

BCPST 1C/1A - 2021/2022



Titre : La réparation par les chlorelles
du calcaire dégradé par les pluies acides

DIANE DEGAT
THÉO GIMENEZ
LAURA LEPAGNOL
MARIE-AGNÈS RÉGIS

Dominante : Géologie

REMERCIEMENTS

Nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidé pour la réalisation de ce TIPE, en particulier M. ESNAULT pour son soutien et ses conseils. Nous souhaitons également remercier :

Le personnel du laboratoire de biologie/géologie pour toute l'aide qu'ils nous ont apportée durant nos expérimentations.

M. SAUVAGE et l'atelier Chevalier Restauration pour nous avoir donné le bloc de calcaire de Lavoux que nous avons étudié durant ce TIPE.

M. MARTY pour ses conseils et son assistance durant les manipulations chimiques.

L'entreprise Nutriphys ainsi que Synoxis Algae pour leurs conseils sur les conditions de culture des chlorelles.

Mme L. VILLERS pour sa participation attentionnée à la surveillance des chlorelles.

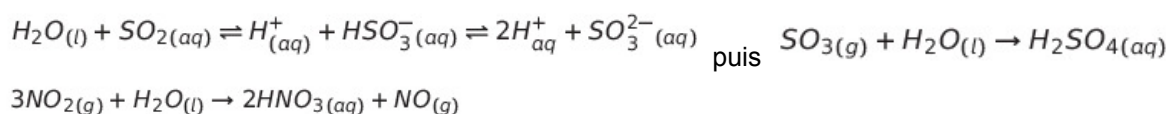
M. C. DELANGLE et l'entreprise Terrae Genesis pour la réalisation des lames minces et ses explications concernant leur montage.

M. T. de CIZANCOURT (géophysicien), pour son aide concernant l'étude de nos lames calcaires.

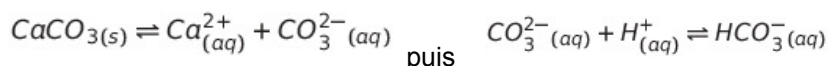
INTRODUCTION

L'augmentation des activités humaines dans les régions plus peuplées comme les villes conduit à une pollution atmosphérique exacerbée. L'une de ses composantes est l'émission d'oxydes d'azote (NO_x) et de dioxyde de soufre (SO_2), qui est majoritairement anthropique, et dont les contributeurs principaux sont les secteurs de l'industrie, de la production d'énergie et du transport.(1)

Ces espèces chimiques réagissent avec l'eau de pluie pour former de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de l'acide nitrique (HNO_3), faisant diminuer son pH, selon les équations (2) :



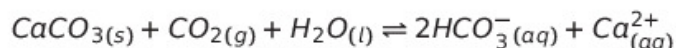
Ces composés rejoignent ensuite l'environnement sous forme de pluies acides, dont le pH moyen est de 5,6. Les pluies acides ont pour conséquence la dégradation des bâtiments constitués de calcaire. En effet, l'acide des pluies réagit avec le carbonate de calcium et le dissout pour former du bicarbonate, altérant ainsi les roches, selon l'équation suivante (3) :



Il existe donc un véritable enjeu de préservation du patrimoine dans les grandes villes comprenant des monuments en calcaire en raison de leur exposition particulière aux pluies acides.

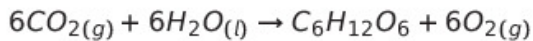
La première partie de notre TIPE a donc consisté en l'étude de l'effet des pluies acides sur les roches calcaires, et de manière plus précise la variation de porosité qui en découle.

Inversement, le carbonate de calcium peut précipiter dans un milieu aqueux : c'est le phénomène observé dans les fontaines pétrifiantes. L'équation de la réaction est la suivante (4) :



Cette réaction chimique étant partielle, il est possible de tirer l'équilibre d'une part ou de l'autre en modifiant les concentrations des réactifs ou des produits; ainsi si l'on veut favoriser la précipitation du calcaire il faut augmenter la concentration en HCO_3^- et en Ca^{2+} et diminuer celle en CO_2 . Dans le cadre de notre TIPE, nous nous sommes concentrés sur la diminution de $[\text{CO}_2]$.

Une manière d'y parvenir est l'utilisation de plantes chlorophylliennes, qui, en effectuant la photosynthèse, consomment du dioxyde de carbone d'après l'équation suivante :



Nous avons choisi pour cela d'utiliser des chlorelles, organismes particulièrement adaptés à notre étude : leur qualité d'unicellulaires permet en effet d'en cultiver un grand nombre rapidement, et leurs conditions de culture sont peu exigeantes. La seconde partie de notre TIPE a donc consisté en l'étude de l'effet de l'exposition des pierres calcaires aux chlorelles, et plus précisément de ses conséquences sur la porosité des roches.

Problématique : Les algues sont-elles une solution efficace et adaptée pour reconstituer les monuments dégradés par les pluies acides ?

PIERRES CALCAIRES ÉTUDIÉES

Nos expériences ont été menées sur deux types de pierres calcaires différentes : l'une provenait de Lavoux et l'autre de Buxy. Nous avons pu déterminer la composition de ces deux roches grâce à des lames minces; plusieurs photos ont été prises dans des zones différentes, en lumière polarisée analysée et non analysée. Certains minéraux absorbent toutes les longueurs d'onde de la lumière visible (minéraux opaques, comme les oxydes); on ne peut donc pas les distinguer au microscope. D'autres laissent passer la lumière et sont capables de la réfracter (minéraux translucides et transparents); ceux-là seront donc observables au microscope.

1. Calcaire à entroques de Lavoux (BCP1C)

La première pierre étudiée est un calcaire provenant de Lavoux, situé en région Nouvelle-Aquitaine. C'est un calcaire fin oolithique.

Ère: secondaire (mésozoïque)

Époque: Jurassique (moyen)

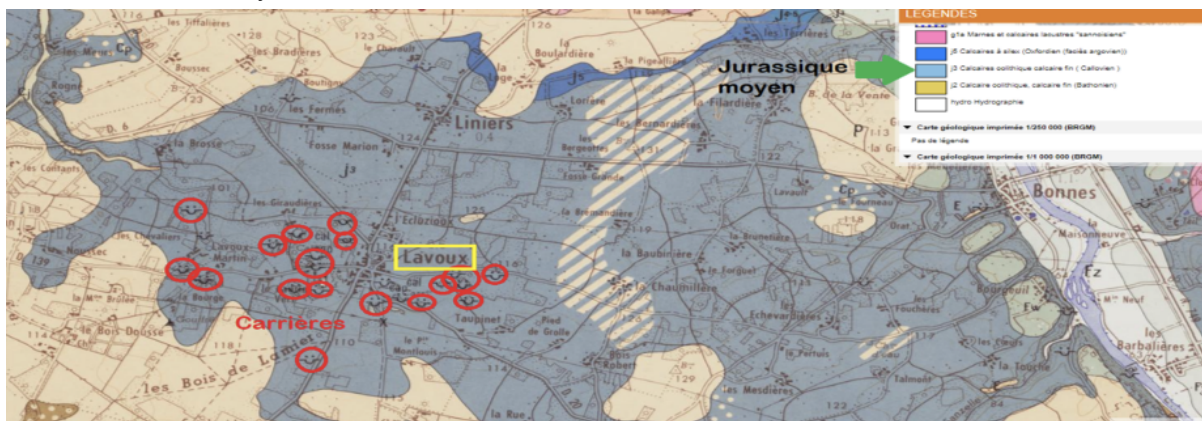
Étage: Callovien

Âge: 155 millions d'années

Caractéristiques :

- Masse volumique apparent en moyenne : 2026 kg/m³

- Porosité ouverte moyenne : 21,7%

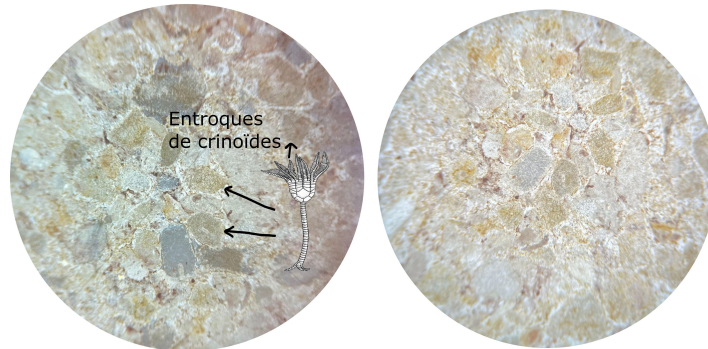


1. Carte géologique aux alentours de Lavoux (Infoterre)

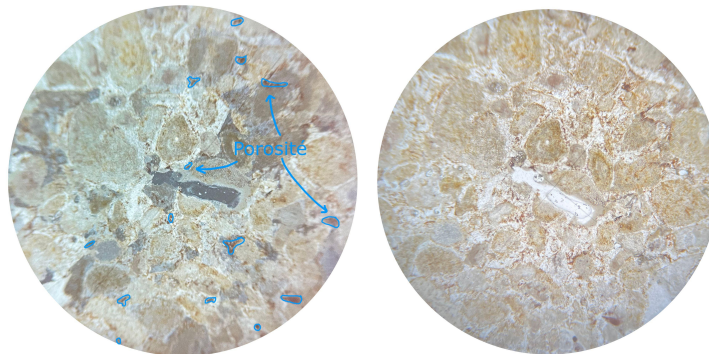
La roche de Lavoux que nous avons étudiée possède de petites agglomérations de carbonate de calcium CaCO_3 et chaque grain est formé d'un corpuscule central minéral (calcite ou quartz) ou organique. Ces derniers sont entourés de couches concentriques ou radiées de calcite; c'est ce que l'on appelle un calcaire à entroques (chaque entroque correspond à un monocristal de calcite).

Ces roches se sont déposées dans des eaux chaudes très riches en calcaire dissous au voisinage de récifs coralliens, ce qui fera la différence entre les deux pierres étudiées qui ne se sont pas mises en place à la même profondeur, à la même époque et à la même position par rapport au rivage.

Les cercles bleus sur les images correspondent à la porosité; le milieu de montage est non cristallin (résine araldite) donc il reste sombre en LPA (ce que l'on voit sur les photos en bleu foncé/gris).



2. Photographie de lame mince (Lavoux) : LPA (à gauche) / LPNA (à droite)



3. Photographie de lame mince (Lavoux) : LPA (à gauche) / LPNA (à droite)

2. Calcaire à foraminifères de Buxy (BCP1A)

La seconde pierre étudiée est un calcaire provenant d'une carrière à Buxy, aux alentours de Chalon-sur-Saône. C'est une roche sédimentaire carbonatée (calcaire oolithique à entroques).

Ère: secondaire (Mésozoïque)

Époque: Jurassique (moyen)

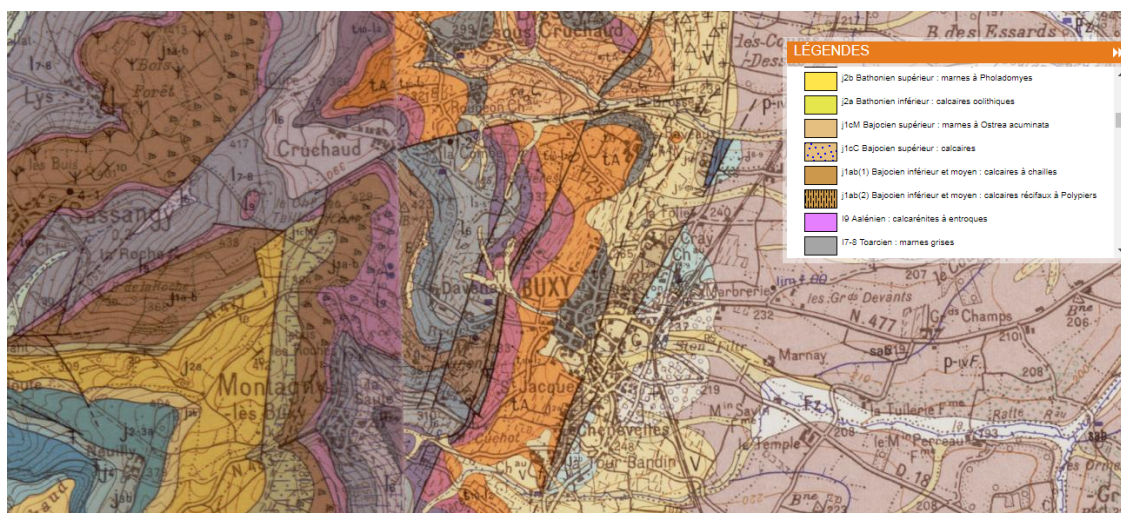
Étage: Aalénien

Âge: 170 millions d'années

Caractéristiques:

-Masse volumique apparent en moyenne: 2650 kg/m³

-Porosité ouverte moyenne: de 0,9% (5) à 4% (6)



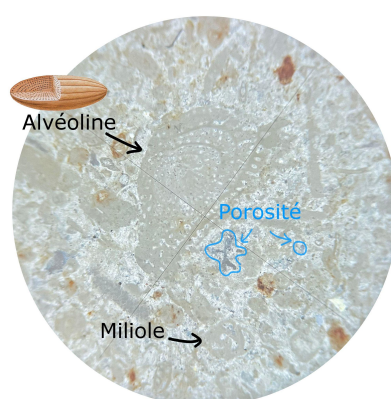
4. Carte géologique aux alentours de Buxy (Infoterre)

La roche de Buxy que nous avons étudiée est un calcaire constitué de débris de roches calcaires préexistantes. Il possède en plus des fossiles d'échinodermes (crinoïdes) ainsi que des entroques, ce qui explique l'aspect lisse et brillant de ses faces.

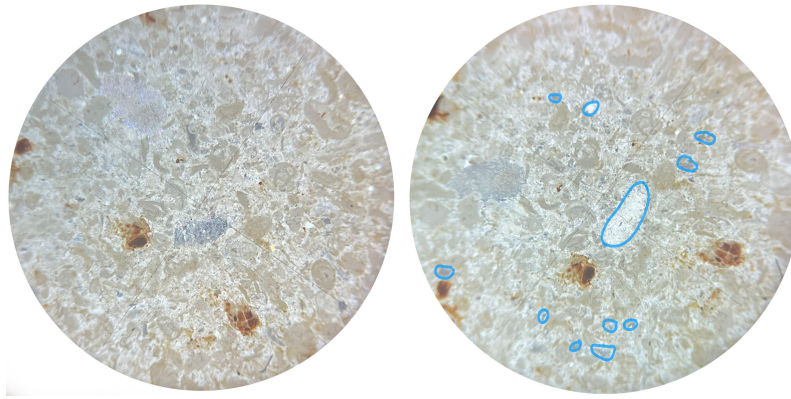
Comme nous l'avons dit précédemment, les deux calcaires que nous avons étudiés n'ont pas la même composition, cette dernière étant due à la différence d'époque, de profondeur lors de la formation et de la position par rapport au rivage.

L'Aalénien moyen est représenté par une sédimentation détritique carbonatée peu profonde où se trouvent des calcarénites et des biocalcarénites (roches sédimentaires qui résultent de la sédimentation d'un sable calcaire par du carbonate de calcium).

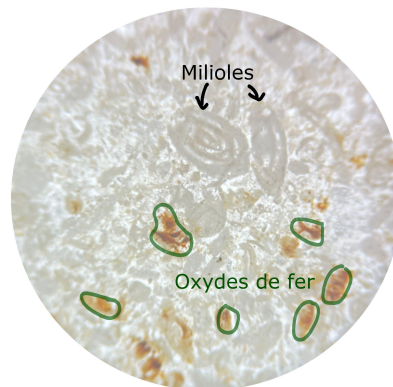
Ce sont ces calcarénites possédant de nombreux débris d'Echinodermes et des Bryozoaires (animaux microscopiques vivant en colonie et fixés) qui sont bien cimentées et contiennent souvent un peu de quartz détritique. La plupart du temps, à l'extrême base de ces couches, il y a existence de niveaux ferrugineux et parfois d'un minerai de fer oolithique (observable à l'ouest de Buxy sur une faible épaisseur). Au Nord de la région de Buxy, on rencontre les calcarénites en bancs massifs, très riches en entroques avec quelques intercalations marno-schisteuses à la base.



5. Photographie de lame mince (Buxy) : LPA



6. Photographie de lame mince (Buxy) : LPA



7. Photographie de lame mince (Buxy) : LPNA

I - POROSITÉ INITIALE DES PIERRES

Afin d'estimer la porosité initiale des pierres, nous avons procédé à plusieurs expériences.

A- Étude au bleu de méthylène

Nous avons étudié la diffusion d'un colorant (bleu de méthylène) dans les deux pierres. Ce faisant, nous cherchions à vérifier l'hypothèse selon laquelle le calcaire de Lavoux serait le plus poreux (selon les données théoriques), et donc laisserait diffuser plus facilement le colorant.

Nous avons pour cela percé plusieurs séries de puits dans plusieurs échantillons de chaque pierre, dont nous avons homogénéisé la profondeur à 1cm à l'aide de gomme adhésive. Les puits ont été remplis entièrement avec du colorant et plusieurs mesures de l'étendue des tâches de diffusion en surface ont été réalisées après absorption complète du colorant.

8. Tableau récapitulatif des tests au bleu de méthylène avant acide

	Aire des tâches moyenne en cm²
Calcaire de Lavoux	3,95
Calcaire de Buxy	2,78

On constate donc qu'effectivement le calcaire de Lavoux est bien le plus poreux des deux calcaires, même si la méthode utilisée reste peu précise car il s'agit uniquement d'une étude en surface réalisée avec une faible quantité de colorant.

B-Etude des lames

Afin d'en étudier la minéralogie, nous avons fait réaliser des lames minces pour chaque type de pierre. Nous avons pu estimer une mesure du pourcentage de porosité grâce à l'outil Mesurim à partir de photographies réalisées à différents endroits pour chaque pierre. En effet, la porosité y apparaît en noir en LPA.

9. Tableau récapitulatif des mesures de la porosité grâce aux lames minces

Calcaire considéré	Porosité
Lavoux (1)	18,3 %
Lavoux (2)	8 %
Lavoux (moyenne)	13,15 %
Buxy (1)	1,4 %
Buxy (2)	2,1 %
Buxy (moyenne)	1,75 %

Les résultats obtenus sont plutôt cohérents avec les valeurs théoriques, même si les outils utilisés restent très imprécis (zones de faible étendue et cerclage réalisé à la main).

C- Immersion des pierres dans l'eau

Une autre manière d'étudier la porosité des pierres est de calculer le volume d'eau absorbé après saturation, correspondant donc à celui des pores.

Nous avons pour cela pesé plusieurs échantillons avant et après saturation en eau : la différence de masse correspond ainsi théoriquement à la masse d'eau absorbée. En connaissant la masse volumique de l'eau (1 g/mL), il est ainsi possible de calculer le volume absorbé par les échantillons. Les mesures ont été réalisées après une durée de trempage de 1h15.

D'autre part, nous avons pu calculer expérimentalement le volume de nos échantillons secs (enveloppés de cellophane, afin qu'ils n'absorbent pas l'eau) en les insérant dans une éprouvette préalablement remplie d'eau et en relevant la variation de volume qui en découle.

La porosité peut ainsi être calculée en réalisant le rapport du volume des pores sur le volume total des échantillons. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

10. Tableau récapitulatif des quantités d'eau absorbée par échantillon (calcaire de Lavoux)

Numéro de l'échantillon	Masse d'eau absorbée (+/- 0,29 mg)	Volume total des échantillons
1	0,48 g	14,7 (+/- 0,29 mL)
2	0,36 g	
3	0,37 g	
4	0,62 g	

11. Tableau récapitulatif des quantités d'eau absorbée par échantillon (calcaire de Buxy)

Numéro de l'échantillon	Masse d'eau absorbée (+/- 0,29 mg)	Volume total des échantillons
1	0,049 g	24 (+/- 0,29 mL)
2	0,039 g	
3	0,34 g	

12. Tableau récapitulatif de la porosité moyenne des échantillons

	Masse d'eau absorbée moyenne (+/- 0,29 mg)	Volume moyen des échantillons (+/- 0,29 mL)	Porosité (moyenne)
Calcaire de Lavoux	0,462325 g	3,675 mL	12,58 (+/- 0,7 %)
Calcaire de Buxy	0,1437 g	6 mL	2,395 (+/- 0,2 %)

On constate que la porosité obtenue est cohérente pour le calcaire de Buxy (elle se situe bien entre 0,9 et 4%). D'autre part, les données expérimentales semblent confirmer le fait que le calcaire de Lavoux soit le plus poreux. Néanmoins, la valeur obtenue pour le calcaire de Lavoux s'écarte de la valeur attendue (indiquée par le fournisseur) de 21,7%. Ceci peut facilement s'expliquer par la faible résolution de l'éprouvette (les graduations étaient marquées tous les 1mL), ce qui constitue une incertitude sur le résultat après lecture. De plus, nous avons pu observer pour les échantillons de Buxy un dépôt de fer lors de l'immersion, qui pourrait constituer une possible perte de masse et fausser en partie la pesée après immersion.

D- Mesure de la porosité grâce à la masse volumique

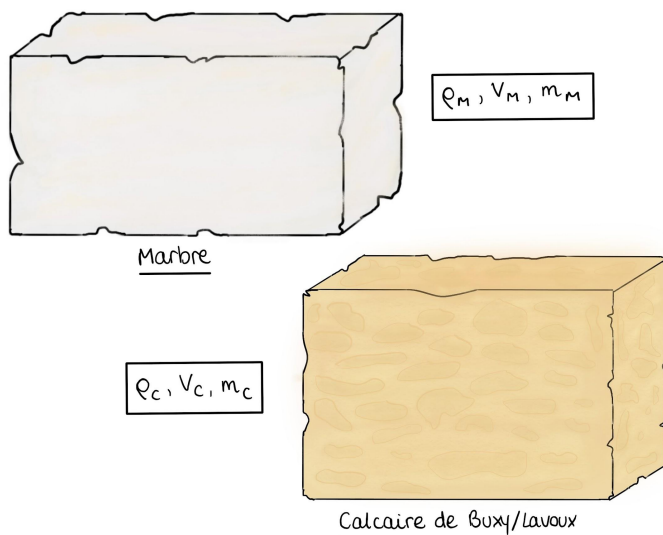
Afin de calculer expérimentalement la masse volumique des pierres, nous avons immergé des échantillons (dont nous avons mesuré la masse) enveloppés de cellophane dans un volume d'eau préalablement mesuré et relevé la variation de volume engendrée par l'immersion. Grâce au même dispositif, nous avons mesuré la masse volumique d'un échantillon de marbre, afin de calculer la porosité des pierres calcaires en comparant ces deux données.

13. Tableau récapitulatif de la masse volumique des échantillons

	Masse de l'échantillon en g (+/- 0,29 mg)	Volume de l'échantillon (en mL). (+/- 0,29mL)	Masse volumique en g/L
Calcaire de Lavoux (échantillon n°1)	37,5630	16	$\rho_{Lavoux,1} = 2350$ (+/- 42,6)
Calcaire de Lavoux (échantillon n°2)	57	25	$\rho_{Lavoux,2} = 2280$ (+/- 26,5)
Calcaire de Lavoux (moyenne)	/		$\rho_{Lavoux,moy} = 2315$
Calcaire de Buxy	32,3632	12	$\rho_{Buxy} = 2700$ (+/- 65,3)

Marbre	158,6239	59	$\rho_{\text{marbre}} = 2689_{(+/- 13,3)}$
--------	----------	----	--

À partir des données expérimentales de masse volumique, nous cherchons à déterminer la porosité des calcaires. On fait pour cela la supposition que le marbre étudié est composé uniquement de calcite et présente une porosité nulle (voir schéma ci-dessous).



L'expression de la porosité P est la

$$P = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{pierre}}} \quad (1)$$

Le volume occupé par les pores du calcaire correspond au volume de la pierre calcaire V_c auquel on soustrait le volume occupé par la calcite. On a donc

$$P = \frac{V_c - V_{\text{calcite}}}{V_c} \iff P = 1 - \frac{V_{\text{calcite}}}{V_c}$$

$$\text{Or } V_{\text{calcite}} = \frac{m_c}{\rho_{\text{calcite}}} \text{ et } V_c = \frac{m_c}{\rho_c}$$

$$\text{Donc } P = 1 - \frac{m_c}{\rho_{\text{calcite}}} \times \frac{\rho_c}{m_c} \iff P = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_m}$$

Or, ayant fait la supposition que le marbre était constitué uniquement de calcite, la masse volumique de la

calcite est égale à la masse volumique du marbre. Donc :

$$P = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_m}$$

On obtient en réalisant l'application numérique les valeurs suivantes de porosité (à partir de la valeur moyenne de la masse volumique pour le calcaire de Lavoux et de la masse volumique théorique pour le calcaire de Buxy) :

14. Tableau récapitulatif de la porosité des échantillons déduite grâce aux masses volumiques

	Porosité
Calcaire de Lavoux	12,59 (+/- 0,3%)
Calcaire de Buxy	1,45 (+/- 0,1 %)

Les valeurs de porosité obtenues sont très cohérentes avec celles précédemment calculées, néanmoins nous avons été obligés de nous servir de la masse volumique théorique pour le calcaire de Buxy, la masse volumique obtenue expérimentalement donnant en effet un résultat incohérent (porosité négative). Cela pourrait être dû au fait que le calcaire de Buxy contient des oxydes de fer (ainsi que de l'argile, du quartz... comme le calcaire de Lavoux) ce qui rendrait l'approximation réalisée lors de notre démonstration (calcaire uniquement composé de calcite) obsolète. De même, le marbre n'est pas uniquement constitué de calcite. Une autre source d'incertitude est la faible résolution de l'éprouvette (graduations tous les 1 mL) ainsi que la possibilité que de l'eau ait réussi à pénétrer dans les pierres (malgré le cellophane) ce qui conduit à une surestimation de la densité.

E - Test de gélivité

Afin de mesurer qualitativement la porosité des pierres, nous avons réalisé des tests de gélivité sur plusieurs échantillons : nous les avons immergé dans l'eau que nous avons par la suite fait geler. Nous souhaitons ainsi vérifier l'hypothèse selon laquelle le calcaire de Lavoux serait le plus affecté par le gel (et donc présenterait une différence plus importante de résistance mécanique avant et après avoir subi un épisode de gel) car il est le plus poreux.

Après fonte de la glace, nous avons réalisé des mesures de résistance pour chaque échantillon à l'aide d'un étai : nous avons relevé le nombre de quart de tours d'étai nécessaires avant fracturation de la pierre.

15. Tableau récapitulatif du nombre de tours avant rupture des échantillons avant et après le gel

	Nombre de tours avant rupture (+/- 0,25 tours)	
Numéro de l'échantillon	Calcaire de Lavoux	Calcaire de Buxy
1	0,5	0,75
2	0,25	0,5
3	0,25	0,5
4	0,25	0,5
Moyenne	0,31	0,56
Témoin (n'ayant pas subi de gel)	0,5	1

On remarque tout d'abord que le calcaire de Buxy semble le plus résistant à la compression, ce qui pourrait notamment s'expliquer par le fait qu'il contient des oxydes de fer. Néanmoins les résultats indiquent qu'il s'agirait de la pierre la moins résistante au gel : le nombre de tours d'étai avant fracture est divisé par 1,79 après gel par rapport au témoin tandis que pour le calcaire de Lavoux le facteur est de 1,61. Cela semble en désaccord avec les résultats attendus : en effet, la pierre de Lavoux, théoriquement et expérimentalement plus poreuse, est la moins affectée par le gel. Ces résultats peuvent s'expliquer par la faible résolution de l'expérience d'une part (la pression appliquée a été mesurée en quart de tours). D'autre part, de multiples facteurs peuvent influencer la résistance de la roche au gel, notamment la nature du réseau poreux (des pores de tailles hétérogènes rendent la pierre plus sensible à la microfissuration) ainsi que les propriétés de transfert de la roche (c'est-à-dire la capacité de la pierre à se saturer en eau et à se laisser traverser par un fluide). (7)

II - EXPOSITION DES PIERRES À L'ACIDE

Nous avons étudié l'effet de l'exposition des deux pierres calcaires à l'acide sulfurique. Nous nous sommes concentrés sur plusieurs paramètres : l'évolution de la porosité après exposition à l'acide, mais également la perte de masse provoquée par cette exposition et de manière plus précise les minéraux dissous par l'acide.

A - Etude au bleu de méthylène après acide

Nous avons réalisé plusieurs solutions à différents pH (2.5, 4 et 5.6) situés dans l'ordre de grandeur du pH des pluies acides à l'aide d'une solution mère d'acide sulfurique à 75% et d'un pH-mètre. Nous avons ensuite introduit ces solutions dans plusieurs séries de trous et laissé agir 5 minutes, puis nous avons rincé entièrement les puits à l'eau distillée afin d'évacuer l'acide. Nous avons, après séchage, réalisé à nouveau des tests au bleu de méthylène afin de quantifier l'évolution de la porosité.

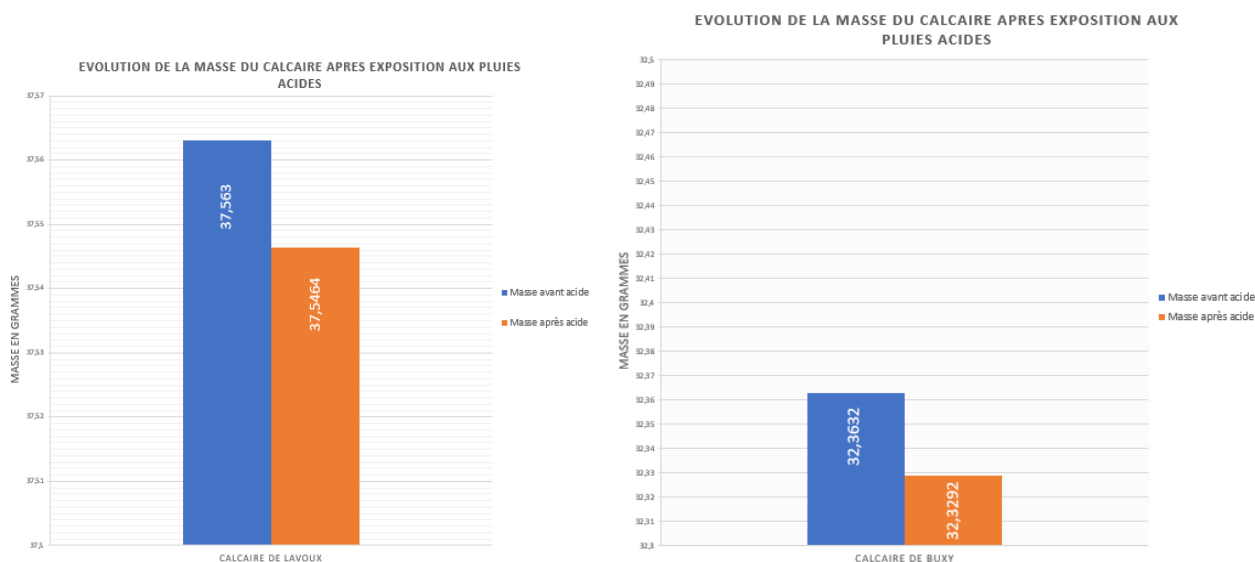
16. Tableau récapitulatif des tests au bleu de méthylène après acide (calcaire de Lavoux)

Numéro de l'échantillon (calcaire de Lavoux)	Aire des tâches à pH= 2,5 en cm ²	Aire des tâches à pH= 4 en cm ²	Aire des tâches à pH= 5,6 en cm ²
1	3,24	3,63	2,47
2	1,74	2,52	1,72
3	3,7	4,5	2,92
4	2,15	2,4	3,00
Moyenne	2,73	3,40	2,27

Nous observons que l'aire des tâches ne suit pas de logique d'évolution particulière, cependant on constate que l'intégralité des tâches a vu son aire diminuer par rapport à l'expérience menée avant exposition à l'acide (aire moyenne de 3,95 cm²), l'acide aurait donc fait diminuer la porosité. Cela pourrait notamment être dû à la précipitation de résidus bouchant les pores de la pierre et réduisant ainsi sa porosité.

B - Evolution de la masse et de la porosité d'échantillons après exposition à des pluies acides

Afin d'imiter l'effet des pluies acides sur les pierres, nous avons fixé deux échantillons à une potence et fait couler 5mL d'acide sulfurique à pH 2.15 sur la surface supérieure des échantillons. Nous cherchions ainsi à quantifier l'effet de l'acide sur les pierres (la perte de masse induite ainsi que la variation de porosité). Nous avons ensuite laissé agir l'acide 5 minutes puis avons rincé abondamment et immergé les pierres pour éliminer l'acide restant. Après séchage, nous avons mesuré la masse des échantillons que nous avons comparé avec la masse initiale.



On constate que la masse des deux échantillons a diminué après exposition à l'acide, ce qui laisserait supposer qu'une partie de la pierre s'est bien dissoute sous l'effet de l'acide.

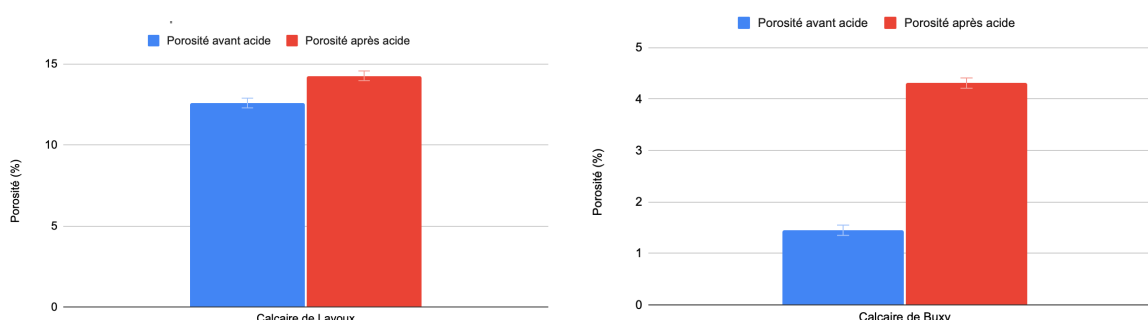
Nous avons par la suite effectué la même expérience de saturation des pierres en eau que celle réalisée avant exposition à l'acide afin de déterminer la porosité des échantillons.

17. Tableau récapitulatif de la porosité des échantillons obtenue grâce à la quantité d'eau absorbée

	Masse d'eau absorbée (+/- 0,29 mg)	Volume de l'échantillon (+/- 0,29 mL)	Porosité
Calcaire de Lavoux	2,28 g	16 mL	14,27 (+/- 0,3 %)
Calcaire de Buxy	0,56 g	13 mL	4,31 (+/- 0,1 %)

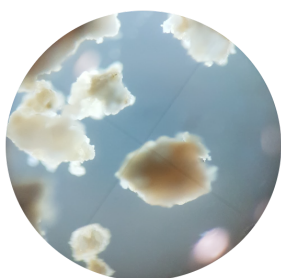
On constate que la porosité des échantillons a augmenté après exposition à l'acide, ce qui est cohérent avec la perte de masse observée (mais est en contradiction avec les résultats obtenus grâce aux tests au bleu de méthylène)

18. Graphes représentant l'évolution de la porosité avant et après acide pour les deux calcaires



D - Dissolution complète à l'acide

Afin d'étudier l'effet précis de l'acide sur les roches, nous avons réalisé une dissolution complète d'un échantillon de la roche de Buxy dans une solution d'acide sulfurique (malheureusement le calcaire de Lavoux n'a quasiment pas été altéré par l'acide, ce qui nous a empêché de réaliser l'expérience sur cette pierre). Nous avons par la suite récupéré les minéraux restants grâce à une filtration Büchner, que nous avons pu étudier au microscope optique polarisant.



19. Observation du produit après dissolution au M.O

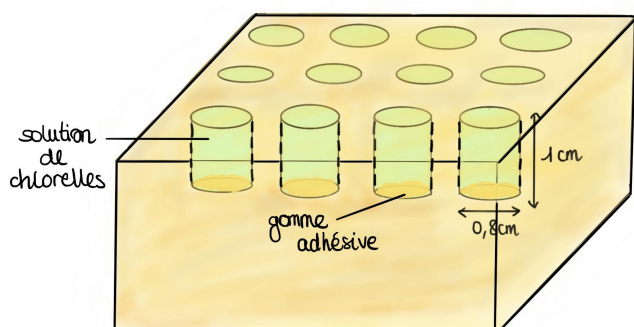
Un test à l'acide chlorhydrique permet de montrer que le filtrat obtenu ne contient pas de carbonate de calcium : il n'y a pas effervescence. Le produit obtenu est friable et happe la langue, ce qui permet de supposer qu'il contient de l'argile (ce qui serait cohérent avec les observations menées sur les lames, montrant que le calcaire de Buxy est composé d'intercalations de roches marno-schisteuses). L'observation au microscope optique montre des cristaux translucides semblables à du quartz, qui était également visible sur la lame. Enfin, on constate la présence d'un ciment ocre, pouvant correspondre à un ciment ferrugineux.

III - EXPOSITION DES PIERRES AUX CHLORELLES

Afin de réparer les dégâts causés par les pluies acides sur les pierres calcaires, nous avons étudié l'effet d'une exposition des pierres aux chlorelles. Le but était de faire précipiter le calcaire en surface grâce à la consommation du CO_2 par les algues, afin de réduire la porosité de la pierre.

A - Exposition aux chlorelles

A partir d'une solution préalablement concentrée en chlorelles, nous avons rempli les trous des différentes pierres (exposées à l'acide ou non) dont la profondeur était homogénéisée à 1cm grâce à de la gomme adhésive. Afin d'éviter l'évaporation de l'eau, chaque bloc de pierre était immergé jusqu'à sa surface dans une eau à pH 9 (pH idéal pour la culture des chlorelles). Toutes les pierres ont donc été exposées à la même quantité de chlorelles durant sept jours.



B - Etude au bleu de méthylène après chlorelles

Nous avons réitéré les études de diffusion du colorant après exposition aux chlorelles pour les différentes pierres (exposées ou non à l'acide) ainsi que pour une pierre témoin exposée aux mêmes conditions que les autres (immergée dans de l'eau à pH 9) mais n'ayant pas été mise en contact avec les chlorelles.

20. Tableau récapitulatif des tests au bleu de méthylène après exposition aux chlorelles

Calcaire de Buxy avec acide / avec chlorelles	Moyenne des tâches: 1,53 cm ²
Calcaire de Lavoux avec acide / avec chlorelles	Moyenne des tâches: 2,15 cm ²
Calcaire témoin (Lavoux) sans acide / avec chlorelles	Moyenne des tâches: 3,36 cm ²
Calcaire témoin (Lavoux) sans acide / sans chlorelles	Moyenne des tâches: 3,95 cm ²

CONCLUSION

Concernant les mesures de porosité avant acide, la plupart des expériences sont cohérentes entre elles et avec les valeurs théoriques, puisque nous obtenons des valeurs de porosité comprises entre 12,58 et 13,15% (pour le calcaire de Lavoux) et entre 1,4 et 2,4% (pour le calcaire de Buxy). Nous pouvons donc en conclure que le calcaire de Lavoux est la pierre la plus poreuse des deux. Cependant, il existe quelques incertitudes quant à nos résultats : les mesures que nous avons pu réaliser sur les lames de Terrae Genesis sont relatives à notre interprétation. De plus, la porosité du calcaire de Buxy que nous avons mesuré expérimentalement est négative, on a donc utilisé une valeur théorique pour conclure sur cette expérience.

Nous avons constaté que l'acide sulfurique dissout tous les carbonates de calcium pour le calcaire de Buxy, il reste alors seulement des résidus d'argile et d'oxydes de fer. Nous n'avons pas pu cependant conclure sur l'effet de l'acide sulfurique pour le calcaire de Lavoux, ceci fait partie des limites de notre expérience.

Nous avons pu constater à la fin de notre expérience, une perte de masse significative des roches étudiées. On constate également une modification de la porosité pour nos échantillons de calcaire, néanmoins les résultats montrant des évolutions différentes selon les expériences, il nous est impossible de conclure précisément quant à l'effet de l'acide sur la porosité.

A l'issue de l'exposition des pierres aux chlorelles, nous obtenons les résultats suivants :

- La surface des auréoles dues au bleu de méthylène pour une pierre testée à l'acide sulfurique a diminué (2,27 cm² au minimum contre 2,15 cm² après chlorelles pour le calcaire de Lavoux)
- Pour une pierre témoin n'ayant pas été soumise à l'acide, la surface des auréoles a également diminué (3,36 cm² contre 1,88 cm² avec la solution de chlorelles)

Notons cependant les quelques limites et potentielles erreurs de nos expériences avec les chlorelles. Les expériences d'exposition des pierres aux chlorelles ont été réalisées à notre domicile sur une durée de 7 jours. Ainsi, malgré nos efforts pour recréer un environnement commun, il existe malgré tout une différence quant aux conditions d'expérience : degré d'ensoleillement, nature de la solution servant à immerger la pierre (car le papier pH utilisé pour vérifier le pH de la solution est imprécis), concentration en chlorelles dans les puits variable (car certaines sont peut-être mortes au cours de l'expérience).

Pour conclure ce rapport, nous pouvons affirmer que les chlorelles agissent contre la porosité, que la pierre soit soumise aux pluies acides ou non. Il serait donc judicieux pour un architecte restaurateur en bâtiments d'employer la méthode d'exposition aux chlorelles afin de sauvegarder les bâtiments calcaires de notre patrimoine. Cette technique est aussi une alternative plus écologique à l'utilisation traditionnelle d'enduits.

BIBLIOGRAPHIE

(1) AGENCE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE. *Les oxydes d'azote*.

[https://expertises.ademe.fr/professionnels/entreprises/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/oxydes-dazote-nox/definition-sources-demission-impacts#:~:text=Les%20diff%C3%A9rents%20oxydes%20d'azote,'azote%20\(NO2\).](https://expertises.ademe.fr/professionnels/entreprises/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/oxydes-dazote-nox/definition-sources-demission-impacts#:~:text=Les%20diff%C3%A9rents%20oxydes%20d'azote,'azote%20(NO2).) [page consultée le 04/05/22]

(2) WERNER, W., *Oxydes d'azote*.

[https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/WWNOX.htm#:~:text=%C3%80%20part%20le%20protoxyde%20d,acide%20nitreux%20et%20acide%20nitrique\).](https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/WWNOX.htm#:~:text=%C3%80%20part%20le%20protoxyde%20d,acide%20nitreux%20et%20acide%20nitrique).) [page consultée le 04/05/22]

(3) SHAPLEY, P., *Limestone and acid rain*. University of Illinois, 2011.

<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem1/L26/3.html> [page consultée le 04/05/22]

(4) ACADEMIE DE GRENOBLE, *La dissolution du calcaire*.

http://www.ac-grenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/TS/Fau/eau_environnement/co/calcaire.html#:~:text=Le%20calcaire%20est%20tr%C3%A8s%20peu,de%20la%20dissolution%20du%20calcaire. [page consultée le 04/05/22]

(5) BUXY-LITHOSCOPE <https://lithoscopectmnc.com/calcaire/buxy/6848/> [page consultée le 15/05/22]

(6) Rocamat <https://www.rocamat.fr/pierre-de-buxy-bayadere/> [page consultée le 15/05/22]

(7) WALBERT, C., *Endommagement par le gel de pierres calcaires utilisées dans le patrimoine bâti : étude du comportement hydromécanique*. Matériaux. Université de Cergy Pontoise, 2015. [page consultée le 25/05/22]