totale et imbibition à l'eau
- Imbibition avec une solution de chlorure de sodium
- Imbibition avec une solution de sulfate de sodium
- Imbibition avec une solution de nitrate de calcium
- Imbibition avec une solution de sulfate de calcium

Tableau 9 : valeur des paramètres physiques mesurés (Pt : porosité totale à l'eau ; A et B : coefficients de capillarité ; Pc : porosité capillaire ; S : saturation).

Les paramètres physiques ci-dessus ont été déterminés pour la totalité des échantillons. Les résultats suivant ne traiteront maintenant que de la moitié des échantillons, soit un des deux imbibés avec chaque solution (soient Vb 09, Vb 18.3, Vb 19.1, Vb 20.1 et Vb 20.3).4

remarque : Lors de la réalisation des solutions salines, le nitrate de calcium a révélé un comportement particulier. Le séchage dans l'étuve à 60°C d'une portion de sel (que l'on appellera éch. 1) dans un cristalliseur a provoqué la coexistence de deux phases : un film de sel cristallisé en surface recouvre le reste de sel resté à l'état liquide en dessous. Cette pellicule a été brisée et le sel, après 24 heures à l'air libre, a été mis à sécher à température ambiante dans une boîte contenant du

gel de silice (donc 0% HR dans la boîte). A titre de comparaison, un autre échantillon du même sel de base (éch. 2), non séché à l'étuve, a été mis dans cette même boîte et semble avoir cristallisé normalement.

Après avoir brisé le film de sel cristallisé, la masse de l'échantillon 1 a augmenté à l'air libre, puis diminué une fois dans la boîte avec le gel de silice. La masse du deuxième échantillon de sel a baissé normalement, et une fois stabilisée, l'échantillon a bien eu l'apparence de grains secs (tableaux 10).

temps (j)	masse éch. 1 (g)	commentaires
0	1.6530	
1	1.5228	- échantillon séché dans étuve à 60°C
5	1.5149	
	1.5140	
13	1.5215	- masse varie peu
		- pellicule solide en surface brisée avec petit bâton en plastique
14	1.6517	- échantillon laissé pendant 24h à l'air libre
		- masse augmente, humidité absorbée
15	1.5662	
16	1.5092	- séchage dans boîte contenant du gel de silice (0% HR)
20	1.3176	
23	1.2422	
a) 27	1.2302	- masse diminue fortement

temps (j)	masse éch. 2 (g)	commentaires
0	1.7181	
1	1.7122	
2	1.6270	- séchage dans boîte avec gel de silice
3	1.5572	
7	1.2588	- diminution continue de la masse
10	1.1919	- dès le 3 ^{ème} jour, apparence sèche
b) 14	1.1913	

Tableaux 10 : masse des échantillons de nitrate de calcium pur, avec séchage dans l'étuve à 60°C (a) et sans séchage à 60°C (b)

IV.2. Cycles d'adsorption et de condensation de vapeur d'eau

Quelques heures après le début des tests d'adsorption à 75% d'humidité relative, l'échantillon Vb 18.3 imprégné avec le chlorure de sodium NaCl commence à présenter une zone humide dans sa partie supérieure. Cette zone continue d'augmenter avec le temps et l'humidité relative, jusqu'à ce que l'échantillon soit totalement mouillé (annexe 13.1). Les observations visuelles sont confirmées par les mesures de masse : la quantité d'eau adsorbée par l'échantillon pollué avec du chlorure de sodium est largement supérieure à celle adsorbée par les autres échantillons, et cela pendant tout l'essai¹⁹. (fig.22). Suite aux cycles de condensation à 93% d'humidité relative après quatre semaines de tests, l'adsorption atteint son maximum sur cet échantillon : Vb 18.03 a adsorbé 4,46% en masse d'eau, remplissant 63,2% de sa porosité totale, soit 89,7% de sa porosité capillaire.

Des taches humides se forment également sur l'échantillon pollué avec le sulfate de sodium (Vb 19.1), mais plus faiblement, dès les premiers cycles de condensation à 75% d'humidité relative, et s'accroissent légèrement lorsque l'humidité relative augmente (annexe 13.1). Les mesures de masse confirment en effet qu'à partir de ce moment, l'échantillon commence à adsorber davantage d'eau que les trois autres échantillons (fig. 22).

Le diagramme de la figure 22 montre également que - pour les conditions expérimentales choisies - le sulfate de calcium n'a pas d'influence sur la quantité de vapeur d'eau adsorbée, quelles que soient la température et l'humidité relative. En effet, tout au long du test, la courbe d'adsorption de l'échantillon Vb 20.3 est similaire à celle de l'échantillon Vb 09 imbibé avec de l'eau.

La courbe d'adsorption de l'échantillon Vb 20.1 pollué avec le nitrate de calcium montre que le comportement de cet échantillon se démarque légèrement à partir des cycles de condensation à 75% d'humidité relative. Mais c'est surtout à partir de 93% d'humidité relative que l'échantillon adsorbe des quantités d'eau plus importantes, même si elles restent moyennes et inférieures aux quantités adsorbées par l'échantillon Vb 19.1.

Les diagrammes des tests d'adsorptions sont donnés étape par étape en annexe 13.

¹⁹ La valeur obtenue à 49s est probablement à imputer à une erreur lors du relevé de poids sur la balance.

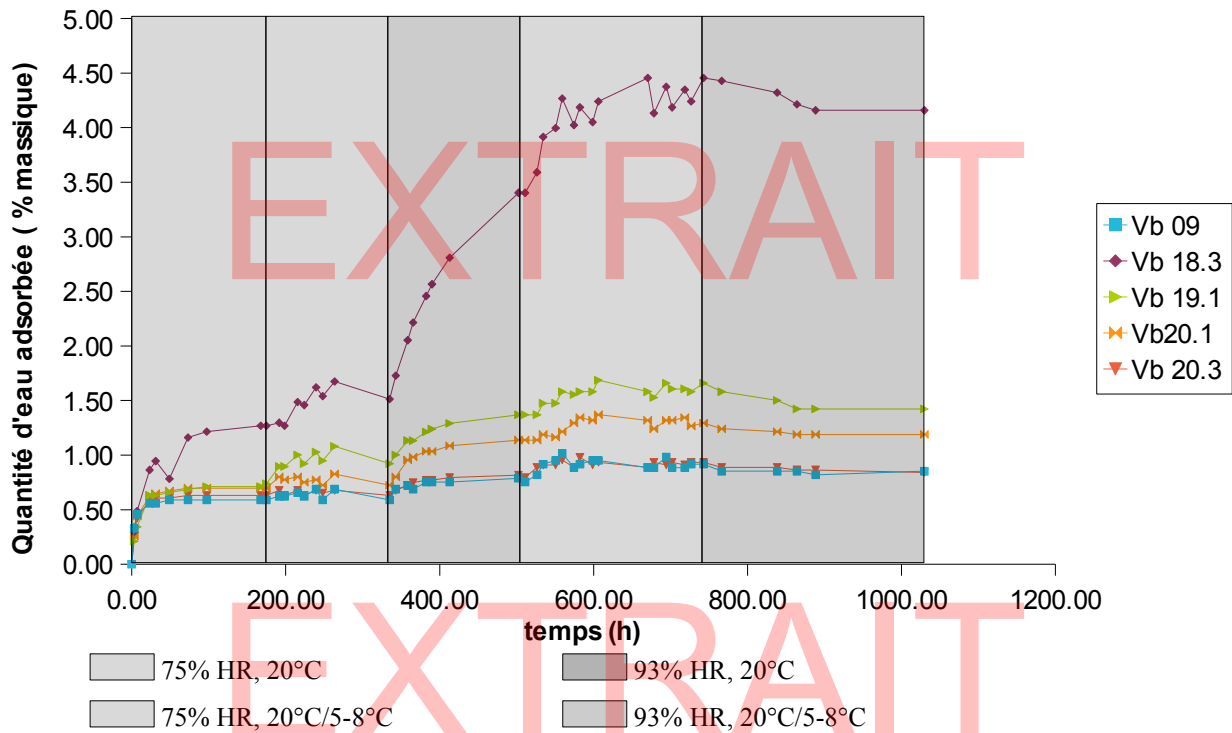


Fig. 22 : quantité d'eau adsorbée par les échantillons durant les essais d'adsorptions en fonction du temps.

IV.3. Désorption

Le tableau 11 donne les quantités d'eau qu'il reste dans les échantillons après désorption à 75% d'humidité relative et 20°C, comparées aux quantités maximales adsorbées dans les mêmes conditions. Les courbes de désorption sont données en annexe 14.

Après désorption à 75% d'humidité relative et à 20°C, les cinq échantillons testés conservent plus d'eau dans leur porosité qu'ils n'en ont adsorbée dans les mêmes conditions thermohygrométriques.

Là encore, l'échantillon imbibé avec l'eau et l'échantillon pollué avec le sulfate de calcium ont un comportement similaire. La différence en pourcentage massique entre la quantité d'eau adsorbée et la quantité d'eau dans l'échantillon après désorption est la plus faible ($\sim 0,20\%$ pour les deux échantillons). Pour les échantillons pollués avec les trois autres sels, cet écart est beaucoup plus important, en particulier pour l'échantillon pollué avec le chlorure de sodium qui conserve

2,44% d'eau dans ses pores, alors qu'il n'en avait adsorbé que 1,27% dans les mêmes conditions de température et d'humidité.

Echantillon	quantité maximale d'eau adsorbée à 75% HR, 20°C (% massique)	quantité d'eau après désorption à 75% HR, 20°C (% massique)	différence entre la quantité d'eau adsorbée et la quantité d'eau après désorption (% massique)
Vb 09	0.59	0.72	0.13
Vb 18.3	1.27	2.44	1.17
Vb 19.1	0.74	1.56	0.82
Vb 20.1	0.70	1.24	0.54
Vb 20.3	0.63	0.72	0.09

- Imbibition à l'eau
- Imbibition avec une solution de chlorure de sodium
- Imbibition avec une solution de sulfate de sodium
- Imbibition avec une solution de nitrate de calcium
- Imbibition avec une solution de sulfate de calcium

Tableau 11 : quantités d'eau maximales adsorbées et après évaporation à 75% d'humidité relative et 20°C.

IV.4. Interprétation des résultats

IV.4.1. Porosité totale et imbibitions capillaires

La similarité des résultats obtenus lors des mesures de porosité totale prouve que la molasse est un matériau homogène. La modification des cinétiques et saturations capillaires par les solutions salines n'est donc pas liée au réseau poreux des échantillons. Concernant les cinétiques, on peut émettre l'hypothèse que le chlorure de sodium et le nitrate de calcium modifient la tension de surface, et donc la mouillabilité de la solution sur la pierre.

Pour ce qui est de la saturation, il est possible que le sulfate de sodium et le nitrate de calcium aient modifié la saturation capillaire. Il faut également noter que lors de la réalisation des solutions salines, nous avons négligé la masse volumique des sels, considérant ainsi que la masse volumique des solutions est égale à 1 g/cm³ (= masse volumique de l'eau). Cela a pu impliquer un degré d'incertitude élevé dans les résultats. En effet, la porosité capillaire, et donc la saturation

capillaire, sont définies en fonction du volume de solution imbibé dans l'échantillon. Par définition, le volume d'un corps est égal à la masse de ce corps divisée par sa masse volumique (annexe 1). Pratiquement pour une imbibition capillaire à l'eau, dont la masse volumique est égale à 1 g/cm³, cela signifie que le volume d'eau imbibé est égal à la masse d'eau imbibée (= masse de l'échantillon imbibé – masse de l'échantillon sec). En considérant que la masse volumique des solutions salines est de 1 g/cm³, le volume de solution imbibée est là aussi égal à la masse de solution imbibée. Or en réalité le volume de solution effectivement imbibé par un les échantillons n'est pas égal à la masse de solution qu'ils ont absorbée (car $\rho_{\text{sels}} \neq \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$). Par conséquent, les valeurs de porosité capillaire et de saturation calculées ne sont pas les valeurs réelles.

IV.4.2. Adsorption

Etant donnée la très faible solubilité et l'absence de point de déliquescence du **sulfate de calcium** (§ II.2.4), il est normal que l'échantillon Vb 20.3 pollué avec ce sel ait le même comportement que l'échantillon Vb 09 imbibé à l'eau, et que ce sel n'ait aucune influence sur les quantités d'eau adsorbées.

Suite aux tests d'adsorption, le **chlorure de sodium** s'est révélé être expérimentalement le sel le plus hygroscopique. Cela s'explique par le fait que ce sel est très soluble (358 g/l à 20°C), et que dès 75% d'humidité relative, il est à l'état liquide (§ II.2.1). Il est donc normal que dès le début des tests à 75% d'humidité relative, il adsorbe beaucoup d'eau, passe en solution et forme des taches humides.

Les résultats obtenus sur l'échantillon Vb 19.1 pollué avec le **sulfate de sodium** lors des tests d'adsorption sont en accord avec les données théoriques (§ II.2.3). Deux cas sont possibles :

- A 75% d'humidité relative et 20°C, le sulfate de sodium est sous sa forme cristalline stable (thénardite). Lorsque la température diminue à 5-8°C pendant les cycles de condensation, le sel passe sous forme de mirabilite, très soluble (900 g/l). La quantité

d'eau liquide formée par condensation est alors suffisante pour dissoudre le sel et ainsi créer des taches humides ;

- A 75% d'humidité relative et 20°C, la quantité d'eau liquide formée par condensation capillaire est déjà suffisante pour dissoudre la thénardite. Mais pas au point de générer des taches humides. On sait que la condensation capillaire est accentuée lorsque la température baisse ou quand des sels sont en solution (partie 1 § I.2.1). L'association des deux phénomènes durant les cycles de condensation a alors pu provoquer des taches lorsque l'échantillon Vb 19.1 a été placé à 5-8°C.

Néanmoins à 93% d'humidité relative, des efflorescences persistent en surface. Il se peut que l'humidité relative d'équilibre de la mirabilite (93.6%) n'ait pas été atteinte, et comme la condensation se forme à l'intérieur du réseau poreux, les sels cristallisés ne sont peut-être pas dissous en surface.

En ce qui concerne le **nitrate de calcium**, on s'attendait à ce que l'échantillon imprégné avec ce sel adsorbe une quantité d'eau importante et que, étant donné la solubilité très élevée du sel (2660 g/l) et son humidité relative de déliquescence basse (53.6% à 20°C) (§ II.2.3), celui-ci soit en solution dans l'échantillon, laissant ainsi apparaître des zones humides sur les surfaces. Les résultats contraires obtenus peuvent s'expliquer si on observe les résultats expérimentaux sur le sel seul (§ IV.1). Après chauffage à 60°C dans l'étuve, une partie du sel est restée en solution, recouverte par un film cristallisé. Aux vues des mesures de masse prises sur cette portion de sel avant et après percement de ce film, il semblerait que ce dernier soit hermétique et insensible aux variations de température et d'humidité. Les échantillons ayant été placés à l'étuve à 60°C après les imbibitions capillaires, il est fort probable que le même phénomène se soit produit dans l'échantillon Vb 20.1.

IV.4.3. Désorption

Les résultats des tests de désorption montrent que la quantité d'eau restante dans les échantillons après désorption à 75% d'humidité relative et à 20°C est toujours supérieure à la quantité d'eau initialement adsorbée dans les mêmes conditions d'humidité et de température, et ce quelque soit la solution imbibée dans l'échantillon. Cet écart était attendu puisqu'un phénomène d'hystérésis se manifeste entre les isothermes d'adsorption et de désorption (fig. 23). Cet hystérésis est due au fait que lors de l'adsorption, la taille des pores joue un rôle très important, alors que la distribution spatiale et la connectivité des pores conditionnent la désorption (Quenard et Sallée, 1992). Cependant, lorsque les échantillons sont pollués avec des sels hygroscopiques, l'écart est plus important que lorsque l'échantillon est imbibé à l'eau ou pollué avec un sel peu hygroscopique (comme le sulfate de calcium dans notre cas).

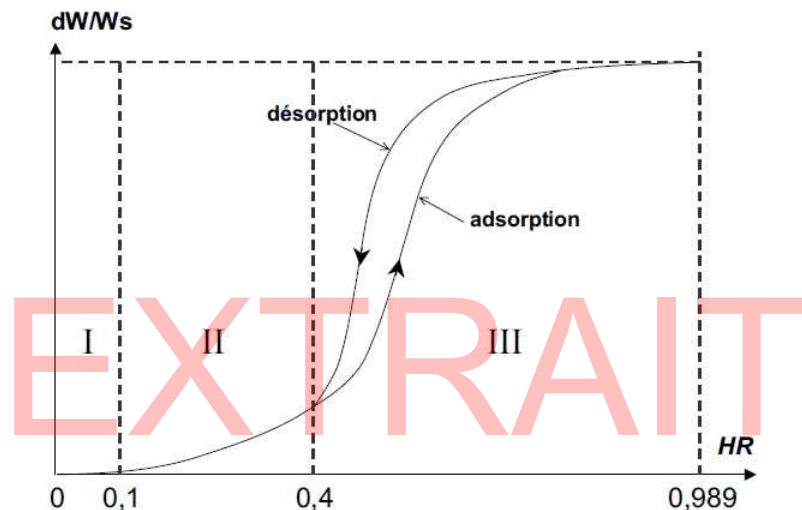


Fig. 23 : isotherme d'adsorption/désorption (d'après Rousset-Tournier, 2001)

V. Conclusion

Cette étude expérimentale a permis de démontrer que, selon la nature des sels présents dans leur porosité, des échantillons de molasse bleue de Villarlod peuvent se charger d'une grande quantité d'eau par simple adsorption de la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant. Cette eau,

d'abord présente dans les pores sous forme d'eau adsorbée aux parois (cf. Partie 1 § I.2) peut - si on poursuit l'apport de vapeur d'eau - se transformer en eau liquide par condensation capillaire et provoquer l'apparition de véritables taches humides. Sur l'échantillon contenant du chlorure de sodium en particulier, la surface commence à se tacher dès 75% d'humidité relative à 20°C. L'augmentation de l'humidité relative et l'intensification de la condensation par des cycles de température accentuent ce phénomène, jusqu'à ce que la saturation capillaire soit presque atteinte et que l'échantillon présente des surfaces complètement mouillées.

Dans la pratique, un bâtiment peut présenter des taches humides sur ses façades dès que l'humidité relative atteint 75% s'il est pollué avec du chlorure de sodium. En présence de sulfate de sodium, les taches peuvent apparaître à 75% d'humidité relative suite à la formation de condensation capillaire quand la température baisse (la nuit par exemple), et de manière plus certaine dès 93% d'humidité relative. De plus, un bâtiment sèche moins vite lorsqu'il est pollué avec du chlorure de sodium, du sulfate de sodium ou du nitrate de calcium, que s'il est sain ou pollué avec du sulfate de calcium.

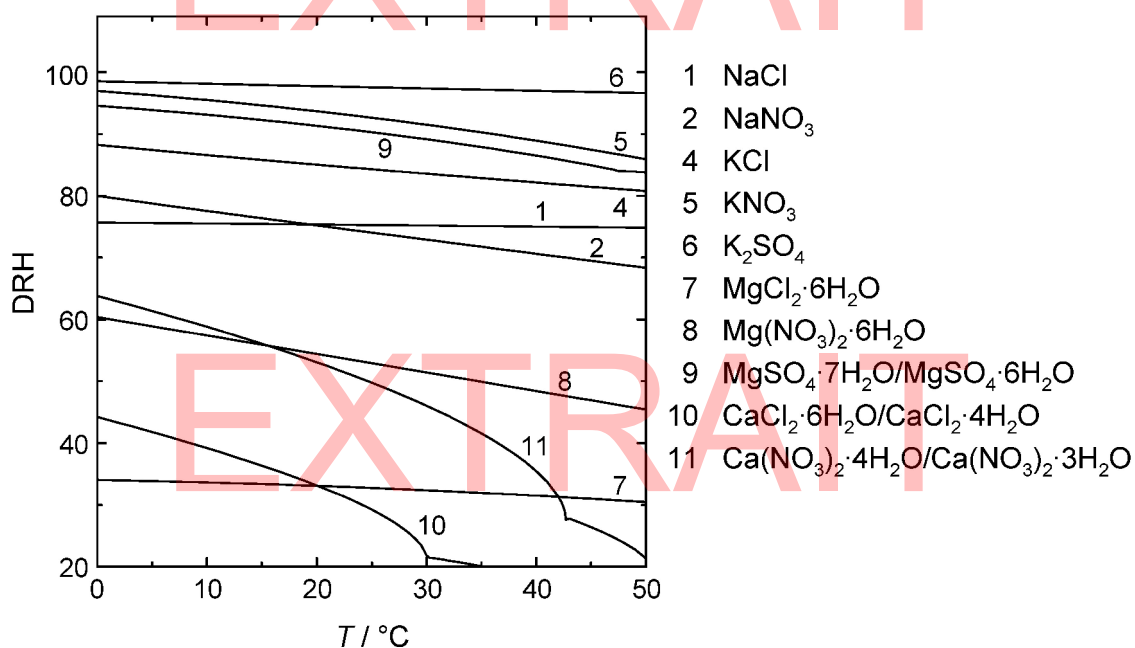
ANNEXE II : LES SELS DANS LES MURS

Carbonates			
Calcite	CaCO_3	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Magnésite	MgCO_3	Nesquehonite	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hydromagnésite	$\text{Mg}_5[\text{OH}(\text{CO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lansfordite	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Natrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nahcolite	NaHCO_3	Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kalicerite	KHCO_3		
Sulfates			
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Hexahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kieserite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Darapskite	$\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Thenardite	Na_2SO_4
Arcanite	K_2SO_4	Astrakanite	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Picromerite	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Syngenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Goergeyite	$\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Glaserite	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
Ettringite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Thaumasite	$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Boussingaultite	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Chlorures			
Bischofite	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Antarticite	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tachyhydratite	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Halite	NaCl
Sylvite	KCl		
Nitrates			
Nitrocalcite	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nitromagnésite	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitronatrite	NaNO_3	Nitrokalite	KNO_3
Oxalates			
Whewellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Weddellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Annexe 2.1 : les sels les plus fréquents dans les murs (d'après Arnorld, 1995).

	Formule Chimique	Solubilité à 20°C (g/L)	Point de déliquescence
Nitrates			
Nitrokalite	KNO_3	315	94,6% (20°C) 93,6% (25°C)
Nitrocalcite	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2660	56,5% (10°C) 53,6% (20°C) 50,5% (25°C)
Nitronatrite	NaNO_3	880	77,5% (10°C) 75,2% (20°C) 74,3% (25°C)
Chlorures			
Halite	NaCl	358	75,7 (10°C) 73,3 (25°C)
Sylvite	KCl	344	86,8% (10°C) 84,3% (25°C)
Sulfates			
Arcanite	K_2SO_4	111.5	98,2% (10°C) 97,6% (20°C) 97% (30°C)
Epsomite	MgSO_4	710	90,1% (20°C) 94% (30°C)
Tenardite	Na_2SO_4	162	81,7% (25°C)
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	900	93,6 (20°C) 90% (23°C) 87% (25°C)
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.14	Non deliquescent quand sel pur
Carbonates			
Calcite	CaCO_3	0.014 (25°)	
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0.078 (18°)	

Annexe 2.2 : propriétés chimiques des principaux sels.



Annexe 2.3 : humidité relative de quelques sels en fonction de la température.

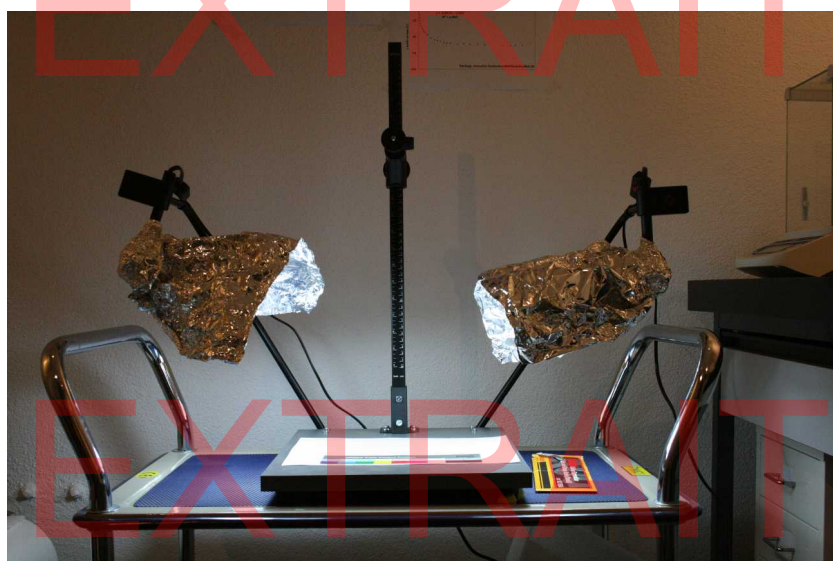
ANNEXE VIII : PROTOCOLE DE PRISE DE VUE

Afin de rendre compte des modifications visuelles survenues sur les échantillons lors des expérimentations, des prises de vue ont régulièrement été réalisées.

La reproductibilité des paramètres est nécessaire pour permettre une comparaison rigoureuse des échantillons. L'éclairage est constitué de deux lampes placées à 45° de la surface et dont les ampoules reproduisent la lumière du jour. Des « diffuseur » ont été créés à l'aide de papier aluminium autour des lampes afin d'obtenir l'éclairage le plus homogène possible. L'appareil photo est fixé à la verticale à une distance de 30cm de l'échantillon. Il est réglé en ISO 200 avec un zoom de 45mm (annexe 5.1).

Les échantillons sont posés à plat sur le banc photographique sur un fond noir. La charte des couleurs est posée à côté, ainsi que le nom de l'échantillon et ses caractéristiques (hydrofugation ou non, sels utilisé en imbibition, test réalisé).

Les images numériques obtenues sont ensuite calibrées à l'aide du logiciel *Photoshop*. Les valeurs de rouge, vert et bleu ont été modifiées pour le blanc (R=242, V=241, B=236), le noir (R=V=B=53) et le gris (R=V=B=123).



Annexe 8.1 : le banc photographique (cliché M. Fuscien).

ANNEXE IX : LES ECHANTILLONS DE MOLASSE

Échantillon	Masse de l'échantillon sec (g)	Dimensions (L x h) (cm)	Volume total (cm ³)
Vb 09	30,52	1,850 x 3,970	13,587
Vb 10	32,28	1,914 x 3,938	14,426
Vb 18.3	36,87	1,974 x 4,268	16,631
Vb 18.4	37,19	2,068 x 4,286	18,330
Vb 19.1	37,80	2,020 x 4,265	17,403
Vb 19.3	39,06	2,040 x 4,286	17,837
Vb 20.1	38,60	2,024 x 4,272	17,501
Vb 20.2	40,85	2,012 x 4,270	17,286
Vb 20.3	42,84	2,172 x 4,272	20,154
Vb 20.4	39,81	2,060 x 4,274	18,137

Annexe 9.1 : descriptif des échantillons.

Echantillon	Poids sec (g)	Pesée hydrostatique (g)	Poids saturé (g)	prise en eau (g)	Pt (%)	masse volumique apparente (g/cm ³)	masse volumique réelle (g/cm ³)
Vb 09	30.52	19.18	32.72	2.2	16.2	2.25	2.69
Vb 10	32.28	20.3	34.63	2.35	16.4	2.25	2.69
Vb 18.3	36.87	23.2	39.48	2.61	16.0	2.26	2.70
Vb 18.4	37.19	23.4	39.84	2.65	16.1	2.26	2.70
Vb 19.1	37.8	23.79	40.54	2.74	16.4	2.26	2.70
Vb 19.3	39.06	24.58	41.88	2.82	16.3	2.26	2.70
Vb 20.1	38.6	24.28	41.38	2.78	16.3	2.26	2.70
Vb 20.2	40.85	25.7	43.81	2.96	16.3	2.26	2.70
Vb 20.3	42.84	26.95	45.91	3.07	16.2	2.26	2.70
Vb 20.4	39.81	25.06	42.66	2.85	16.2	2.26	2.70

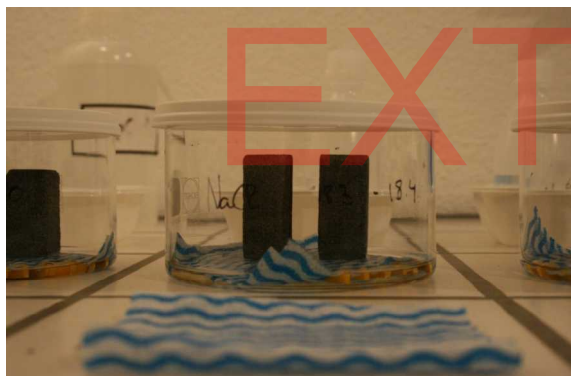
Annexe 9.2 : mesures de porosité totale.

ANNEXE XI : PREPARATION DES SOLUTIONS SALINES

Dans un premier temps, on détermine la masse de sel à mettre dans la solution. On néglige ici la masse volumique du sel, considérant ainsi que 100 ml de solution pèsent 100g. De ce fait, 10g de chlorure de sodium sont nécessaires pour 100 ml de solution à 10%, et 0.1g de sulfate de calcium pour 100 ml de solution à 0.1% de ce sel. Pour le sulfate de sodium et le nitrate de calcium, les sels à disposition sont sous forme hydratée : le sulfate de sodium décahydraté ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de calcium tétrahydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Dans nos solutions à 10 %, nous voulons 10g de sulfate de sodium Na_2SO_4 et 10g de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, donc sans eau dans leur composition. Ainsi, en fonction de la masse molaire des sels avec et sans eau de composition, nous déterminons que 22.68g de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sont nécessaires pour obtenir 10% de Na_2SO_4 dans 100 ml de solution, et 14.39g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir 10% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 100 ml de solution.

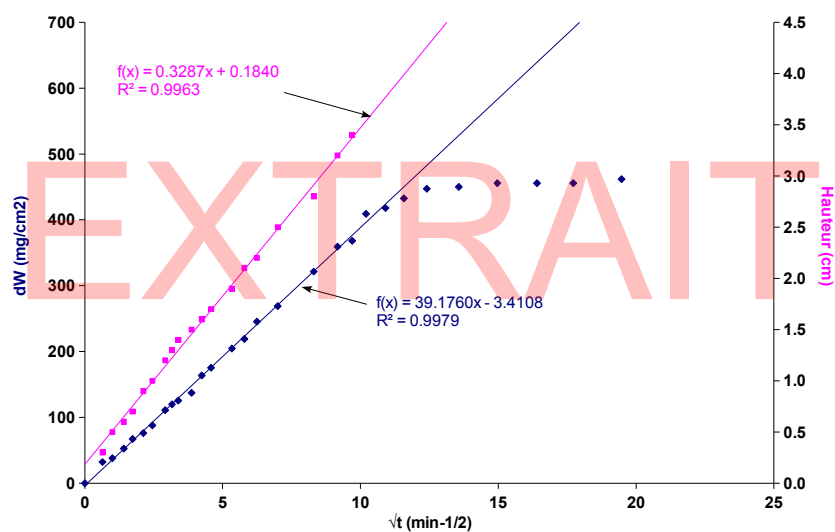
ANNEXE XII : IMBIBITION CAPILLAIRE

- **Protocole d'imbibition capillaire**

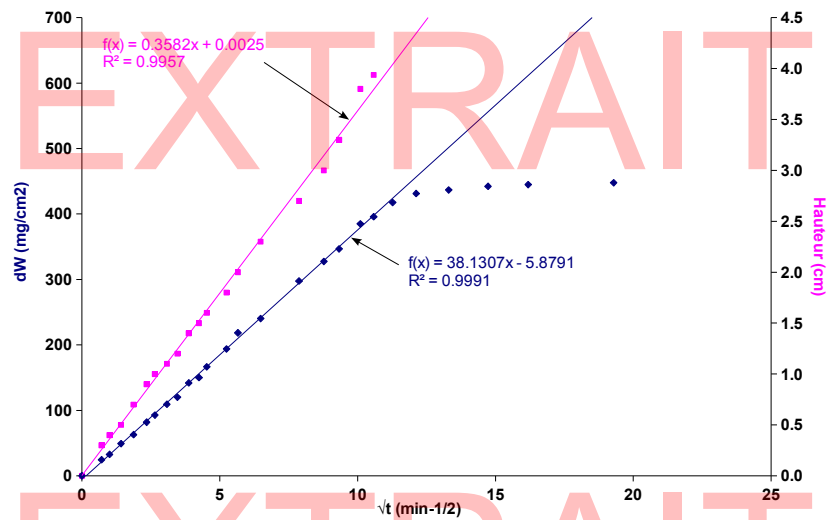


Annexe 12.1 : dispositif expérimental de l'imbibition capillaire (clichés M. Fuscien).

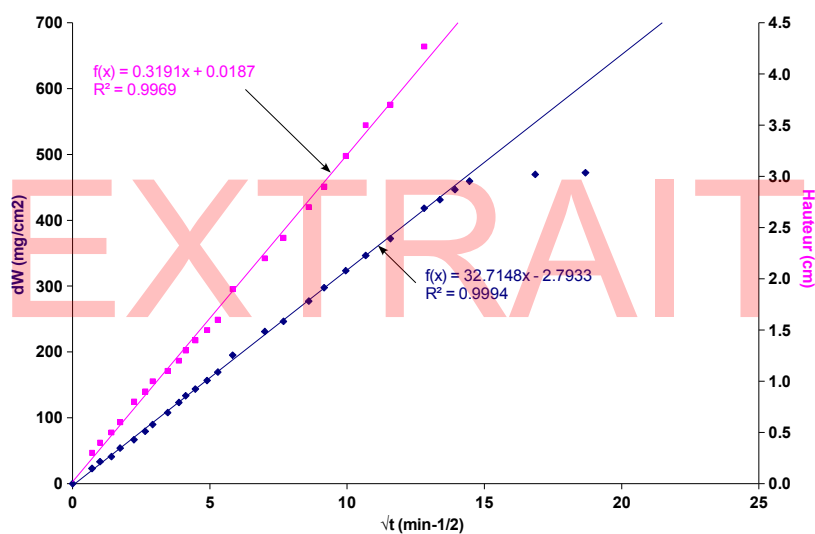
- **Mesures d'imbibition capillaire**



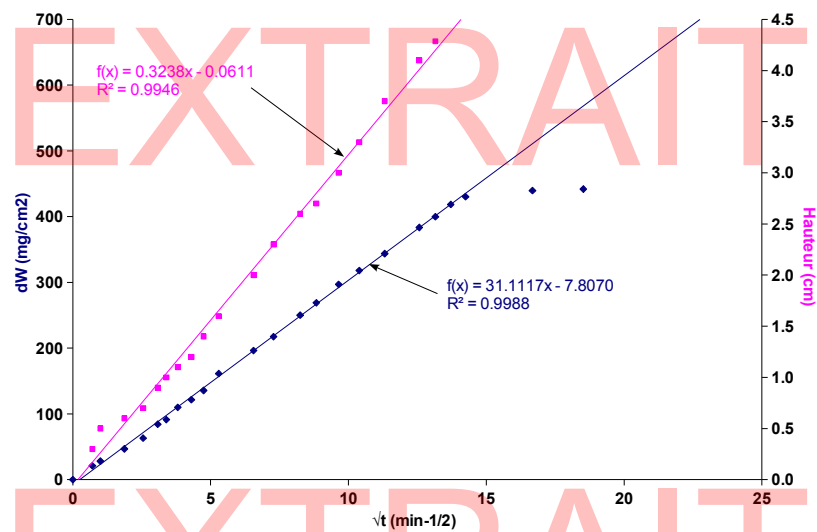
Annexe 12.2 : cinétique d'imbibition capillaire à l'eau de Vb 09.



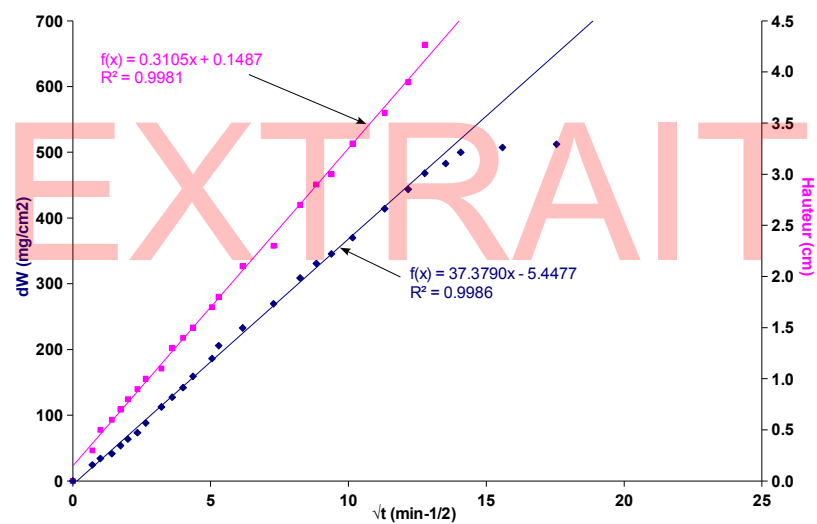
Annexe 12.3 : cinétique d'imbibition capillaire à l'eau de Vb 10.



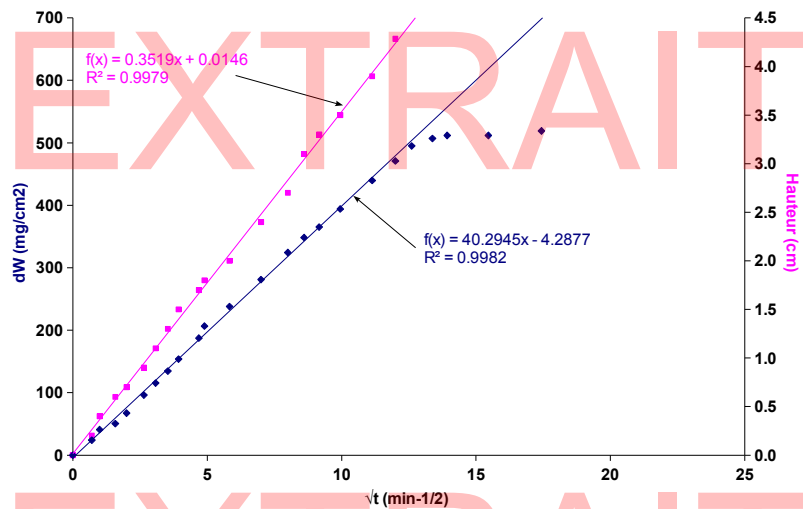
Annexe 12.4 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de NaCl de Vb 18.3.



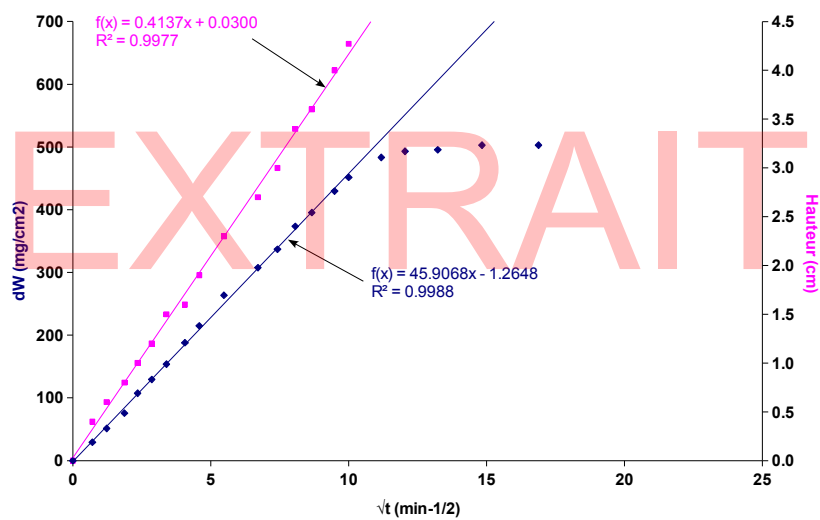
Annexe 12.5 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de NaCl de Vb 18.4.



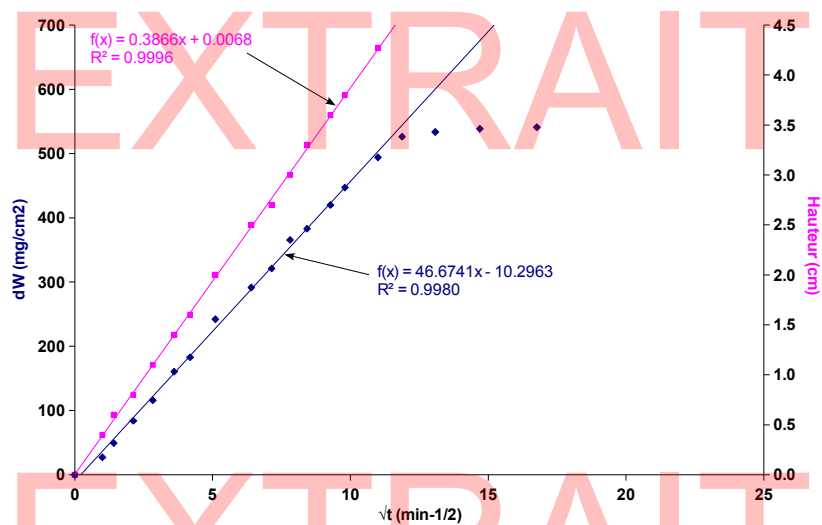
Annexe 12.6 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de Na₂SO₄ de Vb 19.1



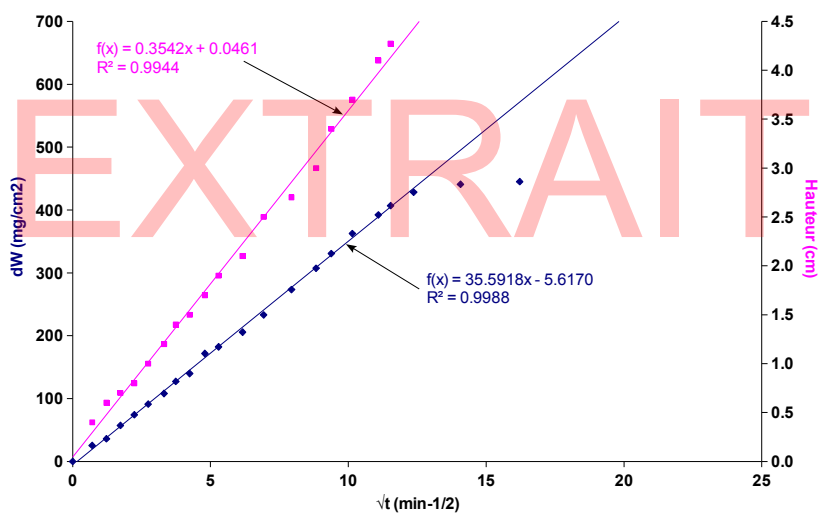
Annexe 12.7 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de Na_2SO_4 de Vb 19.3



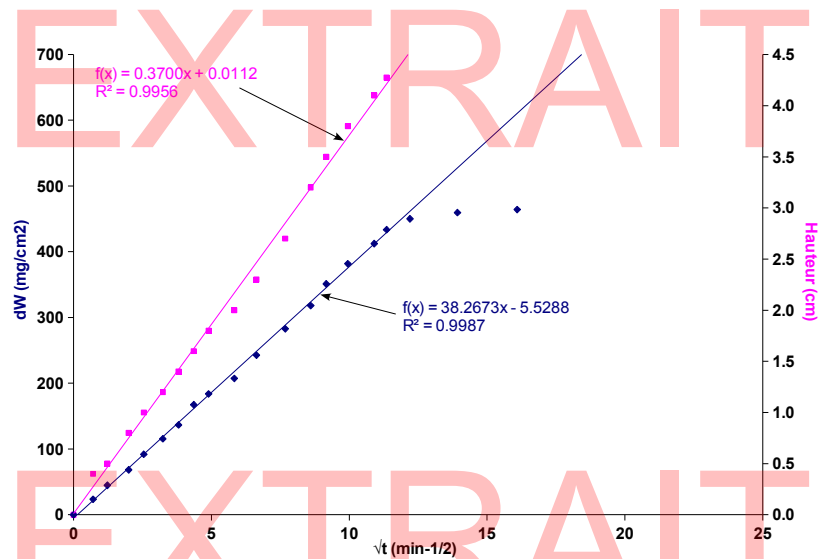
Annexe 12.8 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de Vb 20.1



Annexe 12.9 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de Vb 20.2



Annexe 12.10 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Vb 20.3

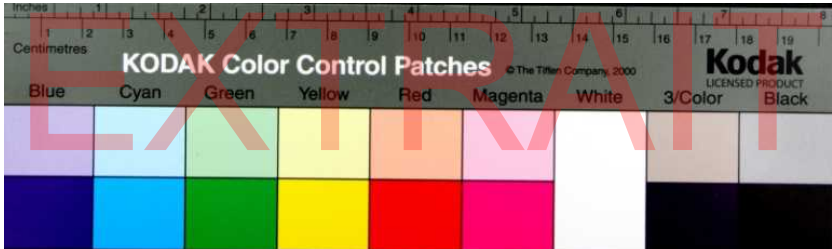


Annexe 12.11 : cinétique d'imbibition capillaire avec une solution de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de V_b 20.4

ANNEXE XIII : ADSORPTION

- Photographies des échantillons

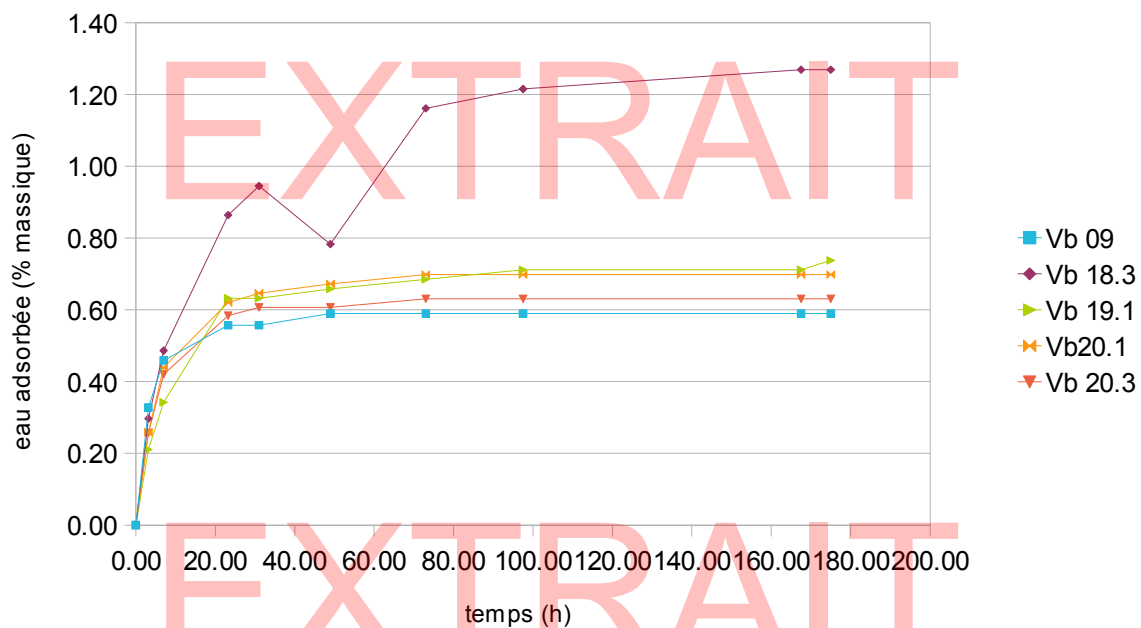
EXTRAIT

Echantillon	Avant adsorption	75% HR, 20°C	75% HR, 20°C/5-8°C	93% HR, 20°C	93% HR, 20°C/5-8°C
Vb 18.3					
Vb 19.1					
					

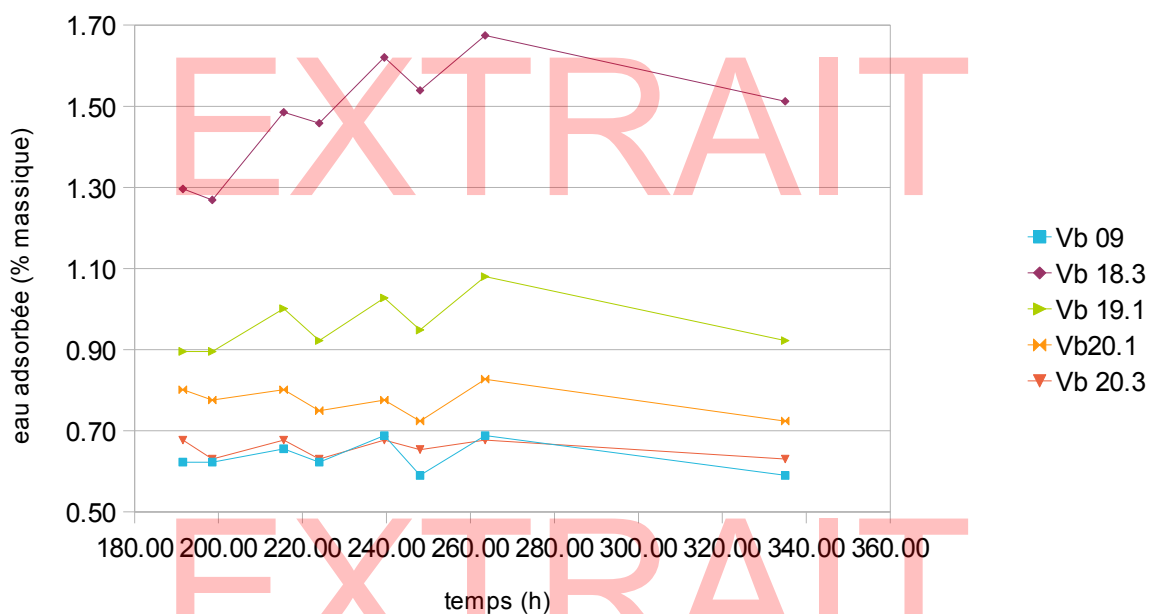
Annexe 13.1 : photographies des échantillons Vb 18.4 et Vb 19.1 à chaque étape d'adsorption (la surface blanche sur l'échantillon est due à la cristallisation du sel après imbibition capillaire (clichés M. Fuscien).

EXTRAIT

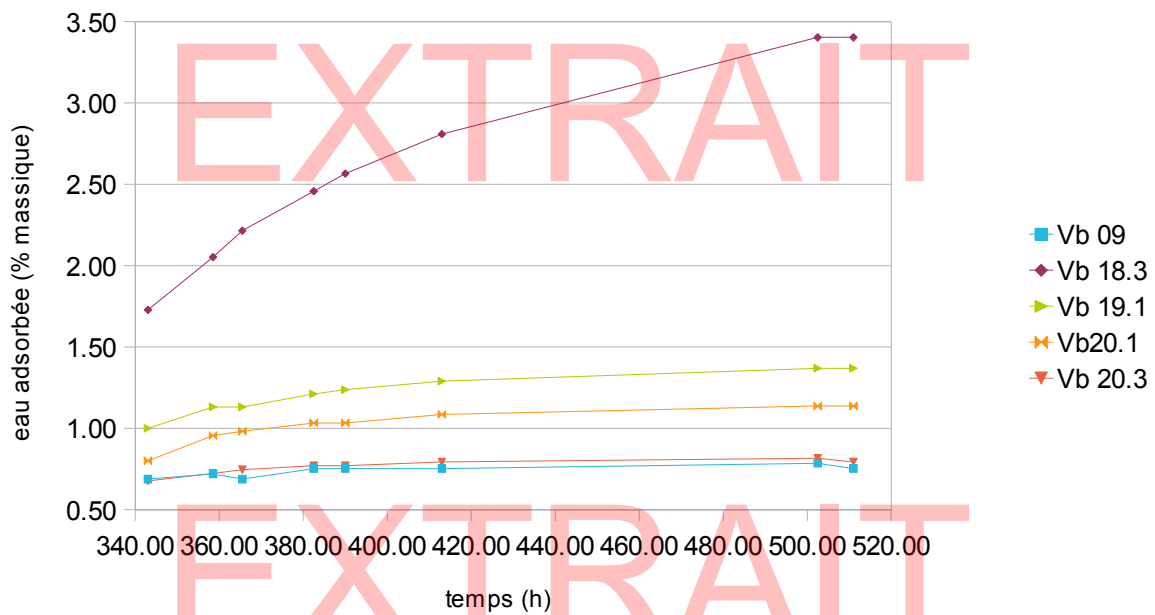
- courbes d'adsorption



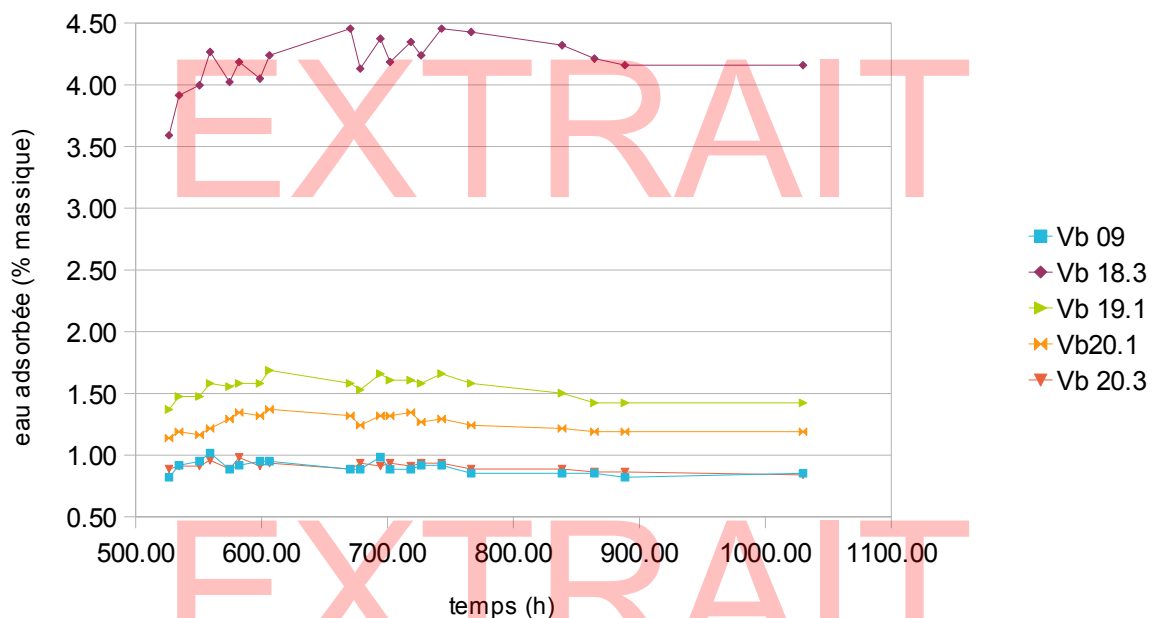
Annexe 13.2 : adsorption de vapeur d'eau semaine 1, 75% HR, 20°C.



Annexe 13.3 : adsorption de vapeur d'eau semaine 2, 75% HR, 20°C/5-8°C.



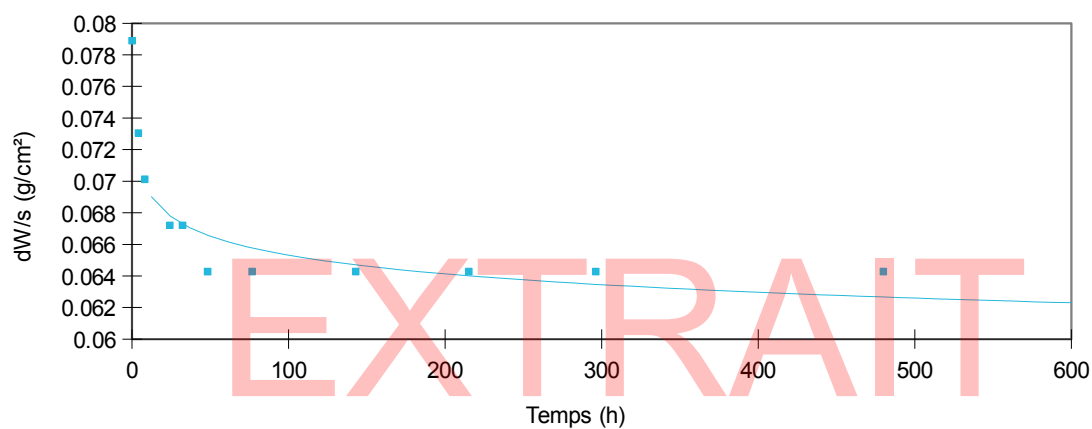
Annexe 13.4 : adsorption de vapeur d'eau semaine 3, 93% HR, 20°C.



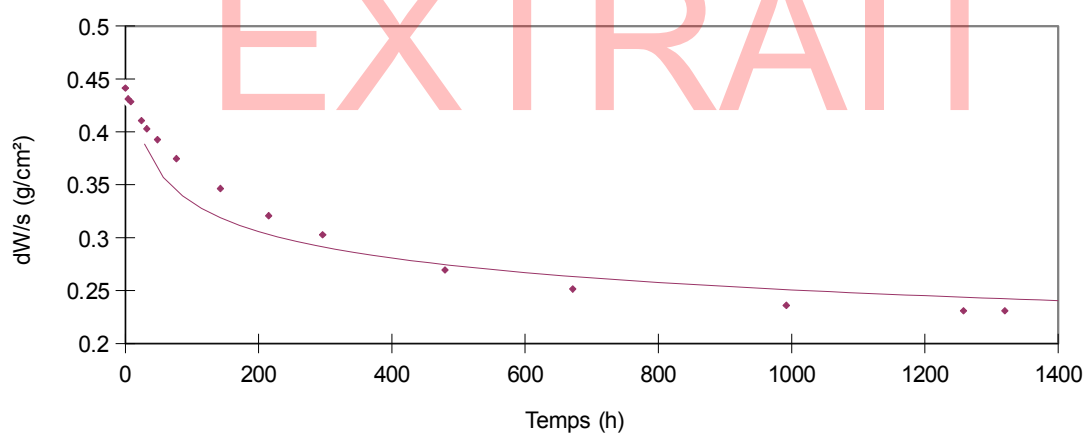
Annexe 13.5 : adsorption de vapeur d'eau semaines 4 (93% HR, 20°C/5-8°C), 5 et 6 (93% HR, 20°C).

ANNEXE XIV : SECHAGE

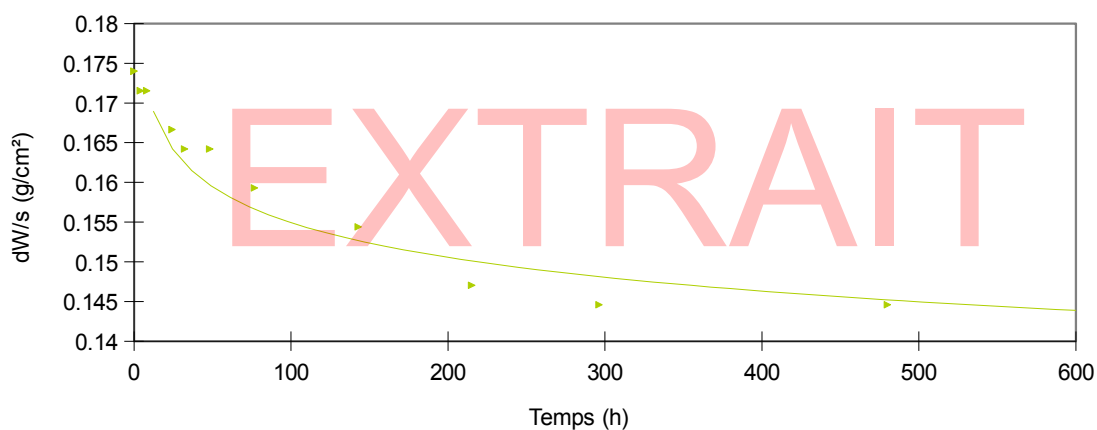
- Courbes expérimentales**



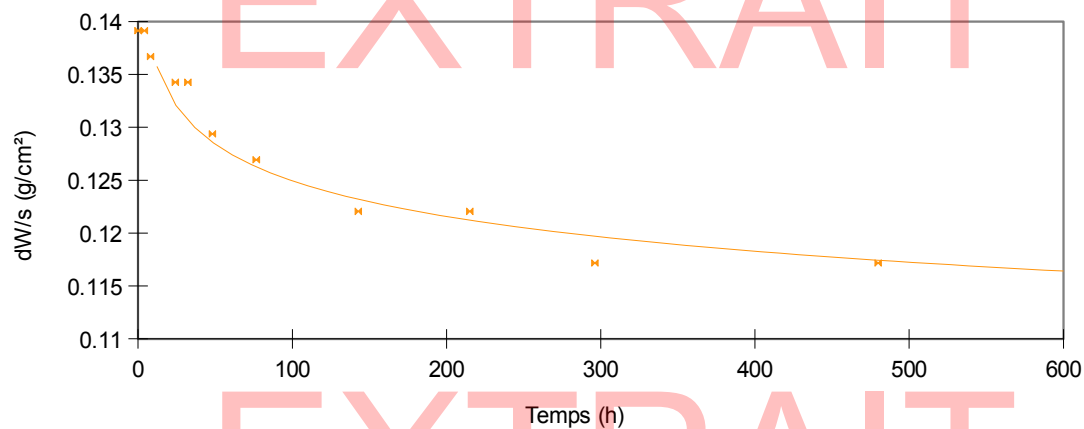
Annexe 14.1 : courbe d'évaporation Vb 09, (H₂O).



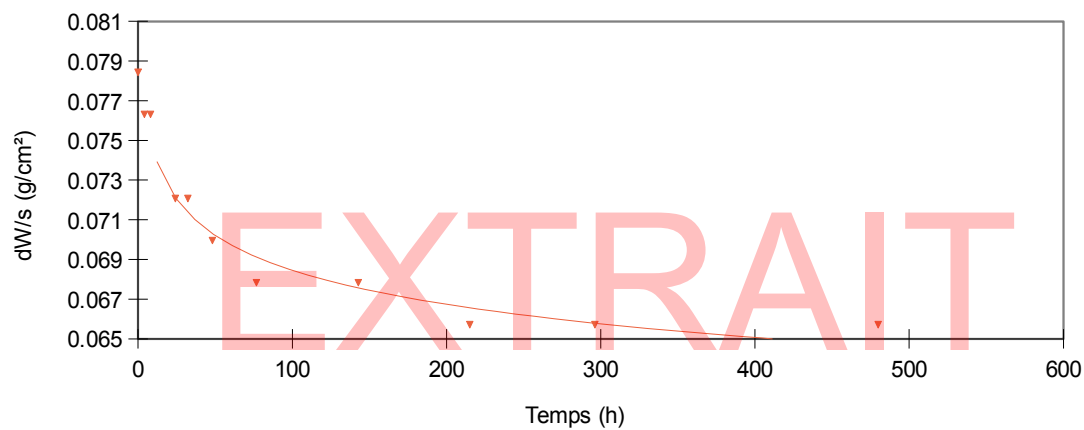
Annexe 14.2 : courbe d'évaporation Vb 18.3, (NaCl).



Annexe 14.3 : courbe d'évaporation Vb 19.1, (Na_2SO_4).



Annexe 14.4 : courbe d'évaporation Vb 20.1, ($Ca(NO_3)_2$).



Annexe 14.5 : courbe d'évaporation Vb 20.3, ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

BIBLIOGRAPHIE

- **Acheson D.T.**, *Vapor pressure of saturated aqueous salt solutions*, in Humidity and Moisture, New York, Rheinhold Pub. Corp. 1963, p. 521-530.
- **Angeli M.**, *Etude multiéchelle de la dégradation des roches par la cristallisation de sels dans les réseaux poreux*, Thèse de doctorat de l'Université de Cergy-Pontoise, 2007.
- **Arnold A., Zehnder K.**, *Salt weathering on monuments*, Actes de colloque « La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo », Bari, 7-10 août 1989.
- **Bigas, et al.**, *Pierre et patrimoine : connaissance et conservation*, Arles, Acte Sud, 2009.
- **Bläuer C.**, *Verwitterung der Berner Sandsteine*, non publié, Université de Berne, 1987.
- **Bläuer Böhm C.**, *Salzuntersuchungen an Baudenkmälern*, in Kunsttechnologie und Konservierung, 8/1, 1994, p. 86-103.
- **Bläuer Böhm C.**, *Assessment of quantitative salt analysis by the water extraction method on lime mortars*. In 8th Int. Congr. Deterior. Conserv. of Stone, Berlin, 30.9.-4.10.1996, 1996, p. 1505-1519.
- **Bousquié P.**, *Texture et porosité de roches calcaires*, Thèse docteur ingénieur, Université Paris VI, 1979.
- **de Gennes P. G., Brochart-Wyart F. et Quéré D.**, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Paris, Belin, 2002.
- **de Zurich P.**, *Les origines de Fribourg et le quartier du Bourg aux XVe et XVIe siècles*, Lausanne, Payot, 1924.
- **Desarnaud J.**, *Mécanisme de Croissance et de dissolution de cristaux de Kcl*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Cézane Aix Marseille III, 2009.

- **Félix C.**, *Molasses et grès de Villarlod (Fribourg)*, LPM Fiche technique, 1. Laboratoire des Matériaux Pierreux, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1977.
- **Fripiat J., Chaussidon J. et Jelli A.**, *Chimie physique des phénomènes de surface*, Paris, Masson & Cie ed., 1971.
- **Girard G.**, *Explication du "Plan de Fribourg en Suisse" : dédiée à la jeunesse de cette ville, pour lui servir de première leçon de géographie*, Fribourg, Pro Fribourg, 1827.
- **Gueguen Y. et Palciauskas V.**, *Introduction à la physique des roches*, Paris, Hermann ed., 1992.
- **Kuenlin F.**, *Dictionnaire géographique, statistique et historique du canton de Fribourg*, Fribourg, L. Eggendorffer, 1832.
En ligne : http://books.google.com/books?id=3O4OAAAAQAAJ&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- **Pique F., Dei L., Ferroni E.**, *Physicochemical aspects of the deliquescence of calcium nitrate and its implications for wall painting conservation*, in *Studies in Conservation*, Volume 37, 1992, p. 217-227.
- **Quenard D. et Sallée H.**, *Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials : a network simulation*, in *Materials and Structures*, 25, 1992, p. 515-522.
- **Rose, D. A.**, *Water movement in porous materials : Part I - The separation of the components of water movement*, *Brit. J. Appl. Phys.*, 14, 1963, p. 491-496.
- **Rousset B., Bläuer C.**, *Mesures in situ non destructives de la teneur en eau des matériaux de construction pierreux - signification des valeurs et pertinences des techniques de mesure*, Actes du colloque SCR/SKR « Conservation préventive - pratique dans le domaine du patrimoine bâti », 3 et 4 septembre 2009, Fribourg, Suisse, 2009, p. 70-78.

- **Rousset-Tournier B.**, *Transferts par capillarité et évaporation dans des roches - rôle des structures de porosité*. Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2001.
- **Schlunder E. U.**, *A simple procedure for measurement of vapor pressure over aqueous salt solutions*, in *Humidity and moisture*, New York, Reinhold Publ. Corp, 1963, p. 535-544.
- **Schöpfer H.**, *Fribourg, arts et monuments*, Fribourg, Société de développement de la ville de Fribourg et environs, 1981.
- **Sturb M.**, *La ville de Fribourg : les monuments religieux, première partie*, Bâles, Les monuments d'art et d'histoire du canton de Fribourg, 1956.
- **Sturb M.**, *La ville de Fribourg : introduction, plan de la ville, fortifications, promenades, ponts, fontaines et édifices publics*, Bâles, Les monuments d'art et d'histoire du canton de Fribourg, 1964.
- **U.N.E.S.C.O. R.I.L.E.M.**, *Altération et protection des monuments en pierre, méthodes expérimentales conseillées*, Colloque international, Paris, 5-9 juin 1978, 1978.
- **Vogt R. et Goretzki L.**, *Der Einfluss hygroskopischer Salze auf die Gleichgewichtsfeuchte und Trocknung anorganischer Baustoffe*, Rapport final DFG Projekt Nr. 1883/2, 1993, document inédit.
- **von Gemmingen H.**, *Fribourg: une ville aux XIX^e et XX^e siècles*, Fribourg, La Sarine, 2007.