



Caractérisation Physico-Chimique des Enduits Anciens et de Restauration de la Muraille (Al Moahades) Bab Chaâfa de la Médina de Salé : Etude Comparative

F. ALLALI¹, M. MONSIF², N. IDRISSE KANDRI^{1*}, A. ZEROUALE²

¹Laboratoire de la Chimie Appliquée, Faculté des Sciences et Techniques B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – Atlas - Fès – Maroc.

²Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Faculté des Sciences et Techniques B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – Atlas - Fès – Maroc.

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

*Corresponding Author. E-mail: idrissi.nou@voila.fr ; Tel: (+212663258377)

Résumé

La problématique de la préservation de notre patrimoine bâti est un défi culturel et scientifique d'importance capitale voire stratégique étant donné que bon nombre de monuments au Maroc ont connu des dégradations très graves. Sachant que les réfections des enduits de façades et d'intérieurs font partie des travaux les plus courants dans les chantiers de restauration, il est important d'étudier la composition de ces enduits pour s'assurer de la complémentarité des propriétés des matériaux utilisés et d'une bonne interaction avec le support. Dans le même but notre travail consiste à caractériser des enduits originaires d'une enceinte de l'ancienne médina de Salé (tranche d'une muraille Almoahades à proximité de Bab chaâfa), ainsi que les matériaux utilisés pour la restauration de la muraille par des méthodes d'analyse physico-chimique comme la diffraction aux rayons X, la fluorescence X, la spectroscopie infrarouge, et chimique par calcimétrie et traitement thermique. L'analyse par diffraction aux rayons X a révélé la présence des phases cristallines suivantes (calcite, quartz et dolomite) dans les enduits originaux et ceux utilisés pour la restauration de la tranche étudiée de la muraille historique de Salé, tandis que la fluorescence X a permis la détermination des teneurs en éléments majoritaires contenus dans nos deux enduits (à savoir : SiO, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃...). Quant à la spectroscopie infrarouge, elle a permis de confirmer les résultats obtenus par DRX. L'ensemble de ces résultats a permis de montrer des différences au niveau de la composition chimique des deux enduits ancien et de restauration influençant ainsi la qualité et l'efficacité de la restauration de la muraille Almoahades de l'ancienne médina de Salé.

Mots Clés: Enduits, restauration, chaux, analyse physico-chimique, monument, rempart.

Abstract

The issue of the preservation of our architectural heritages is a cultural and scientific challenge seeing that many monuments in Morocco have known very serious damage. Knowing that the repair of the facade and the interior coatings are the most current work in the building restoration sites. It is significant to study the composition of these coatings to make sure that the properties of the materials used are complementary and they have a good interaction with the support. The aim of this research is to characterize the coatings from a historical wall of the Medina of Salé that dates back to the Almoahads), as well as the materials used for the restoration of the wall by physico-chemical analysis as the X-ray diffraction, X-ray fluorescence, infrared spectroscopy, by chemical method (calciometry) and by thermal treatment. Analysis by X-ray diffraction revealed the presence of the following crystalline phases (calcite, quartz and dolomite) in the original coatings and in that used for the restoration of the studied historic wall of Sale, while the X-ray fluorescence allowed the determination of the percentages of major elements contained in our two coatings (SiO, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃...). As for infrared spectroscopy, it has confirmed the results obtained by XRD. All of these results have shown differences in the chemical composition of the two coatings, the old and restoration one, that can influencing the quality and effectiveness of the restoration of almoahades wall of the old medina of Sale.

Keys Words: Coatings, restoration, lime, physico-chemical analysis, monument, historic wall.

1.Introduction

Le Maroc dispose d'un patrimoine architectural riche et varié. Ses mosquées, ses minarets, ses médersas, ses casbahs, ses palais, ses nécropoles et ses remparts en témoignent. La ville de Salé, rivalisée par la capitale du Maroc Rabat se distingue par sa situation géographique et son port qui ont fait d'elle un centre d'échanges entre l'Europe et l'Afrique. A l'époque des Almoahades au XII^{ème} siècle et des Mérinides au XIV^{ème} siècle, elle a connu un important développement architectural, d'où l'accrue en œuvres monumentaux. En effet, sa médina dispose des remparts qui servaient de protection en temps de guerre et se comptent parmi les ouvrages défensifs

islamiques les plus anciens du Maroc. Ces remparts sont flanqués par des tours barlongues et ponctuée par des portes urbaines dans la pure tradition des enceintes médiévales de l'Occident. Ils s'étendent sur un périmètre de 4,5 Km et délimitent une superficie de 90 hectares. Etant des remparts almohades, ils sont construits en béton d'excellente qualité qui contient un tiers de chaux, alors que la proportion habituelle est seulement d'un sixième ou même d'un huitième. Le béton almohade demeure le plus riche parmi tous [1]. Vu leur importance historique et culturelle, l'ensemble des remparts a été classé monument historique en octobre 1914 [2].

L'emplacement de la médina de Salé à côté de l'océan atlantique (façade occidentale) et en face à l'embouchure de Bouregrag (façade méridionale) expose son patrimoine architectural à plusieurs phénomènes de dégradation comme l'humidité, la photo oxydation, la salinité, la remontée capillaire, la présence de polluants....

Dans le souci de sauvegarde du patrimoine bâti de Salé, plusieurs interventions de restauration ont eu lieu et ont concerné la totalité des remparts y compris la tranche située entre Bab chaafa et Borj Eroukni dont les travaux de restauration remontaient à l'année 2012 (Figure 1).



Figure 1 : Tranche d'une muraille Al Moahades (Bab Chaâfa) de la médina de Salé en phase de restauration.

Une parfaite connaissance de la nature des matériaux ayant servi à sa construction et à sa restauration s'avère nécessaire afin d'améliorer l'efficacité et la qualité d'une restauration ultérieure.

Etant donné que les mortiers historiques sont des systèmes complexes, contenant des liants aériens ou hydrauliques ou un mélange des deux, des agrégats qui ne sont pas toujours cristallins et des additifs qui interagissent avec le liant [3]. Leur caractérisation nécessite la combinaison de plusieurs techniques comme, la diffraction aux rayons X, l'analyse thermique, la spectroscopie infra-rouge, l'analyse chimique, etc..., permettant la détermination de la composition et de certaines caractéristiques des mortiers. [4]. Ces techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser des mortiers romain et médiévale [5-12].

Dans notre travail la caractérisation et d'identification des différents constituants des deux types d'enduits original et celui utilisé lors la restauration de la muraille Almoahades de Bab Chaâfa de la médina de Salé, a été effectuée par les méthodes physico-chimiques suivantes : diffraction aux rayons X, fluorescence X, et Spectroscopie Infrarouge, avec Traitement thermique et calcimétrie. Afin de faire une étude comparative et ce dans le but d'améliorer les interventions de restauration du patrimoine bâti.

2. Matériels et Méthodes

2.1 Matériels :

Deux types d'échantillons d'enduits ont été collectés sur le terrain et séchés à 60°C puis broyés finement.

L'enduit original prélevé directement sur la muraille de Bab chaafa A₂ et celui de restauration B₂ qui a été échantillonné lors des travaux de restauration de la muraille, effectuée en 2012.

2.2 Méthodes :

2.2.1 Diffraction aux rayons X (DRX)

L'analyse par DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X de type Pert Pro avec une anode de cuivre et un monochromateur de radiation K α (Cu) de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. La tension appliquée est de 40 kV avec une intensité de courant de 30 mA. L'enregistrement des diffractogrammes se fait entre 10 et 70 degré en 2θ avec un pas de 0.016 degré toutes les 40 secondes.

2.2.2 Spectroscopie IRTF-ATR

Le spectromètre utilisé est de type BRUKER IRTF-ATR de modèle VERTEX 70, avec une résolution de 4 cm^{-1} en 16 scans permettant de collecter les données dans un intervalle allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont placés directement sur le cristal ATR (diamant de réflexion). Le mode utilisé est la "Réflectance Totale Atténuée" (ATR).

2.2.3 Fluorescence X

Le spectromètre de fluorescence X (WD-XRF) utilisé est un spectromètre séquentiel Axios de marque Panalytical avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure allant du Bore à l'Uranium.

2.2.4 Calcimétrie

Le pourcentage des carbonates a été déterminé à l'aide d'un calcimètre de Bernard qui permet de mesurer le volume de CO_2 dégagé par action de l'acide chlorhydrique (HCl) sur les carbonates contenus dans les échantillons.

2.2.5 Traitement thermique

Le traitement thermique des échantillons a été effectué dans un four à moufle permettant d'atteindre une température de 1000°C . Les pertes en masse ont été déterminées à différentes températures.

3. Résultats et discussions

3.1 Analyse par DRX

L'analyse par DRX a été établie pour cinq échantillons d'enduit original A_2 (figure 2), celui utilisé pour la restauration B_2 avant et après lavage (figures 3 et 4) et enfin après avoir subi un traitement thermique à 1000°C pour A_2 (figure 5) et B_2 (figure 6). Les résultats de l'analyse par diffraction aux rayons X sont regroupés dans le tableau 1.

Le dépouillement des diffractogrammes obtenus pour A_2 (Figure 2), montre que cet enduit est constitué essentiellement du quartz SiO_2 et de la calcite CaCO_3 . Cependant, on note une présence de l'albite (A), espèce minérale du groupe des silicates de la famille des feldspaths de formule chimique $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [13-15].

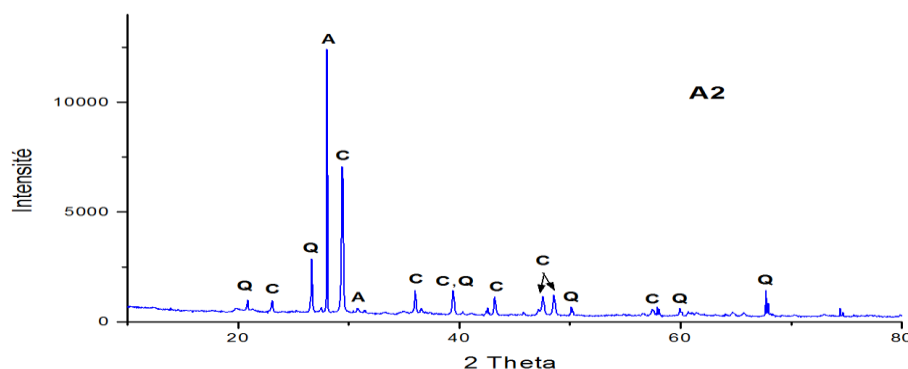


Figure 2: Spectre DRX d' A_2 . (C: Calcite ; Q: Silice ; A: Albite)

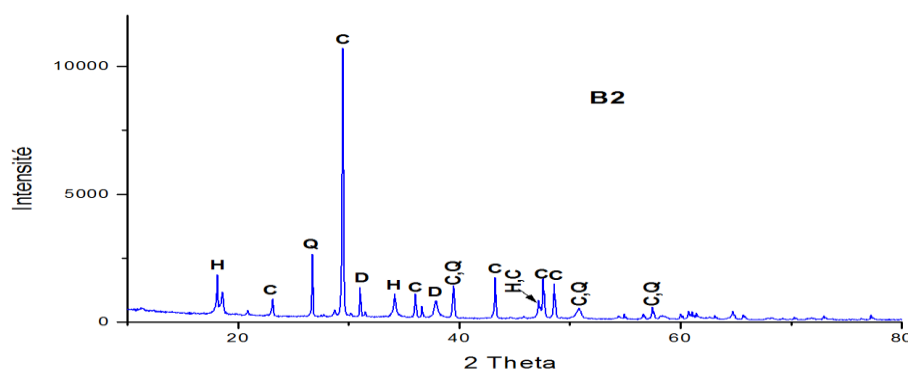


Figure 3 : Spectre DRX de B_2 . (C: calcite ; Q: silice ; D: Dolomite; H; Hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$))

Les diffractogrammes obtenus pour l'enduit B₂ (Figure 3), indiquent la présence de la calcite CaCO₃, de la silice quartz SiO₂ et de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ qui montrent que le processus de durcissement de la chaux, appelé carbonatation n'est pas encore achevé, avec une présence de la Dolomite CaMg(CO₃) [16]. Dans le but d'éliminer la phase siliceuse majoritaire et de révéler la présence des phases mineures, un lavage de l'échantillon B₂ a été effectué.

Le dépouillement des diffractogrammes de l'enduit B₂ (Figure 4) lavé a révélé la présence de la calcite CaCO₃ et de la Brucite Mg(OH)₂. Cette dernière, est le produit du lavage réalisé, ce qui a entraîné la dissolution de la dolomite présente dans l'échantillon brut avec une solubilisation de l'hydroxyde de calcium.

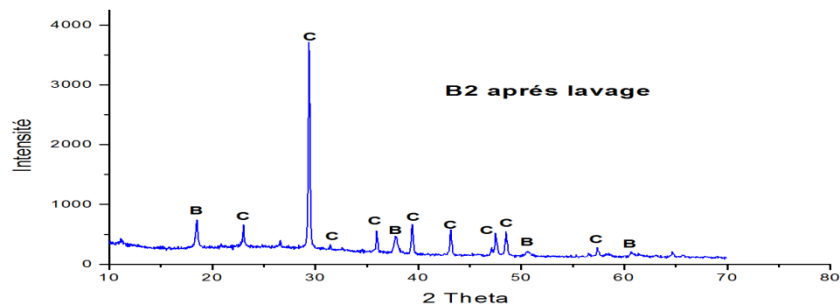


Figure 4 : Spectre DRX de B₂ après lavage. (C: calcite ; B : Brucite)

Pour s'assurer de l'identification des phases, les échantillons A₂ et B₂ ont été calcinés à 1000°C puis analysés par DRX. Les diffractogrammes obtenus (figures 5 et 6), présentent des pics fins et bien résolus indiquant la présence d'oxydes SiO₂ et CaO pour les deux enduits. On note également la présence de l'oxyde MgO pour l'enduit B₂. Ce qui confirme les résultats déjà obtenus pour les échantillons bruts.

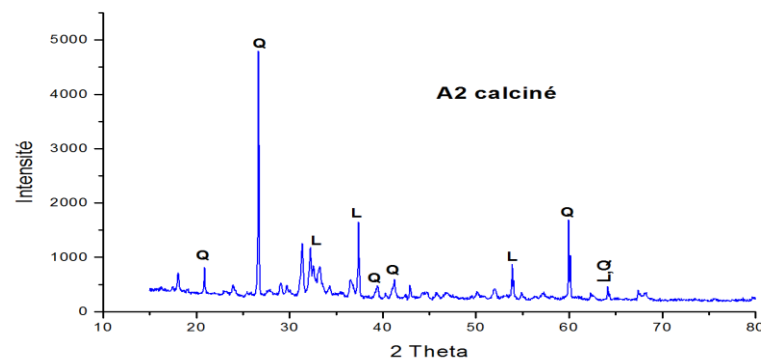


Figure 5 : Spectre DRX de A₂ calciné à 1000°C. (Q: SiO₂ Quartz ; L: CaO (chaux))

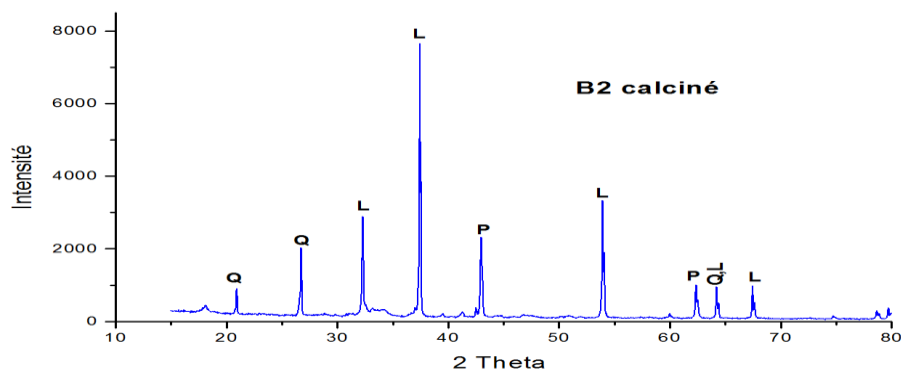


Figure 6 : Spectre DRX de B₂ calciné à 1000°C. (Q: SiO₂ Quartz; L: CaO (chaux); P: MgO (Periclase))

Tableau 1: Bilan des résultats obtenus par DRX : (+) : présent; (-) : Absent

Echantillon	Calcite (C)	Quartz (Q)	Dolomite (D)	Albite (A)	Brucite (B)	Hydroxyde de Calcium (H)	Periclase (P)	Chaux (L)
A ₂ (brut)	+	+	-	+	-	-	-	-
B ₂ (brut)	+	+	+	-	-	+	-	-
B ₂ (Lavé)	+	-	-	-	+	-	-	-
A ₂ (calciné)	-	+	-	-	-	-	-	+
B ₂ (calciné)	-	+	-	-	-	-	+	+

3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge IRTF-ATR

L'analyse par spectroscopie IR (figures 7 et 8) permet d'identifier des bandes d'absorption correspondant aux différentes vibrations des liaisons caractéristiques des phases déjà décelées par DRX. Les résultats d'identification des différentes bandes d'absorption apparues sur les spectres IR des deux échantillons d'enduits A₂ (figure 7) et B₂ (figure 8) ont été regroupés dans le tableau 2. Le spectre IR de l'échantillon A₂ a montré deux bandes de vibration d'élongation C-O intenses et bien résolues à (1413 cm⁻¹, 873 cm⁻¹) et une bande C-O moins intense à 711 cm⁻¹ caractéristiques de la calcite. Le quartz observé en DRX est traduit par l'épaule observé à 1004 cm⁻¹ (vibrations d'élongation de Si-O) et par la bande à 468 cm⁻¹. Le pic large à 3372 cm⁻¹ correspond à la bande d'absorption d'OH (bande de vibration d'élongation) avec une bande de déformation à 1640 cm⁻¹. Le spectre IR de l'échantillon B₂ a montré à peu près les mêmes bandes que celles observées pour l'échantillon A₁ avec un léger déplacement des positions des bandes. Toutefois, certaines bandes sont absentes pour l'enduit de restauration notamment celles des vibrations de liaisons Si-O-Al et de l'eau adsorbée. Les valeurs des positions de bandes d'absorption sont en bon agrément avec celles rapportées de la littérature [17-20]. L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré que l'enduit A₂ est plus hydraté que l'enduit B₂ du fait que la bande attribuée à la silice vers 1029 cm⁻¹ est moins intense que celle caractéristique de la même liaison pour A₂ [18].

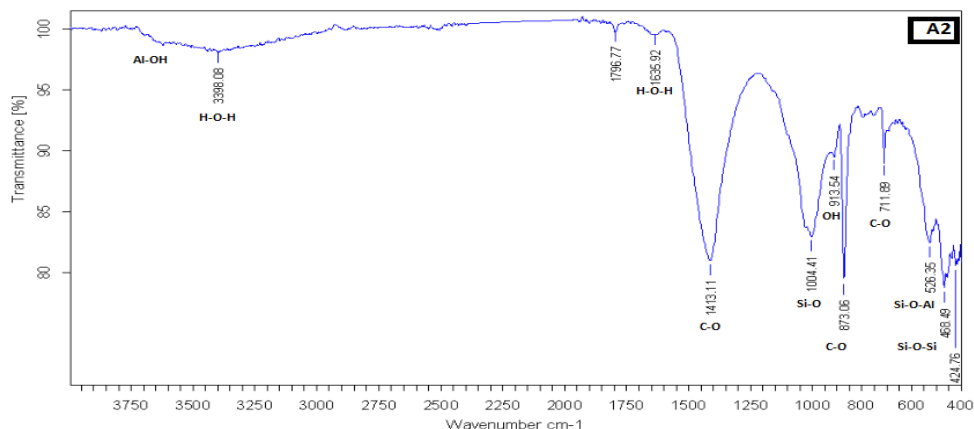


Figure 7 : Spectre infrarouge de l'enduit A₂

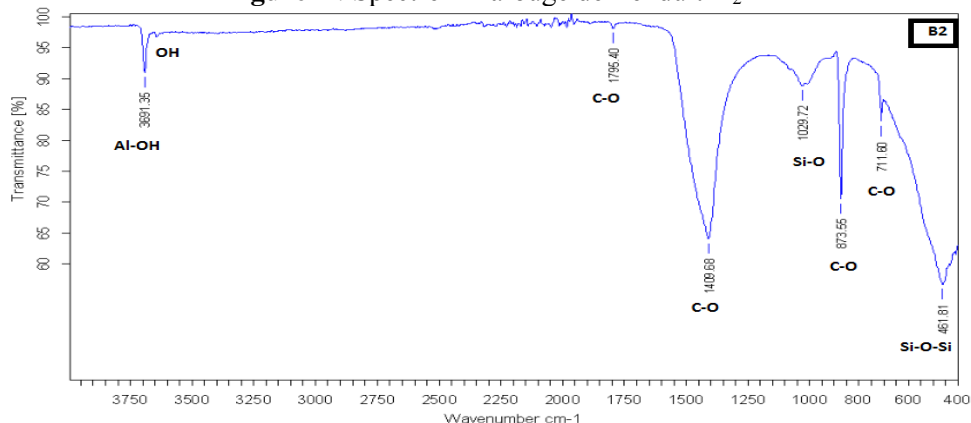


Figure 8 : Spectre infrarouge de l'enduit B₂

Tableau 2 : Bandes infrarouge et leurs attributions.v : vibration d'élongation ; δ : déformation ; as : asymétrique

Nombre d'onde (cm-1)		Attributions
A ₂	B ₂	
468	461	v Si-O-Si
526	-----	v Si-O-Al
711	711	v ions carbonates (CO ₃ ²⁻)
873	873	v _{as} dans le plan de C-O
913	-----	δ OH liée à 2Al ³⁺
1004	1029	v Si-O
1413	1409	v _{as} hors plan de C-O
1650	-----	v H-O-H de l'eau
1796	1796	v harmonique de C-O
3398	-----	v d'eau absorbée
3689	3691	v Al-OH

3.3 Traitement thermique

Le traitement thermique des échantillons a permis de définir cinq intervalles de température correspondant à des pertes en masse significatives (Tableau 3), dues aux :

- dégagement d'eau hygroscopique pour des températures inférieures à 120°C,
- départ d'eau des sels hydratés entre 120 et 200°C [6],
- perte d'eau liée aux carbonates de Magnésium et aux minéraux argileux entre 200 et 400°C [21],
- décarbonatation des carbonates de magnésium et de l'eau chimiquement liée entre 400 et 600°C [21],
- décarbonatation de la calcite entre 600 et 1000°C [21].

Les résultats obtenus par cette analyse confirment le caractère hydraulique de l'enduit original.

Tableau 3 : Résultats du traitement thermique des échantillons A₂ et B₂

Echantillon	Perte en masse (%)					Perte en masse totale(%)
	<120°C	120-200°C	200-400°C	400- 600°C	>600°C	
A ₂	2,365	0,15	2,17	3,595	19,18	27,46
B ₂	0,85	0,15	4,15	1,1	29,16	35,41

3.4 Dosage des carbonates.

Le dosage des carbonates de calcium par calcimétrie a permis de faire la corrélation entre le pourcentage de CO₂ dégagé et les pertes de masse dues à la décarbonatation lors de l'analyse thermique (Tableau 4).

Tableau 4 : Résultats du dosage des carbonates par calcimétrie.

Echantillon	% CO ₂ par Calcimétrie	% CO ₂ par traitement thermique
A ₂	18,17	19,8
B ₂	30,26	29,16

3.5 Analyse par Fluorescence X

L'analyse élémentaire des deux enduits (Tableau 5) a permis de montrer les différences suivantes:

- Teneurs élevées en CaO et MgO et faibles en SiO₂, Al₂O₃ et en Fe₂O₃ pour l'enduit B₂. Ce qui réfère à l'utilisation d'une chaux aérienne dolomitique pour l'enduit de restauration.
- Teneurs élevées en SiO₂, CaO, Al₂O₃ et en Fe₂O₃ pour A₂, ce qui montre l'utilisation d'une chaux hydraulique pour l'enduit original.

Tableau 5: Analyse élémentaire par fluorescence X des échantillons A₂ et B₂

Concentrations massique en %	A ₂	B ₂
Perte au feu	22,9	34,6
SiO ₂	25,8	7,77
CaO	23,9	27,3
Al ₂ O ₃	11,3	2,85
Fe ₂ O ₃	6,29	2,06
MgO	1,55	24,3
Na ₂ O	3,25	0,317
K ₂ O	0,758	0,207
SO ₃	0,563	0,08

- L'enduit A₂ contient des teneurs plus élevées que B₂ en oxydes alcalins (Na₂O et K₂O) confirmant ainsi le caractère hydraulique de l'échantillon A₂, ce qui lui confère une résistance plus importante. En effet l'argile siliceuse contenue dans les liants hydrauliques se combine au calcaire durant la cuisson, provoquant ainsi une vitrification naturelle de la Chaux [22].

Conclusion

Les investigations menées et les résultats obtenus permettent d'atteindre deux objectifs:

- caractériser et identifier la composition minéralogique et chimique les deux enduits, original et celui de la restauration de la muraille historique de Bab Chaâfa ;
- aboutir à une étude comparative des deux enduits.

La diffraction aux rayons X, la spectroscopie Infrarouge, l'analyse thermique, la calcimétrie et la fluorescence X, se sont avérées très importantes pour la caractérisation des constituants minéralogiques et chimiques des enduits examinés, montrant des différences et des similitudes entre les deux enduits. Ainsi les résultats obtenus ont montré que :

- La calcite est le composé principal du liant et que le quartz est présent dans les deux enduits comme agrégat.
- Le liant de l'enduit original est purement calcique puisqu'il contient une faible quantité de MgCO₃.
- L'enduit de restauration contient, en plus de la calcite, un pourcentage important de dolomite. Ce qui réfère à l'utilisation d'une chaux magnésienne.

Cette étude a permis de caractériser et d'identifier les phases constituant les deux enduits, original et celui de la restauration de la muraille historique de Bab Chaâfa. L'analyse des différents résultats obtenus a montré une différence dans la composition chimique des deux types d'enduit qui pourrait avoir une influence sur la qualité et l'efficacité de la restauration.

Références:

1. Arradi .A., Belatik .M., Ettahiri A., Rabat Capitale moderne et ville historique, *Proposition d'inscription sur la Liste du patrimoine mondial soumise par le Royaume du Maroc Janvier* (2011) 116.
2. Dahir du 10 octobre 1914 portant classement comme monument historique de l'enceinte de la ville de Salé, *Bulletin officiel de l'Empire chérifien - Protectorat de la République française au Maroc*.104 (19 octobre 1914) 786.
3. Moropoulou .A., Bakolas. A., Bisbikou. K., *J.Cult.Herit.* 1 (2000) 45–58.
4. Paama L., Pitkanen. I., Ronkkomaki. H., Peramaki. P., *Thermochim. Acta.* 320(1–2) (1998) 33–127.
5. Moropoulou. A., Bakolas. A., Bisbikou. K., *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 95-779.
6. Maravelaki-Kalaitzaki. P., Bakolas. A., Moropoulou. A., *Cem. Concr. Res* 33(5) (2003) 651–61.
7. Riccardi. MP., Duminuco. C., Tomasi. P., Ferloni. P., *Thermochim. Acta.* 321(1–2) (1998) 207–14.
8. Alvarez. JI., Navarro. I., Martin. A., Garcia. C., *Cem. Concr. Res.* 30(9) (2000) 1413–9.
9. Bruni. S., Cariati. F., Ferno. P., Pozzi. A., Toniolo. L., *Thermochim. Acta.* 321(1–2) (1998) 161–5.
10. Bakolas. A., Biscontin. G., Moropoulou. A., Zendri. E., *Thermochim. Acta.* 321(1–2) (1998) 151–60.
11. Franzini. M., Leoni. L., Lezzerini. M., *J. Cult. Herit.* 1(4) (2000) 365–73.
12. Gleize P. J.P., Silva D. A., Nappi. S., *Cem. Concr. Res.* 30(10) (2000) 1609–14.
13. López A. P., Garcia G. J., Graciac., Obis. M., *Materials Characterization.* 50 (2003) 59–68.
14. Bianchini. G., Marrocchino. E., Vaccaro. C., *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1471–1475.
15. Budak. M., Akkurt. S., Böke .H., *Applied Clay Science* 49 (2010) 414–419.
16. Dekayir. A., Amouric. M., Olives. J., Parron. C. Nadiri. A., Chergui. A., El Hajraoui. A., *C. R. Geoscience* 336 (2004) 1061–1070.
17. Boukir. A., Guiliano. M., Doumenq. P., El Hallaoui. A., Mille. G., *C.R. Acad. Sci. Paris. t. 1Série II c, Electrochimie et photochimie* (1998), 597–602
18. Gleize P. J.P., Motta E. V., Silva D. A., Roman H. R., *Cem. Concr. Res* 31 (2009) 342–346
19. Biscontin. G., Birelli M. P., Zendri. E., *J.Cult.Herit.* 3 (2002) 31–37.
20. Bhaskar J. S., Gopalakrishnarao. P., *Journal.Mod. Physics.* 1 (2010) 206-210
21. Maravelaki-Kalaitzaki. P., Bakolas. A., Karatasios. I., Kilikoglou. V., *Cem. Concr. Res* 35 (2005) 1577–1586.
22. Labesse. O., Limousin. M., *Rui Manuel Mascate*, (2005) 12.

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>