

*ÉCOLE DOCTORALE Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur*

UMR 7357 ICube GCE

**THÈSE** présentée par :

**Charlotte MUNZER**

Soutenance prévue le : **13 juillet 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Sciences pour l'Ingénieur spécialité Génie Civil

Etude de l'action d'un bioadjuvant aux substances extracellulaires sur la microstructure et les caractéristiques de surface de pâtes cimentaires pour des bétons plus éco-respectueux

**THÈSE dirigée par :**

Mme FEUGEAS Françoise  
M. LECOMTE André

Professeur, INSA de Strasbourg  
Professeur, Université de Lorraine

**RAPPORTEURS :**

Mme ARLIGUIE Ginette  
M. COURARD Luc

Professeur, INSA de Toulouse  
Professeur, Université de Liège

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Examineurs**

M. TRIBOLLET Bernard  
Mme BELHAJ Essia

Directeur de Recherche, UPMC  
Maître de Conférences, INSA de Strasbourg

**Invité**

M. SERRES Nicolas

Maître de Conférences, INSA de Strasbourg



Etude de l'action d'un bioadjuvant aux substances  
extracellulaires sur la microstructure et les caractéristiques de  
surface de pâtes cimentaires pour des bétons plus éco-  
respectueux

## Résumé

L'influence de l'incorporation d'un produit bio sourcé comme adjuvant dans les matériaux cimentaires tant à l'état frais qu'à l'état durci a été étudiée. La présence du bioproduit ne provoque pas de modifications sur les résistances mécaniques et sur la microstructure des pâtes de ciment (ATG/ATD et DRX). Des essais de caractérisation du réseau poreux de mortiers et pâtes cimentaires ont montré un effet du bioproduit sur la qualité de la peau des échantillons. Un protocole de réalisation et de conservation d'échantillons de pâte cimentaire a été mis au point afin de permettre différents essais sur des surfaces identiques dans le cas du projet « substances extracellulaires pour les bétons » impliquant des partenaires microbiologistes. L'étude de l'évolution de l'angle de contact dynamique d'une goutte d'eau posée sur des pâtes de ciment a montré que la présence du bioproduit favorise l'étalement au détriment de la pénétration de celle-ci au sein du matériau, en modifiant la tortuosité des capillaires de la matrice cimentaire. Une méthode d'analyse d'évolution de l'angle de contact en fonction du diamètre de la goutte a été développée et validée avec des données de la littérature. Cette technique originale a permis une détermination précise des angles d'avancée et de recul sur des substrats poreux.

Mots clés : ciment, bioréceptivité, angle de contact, surface, porosité

## Abstract

The influence of the incorporation of a product organically sourced in cementitious materials (at fresh and hardened state) was studied. The presence of the bioproduct does not cause changes on mechanical strength and on cement past microstructure (TGA / DTA and XRD). Porous network characterization tests on mortar and cement paste showed an effect of bioproduct on the quality of skin samples. A protocol of realization and conservation of cement paste samples was developed in order to allow various tests on same surfaces for the microbiologists partners of the « extra cellular substances for concrete » project. The study of the evolution of the dynamic contact angle of a drop of water placed on cement pastes showed that the presence of the bioproduct favored at the expense of spreading the penetration of water within the material, modifying the tortuosity of the capillaries of the cementitious matrix. An analytical method of drop behaviour (contact angle versus diameter) was developed and validated with literature data. This original technique allowed an accurate determination of the angles of advance and retreat on porous substrates.

Key words : cement, bioreceptivity, dynamic contact angle, surface, porosity



*L'ennui naquit un jour de l'uniformité*

Antoine Houdar de la Motte – Fables nouvelles, 1719

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'INSA de Strasbourg, au sein de l'équipe Génie Civil du laboratoire ICube. Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

En premier lieu, mes directeurs de thèse, les Professeurs Françoise Feugeas de l'INSA de Strasbourg et André Lecomte de l'Université de Lorraine, qui ont su me guider tout au long de ce travail.

Les Docteurs Essia Belhaj et Nicolas Serres, Maîtres de Conférence à l'INSA de Strasbourg qui m'ont encadrée et soutenue dans cette aventure. Je tiens à remercier particulièrement le Dr Belhaj, qui malgré son arrivée à l'INSA au milieu de mon doctorat a réussi à prendre en main mon encadrement et à être d'excellent conseil dans de multiples situations. Elle a également été un pilier indispensable sans lequel je n'aurais pas pu arriver à ce résultat.

Je remercie également les personnes qui ont accepté de rapporter mon travail, le Professeur Emérite Ginette Arliguie de l'INSA de Toulouse et le Professeur Luc Courard de l'Université de Liège ainsi que Bernard Tribollet, Directeur de Recherche à l'Université Pierre et Marie Curie d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je tiens à remercier l'ANR qui a financé mon travail ainsi que tous les membres du projet ANR SEPOLBE dans lequel mon travail s'est inscrit, et particulièrement le Dr Thierry Meylheuc, Ingénieur de Recherche et le Dr Caroline Chagnot de l'Equipe B2HM de l'INRA de Massy avec qui j'ai pu partager des moments à la fois très instructifs et très agréables. Je remercie également le Dr Sébastien Roux, Maître de Conférences à l'Université de Nancy, qui m'a accueillie pour différents travaux que j'ai pu faire à Nancy et qui a su me comprendre et me soutenir dans des moments difficiles.

Je remercie les membres de l'Equipe Génie Civil du laboratoire ICube, tant ceux présents à l'INSA que ceux de l'IUT, et particulièrement le Dr Sandrine Braymand, maître de Conférences à l'IUT Génie Civil qui m'a donné le goût de la Recherche en tant qu'étudiante puis en tant que stagiaire de Master2.

Je veux également souligner l'accueil et la bienveillance des membres de l'INSA et de l'IUT avec qui j'ai pu travailler ou échanger, Karine Metzinger et Claude Geist particulièrement, qui ont toujours pris du temps pour m'apporter l'aide dont j'avais besoin.

Mes collègues doctorants méritent bien évidemment un mot dans ce texte, Huan He et Déodonne Kunwufine qui m'ont montré la voie à suivre et Guilhem Dellinger et Karim Ben Ahmed, nos

trajectoires parallèles nous ont permis je crois de nous écouter et de nous soutenir, ce qui est à mon sens indispensable au cours d'une aventure comme un doctorat.

Je remercie aussi de tout mon cœur ma famille et mes amis, qui ont su me soutenir et accepter mes moments de doute et de découragement (chacun à leur manière) : mes parents, Céline, Marine, Florence, Cécile, Bruno, Nicolas, Karl (les 2!), Léo, Fanny, Marion, Lucie, Oriane, Caroline, j'en oublie forcément et je m'en excuse.

Enfin, Paul, merci pour tout ce que tu m'as apporté pendant ces années et pour tout ce que tu continues à m'apporter tous les jours.



## Sommaire

Introduction générale .....	13
I.1. Matériaux cimentaires et adjuvants .....	19
I.1.1. Ciment .....	19
I.1.1.1. Additions minérales et ciments composés .....	20
I.1.1.2. Hydratation du ciment .....	22
I.1.2. Adjuvants.....	30
I.1.2.1. Classification des adjuvants .....	30
I.1.2.2. Les exigences normatives.....	36
I.1.2.3. Bioadjuvant .....	40
I.2. Durabilité et bioréceptivité .....	46
I.2.1. Durabilité des bétons et biocolonisation.....	46
I.2.2. Bioréceptivité .....	48
I.2.3. Paramètres influençant la bioréceptivité des matériaux cimentaires .....	50
I.2.3.1 Influence de la porosité sur la bioréceptivité .....	50
I.2.3.2. Influence de la composition chimique et du pH sur la bioréceptivité .....	53
I.2.3.4. Influence de la rugosité de surface sur la bioréceptivité .....	54
I.3. Energie de surface et angle de contact dynamique.....	57
I.3.1. Equation de Young.....	57
I.3.2. Mouillage.....	58
I.3.3. Angle de contact dynamique .....	61
Conclusion .....	67
Introduction .....	71
II.1. Matériaux et fabrication des échantillons .....	72
II.1.1. Matériaux .....	72
II.1.2. Fabrication des échantillons.....	77
II.2. Essais sur mortier .....	83

II.2.1. Ouvrabilité.....	83
II.2.2. Essais mécaniques .....	85
II.2.3. Porosité .....	87
II.2.3.1. Porosité totale accessible à l'eau.....	87
II.2.3.2. Imbibition capillaire.....	88
II.3. Essais sur pâtes de ciment .....	90
II.3.1. Temps de prise.....	84
II.3.2. Chaleur d'hydratation.....	90
II.3.3. ATG-ATD : Analyses thermogravimétriques et analyses thermo-différentielles.....	91
II.3.4. DRX : Diffraction des rayons X.....	93
II.3.5. Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP).....	94
II.4. Caractérisation de surface .....	98
II.4.1. pH de surface .....	98
II.4.2. Rugosité de surface .....	99
II.4.3. Mesures de l'angle de contact dynamique .....	101
Conclusion .....	105
Introduction .....	109
III.1. Ouvrabilité.....	110
III.2. Evolution de la prise et de l'hydratation.....	112
III.2.1. Temps de prise.....	112
III.2.2. Chaleur d'hydratation.....	113
III.2.3. ATG/ATD .....	116
III.2.4. DRX .....	121
III.3. Essais mécaniques.....	124
III.4. Porosité .....	127
III.4.1. Porosité totale accessible à l'eau.....	127
III.4.2. Imbibition capillaire .....	129
III.4.3. Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP).....	134
III.5. Caractéristiques de surface des pâtes cimentaires bioadjuvantées.....	137

III.5.1. Evolution du pH.....	137
III.5.2. Rugosité de surface .....	139
Conclusion .....	141
Introduction .....	146
IV.1. Evolution du volume de la goutte au cours du temps.....	147
IV.2. Evolution de la forme de la goutte en fonction du temps.....	150
IV.3. Modèle Etallement-Pénétration ( $\theta = f(D)$ ) .....	158
IV.3.1. Validation des modèles théoriques .....	162
IV.3.2. Exploitation des résultats de goutte d'eau sur pastille de pâte cimentaire : $\theta = f(d)$ .....	163
IV.3.3. Détermination des angles $\theta_a$ et $\theta_r$ à partir des courbes $\theta = f(D)$ .....	167
Conclusion .....	171
Conclusion générale.....	172
Références bibliographiques.....	175



# Introduction générale

Le béton est un matériau composite complexe, dont les différents composants lui permettent de s'adapter à des usages très différents grâce à ses caractéristiques physico-chimiques adaptables à des cahiers des charges très variés. Il peut être utilisé pour ses performances mécaniques, esthétiques, sa durabilité exceptionnelle... Dans le contexte du développement durable et pour améliorer son impact environnemental, certains travaux concernant le développement de bétons avec des ciments composés de laitier de haut fourneau, des granulats recyclés sont développés [1]. Lors du gâchage du béton, on ajoute généralement des adjuvants en faible quantité lui conférant des performances variées de résistance à différents environnements. Ces adjuvants sont des produits chimiques dont certains contiennent des substances polluantes issues de l'industrie chimique. C'est pourquoi il semble judicieux de contribuer à développer des adjuvants biosourcés et éco-respectueux dans leur fabrication, qui confèrent ainsi au béton de meilleures propriétés de durabilité les rendant alors plus respectueux de l'environnement.

La compréhension des phénomènes menant à la bio-colonisation des surfaces cimentaires est essentielle pour améliorer la durabilité des ouvrages. La plupart des altérations et des dégradations que peut subir une structure de béton au cours de sa vie seront modifiées par la présence de micro-organismes, dans leur intensité et dans leur vitesse d'apparition et de propagation.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet SEPOLBE : Substances Extra-cellulaires POur Les BEtons (ANR CDII 2012). Ce projet a pour ambition d'élaborer un nouveau bioadjuvant respectueux de l'environnement qui doit se substituer à des produits soumis à autorisation REACH. Il permet de limiter la bio-contamination de la surface de bétons ainsi que d'inhiber la corrosion des armatures. Il est fabriqué à partir de substances extra-cellulaires bactériennes et ne contient que des substances biologiques, biocompatibles avec l'environnement. Ce travail concerne principalement l'action du produit biosourcé sur la pâte cimentaire et les modifications qu'entraîne l'ajout d'un tel produit sur la physico-chimie du liant, des mortiers et bétons. L'étude

des caractéristiques de la surface influençant la bioréceptivité surfacique est menée afin d'évaluer l'action des substances extracellulaires incorporées dans la masse du béton sur ces caractéristiques. En effet, la capacité des microorganismes à coloniser la surface dépend du comportement de cette surface vis-à-vis de l'eau présente dans l'environnement. L'étude de la mouillabilité de la surface est donc importante pour la compréhension des phénomènes de colonisation. La mouillabilité peut être caractérisée par la mesure de l'angle de contact résultant de l'équilibre de trois tensions interfaciales. Cependant, lorsqu'une goutte de liquide est appliquée sur une surface absorbante comme une pâte cimentaire, il n'existe pas de phase d'équilibre dans la mesure où l'angle de contact va varier continuellement en fonction du temps.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres. Un premier chapitre présente un rappel sur les constituants du béton et les différents types d'adjuvants selon la norme NF EN 934-2. L'originalité du projet SEPOLBE est de proposer un produit biosourcé de type biosurfactant comme adjuvant pour les bétons. Une présentation succincte des biosurfactants et de leur utilisation permet de mettre en évidence que bien que les biopolymères soient de plus en plus utilisés dans le domaine de génie civil, aucun adjuvant biosurfactant n'a encore été exploité. C'est pourquoi il apparaît nécessaire d'analyser la pertinence de l'utilisation d'un tel produit par la « méthode absolue » (normative) mais également par la « méthode comparative » (approche performantielle) pour laquelle les essais de gouttes dynamiques sont développés. L'aspect de structure du matériau et de sa surface : porosité et rugosité ainsi que leur effet sur la durabilité du béton sont également présentés.

Les méthodes et techniques expérimentales permettant la caractérisation des mortiers et des pâtes de ciment bioadjuvantées sont présentées dans le deuxième chapitre. Un protocole de réalisation des échantillons de pâte cimentaire (ciment + eau) a été détaillé afin de garantir des états de surface identiques pour un grand nombre d'échantillons testés à la fois dans le cadre de cette thèse mais également pour leur bioréceptivité dans le cadre du projet SEPOLBE. L'évolution de l'hydratation a été déterminée par les essais normalisés de prise et les techniques physico-chimiques notamment des analyses de diffraction des rayons X et des analyses thermogravimétriques (DRX, ATG-ATD). Puis différentes techniques ont permis de caractériser finement l'état de surface des échantillons de pâtes cimentaires (pH, paramètres de rugosité, angle de contact...).

Le chapitre III présente les résultats des essais réalisés sur les mortiers et les pâtes de ciment bioadjuvantées. Dans un premier temps les essais normalisés permettent de valider

l'utilisation du produit biosourcé comme adjuvant pour les bétons. Puis l'effet du produit sur différentes caractéristiques physico-chimiques des mortiers et ciments durcis est évalué.

L'effet du bioadjuvant sur le comportement d'une goutte d'eau déposée sur la surface des pâtes cimentaires bioadjuvantées est analysé dans le chapitre IV. Un modèle analytique, décrivant l'évolution de l'angle de contact en fonction du diamètre est développé puis validé par des données de la littérature. Cette présentation originale permet d'explicitier les 2 principaux phénomènes ayant lieu lors du dépôt d'une goutte sur une surface poreuse : la pénétration et l'étalement de la goutte. Une méthode précise de détermination des angles d'avancée et de recul pour une goutte d'eau posée sur un substrat poreux est également proposée.



Chapitre I :

Matériaux cimentaires et paramètres influençant leur  
biocolonisation



## I.1. Matériaux cimentaires et adjuvants

Les matériaux cimentaires sont largement utilisés dans le domaine de la construction. On désigne par matériaux cimentaires les pâtes cimentaires : mélange ciment-eau, les mortiers : mélange ciment-eau-sable et les bétons : mélange ciment-eau-sable-gravillons (Figure I. 1). De nombreux textes normatifs définissent les proportions limites des différents constituants du béton (normes françaises et européennes). En outre, dans les formulations des bétons, on trouve généralement des adjuvants à des teneurs inférieures à 5% de la masse du ciment NF EN 934 [2]. Ces adjuvants permettent de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques du béton à l'état frais ou durci.

Dans cette première partie du chapitre, l'origine et le phénomène d'hydratation du ciment seront développés puis les différents types d'adjuvants pour bétons seront présentés.

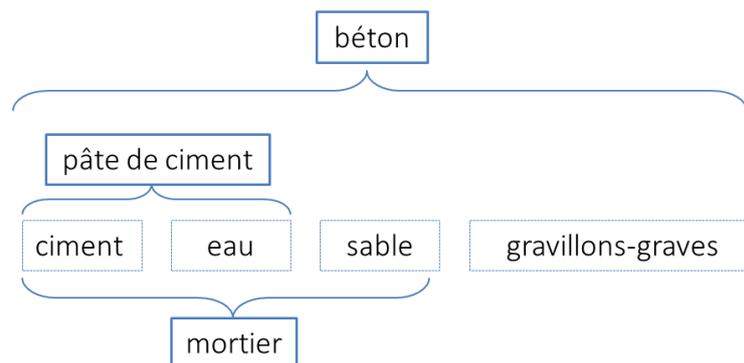


Figure I. 1. Composition des matériaux cimentaires

### I.1.1. Ciment

Le ciment est un liant hydraulique, une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions d'hydratation, et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau [3].

Le ciment CEM I (EN NF 197-1) [4], appelé ciment Portland, est composé principalement de clinker, auquel peuvent être ajoutés différents types d'additifs tel le gypse pour modifier certaines propriétés comme la prise du ciment. Le clinker est composé d'anhydres cristallisés

ou vitreux, principalement composés de silice, d'alumine et de chaux. Les grains de CEM I sont polyphasiques puisque composés d'inclusions de cristaux dans une matrice. L'industrie cimentière utilise une notation abrégée telle que présentée dans le Tableau I. 1.

Tableau I. 1 Notation cimentières des principaux oxydes du ciment

Oxyde	Notation cimentière
CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Na <sub>2</sub> O et K <sub>2</sub> O	N et K
MgO	M
H <sub>2</sub> O	H
SO <sub>3</sub>	$\bar{S}$

#### I.1.1.1. Additions minérales et ciments composés

Il existe différents types de ciment selon les teneurs en clinker et additions. Le CEM I se compose d'au minimum 95 % de clinker, le complément étant un régulateur de prise tel que le gypse ou l'anhydrite (sulfate de calcium) [5].

Les ciments composés : le CEM II, le CEM III et le CEM V contiennent du clinker en quantité moindre et différents types d'additions minérales. Le Tableau I. 2 résume les compositions de ciments normalisés produits en France. En effet le CEM IV n'est plus réellement utilisé.

Ces additions modifient certaines propriétés du ciment suivant trois modes d'action :

- l'effet filler :

En augmentant la quantité de particules fines et ultrafines, une partie des vides présents dans la matrice cimentaire au sein du béton ou du mortier va être bouchée et améliorer ainsi la compacité du matériau.

- La réaction pouzzolanique :

L'addition pouzzolanique se dissout lentement au sein de la solution interstitielle (présentant un pH basique). La réaction entre la silice et l'alumine de l'addition et le calcium de la portlandite forme des silicates et des aluminates de calcium. Les résistances mécaniques sont améliorées et la structure poreuse est modifiée.

- L'effet de germination hétérogène :

Des grains minéraux sont ajoutés, ils jouent le rôle de germes lors de l'hydratation et favorisent ainsi la précipitation des hydrates.

Ces additions modifient certaines propriétés de la matrice cimentaire. A titre d'exemple, elles peuvent conférer aux bétons une meilleure compacité et ralentir les échanges entre le cœur du matériau et le milieu extérieur.

Tableau I. 2. Dénomination et composition des ciments courants (NF EN 197-1)[4]

Code	Notation	Clinker	Laitier	Cendres volantes	Calcaire	Ajouts (gypse)
CEM I	CEM I	95%				0-5%
CEM II	CEM II/A-V	80-94%		6-20%		0-5%
	CEM II/B-V	65-79%		21-35%		0-5%
	CEMII/A-LL	80-94%			6-20%	0-5%
	CEM II/B-LL	65-79%			21-35%	0-5%
CEM III	CEM III/A	35-64%	36-65%			0-5%
	CEM III/B	20-34%	66-80%			0-5%
	CEM III/C	5-19%	81-95%			0-5%
CEM V	CEM V/A	40-64%	18-30%	18-30%		0-5%
	CEM V/B	20-38%	31-50%	31-50%		0-5%

### I.1.1.2. Hydratation du ciment

L'hydratation regroupe l'ensemble des réactions chimiques entre l'eau et le ciment, elle démarre au début du gâchage et se prolonge durant des mois, voire des années, en fonction de l'eau disponible [6],[7]. Lors de l'hydratation, les phases anhydres du ciment réagissent avec l'eau pour faire prise.

L'hydratation du ciment est un processus complexe, dont les mécanismes ont fait l'objet de nombreuses études [7],[8]. Différents phénomènes ont lieu en synergie durant ce processus : dissolution de phases minérales jusqu'à sursaturation de la solution en ions induisant la germination et la croissance de différents hydrates. L'équilibre entre solution ionique et cristaux solides évolue en fonction du temps ce qui explique le phénomène de durcissement qui peut durer longtemps après la prise.

Les phases anhydres du clinker réagissant avec l'eau sont : [9]

- Alite :  $3 \text{CaO}, \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ : silicate tricalcique (60 à 65 %)
- Bélite :  $2 \text{CaO}, \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ : silicate bicalcique (20 à 25 %)
- Célite :  $3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$ : aluminat tricalcique (8 à 12%)
- Phase alumino-ferritique :  $4 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$ : alumino-ferrite tétracalcique : (8 à 10%)

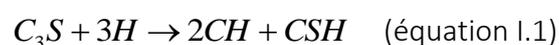
De plus, le sulfate de calcium est ajouté sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ).

Les différents anhydres passent en solution et forment les ions suivants :

- ions calcium :  $\text{Ca}^{2+}$
- ions hydroxyle :  $\text{OH}^-$
- ions silicates :  $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}, \text{SiO}_4\text{H}_3^-, \text{SiO}_7\text{H}_4^{2-}$
- ions aluminates :  $\text{Al}(\text{OH})_4^-, \text{AlO}_2^-$
- ions sulfates :  $\text{SO}_4^{2-}$

Les 3 principaux hydrates formés sont la portlandite, les silicates de calcium hydratés et l'ettringite.

La phase alite,  $\text{C}_3\text{S}$ , réagit rapidement avec l'eau (équation I.1) et produit la portlandite selon la réaction :



Cette réaction se produit à un pH > 12. La portlandite cristallise sous un système hexagonal [10] et est facile à caractériser par DRX.

La bélite réagit lentement selon la réaction (I.2). Seulement 30% de C<sub>2</sub>S réagit en 28 jours et 90% en un an.



L'aluminate réagit très rapidement selon l'équation (I.3). Le système final se compose de cristaux cubiques, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Afin de contrecarrer la réaction rapide de l'hydratation de C<sub>3</sub>A et donc la formation des cristaux, on ajoute un sulfate (gypse, équation I.4) lors de la fabrication du ciment, qui conduit alors à la formation d'ettringite.



Le mécanisme de réaction de C<sub>4</sub>AF est similaire à celui du C<sub>3</sub>A en substituant les aluminates par des alumino-ferrites (équation I.5).



Dès le mélange des quatre constituants du clinker (CEM I) et de l'eau, il y a dissolution de C<sub>3</sub>S et C<sub>3</sub>A, phases qui ont une réaction rapide avec l'eau. Les produits formés suite à cette première réaction sont : CH, C-S-H et C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub>. Ce dernier élément est l'ettringite qui va entourer les grains. La réaction est donc ralentie et le C<sub>3</sub>S peut moins réagir avec l'eau : c'est la période dormante. Cette dernière est suivie d'une période de prise où il y a formation d'un gel constitué surtout de CH et de C-S-H. Les grains de ciment se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse ce qui ralentit la diffusion de l'eau vers le cœur anhydre des grains. Les réactions chimiques se poursuivent lentement tant que l'état hydrique du matériau le permet.

- La portlandite (CH)

La portlandite, également appelée hydroxyde de calcium, Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH en notation cimentière, tient son nom du ciment Portland. C'est la phase la plus soluble de la pâte de ciment durcie [3]. Elle assure un pH élevé de la solution interstitielle car sa solubilité élevée libère des ions OH<sup>-</sup> (1,6 g.L<sup>-1</sup> à 25°C). Elle cristallise généralement dans le système hexagonal (phase

Portlandite - fiche JCPDS 44-1481) (Figure I. 2) et est l'un des hydrates les mieux cristallisés de la pâte de ciment durcie.

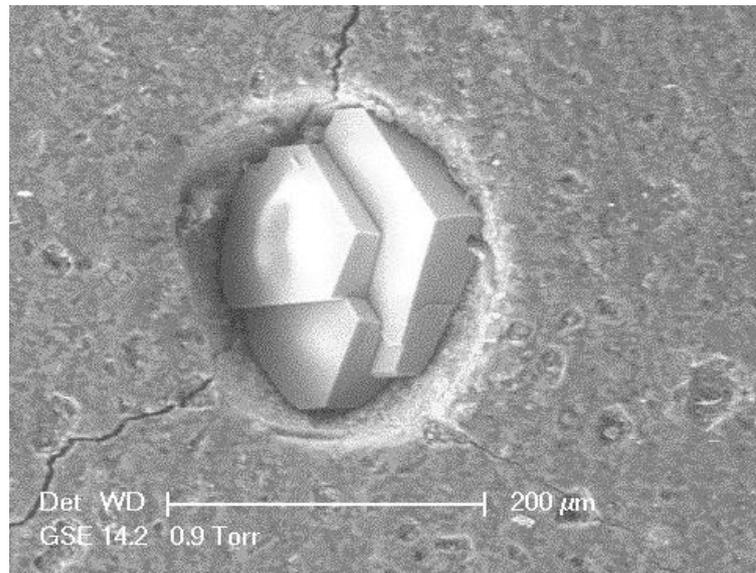


Figure I. 2. Cristaux de portlandite dans une porosité d'une pâte de ciment (CEM I) au microscope électronique à balayage environnemental (mode Gaseous Secondary Electron, GSE).

- o Les silicates de calcium hydratés

Les C-S-H sont les principaux hydrates de la pâte de ciment durcie. Ils sont souvent assimilés à des composés amorphes ou quasi-amorphes parce que formés de très petits cristaux. Cette apparente nature non cristalline contribue à l'appellation « gel de C-S-H » [11]. Ils sont en réalité nanocristallins et leur composition, principalement leur rapport C/S, est très variée. Richardson [12] les a listés et en a dénombré plus de 40 sortes (avec les aluminosilicates de calcium hydratés).

Leur structure se compose d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet est composé d'un plan de CaO encadré par une couche de silicates (Figure I. 3).

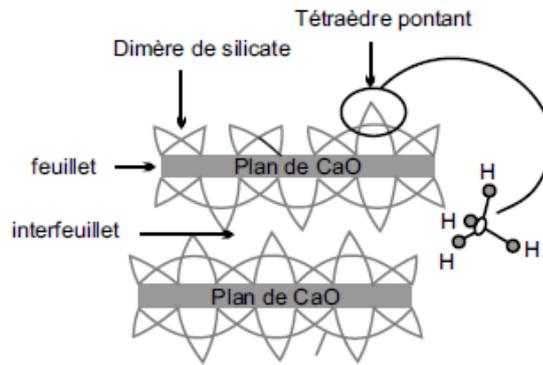


Figure I. 3 Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H [3]

L'interfeuillet est composé d'eau et de calcium, dont la quantité est régie par la teneur de la solution interstitielle en CH qui va influencer le rapport C/S et ainsi la nature exacte du C-S-H. Nonat [3] les classe selon le rapport C/S en trois catégories tandis que d'autres auteurs [11],[13] les divisent en deux classes : les inner-C-S-H qui se sont développés au sein de la couche d'hydrates formant la « hydration shell », à l'intérieur du périmètre du grain de ciment anhydre originel ; et les outer-C-S-H qui se sont développés par-dessus cette couche d'hydrates, en remplacement de la solution interstitielle au moment de la prise (Figure I. 4).

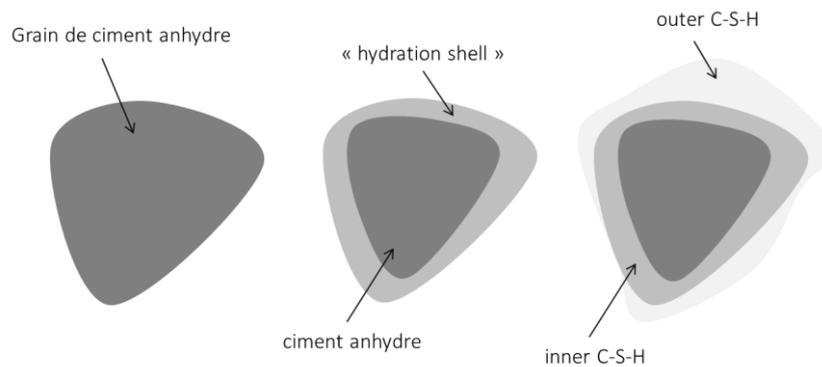


Figure I. 4. Hydratation d'un grain de ciment et représentation de la « hydration shell » et des C-S-H inner et outer

- L'ettringite

L'ettringite de formule chimique  $\text{CaAl}(\text{OH})_6]_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  ou aluminat ferrite trisubstituée noté Aft cristallise dans le système hexagonal et présente un faciès aciculaire. Elle

croît à la surface des grains anhydres et s'entremêle avec les C-S-H au cours du vieillissement de la pâte (Figure I. 5). Elle se décompose à partir de 60°.

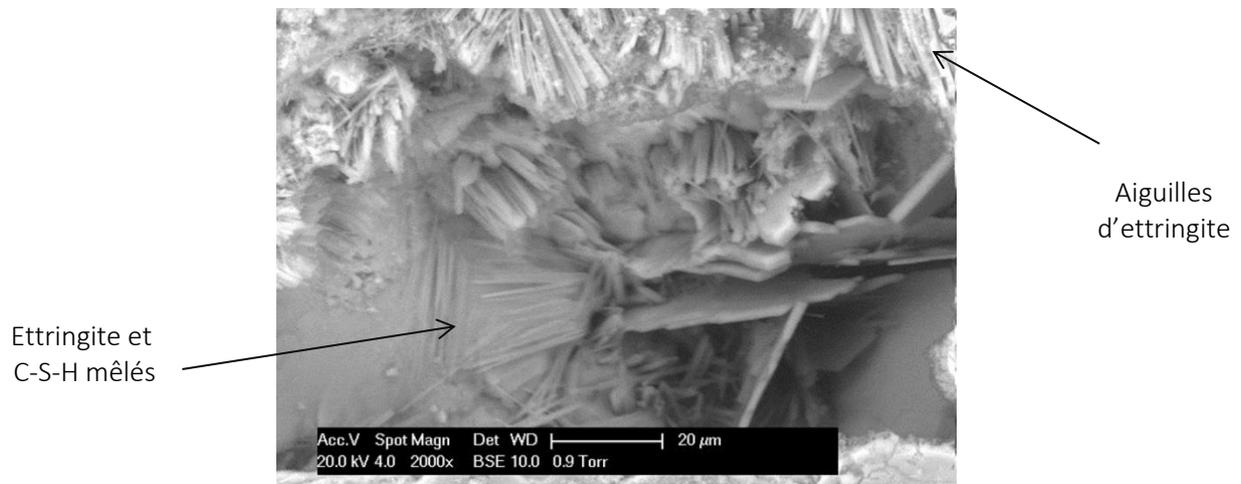


Figure I. 5. Aiguilles d'ettringite dans une porosité d'une pâte de ciment (CEM I) au microscope électronique à balayage environnemental (Mode Back Scattering Electron – BSE).

D'autres formes cristallisées apparaissent dans les pâtes de ciment durcies, en fonction des additions et des impuretés présentes dans le ciment, comme par exemple le mono sulfo aluminat de calcium noté AFm, pour les hydroaluminates de calcium [3].

La Figure I. 6 [6] décrit l'évolution de la quantité des espèces chimiques au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment (CEM I) avec un rapport E/C=0,4.

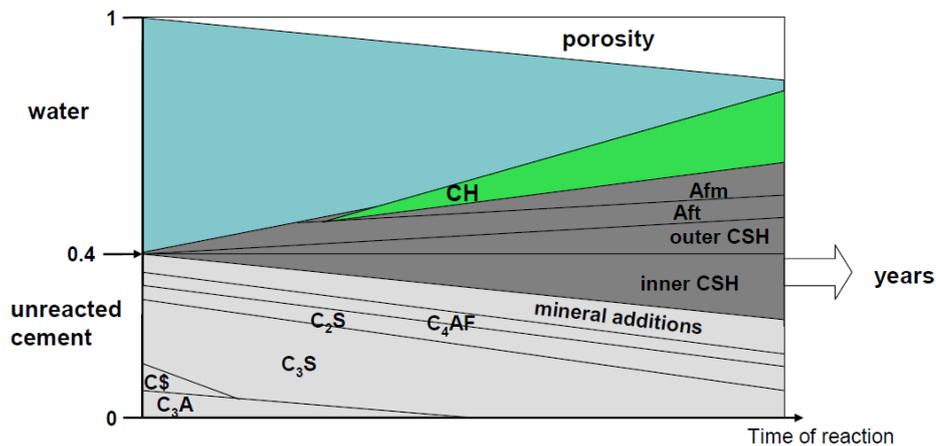


Figure I. 6. Evolution des quantités des phases au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment (CEM I, E/C=0,4)

[6]

Les réactions d'hydratation sont exothermiques et suivent une cinétique propre à chaque espèce chimique qui réagit. Le comportement global de l'hydratation d'un ciment en

fonction du flux de chaleur dégagé (par calorimétrie) est présenté sur la Figure I. 7. Ce comportement peut être divisé en cinq périodes distinctes.

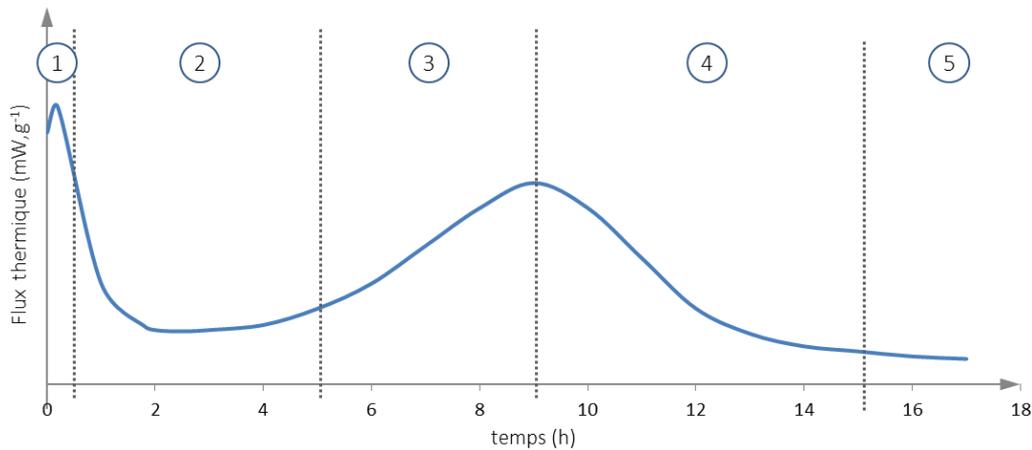


Figure I. 7. Courbe calorimétrique de l'hydratation d'une pâte de ciment (CEM I), d'après [9]

① : Période de gâchage ou période initiale :

Dès que l'eau et le ciment entrent en contact, les phases anhydres commencent à se dissoudre et les ions passent en solution. Cette dissolution est très rapide et très exothermique (pic de chaleur sur la Figure I. 8). Les premiers hydrates se forment (C-S-H et ettringite). Le pH augmente car les ions  $\text{OH}^-$  ne sont pas consommés par la formation de ces hydrates.

② : Période dormante :

Durant cette période, les réactions d'hydratation ralentissent ce qui a pour conséquence une forte diminution du dégagement de chaleur. L'augmentation du pH et de la teneur en ion  $\text{Ca}^{2+}$  ralentit la dissolution des anhydres et provoque une sursaturation de la solution en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{OH}^-$ . Cette période s'étend sur plusieurs heures et sa durée est influencée principalement par l'incorporation d'adjuvant et par la température.

③ : Période de prise ou d'accélération :

La solution étant sursaturée en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{OH}^-$ , la précipitation de la portlandite est déclenchée ( $t = 3 - 5$  heures). Ceci provoque un effet de « pompe à calcium » d'où une

accélération de la dissolution des  $C_3S$  et des  $C_2S$  et la précipitation des C-S-H et de la portlandite. Le flux thermique augmente lentement au début à cause de l'endothermicité de la précipitation de la portlandite. La pâte de ciment commence à se solidifier via l'enchevêtrement qui a lieu entre les C-S-H et la portlandite. La formation d'ettringite (grâce à la dissolution du  $C_3A$ ) s'accélère à la fin de la période de prise.

④ : Période de durcissement :

D'une part, le  $CaSO_4$  s'épuise (à  $9H < t < 15H$ ), l'ettringite se dissout et approvisionne la solution en ions sulfates qui réagissent avec les aluminates pour former du monosulfate de calcium hydraté, ce qui provoque un second pic thermique dont l'intensité dépend de la teneur en  $C_3A$  du ciment. Ce pic de chaleur accélère la précipitation des silicates. D'autre part, les grains de ciment présentent une couche d'hydrates en surface, appelée « hydration shell » (Figure I. 4), ce qui diminue la vitesse des réactions en empêchant l'eau et les ions de se diffuser au cœur du grain.

⑤ : Période de ralentissement

La couche d'hydrates entourant le grain de ciment est de plus en plus difficile à traverser, les réactions se font de plus en plus lentement. A  $t=15 H$  environ, la période dite de ralentissement diffusional est atteinte. Cette période se prolonge tout le long de la vie de l'ouvrage, tant que les anhydres ne sont pas totalement consommés et que l'eau peut entrer en contact avec ceux-ci, via le réseau poreux.

Sur la Figure I. 8, Diamond *et al.* mettent en évidence la couche d'hydrates entourant la partie anhydre du grain de ciment [11].

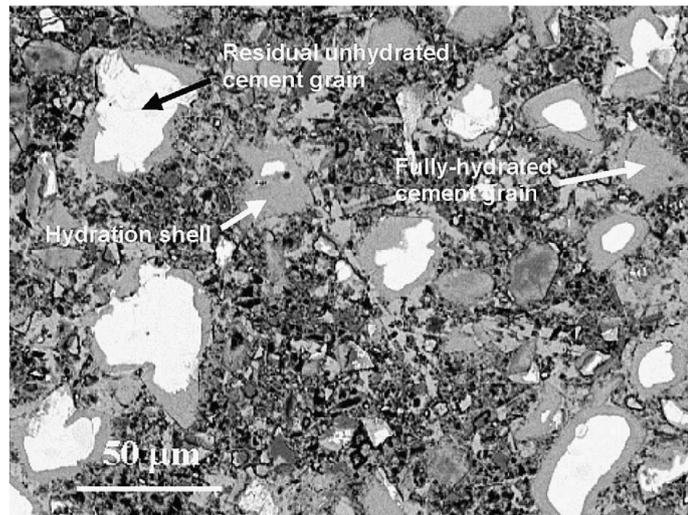


Figure I. 8. Microstructure d'une pâte de ciment (CEM I) à E/C=0,3, âgée de 100 jours au MEB mode BSE – le cœur anhydre des grains apparaît en blanc [11]

La structure de la pâte de ciment va dépendre de la qualité de l'hydratation. Cette structure (géométrie de la porosité par exemple) est capitale vis-à-vis de la problématique de colonisation des surfaces.

## I.1.2. Adjuvants

Dès les origines de la fabrication du béton de ciment Portland, des recherches concernant l'incorporation de produits susceptibles d'améliorer certaines de ses propriétés ont commencé. Depuis 1960, avec le développement du béton préfabriqué et du béton prêt à l'emploi, les adjuvants prennent une place grandissante dans les bétons. Le développement des normes d'adjuvants à partir de 1972 a abouti en 1984 à la mise en place d'une certification par la marque NF Adjuvants.

Un adjuvant est un produit qui, incorporé aux bétons, mortiers ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque des modifications des propriétés du mélange, à l'état frais ou durci. L'extrait sec d'adjuvant incorporé ne peut dépasser 5 % de la masse de ciment. Sont donc exclus du domaine des adjuvants au sens de la norme, les produits ajoutés au moment du broyage du clinker ou les produits dont le dosage dépasserait 5 % de la masse du ciment (NF EN 934 [2]).

Chaque adjuvant est défini par une fonction principale caractérisée par la ou les modifications majeures qu'il apporte aux propriétés du mélange, à l'état frais ou durci. De plus, il présente généralement une ou plusieurs fonctions secondaires qui sont, le plus souvent, indépendantes de la fonction principale. L'efficacité de la fonction principale peut varier en fonction de son dosage et des composants du béton, et du temps. L'emploi d'un adjuvant ne peut entraîner une diminution de certaines caractéristiques du béton que dans les limites précisées par la norme.

L'adjuvant pouvant réagir de manière différente selon les autres composants du mélange, il est nécessaire d'optimiser expérimentalement le couple ciment/adjuvant pour éviter d'éventuels problèmes de rhéologie et de maniabilité. Certains de ces couples peuvent être sensibles à des variations de dosage ou de température du béton.

### I.1.2.1. Classification des adjuvants

La norme NF EN 934-2 [2] classe les adjuvants pour bétons, mortiers et coulis suivant leur fonction principale. On peut distinguer trois grandes catégories d'adjuvants :

- Ceux qui modifient l'ouvrabilité du béton :
  - Plastifiants réducteurs d'eau (Figure I. 9)
  - Superplastifiants haut réducteur d'eau (anciennement fluidifiants) (Figure I. 10)

- Ceux qui modifient la prise et le durcissement :
  - Accélérateurs de prise (Figure I. 11)
  - Accélérateurs de durcissement (Figure I. 12)
  - Retardateurs de prise (Figure I. 13)
- Ceux qui modifient certaines propriétés particulières :
  - Entraîneurs d'air
  - Hydrofuges de masse
  - Rétenteurs d'eau.

Dans la suite de ce travail, l'influence du produit issu des substances extracellulaires sur l'ouvrabilité et sur la prise au regard de la norme NF EN 480 sera étudiée (mini-cône, temps de prise et résistances mécaniques). Tous ces essais sont développés dans le chapitre II.

Seuls les adjuvants ayant un intérêt pour cette étude sont présentés dans les figures ci-après.

○ Adjuvants modifiant l'ouvrabilité du béton

PLASTIFIANT REDUCTEUR D'EAU

DEFINITION	Adjuvants qui, sans modifier la consistance, permettent de réduire la teneur en eau du béton donné, ou qui, sans modifier la teneur en eau, en augmentent l'affaissement / l'étalement, ou qui produisent les deux effets à la fois.
DOSAGE INDICATIF	0,15 à 0,4% (extrait sec)
BASE DES PRODUITS	Lignosulfonates, sels d'acides organiques, mélamine sulfonate, naphtalène sulfonate et dérivés de mélamine ou naphtalène.
MODE D'ACTION	<p>The diagram illustrates the mechanism of action of a water-reducing admixture. It shows the process from cement and water to a dispersed state, and the effect of adding admixture to improve hydration and reduce clumping.</p> <p>At the top left, 'Ciment' (Cement) is represented by grey clumps, and 'Eau' (Water) is represented by blue droplets. An equals sign follows. Below this, 'Grumeaux' (Clumps) are shown as clusters of cement grains with a 'Surface Hydratée' (Hydrated Surface). An arrow labeled 'Ajout de plastifiant' (Addition of admixture) points to the right, where 'Etat dispersé du ciment' (Dispersed state of cement) is shown as individual cement grains. A second arrow points down to a 'Grain de ciment' (Cement grain) showing 'Meilleure hydratation' (Better hydration).</p> <p>Below the diagram are two microscopic images. The top image is labeled 'Suspension d'eau et de grains de ciment' (Suspension of water and cement grains) and shows a dense, irregular arrangement of particles. The bottom image is labeled 'Même suspension après ajout de 0,5% d'adjuvant' (Same suspension after addition of 0.5% admixture) and shows a much more uniform and dispersed arrangement of particles.</p>
EFFETS SUR LE BETON FRAIS	Amélioration de l'ouvrabilité. Diminution du ressuage. Amélioration de la pompabilité. Réduction du retrait hydraulique.
EFFETS SUR LE BETON DURCI	Amélioration des performances mécaniques à court terme. Augmentation de la compacité. Diminution de la porosité. Augmentation de la durabilité (résistance aux agents chimiques agressifs). Amélioration de la cohésion ciment/granulats. Amélioration de l'adhésion acier/béton.
EFFETS SECONDAIRES	Possibilité d'avoir de l'air entraîné avec un dosage > à 0,4%.
DOMAINES D'APPLICATION	Bétons de préfabrication légère (blocs, pavés, dalles, ...). Bétons d'ouvrages d'art. Bétons routiers ...

Figure I. 9. Les plastifiants réducteurs d'eau [14]

## SUPER PLASTIFIANT HAUT REDUCTEUR D'EAU

(ancienne appellation : fluidifiant)

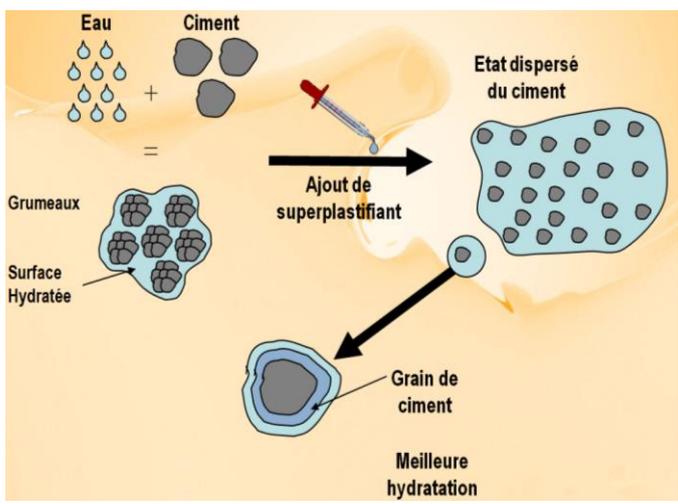
DEFINITION	Adjuvants qui, sans modifier la consistance, permettent de réduire fortement la teneur en eau du béton donné, ou qui, sans modifier la teneur en eau, en augmentent considérablement l'affaissement / l'étalement, ou qui produisent les deux effets à la fois.
DOSAGE INDICATIF	0,3 à 5 %
BASE DES PRODUITS	Produits de synthèse organique généralement, les dérivés de mélamines ou de naphthalène étant les plus utilisés, sous-produits de l'industrie du bois purifiés et traités (lignosulfonates), polyacrylates et polycarboxylates (adjuvants de nouvelle génération).
MODE D'ACTION	<p>Dispersion rapide des particules de ciment qui, sans adjuvant, ont tendance à rester agglomérées au contact de l'eau. Cet effet dispersant est obtenu grâce à la répulsion électrostatique créée par la présence de molécules « plastifiantes » de signes identiques qui viennent se coller à la surface des grains de ciment</p> <p>Les forces ainsi créées étant supérieures aux forces d'attraction des grains de ciment entre eux, la fluidification se produit sous l'influence du malaxage du béton.</p>  <p>Le diagramme illustre le processus de fluidification. À gauche, l'eau (représentée par des gouttes) et le ciment (représenté par des grains) se combinent pour former des grumeaux. Une étiquette 'Grumeaux' pointe vers ces agglomérations, et une autre 'Surface Hydratée' pointe vers la surface externe. À droite, l'ajout d'un superplastifiant (représenté par une pipette) conduit à un 'Etat dispersé du ciment', où les grains de ciment sont mieux hydratés. Une étiquette 'Grain de ciment' pointe vers un grain individuel, et une autre 'Meilleure hydratation' pointe vers la surface externe d'un grain dispersé.</p>
EFFETS SUR LE BETON FRAIS	Amélioration de l'ouvrabilité. Diminution du ressuage. Amélioration de la pompabilité. Réduction du retrait hydraulique.
EFFETS SUR LE BETON DURCI	Amélioration des performances mécaniques à court et long terme. Augmentation de la compacité. Amélioration de l'adhésion acier/béton. Réduction de la porosité capillaire de la pâte de ciment. Diminution du coefficient de perméabilité.
DOMAINES D'APPLICATION	Bétons de préfabrication. Bétons d'ouvrages d'art. Bétons précontraints. Bétons pompés. Bétons pour fondations profondes. Bétons pour ouvrages fortement ferrailés. Bétons soumis à des milieux agressifs. les BHP, BTHP et BUHP. Bétons autonivelants-bétons autoplaçants. Bétons architectoniques. Bétons routiers ...

Figure I. 10. Les superplastifiants - haut réducteurs d'eau [14]

L'incorporation des adjuvants plastifiants ou superplastifiants modifie la cinétique de l'hydratation du ciment. En effet de nombreux auteurs [15]–[18] ont établi que les superplastifiants ont un effet retardateur de prise.

- o Adjuvants modifiant la prise ou le durcissement

### ACCELERATEUR DE PRISE

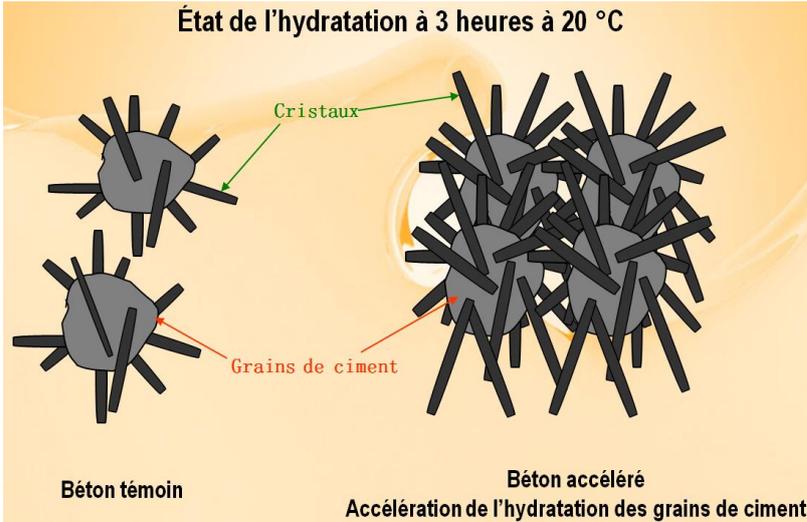
DEFINITION	Adjuvants qui diminuent le temps de début de transition du mélange pour passer de l'état plastique à l'état rigide.
DOSAGE INDICATIF	de 1 à 3 %
BASE DES PRODUITS	Dérivés de la soude, de la potasse ou de l'ammoniaque.
MODE D'ACTION	<p>Favoriser la diffusion des ions Calcium :</p> <p>Rajout d'une concentration supplémentaire relativement importante d'ions Calcium sous forme de sels, en général chlorures ou nitrates, qui vont favoriser la cristallisation, et ainsi accélérer le durcissement du mélange.</p> 
EFFETS SUR LE BETON	Accélération de la prise du béton. Amélioration des résistances à court terme. Augmentation de la chaleur d'hydratation.
EFFETS SECONDAIRES	Légère augmentation du retrait possible.
DOMAINES D'APPLICATION	Bétonnage par temps froid. Préfabrication. Béton prêt à l'emploi. Béton à hautes résistances initiales. Béton pour travaux en zone de marnage. Scellement. Travaux en galerie. Travaux sous l'eau ...

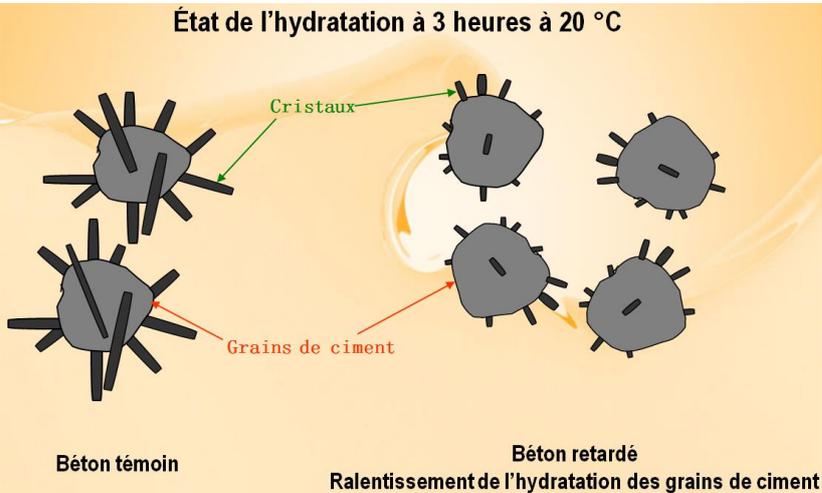
Figure I. 11. Les accélérateurs de prise [14]

## ACCELERATEUR DE DURCISSEMENT

DEFINITION	Adjuvants qui augmentent la vitesse de développement des résistances initiales du béton, avec ou sans modification du temps de prise.
DOSAGE INDICATIF	de 0,2 à 3 %
BASE DES PRODUITS	Dérivés de la soude, de la potasse ou de l'ammoniaque.
EFFETS SUR LE BETON	Accroissement de la vitesse de montée en résistance du béton. Amélioration des résistances à court terme.
EFFETS SECONDAIRES	Légère augmentation du retrait possible.
DOMAINES D'APPLICATION	Béton nécessitant une résistance à court terme. Béton pour décoffrage rapide. Béton précontraint. Bétonnage par temps froid. Scellement. Travaux en galerie. Travaux sous l'eau ...

Figure I. 12. Les accélérateurs de durcissement [14]

## RETARDATEUR DE PRISE

DEFINITION	Adjuvants qui augmentent le temps de début de transition du mélange, pour passer de l'état plastique à l'état rigide. Ils régulent le dégagement de chaleur due à l'hydratation du ciment.
DOSAGE INDICATIF	de 0,1 à 1 %
BASE DES PRODUITS	Lignosulfonates, hydrates de carbone, oxydes de zinc ou de plomb.
MODE D'ACTION	<p>Ralentissement de la croissance des cristaux qui se forment lorsque le ciment commence à faire sa prise :</p> <p>L'incorporation à un faible dosage de molécules provoque un ralentissement de la diffusion des ions à l'intérieur du mélange et de la formation des cristaux.</p>  <p><b>État de l'hydratation à 3 heures à 20 °C</b></p> <p><b>Béton témoin</b>                      <b>Béton retardé</b> Ralentissement de l'hydratation des grains de ciment</p>

EFFETS SUR LE BETON	Augmentation du temps de début et fin de prise. Maintien de l'ouvrabilité du béton. Régulation de la chaleur d'hydratation. Amélioration des résistances à long terme.
EFFETS SECONDAIRES	Amélioration de la maniabilité avec possibilité de réduction d'eau
DOMAINES D'APPLICATION	Bétonnage par temps chaud. Transport sur longues distances. Béton pompés. Béton pour ouvrages de masse. Coulage du béton en continu. Reprise de bétonnage ...

Figure I. 13. Les retardateurs de prise [14]

Bishop et Barron [19] identifient 4 explications possibles à l'effet retardateur de prise et de durcissement : le blocage de la précipitation des ions calcium en portlandite, la formation d'une couche semi-perméable disparaissant à terme en raison de différence de pressions osmotiques, l'adsorption des particules de l'adjuvant en surface des grains et la création d'une barrière momentanée à la germination et à la croissance des hydrates.

#### I.1.2.2. Les exigences normatives

Pour pouvoir être appelé adjuvant, un produit doit répondre à certaines exigences. Elles sont organisées en 2 groupes : les exigences générales, communes à tous les adjuvants, et les exigences complémentaires, spécifiques à chaque type d'adjuvant.

- o Les exigences générales

Le Tableau I. 3 reprend les exigences générales de la norme NF EN 934 – 2 [2].

Tableau I. 3. Exigences générales pour les adjuvants selon la norme 934-2.

N°	Propriété	Exigences
1	Homogénéité	Homogène au moment de l'utilisation. Une ségrégation éventuelle ne doit pas dépasser les limites fixées par le fabricant.
2	Couleur	Uniforme et similaire à la description fournie par le fabricant.
3	Composant actif	Le spectre infrarouge ne doit pas présenter de variation en ce qui concerne le composant actif par rapport au spectre de référence fourni par le fabricant.

4	Densité relative (liquide seulement)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>D \pm 0,03</math>, si <math>D &gt; 1,10</math></li> <li>• <math>D \pm 0,02</math>, si <math>D \leq 1,10</math></li> </ul> où D correspond à la valeur indiquée par le fabricant.
5	Extrait sec conventionnel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>0,95 T \leq X &lt; 1,05 T</math>, pour <math>T \geq 20 \%</math></li> <li>• <math>0,90 T \leq X &lt; 1,10 T</math>, pour <math>T &lt; 20 \%</math></li> </ul> T correspond à la valeur fixée par le fabricant en % en masse ; X est le résultat de l'essai en % en masse.
6	Valeur du pH	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valeur indiquée par le fabricant <math>\pm 1</math> ; ou</li> <li>• à l'intérieur des limites indiquées par le fabricant.</li> </ul>
7	Teneur en chlore total	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\leq 0,10 \%</math> en masse ; ou</li> <li>• inférieure ou égale à la valeur indiquée par le fabricant.</li> </ul>
8	Teneur en chlorure soluble dans l'eau (Cl <sup>-</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\leq 0,10 \%</math> en masse ; ou</li> <li>• inférieure ou égale à la valeur indiquée par le fabricant.</li> </ul>
9	Teneur en alcalins (Na <sub>2</sub> O équivalent)	Inférieure ou égale à la limite supérieure indiquée par le fabricant.
10	Comportement à la corrosion	Ne doit pas favoriser la corrosion de l'acier enrobé dans du béton.

○ Exigences complémentaires

Elles s'appuient sur la comparaison entre les bétons ou mortiers adjuvantés et non adjuvantés. Les comparaisons sont faites, soit à consistance égale soit à rapport E/C égal, sur les propriétés suivantes :

- Résistance à la compression
- Teneur en air du béton frais
- Réduction d'eau pour la confection
- Augmentation de la consistance
- Maintien de la consistance
- Ressuage
- Caractéristique des vides d'air du béton durci
- Temps de début de prise
- Absorption capillaire

Le Tableau I. 4 contient des extraits des tableaux présents dans la norme NF EN 934-2 [2], permettant de définir chaque type d'adjuvant à consistance égale avec le témoin.

Tableau I. 4. Exigences complémentaires pour les différents types d'adjuvants (à consistance égale) selon la norme NF EN 934-2 [14]

PLASTIFIANTS / REDUCTEURS D'EAU		
N°	Propriété	Exigences
1	Réduction d'eau	≥ 5 % par rapport au béton témoin.
2	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"> <li>• À 7 jours : ≥ 110 % du béton témoin.</li> <li>• À 28 jours : ≥ 110 % du béton témoin.</li> </ul>
3	Teneur en air du béton frais	≤ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.
SUPER PLASTIFIANTS / HAUTS REDUCTEURS D'EAU		
N°	Propriété	Exigences
1	Réduction d'eau	≥ 12 % par rapport au béton témoin.
2	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"> <li>• À un jour : ≥ 140 % du béton témoin.</li> <li>• À 28 jours : ≥ 115 % du béton témoin.</li> </ul>
3	Teneur en air du béton frais	≤ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.
ACCELERATEURS DE PRISE		
N°	Propriété	Exigences
1	Temps de début de prise	<ul style="list-style-type: none"> <li>• À 20 °C : ≥ 30 min.</li> <li>• À 5 °C : ≤ 60 % de celui du mortier témoin.</li> </ul>
2	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"> <li>• À 28 jours : ≥ 80 % du béton témoin</li> <li>• À 90 jours : ≥ au béton adjuvanté à 28 jours.</li> </ul>
3	Teneur en air du béton frais	≤ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.
ACCELERATEURS DE DURCISSEMENT		
N°	Propriété	Exigences
1	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"> <li>• À 20 °C et 24 h : ≥ 120 % du béton témoin.</li> <li>• À 20 °C et 28 jours : ≥ 90 % du béton témoin.</li> <li>• À 5 °C et 48 h : ≥ 130 % du béton témoin.</li> </ul>
2	Teneur en air du béton frais	≤ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.

**RETARDATEURS DE PRISE**

N°	Propriété	Exigences
1	Temps de début de prise	<ul style="list-style-type: none"><li>• Début de prise : <math>\geq</math> à celui du mortier témoin + 90 min.</li><li>• Fin de prise : <math>\leq</math> à celui du mortier témoin + 360 min</li></ul>
2	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"><li>• À 7 jours : <math>\geq</math> 80 % du béton témoin.</li><li>• À 28 jours : <math>\geq</math> 90 % du béton témoin.</li></ul>
3	Teneur en air du béton frais	$\leq$ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.

**PLASTIFIANTS / REDUCTEURS D'EAU / RETARDATEURS DE PRISE**

N°	Propriété	Exigences
1	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"><li>• À 28 jours : <math>\geq</math> 100 % du béton témoin.</li></ul>
2	Temps de prise	<ul style="list-style-type: none"><li>• Début de prise : <math>\geq</math> à celui du mortier témoin + 90 min.</li><li>• Fin de prise : <math>\leq</math> à celui du mortier témoin + 360 min.</li></ul>
3	Réduction d'eau	$\geq$ 5 % par rapport au béton témoin.
4	Teneur en air dans le béton frais	$\leq$ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.

**SUPERPLASTIFIANTS / HAUTS REDUCTEURS D'EAU / RETARDATEURS DE PRISE**

N°	Propriété	Exigences
1	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"><li>• À 7 jours : <math>\geq</math> 100 % du béton témoin.</li><li>• À 28 jours : <math>\geq</math> 115 % par rapport au béton témoin.</li></ul>
2	Temps de prise	<ul style="list-style-type: none"><li>• Début de prise : <math>\geq</math> à celui du mortier témoin + 90 min.</li><li>• Fin de prise : <math>\leq</math> à celui du mortier témoin + 360 min.</li></ul>
3	Réduction d'eau	$\geq$ 12 % par rapport au béton témoin.
4	Teneur en air du béton frais	$\leq$ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.

**PLASTIFIANTS / REDUCTEURS D'EAU / ACCELERATEURS DE PRISE**

N°	Propriété	Exigences
1	Résistance à la compression	<ul style="list-style-type: none"><li>• À 28 jours : <math>\geq</math> 100 % par rapport au béton témoin.</li></ul>
2	Temps de prise	<ul style="list-style-type: none"><li>• À 20 °C : <math>\geq</math> 30 min.</li></ul>

		• À 5 °C : ≤ 60 % de celui du mortier témoin.
3	Réduction d'eau	≥ 5 % par rapport au béton témoin.
4	Teneur en air du béton frais	≤ 2 % en volume au-dessus de celle du béton témoin, sauf indication contraire du fabricant.

### I.1.2.3. Bioadjuvant

Les bioadjuvants représentent les adjuvants dont le principe actif est biosourcé. Les bioadjuvants peuvent être utilisés dans le domaine de la construction afin d'optimiser les propriétés des matériaux cimentaires, tout comme des adjuvants « classiques », en ajustant les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais ou durci [20].

Un grand nombre de bioadjuvants (environ 500 produits différents) sont utilisés dans le domaine des matériaux de construction [21]. L'origine et l'application de quelques bioadjuvants sont présentées ci-dessous. Il s'agit de produits issus de la flore (comme l'amidon), de la faune (comme la caséine), des sols (comme l'acide humique), ou de procédés biotechnologiques, développés industriellement (comme la gomme gellane) (Tableau I. 5).

Tableau I. 5. Bioadjuvants pour matériaux cimentaires, [20]

Bioadjuvant	Origine	Source	Fonction
L(+)-acide tartrique	Produit naturel	Vin	Retarder la prise
Gluconate de sodium	Biotechnologie	Champignon	Retardateur/plastifiant
Lingosulfonate	Produit dérivé d'origine végétale	Lignine ( <i>bois</i> )	Dispersant /diluant
Cellulose	Produit dérivé d'origine végétale	Coton, bois	Réducteur d'eau
Protéine	Produit naturel	Cuir	Entraîneur d'air
Acide humique	Produit naturel	Sol	Réducteur d'eau
Cuir	Produit naturel	Plante, insecte	Revêtement
Caséine	Produit naturel	Lait	Dispersant
Gomme gellane	Biotechnologie	Bactérie	Ouvrabilité
Scléroglycane	Biotechnologie	Champignon	Ouvrabilité
Curdlan	Biotechnologie	Bactérie	Ouvrabilité
Rhamsan	Biotechnologie	Bactérie	Ouvrabilité
Succinoglycane	Biotechnologie	Bactérie	Ouvrabilité
Acide aspartique	Produit biodégradable	Synthétique	Dispersant
Gomme de guar	Produit naturel	Guar	Ouvrabilité
Huiles végétales	Produit naturel	Plante	Fluide porteur
Amidon	Produit naturel	Mais, pomme de terre	Ouvrabilité
Gomme de xanthane	Biotechnologie	Bactérie	Ouvrabilité

Ce travail concerne plus particulièrement un adjuvant d'origine bactérienne, issu de la matrice extracellulaire sécrétée par les bactéries *Pseudomonas fluorescens* 495. Lors de leur développement sur une surface, les microorganismes secrètent des substances extra cellulaires formant une matrice : le biofilm. En effet, pour survivre, les microorganismes se développent dans des biofilms composés de microorganismes, de substances extra cellulaires, de minéraux et d'eau [22] (Figure I. 14).

Parmi les substances extra cellulaires, les biosurfactants sont des molécules amphiphiles possédant des propriétés tensioactives. Leur nature et leurs propriétés dépendent du type de micro-organisme utilisé, du substrat nutritif, des conditions de culture... Des études

ont mis en évidence une activité antimicrobiennes pour certains d'entre eux, comme les lipopeptides produites par les genres *Bacillus*, *Pseudomonas* ou de certains composés de type amphisine qui possèdent une forte activité antifongique.

Les biosurfactants peuvent être efficaces et stables dans une large gamme de conditions environnementales (pH, température, salinité...). Certains sont capables de maintenir leur activité de surface pour des températures élevées ou pour des salinités très supérieures à celles inhibant des surfactants chimiques.

Contrairement aux surfactants obtenus par synthèse chimique, les biosurfactants présentent une meilleure biodégradabilité et une faible toxicité, ce qui rend efficace leurs applications pour la protection de l'environnement. Peu d'études ont été recensées concernant l'application de biosurfactants comme additifs et/ou comme adjuvants pour des matériaux cimentaires [20].

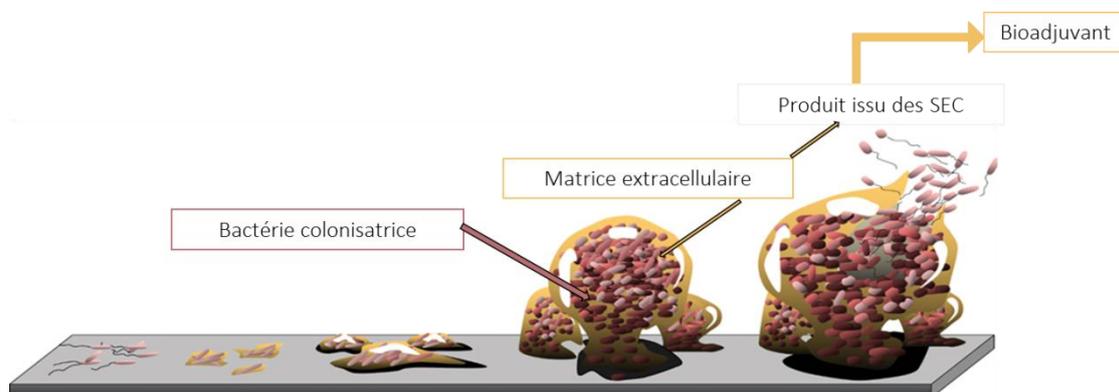


Figure I. 14. Origine du bioadjuvant, d'après [23]

Les biosurfactants sont des molécules amphiphiles (présence de groupements hydrophiles et hydrophobes dans la même molécule) possédant des propriétés tensioactives produites par des micro-organismes et possédant des propriétés émulsifiantes, détergentes, moussantes, mouillantes, dispersantes ou encore solubilisantes. Dans la pratique, leur présence se remarque par un abaissement de la tension de surface de l'eau. Cette dernière, appelée également tension superficielle est définie comme un équivalent mathématique de l'énergie libre (la somme des forces sollicitant les molécules de la surface vers l'intérieur) agissant à la surface [24]. Ces tensioactifs microbiens prennent de plus en plus d'importance par la diversité de leurs applications potentielles et les avantages qu'ils présentent par rapport au surfactant d'origine chimique. En effet, il existe une grande variété d'agents avec des propriétés spécifiques à certains domaines d'application, par exemple une bonne résistance

aux fortes températures (90°C) et aux forces ioniques (10% de sels au lieu de 2 à 3% pour leurs homologues chimiques [25].

Contrairement aux surfactants de synthèse généralement classés en fonction de leurs groupements polaires, la classification des biosurfactants dépend de leur composition chimique ainsi que de leur origine microbienne (bactéries, levures, champignons).

Comme les surfactants de synthèse, ils sont constitués de deux parties, une moitié hydrophobe et une autre moitié hydrophile. Selon la nature de chacune de ces parties, une classification en cinq grandes catégories a été établie :

- Les glycolipides : ils constituent les surfactants microbiens les plus répandus et les plus étudiés. Ils se composent de glucides combinés avec des acides aliphatiques à longue chaîne.
- Les lipopeptides et lipoprotéines : *Bacillus Subtilis* est l'espèce bactérienne la plus étudiée pour sa capacité à produire de grandes quantités de biosurfactant. Le lipopeptide anionique qu'elle produit, la surfactine abaisse la tension superficielle de l'eau de 72 à 27 mN/m pour une concentration de 0,005%.
- Les acides gras, phospholipides et lipides neutres : dans le cas de « *Acinetobacter* », le biosurfactant produit est un phospholipide, la phosphatidyléthanolamine, capable de former des microémulsions d'alcanes dans l'eau.
- Les biosurfactants polymères : sont des molécules à haut poids moléculaire qui confèrent souvent au milieu aqueux des propriétés de viscosité, d'élasticité et de résistance au cisaillement particulièrement élevées.
- Les biosurfactants particuliers : se présentent sous forme d'arrangement de molécules en micelles qui peuvent prendre diverses formes. De nombreuses souches de cyanobactéries produisent des biosurfactants particuliers [25].

L'utilisation des tensioactifs procède par une dilution de la substance dans un solvant, la plupart du temps dans l'eau. La concentration des tensioactifs dans le produit est alors d'une importance capitale. A partir d'une certaine concentration appelée Concentration Micellaire Critique ou CMC, les molécules tensioactives se rassemblent en micelles ce qui induit une brusque variation de la tension de surface des solutions.

Une micelle est un agrégat de molécules qui peut prendre des formes géométriques plus ou moins complexes et former des tubes ou des couches micellaires voire des vésicules en

fonction de la concentration et du solvant en présence. Le type de structure des micelles est dépendant entre autre de la concentration de surfactant dans la solution. Selon la concentration, différentes structures pour la même substance sont possibles (Figure I. 15).

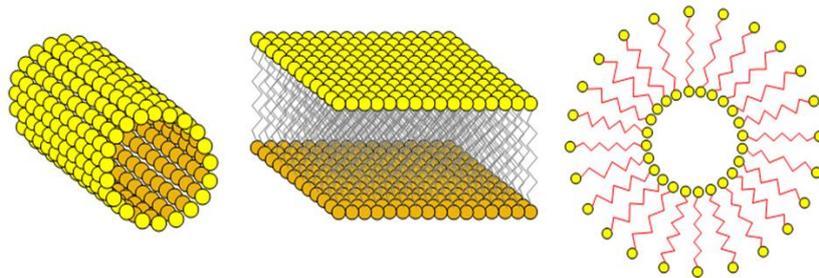


Figure I. 15. Différents modes de groupement : tube, couche micellaire, vésicule [26]

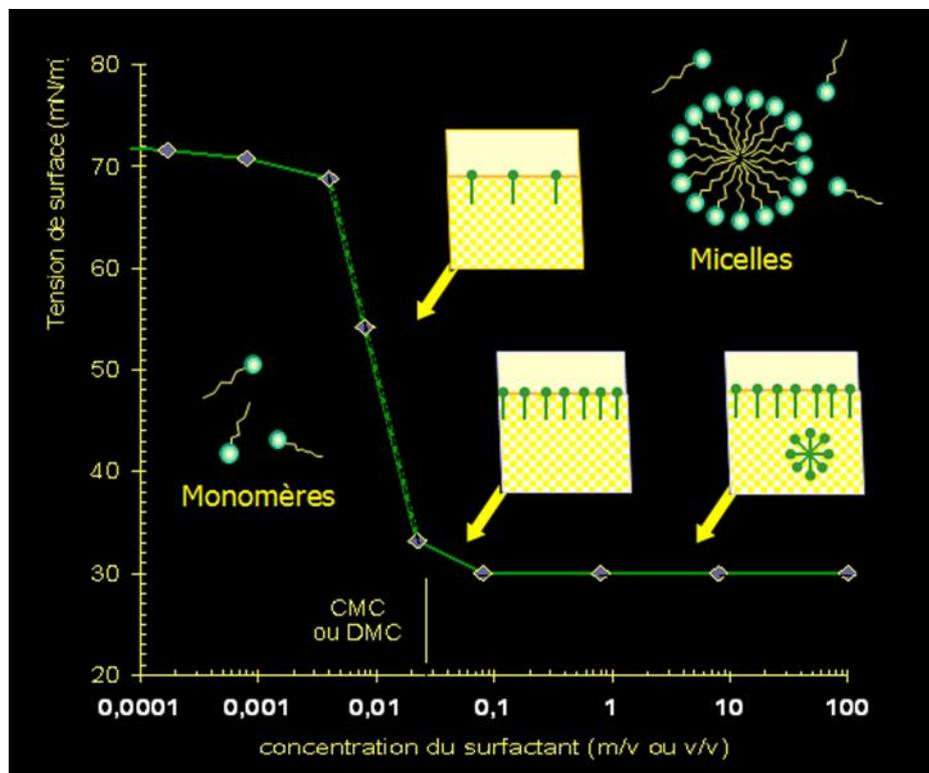


Figure I. 16. Organisation des micelles fonction de leur concentration [26]

La Figure I. 16 illustre le type de structure des molécules de biosurfactant en fonction de la concentration de ce même produit. Trois zones se distinguent :

- Pour une concentration faible, les molécules sont indépendantes les unes des autres sous forme de monomère. La tension de surface ne varie que faiblement passant de 72  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , valeur classique de l'eau en conditions normales de température et de pression, à 68  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

- Une forte chute de la tension superficielle ou tension de surface de  $69 \text{ mN m}^{-1}$  à  $33 \text{ mN.m}^{-1}$  est observée suite une réorganisation du biosurfactant au niveau de l'interface. Cet effet est amplifié lorsque la concentration de biosurfactant est proche de celle de la CMC, le biosurfactant est alors en quantité suffisante pour être parfaitement réparti dans le solvant et particulièrement au niveau des interfaces et forme une pellicule quasi uniforme.
- Au-delà de la CMC, la tension de surface ne varie plus, elle reste constante aux environ de  $29$  ou  $30 \text{ mN.m}^{-1}$ . Une augmentation de la concentration en biosurfactant n'a donc plus d'intérêt. Le surplus de molécules va alors former des agrégats sous forme de micelles.

## I.2. Durabilité et bioréceptivité

### 1.2.1. Durabilité des bétons et biocolonisation

Un grand nombre de documents, normes, guides techniques... définissent la durabilité d'un ouvrage comme étant sa capacité à conserver les fonctions d'usage pour lesquelles il a été conçu. Il s'agit non seulement de maintenir un niveau correct de fiabilité par rapport à son fonctionnement structurel, au confort et à la sécurité des usagers mais également par rapport à l'aspect esthétique dans son environnement. Afin de prescrire un béton durable, il est nécessaire, dès la conception de l'ouvrage, d'intégrer l'ensemble des agressions et attaques potentielles liées aux contraintes environnementales que l'ouvrage pourra subir.

La durabilité est définie comme la capacité d'un matériau de construction à résister à la détérioration en gardant sa taille, sa forme, sa résistance et son apparence initiale [27]. Un ouvrage de béton doit résister, durant la durée de vie pour laquelle il a été conçu, à deux types de sollicitations : les sollicitations mécaniques et les sollicitations environnementales [28].

La durabilité peut être diminuée par des altérations d'ordre physique ou d'ordre chimique interne (alcali-réaction, ettringite différée) ou externe. La cinétique et l'importance de ces altérations peuvent être modifiées par la présence de micro-organismes. Des altérations d'origine biologique peuvent également se produire, elles sont détaillées ci-dessous.

#### Altérations physiques d'origine biologique

La colonisation d'une surface par des micro-organismes peut engendrer des dégradations d'ordre physique. En effet, les micro-organismes vont générer un biofilm qui contient différentes substances, dont des glucides et des protéines. Ces substances pouvant gonfler ou se rétracter, sont à l'origine de contraintes mécaniques dommageables au sein du matériau comme des fissurations ou des éclatements [29],[30].

#### Altérations chimiques d'origine biologique

Le métabolisme des microorganismes produit des substances chimiques potentiellement agressives pour les matériaux cimentaires. Le biofilm va sécréter des substances acides qui vont interagir directement avec la surface du matériau et potentiellement pénétrer au cœur du béton via la porosité. Les principaux acides produits par les microorganismes colonisateurs néfastes pour les bétons sont : l'acide acétique, l'acide carbonique, l'acide gluconique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique [29]

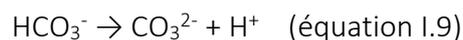
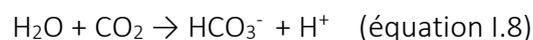
De par leur métabolisme, les organismes aérobies produisent du CO<sub>2</sub>, ce qui peut accélérer la dégradation du matériau par carbonatation [30]

La majorité des surfaces cimentaires évoluent avec le temps et l'humidité relative par le biais de la carbonatation : la présence de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère entraîne la réaction de la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) de la matrice cimentaire avec le dioxyde de carbone de l'air en présence d'humidité et conduit à la formation de calcite (CaCO<sub>3</sub>) selon les réactions suivantes :

- dissolution de la portlandite du béton



- dissolution du dioxyde de carbone dans les porosités du béton et formation et dissolution d'acide carbonique



- Neutralisation des réactions chimiques, étape finale de la carbonatation



Soit la réaction globale simplifiée :



Ce phénomène a pour effet d'abaisser le pH de la surface du béton (pH ≈ 9,5). Beaucoup de microorganismes neutrophiles peuvent alors trouver une surface plus propice à leur développement que si celle-ci était restée très basique. La nature chimique du milieu génère

une sélection des micro-organismes qui y sont présents et l'alcalinité de surface favorise le développement de certaines espèces microbiennes.

La présence de bactéries sur les surfaces des matériaux de construction peut également avoir des effets bénéfiques [22], où la présence de bactéries permet de réparer certaines fissures du béton en provoquant via leur métabolismes la précipitation  $\text{CaCO}_3$  au sein de ces fissures et de la matrice cimentaire, diminuant ainsi la perméabilité du béton. La présence d'un biofilm sur une surface peut également modifier son affinité avec l'eau : Polson et al. [31] ont montré que la présence de certains biofilms pouvait rendre une surface plus hydrophobe. Cette hydrophobie pourrait permettre une protection du cœur du matériau vis-à-vis du milieu extérieur, en empêchant les agents agressifs présents dans l'eau de pénétrer.

La présence, l'adhésion et le développement de microorganismes sur les surfaces des matériaux cimentaires peuvent ainsi modifier l'équilibre entre la surface des bétons et l'environnement dans lequel ils se situent. Il s'agit maintenant de définir les paramètres qui vont influencer la biocolonisation de ces surfaces

### 1.2.2. Bioréceptivité

La bioréceptivité est un concept introduit par Guillite en 1995 [32]; c'est l'aptitude d'un matériau à être colonisé par des organismes vivants. Les étapes de formation des biofilms font l'objet de nombreuses recherches [33].

La bioréceptivité des matériaux est principalement régie par, d'une part, les caractéristiques intrinsèques du matériau telles que sa rugosité de surface, sa porosité et sa nature

minéralogique [27],[34] et d'autre part l'environnement et les microorganismes présents [29] (Figure I. 17)

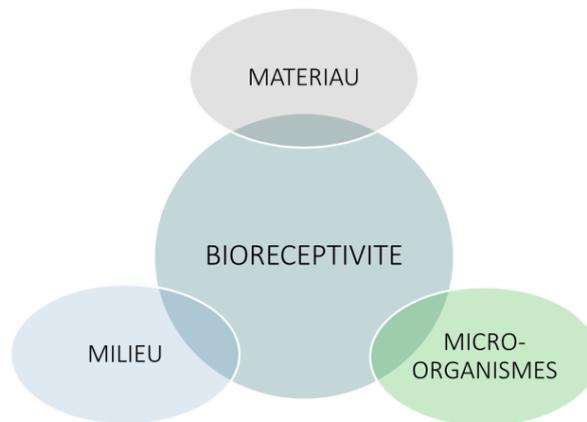


Figure I. 17. Les 3 acteurs de la bioréceptivité

La bioréceptivité peut être décomposée en 3 types [32] (Figure I. 18):

- La primo-bioréceptivité : potentiel de colonisation initial de la surface.
- La bioréceptivité secondaire : La surface a évolué au cours du temps. (colonisation et autres facteurs)
- La bioréceptivité tertiaire : Une action humaine a modifié la surface.

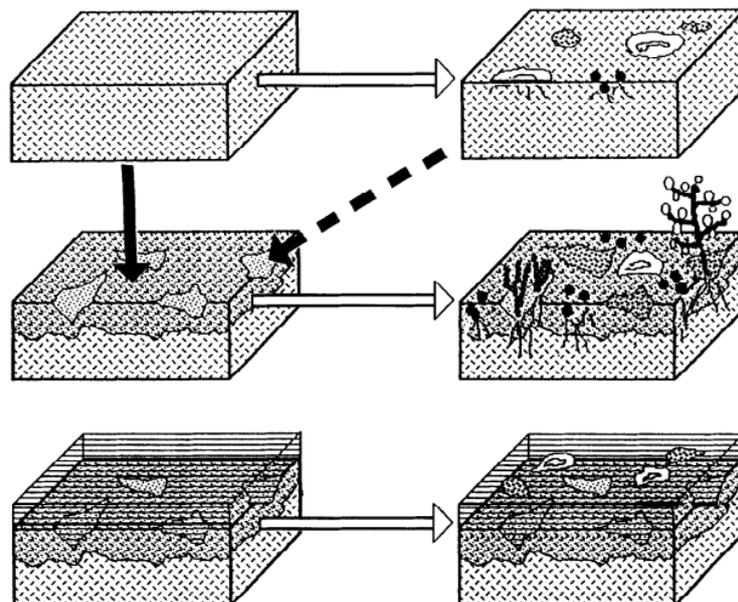


Figure I. 18. Bioréceptivité primaire, secondaire et tertiaire d'une pierre naturelle [32]

Les microorganismes colonisateurs peuvent ainsi modifier la bioréceptivité de la surface en modifiant les paramètres influençant cette bioréceptivité.

### I.2.3. Paramètres influençant la bioréceptivité des matériaux cimentaires

Dans la problématique de la biocolonisation des bétons, il n'est possible ni de modifier les micro-organismes colonisateurs ni le milieu dans lequel l'ouvrage se situe. Il est possible d'agir uniquement sur le matériau.

La relation entre les caractéristiques de surface des matériaux et l'adhésion biologique a été largement étudiée [34]–[38]. Les quatre principaux paramètres de surface importants vis-à-vis de la bioréceptivité sont la porosité, le pH, la nature chimique et minéralogique, et la rugosité. La Figure I. 19 illustre les interactions entre ces paramètres lorsque le matériau se trouve dans un environnement aqueux.

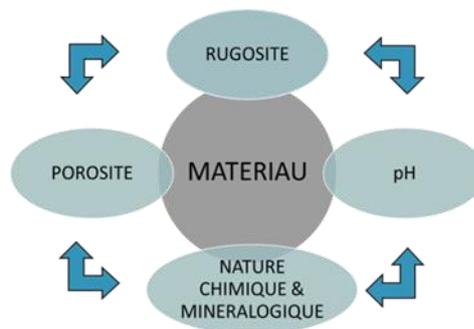


Figure I. 19. Principaux paramètres de la surface du matériau influençant sa bioréceptivité [39]

#### I.2.3.1 Influence de la porosité sur la bioréceptivité

La taille des grains de ciment, la composition chimique de ceux-ci et la présence de sels dans l'eau d'hydratation vont influencer la taille et la qualité des cristaux composant le ciment durci, ce qui aura une conséquence directe sur la géométrie de la porosité au cœur du matériau [33]. La définition de la surface est tridimensionnelle puisque le contact entre les molécules

d'eau et les cristaux cimentaires s'effectue aussi dans les infractuosités créées par l'hétérogénéité de ceux-ci ainsi que par la porosité de surface.

La porosité joue un rôle important dans la durabilité des matériaux cimentaires. En effet, la pénétration des agents agressifs présents dans l'eau environnementale s'effectue via la porosité au cœur du béton. La porosité,  $n$ , représente le rapport du volume de vide du matériau ( $V_v$ ) sur le volume total du milieu ou d'un échantillon ( $V_t$ ) :

$$n(\%) = 100 \times \frac{V_v}{V_t} \quad (\text{équation I.5})$$

Le volume des vides est généralement occupé par un fluide (eau, air,  $\text{CO}_2$ , hélium...). Ainsi, il est plus judicieux de tenir compte de la porosité efficace,  $n_e$ , qui exprime le rapport entre le volume du fluide ( $V_f$ ) et le volume total de l'échantillon ( $V_t$ ) :

$$n_e(\%) = 100 \times \frac{V_f}{V_t} \quad (\text{équation I.6})$$

Ces vides se distinguent par leur géométrie et les connexions entre les interstices : si la porosité est formée par les seuls vides interconnectés, il s'agit de pores ouverts ; si la porosité est formée par des vides non interconnectés, il s'agit de pores fermés (Figure I. 20).

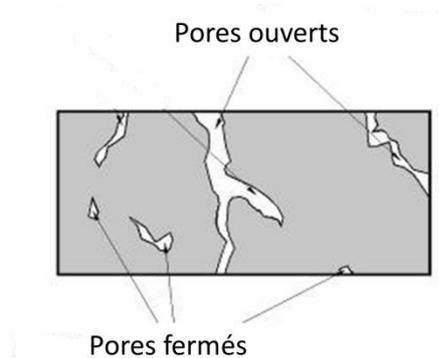


Figure I. 20. Différents types de pores

Les matériaux cimentaires sont poreux, avec des tailles de pores qui s'étalent sur différentes échelles. La porosité, et plus particulièrement sa géométrie, est liée à la structure du matériau. Une classification de la porosité en fonction du diamètre des pores est proposée (Tableau I. 6 et Figure I. 21).

Tableau I. 6. Classification de la porosité en fonction du diamètre des pores [20]

	Diamètre moyen	Caractéristique du pore	Caractéristique de l'eau
<b>Micropores</b>	< 2 nm	Partie intégrante des C-S-H	Eau très fortement adsorbée
<b>Mésopores</b>	2 nm à 1µm	Pores capillaires	Eau soumise à des tensions de surface
<b>Macropores</b>	1 à 40 µm	Pores capillaires	Eau libre
<b>Bulles d'air</b>	>40 µm	-	Eau libre

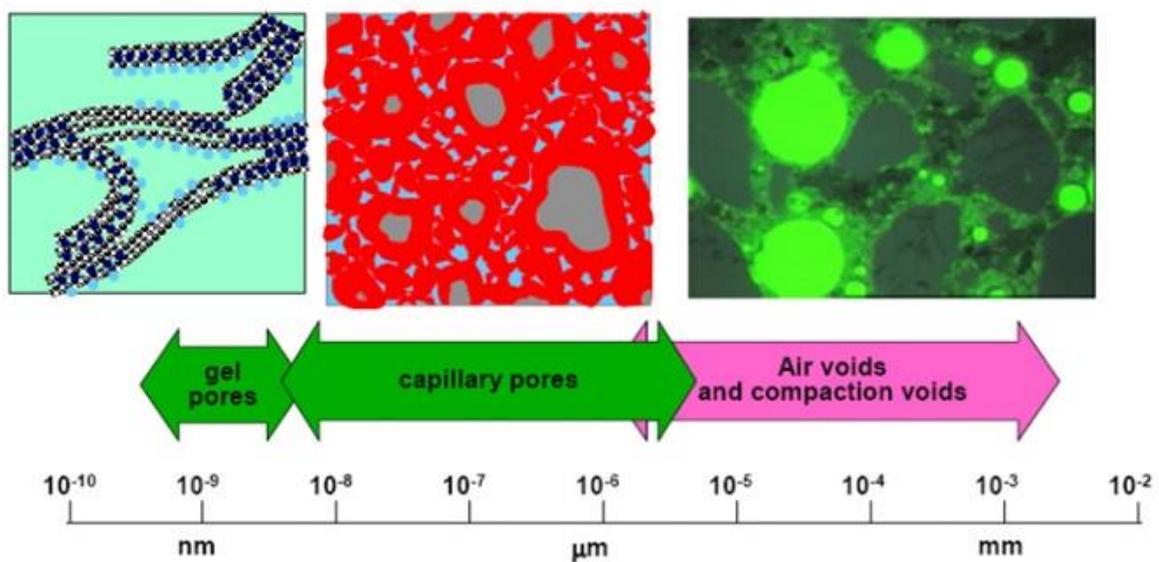


Figure I. 21. Echelle des porosités des matériaux cimentaires (Source : A. Pisch, LAFARGE, 2009)

La porosité des pâtes cimentaires est formée par :

- Des vides d'air, sphériques, de diamètre supérieur à 40 µm, observés dans la matrice cimentaire en raison d'un piégeage de bulles d'air dans le matériau à l'état frais.
- Des pores capillaires, pouvant être modélisés par des cylindres sinueux dont le diamètre oscille entre 1 et 40 µm. Ces pores sont liés au mécanisme d'hydratation des grains de ciment et à la présence d'eau en excès et de granulats (dans le cas des bétons).
- Des pores de gel (de dimension de l'ordre du nanomètre), liés à la structure des C-S-H.

Les causes de la formation des pores dépendent de la préparation du mélange et des

réactions d'hydratation. Le rapport E/C a une influence sur la porosité des matériaux cimentaires. L'augmentation de ce rapport E/C induit généralement une augmentation de la porosité (CEM I). Dans le cas du ciment CEM V, où la teneur en portlandite est très faible, les C-S-H présentent un faible rapport Ca/Si et sont plus compacts, ce qui entraîne une porosité plus fine par rapport au ciment CEM I.

La porosité d'un matériau est intimement liée à sa rugosité, c'est pourquoi les auteurs ayant étudié la rugosité se sont souvent intéressés également à la porosité. De ce fait, la porosité est identifiée comme très influente vis-à-vis de l'aptitude d'une surface à être colonisée par des microorganismes. Guillite et Dreesen [34] ont étudié différents matériaux : deux pierres naturelles et trois matériaux manufacturés dont du béton aéré présentant une macroporosité très élevée (54%) et un mortier de macroporosité très inférieure (2,3%). Les échantillons ont été placés dans une chambre accélérant la colonisation et la présence de 6 micro-organismes (deux cyanobactéries, deux algues vertes, des diatomées et des mousses) a été étudiée. Ils ont observé une vitesse de colonisation plus importante en présence d'une macroporosité plus élevée ainsi qu'une colonisation complète de la surface du béton aéré, contrairement à celle du mortier.

C'est via le réseau poreux que les échanges entre l'intérieur et la surface du matériau peuvent avoir lieu et ainsi accélérer la diffusion de l'eau et des nutriments nécessaires à la survie et à la croissance d'une colonie de microorganismes.

### 1.2.3.2. Influence de la composition chimique et du pH sur la bioréceptivité

La nature chimique de la surface dépend du type d'hydrates formés et influence son pH. Si sa valeur est proche de 13 pour la plupart des bétons jeunes, elle évolue plus ou moins rapidement ensuite en fonction des paramètres environnementaux, de la porosité et de la chimie des hydrates formés, modifiant ainsi les charges de surfaces du matériau.

Différents auteurs ont étudié l'influence du pH sur la colonisation des surfaces [27], [35], [40], [41]. Le béton notamment en milieu urbain et industriel se carbonate sous l'action du CO<sub>2</sub>. Cette réaction provoque une baisse du pH de 13 pour les bétons jeune à pH 9. Cette baisse de pH favorise la bio-colonisation de la surface [37]. En effet un biofilm est en général composé

d'un amas de bactéries neutrophiles. Cependant, certaines espèces peuvent se développer dans des conditions plus défavorables voire à des pH basiques. En effet les micro-organismes sont capables de modifier localement les caractéristiques du milieu pour pouvoir se développer malgré des conditions hostiles. Padan et al. [42] ont synthétisé les travaux menés sur l'homéostasie des bactéries en milieu alcalin. L'homéostasie est le processus de régulation qui permet à un organisme de conserver l'équilibre du milieu interne, en dépit des modifications du milieu externe.

Il est donc important de suivre l'évolution du pH dans l'étude de la bioréceptivité des surfaces cimentaires.

#### 1.2.3.4. Influence de la rugosité de surface sur la bioréceptivité

La rugosité d'un matériau correspond aux aspérités et aux irrégularités de sa surface. Elle ne peut être décrite entièrement par un nombre fini de paramètres [43]. Le paramètre le plus utilisé pour quantifier la rugosité d'une surface vis-à-vis de sa bioréceptivité est le Ra [35], [36]. [37], Le Ra correspond à la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées d'un profil sur une longueur de base (Figure I. 22).

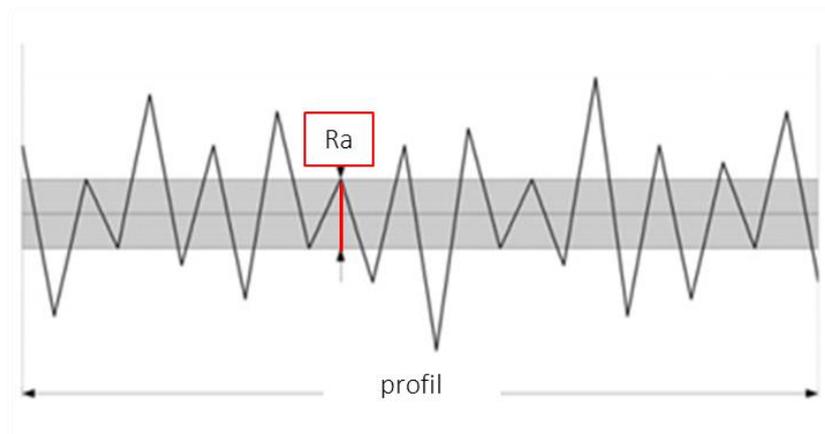


Figure I. 22. Illustration du Ra [44]

Les matériaux cimentaires présentent une rugosité de surface importante, liée à leur mise en œuvre (coffrage, malaxage, arasement...). Cette rugosité est importante à considérer

dans la mesure où l'interface matériau / milieu extérieur constitue le seuil d'accès au cœur du matériau et la surface de réaction du matériau avec les éléments extérieurs.

Un grand nombre de travaux ont été menés afin de mettre en évidence les influences respectives de paramètres tels que la rugosité de surface et le type de microorganismes pour leur colonisation de différents supports. L'influence de la rugosité de surface sur la biocolonisation a été étudiée par plusieurs auteurs. Tiano et al.[35] ont caractérisé la rugosité de 9 différents types de pierres et ont inoculé une algue et une bactérie sur leurs surfaces. Ils concluent qu'une plus grande rugosité implique une colonisation plus importante. Silva et al.[36] traitent de la biocolonisation de surface de granite dont certaines surfaces ont été bouchardées pour augmenter leur rugosité. Les surfaces ainsi traitées sont plus colonisées que les surfaces non bouchardées. Manso et al. [38] ont étudié la colonisation de mortier présentant des rugosités différentes obtenues par des rapports E/C et des tailles de granulats différents. Leurs conclusions sont moins catégoriques. Le lien entre colonisation et rugosité n'est pas clairement établi par des essais de réflectance, mais les observations visuelles montrent une influence de la rugosité sur la biocolonisation. La rugosité influe sur la formation des biofilms, sur l'écoulement de l'eau et sur son temps de contact avec la surface. Les surfaces rugueuses peuvent présenter une surface active plus importante et protéger les bactéries ayant adhérentes sur la surface des forces de cisaillement dues à l'écoulement [39]. La colonisation du matériau est alors favorisée, la rugosité accentuant le piégeage de nutriments. Mais l'augmentation de rugosité ne favorise pas nécessairement la colonisation d'une surface par des micro-organismes. En effet, la rugosité de surface ne peut pas constituer à elle seule une justification suffisante aux différences de colonisation sur une même surface [39]. Le type de micro-organisme et sa géométrie, sa taille, sa forme, sont aussi des paramètres importants à considérer. Par exemple, si certaines algues filamenteuses, comme les algues *Klebsormidium flaccidum*, parviennent à s'accrocher aux rugosités, d'autres algues à parois épaisses préfèrent des surfaces lisses [23]. Du fait de la variabilité des espèces de micro-organismes et des gammes de rugosité, il est difficile de conclure simplement quant à l'effet de la rugosité sur la biocolonisation [45].

La topographie de surface de ces matériaux peut être influencée par la présence de porosités ouvertes. Cette rugosité engendre un fort accroissement des surfaces de réaction potentielles entre le matériau et les éléments extérieurs. Elle peut alors favoriser le dépôt de nutriments ou de bactéries et ainsi faciliter la colonisation de la surface du matériau [46].

Pour comprendre comment les micro-organismes colonisent une surface pour former un biofilm il faut étudier les interactions entre les trois « M » : Matériaux, Microorganismes, Milieu, plus particulièrement la physicochimie de l'interface solide-liquide.

Les paramètres influençant la bioadhésion des microorganismes sont notamment la physico-chimie de la surface colonisée, sa rugosité, mais également sa chimie et son caractère plus ou moins hydrophile

La topographie d'une surface n'est pas, en effet, le seul paramètre qui évolue : l'énergie de surface est également un paramètre important dans les phénomènes d'adhésion des microorganismes [47].

### I.3. Energie de surface et angle de contact dynamique

L'énergie de surface est définie comme l'énergie libre d'une surface. Elle est le résultat de l'attraction du matériau qui tend à réduire le nombre de molécules en surface, produisant une augmentation de la distance intermoléculaire [48]. Elle s'exprime en  $N.m^{-1}$

#### 1.3.1. Equation de Young

Le premier à établir une relation entre l'angle de contact et la tension de surface fut Young en 1805 [49].

L'angle  $\theta$ , dit angle de contact, résulte de l'équilibre des tensions des trois interfaces solide/liquide  $\gamma_{SL}$ , liquide/vapeur  $\gamma_{LV}$  et solide/vapeur  $\gamma_{SV}$  (Figure I. 23).

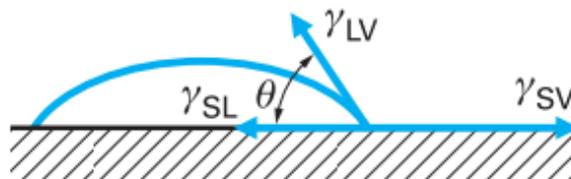


Figure I. 23. Etat d'équilibre d'une goutte de liquide posée sur un solide selon Young [50]

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta_Y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Avec :

$\theta_Y$  : angle de contact de Young

$\gamma_{SL}$  : tension interface solide/liquide

$\gamma_{LV}$  : tension interface liquide/vapeur

$\gamma_{SV}$  : tension interface solide/vapeur

Dans cette équation, seuls  $\gamma_{LV}$  (tension de surface Liquide/Vapeur) et  $\theta_{Young}$  sont directement mesurables, c'est pourquoi une autre équation ou information sur le système est nécessaire pour le résoudre [51].

D'autre part, cette équation n'est valable que pour une surface dite idéale, c'est-à-dire homogène, non poreuse, inerte, non rugueuse, insoluble... [52].

### 1.3.2. Mouillage

Lorsqu'une goutte d'eau est posée sur une surface non poreuse il est possible d'observer l'angle de contact  $\theta$  (Figure I. 24) entre cette goutte et la surface ce qui permet de caractériser la mouillabilité du solide et, par conséquent, son caractère hydrophile ou hydrophobe.

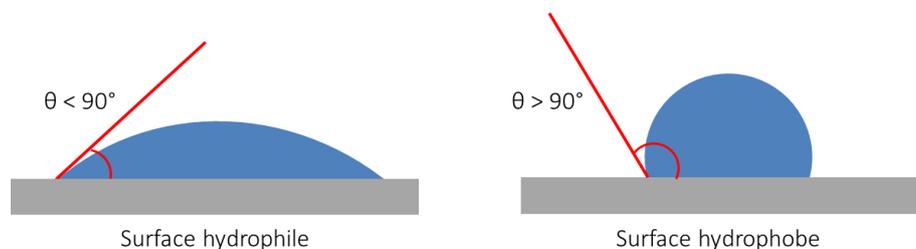


Figure I. 24. Caractère hydrophile et hydrophobe d'une surface en fonction de l'angle de contact

Marangoni [53] a introduit le paramètre d'étalement  $S$  qui correspond à la différence entre la tension de surface Solide/Vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) et les tensions de surface Solide/Liquide ( $\gamma_{SL}$ ) et Liquide/Vapeur ( $\gamma_{LV}$ )

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$

Si  $S > 0$ , le mouillage est total, la goutte s'est totalement étalée. Si  $S < 0$ , le mouillage est partiel et le liquide conserve une forme de goutte plus ou moins étalée [54] (Figure I. 25).

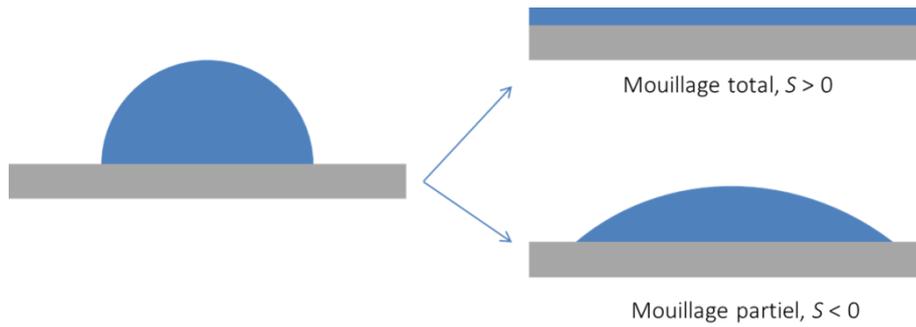


Figure I. 25. Phénomène de mouillage : mouillage partiel et mouillage total

Il existe également un autre type de mouillage, extrêmement rare en réalité, c'est le mouillage nul. La goutte forme alors une sphère à la surface du matériau (Figure I. 26).

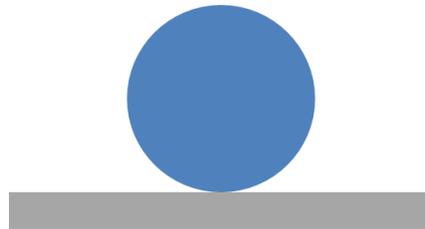


Figure I. 26. Mouillage nul

### Hystérèse de mouillage

Sur une surface idéale (équation de Young), il existe un seul angle de contact pour un système liquide-solide-vapeur. A contrario, pour les surfaces présentant des défauts (rugosité, hétérogénéité,...), l'angle de contact n'est pas unique et se situe dans un intervalle compris entre deux valeurs limites, l'angle d'avancée  $\theta_a$  (angle maximum) et l'angle de reculée ou de recul  $\theta_r$  (angle minimum) [52].

Les études [55]–[58] mettent en évidence l'existence de ces deux angles caractéristiques : un angle d'avancée  $\theta_a$  correspondant à la valeur inférieure d'angle de contact atteinte pour un étalement maximal ( $D_{max}$ ) de la goutte, d'où le terme « avancée », et un angle de recul  $\theta_r$  correspondant à la valeur maximale d'angle de contact à partir duquel la goutte pénètre totalement. La différence entre ces deux angles est appelée hystérésis de contact. Il existe d'autres méthodes pour déterminer  $\theta_a$  et  $\theta_r$  dans la littérature par exemple avec

l'augmentation puis la diminution d'un volume d'une goutte posée sur un substrat non poreux (Figure I. 27) [54].

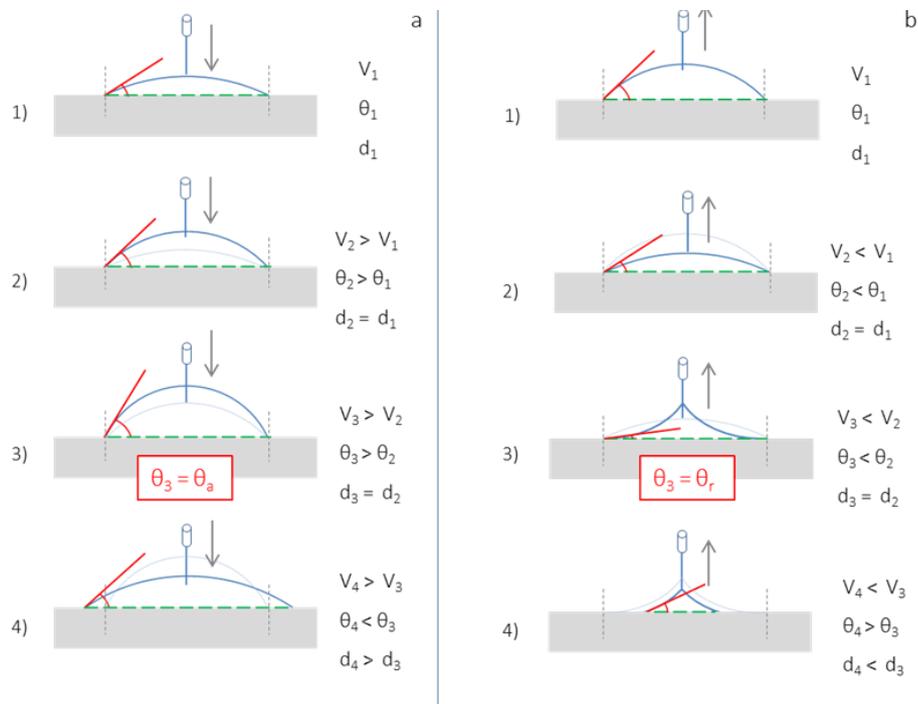


Figure I. 27. a) détermination de  $\theta_a$  (augmentation du volume de la goutte) ; b) détermination de  $\theta_r$  (diminution du volume)

L'hystérèse de mouillage d'une surface est la différence entre  $\theta_a$  et  $\theta_r$  [59]. Sur une surface idéale, l'hystérèse de mouillage est égale à 0. Pour les surfaces réelles, elle peut être élevée, de l'ordre de  $50^\circ$  par exemple pour des gouttes d'eau sur des surfaces minérales [60].

Des modèles proposent de calculer l'énergie de surface d'un solide, plus précisément l'énergie interfaciale solide-vapeur, à partir de la tension de surface d'un liquide (énergie interfaciale liquide-vapeur) aisément mesurable [39] et de l'énergie interfaciale solide-liquide. Mais ils ne sont valables que pour des surfaces théoriques ou idéales [61]. Le problème consiste à relier des mesures d'angles de contact à ces trois énergies interfaciales, afin d'évaluer quantitativement l'énergie de surface d'une surface cimentaire.

Pour les surfaces poreuses, ce type de mesure ainsi que son interprétation deviennent beaucoup plus délicates. En effet, il faut s'intéresser au mouillage dynamique qui décrit le comportement de la goutte sur la surface poreuse, rugueuse et hétérogène en fonction du temps. Aux phénomènes d'adsorption s'ajoute la sorption qui décrit la situation où les molécules de liquide pénètrent à l'intérieur de la surface solide, générant une perte de volume. Ce processus dépend de nombreux paramètres comme par exemple la porosité, sa géométrie... Enfin, il y a le cas particulier de la saturation, lorsque le liquide a complètement pénétré l'échantillon et apparaît sur la surface opposée.

L'énergie de surface d'une pâte cimentaire dépend d'un grand nombre de facteurs physico-chimiques, notamment la taille des cristaux (formées des différentes phases plus ou moins hydratées) en contact avec la goutte de liquide (eau), la porosité et la rugosité de la surface. Les relations entre la tension de surface d'un liquide et l'énergie interfaciale entre un liquide et un solide (travail d'adhésion) d'une part et celles entre cette énergie interfaciale et l'énergie de surface du substrat sont très complexes. Les modèles mathématiques correspondant, eux aussi complexes, nécessitent la définition de paramètres difficiles à apprécier ou à mesurer. C'est pourquoi les analyses effectuées dans le cadre du projet SEPOLBE et de cette thèse se focalisent uniquement sur l'évolution de l'angle de contact et du diamètre de gouttes d'eau sur des pâtes cimentaires bioadjuvantées en fonction du temps.

### I.3.3. Angle de contact dynamique

Lorsqu'une goutte est en contact avec une surface poreuse, deux principaux phénomènes ont lieu : i) l'étalement ; la goutte s'étale sur la surface, le volume initial est conservé, ii) la pénétration ; la goutte s'infiltré au sein du réseau poreux, le volume en surface diminue.

Holman et al. [55] mettent en évidence la problématique de la simultanéité de l'étalement et de la pénétration. Si les deux phénomènes ont lieu à des échelles de temps très différentes, ils peuvent être étudiés séparément. S'ils sont simultanés, l'étalement peut être interrompu, au moins en partie, par la disparition du liquide au sein du matériau, i.e. la pénétration. L'angle de contact atteint sa valeur d'équilibre ( $\theta_a$  ou  $\theta_r$ ) par une combinaison de la tendance du liquide à

s'étaler qui va être contrebalancée par l'épuisement du liquide qui disparaît au sein du matériau, c'est pourquoi il est indispensable d'étudier le comportement global du liquide sur la surface pour comprendre les mécanismes qui régissent ce phénomène

Selon la nature et la qualité du liquide posé et du substrat poreux, les phénomènes d'étalement et de pénétration peuvent être simultanés ou successifs [55] Clarke *et al.* [56] ont observé la pénétration et l'étalement de gouttes d'eau et de solutions aqueuses sur des membranes de cellulose microporeuses. Les gouttes sont posées sur la surface du récepteur à des vitesses de l'ordre de 1 à 5 m.s<sup>-1</sup>. En atteignant la surface, les gouttes commencent à s'étaler, en raison initialement des forces d'inertie et de capillarité. Les auteurs démontrent, grâce au nombre de Weber (We), qu'en deçà d'une certaine vitesse de dépose (nombre de Weber  $We < 50$ ), il n'y a pas de phénomènes d'éclaboussure. Dans ce cas, le comportement de la goutte peut se décrire en trois phases successives (Figure I. 28).

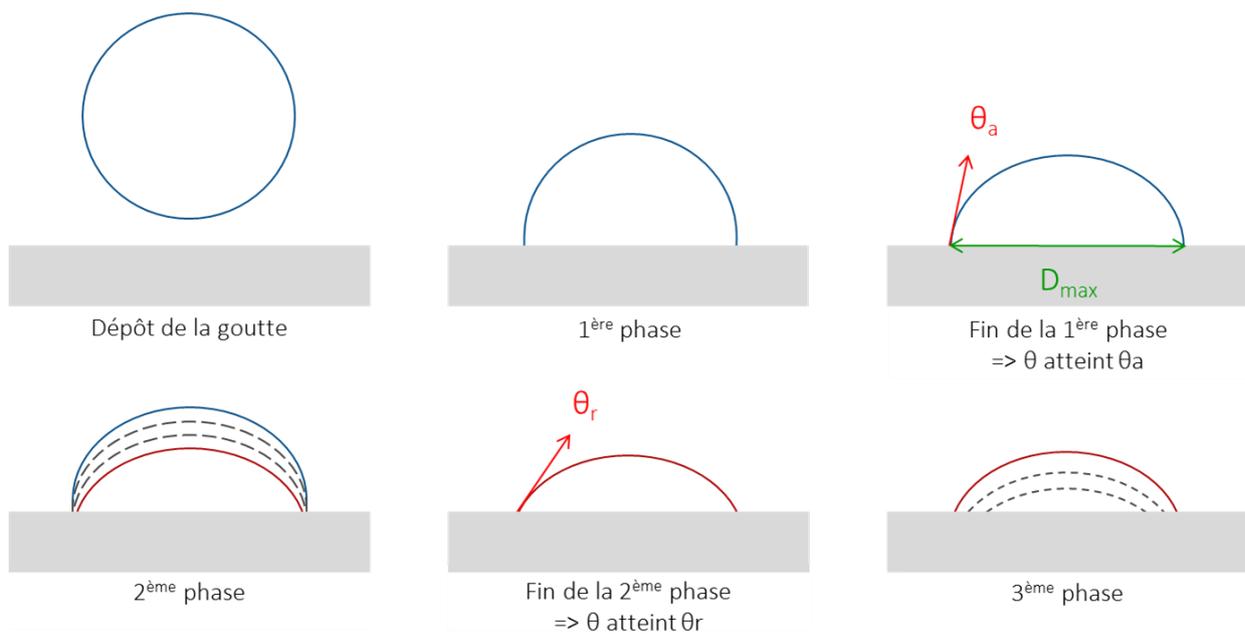


Figure I. 28. Les différentes phases du comportement d'une goutte sur une surface poreuse (d'après Clarke *et al.* [56]).

- 1<sup>ère</sup> phase : l'angle de contact  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre  $\theta_a$ , tandis que le diamètre de contact augmente. L'empreinte de la goutte sur la surface augmente. Au cours de cette phase, l'étalement est prépondérant.
- 2<sup>ème</sup> phase : l'angle de contact diminue jusqu'à atteindre  $\theta_r$  alors que le diamètre de contact est constant. L'empreinte de la goutte sur la surface est constante. Durant cette phase, l'étalement et la pénétration sont simultanés.
- 3<sup>ème</sup> phase: une fois que l'angle de contact atteint la valeur  $\theta_r$ , le diamètre diminue jusqu'à disparition éventuelle de la goutte. L'empreinte de la goutte sur la surface diminue. La pénétration domine l'étalement pendant cette phase.

La Figure I. 29 décrit ces 3 mêmes phases en suivant l'évolution des angles et des diamètres de contact en fonction du temps

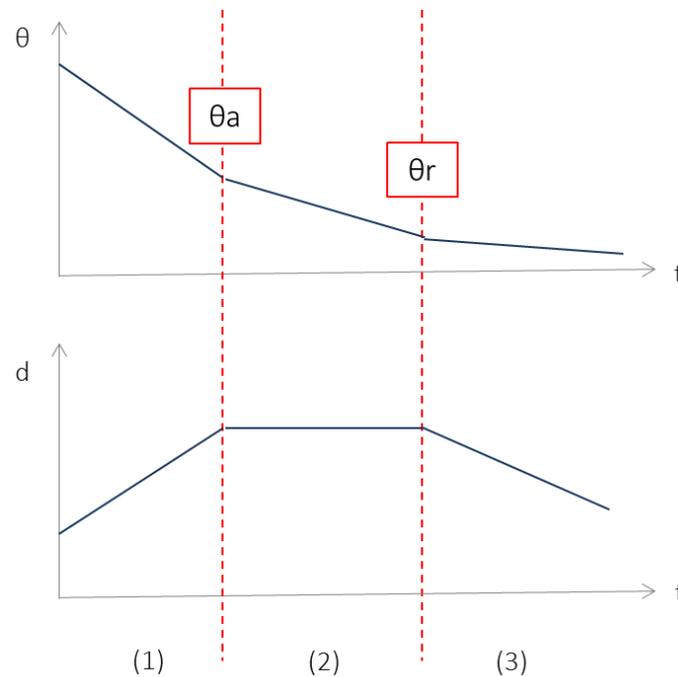


Figure I. 29. Evolution des angles et des diamètres de contact en fonction du temps d'une goutte sur une surface poreuse (3 phases)

Par contre, Starov *et al.* [57], en étudiant le comportement de goutte de solutions aqueuses plus ou moins concentrées en surfactant, constatent que l'angle de contact est constant lors de la 3<sup>ème</sup> phase.

Hilpert *et al.* [58] proposent un modèle général pour le contact dynamique de gouttelettes sur un milieu poreux sec constitué d'un faisceau de tubes verticaux de même taille

avec une pression à l'intérieur des gouttelettes uniforme. La goutte a une forme de calotte sphérique. Dans ce cas, ils observent également trois phases qu'ils nomment respectivement IDA (Increasing Drawing Area, l'empreinte de la goutte augmente), CDA (Constant Drawing Area, l'empreinte de la goutte est constante) et DDA (Decreasing Drawing Area, l'empreinte de la goutte diminue). L'ensemble du processus est formulé avec quatre paramètres sans dimension : trois angles de contact (initial, d'avancée et de recul) et un paramètre de perméabilité du milieu poreux. Les six scénarios qui peuvent avoir lieu lors du dépôt d'une goutte sur une surface poreuse sont détaillés dans le travail de Hilpert et al.[58], toutes les phases n'étant pas obligatoirement présentes (Figure I. 30), d'après [58].

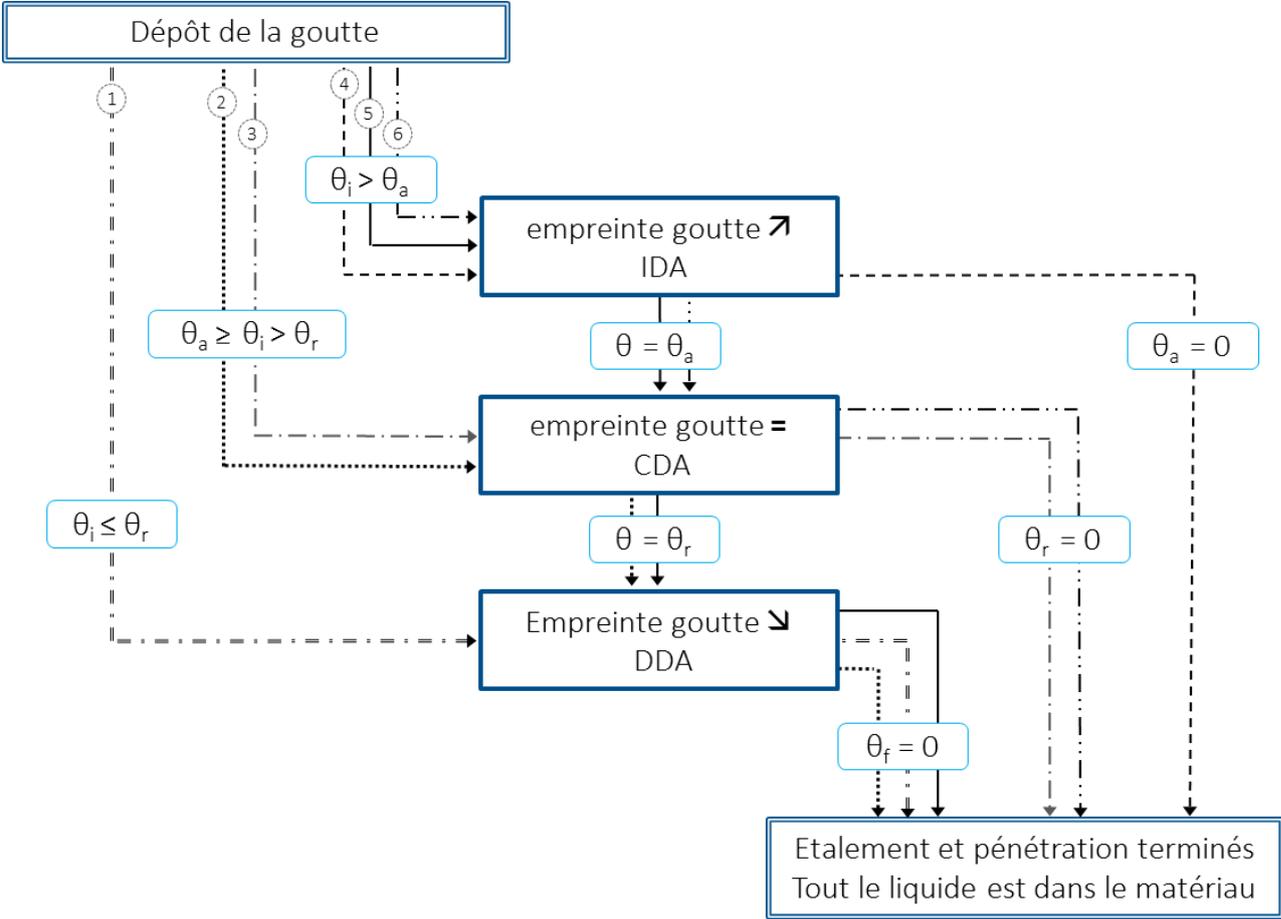


Figure I. 30. Logigramme des 6 scénarios possibles lors du dépôt d'une goutte sur une surface poreuse, d'après [58]

Sur la Figure I. 30, les six comportements possibles que peut suivre une goutte de liquide sur une surface poreuse sont représentés.  $\theta_i$  est l'angle de contact initial de la goutte sur la surface au moment du dépôt,  $\theta_a$  l'angle d'avancée,  $\theta_r$  l'angle de recul et  $\theta_f$  l'angle de contact final, = 0.

- 1. L'angle de contact initial  $\theta_i$  est inférieur à l'angle de recul  $\theta_r$ . L'empreinte de la goutte sur la surface (ou le diamètre de contact) diminue ainsi que l'angle de contact  $\theta$ , jusqu'à épuisement du liquide au sein de l'échantillon.
- 2. L'angle de contact initial  $\theta_i$  est compris entre  $\theta_a$  et  $\theta_r$ . L'empreinte de la goutte est constante, jusqu'à ce que  $\theta$  atteigne  $\theta_r$ . A ce moment l'empreinte de la goutte et l'angle  $\theta$  diminuent jusqu'à épuisement du liquide au sein de l'échantillon.
- 3. L'angle de contact initial  $\theta_i$  est compris entre  $\theta_a$  et  $\theta_r$ . L'empreinte de la goutte est constante et  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre  $\theta_r = 0$ , ce qui signifie l'épuisement du liquide au sein de l'échantillon.
- 4. L'angle de contact initial  $\theta_i$  est supérieur à  $\theta_a$ . L'empreinte de la goutte augmente alors que  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre  $\theta_a = 0$ , ce qui signifie l'épuisement du liquide au sein de l'échantillon.
- 5. L'angle de contact initial  $\theta_i$  est supérieur à  $\theta_a$ . L'empreinte de la goutte augmente alors que  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre  $\theta_a$ . Une fois  $\theta_a$  atteint, l'empreinte de la goutte reste constante tandis que  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre  $\theta_r$ . A ce moment, l'empreinte de la goutte commence à diminuer alors que  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre 0, ce qui signifie l'épuisement du liquide au sein de l'échantillon.
- 6. L'angle de contact initial  $\theta_i$  est supérieur à  $\theta_a$ . L'empreinte de la goutte augmente alors que  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre  $\theta_a$ . Une fois  $\theta_a$  atteint, l'empreinte de la goutte reste constante tandis que  $\theta$  diminue jusqu'à atteindre  $\theta_r = 0$ . ce qui signifie l'épuisement du liquide au sein de l'échantillon.

La présence et la durée des phases dépendent de nombreux paramètres, comme la géométrie du réseau poreux, la viscosité du liquide où les différentes énergies de surface du système [58].

Les angles de contact d'avancée et de recul sont décrits par des équations différentielles et correspondent également aux angles  $\theta_a$  et  $\theta_r$  tels que présentés dans les travaux de Clarke *et al.* [56]



## Conclusion

Dans ce premier chapitre, les différents matériaux cimentaires ainsi que leur mécanisme d'hydratation, puis une illustration de différents adjuvants existant au sens de la norme NF EN 480 ont été présentés. L'action des adjuvants modifiant l'ouvrabilité et la prise a été développée, l'influence du bioadjuvant sur ces propriétés étant étudiée dans les chapitres suivants.

La notion de durabilité des bétons vis-à-vis la bio-colonisation des surfaces a été présentée. Au niveau de la surface, les principaux paramètres régissant cette colonisation sont d'une part la nature chimique et minéralogique de la surface avec le pH et d'autre part la topographie de la surface, autrement dit la rugosité et la porosité. Ces caractéristiques de la surface du matériau sont souvent étudiées en parallèle pour déterminer leur influence sur la bioréceptivité de la surface [35] [36] [37] [38]. Cette partie permettant d'étudier l'influence du bioadjuvant sur la porosité, la rugosité et le pH des surfaces pâtes cimentaires présentée dans le chapitre 3 de la thèse.

L'étude de la goutte d'eau posée sur la surface des pâtes cimentaires bioadjuvantées a été développée en dernière partie grâce aux notions d'angle de contact. En effet, la compréhension des phénomènes qui induisent la colonisation des surfaces est affinée par l'étude du comportement de l'eau avec la surface puisque les microorganismes ne peuvent survivre et se développer qu'en présence d'eau. Ainsi, déterminer l'effet de l'incorporation de bioadjuvant sur la mouillabilité des surfaces par la mesure de l'angle de contact permet mieux appréhender la capacité de la surface à être colonisée. De plus, différentes études ont montré que les énergies de surface d'un système solide/liquide/vapeur sont des paramètres importants vis-à-vis de la l'adhésion bactérienne sur les surfaces [47] [62]. La recherche bibliographique présentée dans ce rapport a montré que le comportement d'une goutte de liquide sur une surface poreuse en général [55]–[58] et plus particulièrement sur les pâtes cimentaires [24] a été étudié par différentes équipes de recherches. Ce comportement peut être séparé en trois phases possibles, la première dans laquelle la goutte s'étale, son diamètre sur la surface augmente, la deuxième où le diamètre de la goutte est constant et la troisième durant laquelle le diamètre de la goutte diminue jusqu'à ce que la totalité du liquide ait pénétré l'échantillon.

L'angle de contact diminue au cours des trois phases. Les paramètres du système liquide/solide/vapeur régissent la présence et la durée de ces phases.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet SEPOLBE qui met plus particulièrement l'accent sur l'aspect écologique, dans la mesure où il concerne l'utilisation d'un bioadjuvant écologiquement respectueux qui doit modifier les propriétés de surface des pâtes cimentaires pour les rendre moins bioréceptives. Cette thèse se focalise sur l'effet du bioadjuvant vis-à-vis de la structure du matériau et de sa surface : porosité et rugosité. L'analyse de la pertinence de l'utilisation d'un tel produit doit se faire par la « méthode absolue » (normative) mais également la « méthode comparative » (approche performantielle) Les essais de gouttes dynamiques développés ici s'inscrivent dans cette seconde problématique.

Chapitre II :

Matériaux et techniques expérimentales



## Introduction

Ce chapitre présente les matériaux et les protocoles utilisés pour la réalisation des échantillons étudiés, ainsi que les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour caractériser les mortiers et les pâtes de ciment bioadjuvantées.

Afin de permettre la validation du produit issu de substances extracellulaires comme adjuvant au regard de la norme, des mortiers normalisés ont été confectionnés avec différents taux d'incorporation et testés suivant les normes en vigueur. Parallèlement, des échantillons de pâte cimentaire (ciment + eau) ont été élaborés suivant un protocole destiné à garantir des états de surface identiques pour un grand nombre d'échantillons testés à la fois dans le cadre de cette thèse mais également pour leur bioréceptivité dans le cadre du projet SEPOLBE.

Des essais permettant d'étudier l'influence du bioadjuvant sur l'hydratation des pâtes cimentaires ont été effectués : l'évolution de l'hydratation a été déterminée par les essais normalisés de prise et les techniques physico-chimiques notamment des analyses de diffraction des rayons X et des analyses thermogravimétriques (DRX, ATG-ATD).

Puis différentes techniques ont permis de caractériser finement l'état de surface des échantillons de pâtes cimentaires (pH, paramètres de rugosité, angle de contact...). Le but du projet SEPOLBE est, entre autres, d'estimer l'aptitude de ces matériaux à être colonisés par des microorganismes. Les résultats de ce travail permettront ainsi aux différents partenaires d'analyser l'effet du bioadjuvant sur l'inhibition de la biocolonisation des bétons ou leur meilleure aptitude à être nettoyés.

## II.1. Matériaux et fabrication des échantillons

L'ambition du Projet SEPOLBE est de travailler avec trois nuances différentes de ciment : CEM I considéré comme ciment de référence et deux ciments plus éco-respectueux CEM II et CEM III. Plusieurs taux d'incorporation ont été proposés 0 ; 1,25 ; 1,5 ; 2,5 et 3,5 %. Les travaux de thèse de Huan He [20] ont montré un taux de bioadjuvantation intéressant vis-à-vis de l'ouvrabilité autour de 1,5%. Etudier ces différents taux et les trois nuances de ciment présente une quantité de travail importante et demande de grands volumes en bioadjuvant, produit par le partenaire INRA. A la suite de différentes réunions entre partenaires du projet SEPOLBE, il a été décidé de se concentrer sur le ciment de référence CEM I en premier et d'étudier un taux d'incorporation de 1,5% BA. Des échantillons à 5% BA ont également été fabriqués pour l'étude de la bio-colonisation par le partenaire INRA.

### II.1.1. Matériaux

- Ciment

Le ciment est un CEM I 52,5 N. Sa composition chimique est présentée dans le Tableau II. 1.

II. 1.

Tableau II. 1. Composition CEM I

CEM I 52,5 N CE CP2 NF							
Composition chimique (% massique)							
PAF*	INS**	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
0,7	0,3	19,8	4,5	3,2	61,3	4,6	3,7
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	CaO libre	Na <sub>2</sub> O <sub>éq actif</sub>	
1,07	0,27	0	0,05	0,2	1,3	0,97	
Constituants (%)							
clinker		Laitier Haut Fourneau			Constituants secondaires		
95		0			5		

Composition potentielle du clinker				Régulateurs de prise		
	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> AF		Gypse	Anhydrite
	7,6	58,2	9,9		0	4,8

\*PAF : Perte au feu

\*\* INS : matières insolubles

Deux autres nuances de ciment composés à base du même clinker que la CEM I sont également étudiées : CEM II/B-42,5 N et CEM III/A 42,5 N-LH. Les caractéristiques respectives de ces 2 ciments sont données dans les Tableau II. 2 et Tableau II. 3.

Tableau II. 2. Composition CEM II

CEM II/B-S 42,5 N CE CP1 NF							
Composition chimique (% massique)							
PAF	INS	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
0,6	0,4	24,1	6,2	2,4	54,6	5,5	3
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	CaO libre	Na <sub>2</sub> O <sub>éq actif</sub>	
0,88	0,31	0,27	0,04	0,4	1,4	0,76	
Constituants (%)							
clinker		Laitier Haut Fourneau			Constituants secondaires		
67		31			2		
Composition potentielle du clinker					Régulateurs de prise		
	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> AF		Gypse	Anhydrite	
	7	57	10		0	4,1	

Tableau II. 3. Composition CEM III

CEM III/A 42,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF							
Composition chimique (% massique)							
PAF	INS	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
1,5	0,6	28,9	8,7	1,9	48,1	5,5	2,9
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	CaO libre	Na <sub>2</sub> O <sub>éq actif</sub>	
0,97	0,39	0,53	0,26	0,9	1	0,92	
Constituants (%)							
clinker		Laitier Haut Fourneau			Constituants secondaires		
67		31			2		
Composition potentielle du clinker					Régulateurs de prise		
	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> AF		Gypse	Anhydrite	
	7,6	58,2	9,9		0	4	

Le sable utilisé pour la confection du mortier est un sable normalisé conforme aux exigences de la norme NF EN 196-1[63]. Dans le cadre de l'étude des adjuvants pour bétons, la norme NF

EN 480-1 [64] préconise pour l'eau de gâchage de suivre les prescriptions de la norme NF EN 1008 [65]. Dans certains cas l'eau distillée peut être utilisée. La qualité de l'eau du réseau étant difficile à maîtriser vis-à-vis du développement bactérien, il a été décidé d'utiliser exclusivement de l'eau distillée au cours de cette étude.

- Bioadjuvant

Le bioadjuvant étudié est un biosurfactant d'origine bactérienne mis au point par l'INRA de Massy (Equipe B2HM). Il est produit par la souche *Pseudomonas fluorescens* 495, souche saprophyte capable de se nourrir de matière organique non vivante par l'intermédiaire d'une membrane, isolée à partir de feuilles de salade. Il est extrait selon le procédé suivant : la bactérie est congelée à -80°C dans des cryotubes. Après décongélation à 25 °C, les bactéries sont inoculées sur une gélose en boîtes de Petri « King B. Agar (KBA, Merck) » utilisée comme milieu nutritif pour la croissance des colonies bactériennes. Les boîtes de Petri sont incubées entre 20 et 22°C sous une humidité relative de 60% durant 4 jours. Les cellules sont alors récupérées par grattage et sont mises en suspension dans 150 ml d'eau stérile déionisée. Puis les solutions sont agitées vigoureusement durant 3 minutes et le bioadjuvant est récupéré par centrifugation (30 minutes à 18000\*g). Il est ensuite stérilisé à 121°C pendant 20 min et stocké en aliquotes de 5 ml (Figure II. 1) , conservés à 4°C jusqu'à son utilisation [66].



Figure II. 1. Aliquote stérile de 5 mL de bioadjuvant

L'activité de surface du biosurfactant et la concentration micellaire critique (concentration en tensio-actif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément) ont été déterminées par des mesures de tension de surface du surnageant et des dilutions par la méthode de Wilhelmy et à l'aide d'un tensiomètre. La valeur de Concentration Micellaire Critique est égale à  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$  et la valeur de tension de surface du produit est d'environ  $30 \text{ mN.m}^{-1}$  (Figure II. 2).

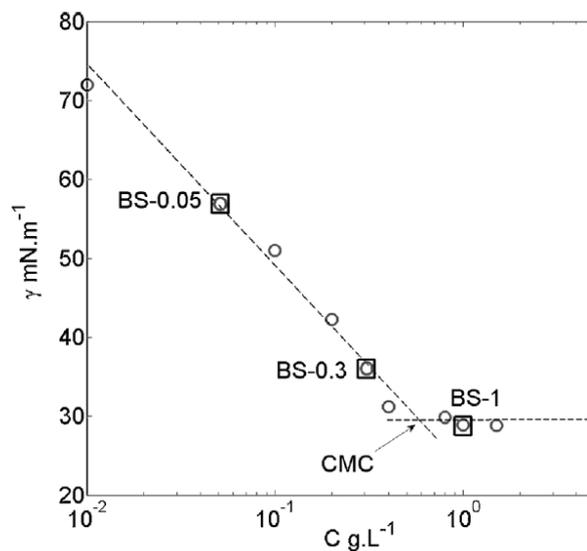


Figure II. 2. Mesures de tension de surface en fonction de la concentration en biosurfactant de solutions aqueuses [67]

La charge ionique du biosurfactant a été déterminée en utilisant la technique de double diffusion en gélose [68].

La bactérie *Pseudomonas fluorescens* 495 produit de la viscosine qui est une substance appartenant à la classe des substances lipopeptidiques ou lipoprotéiniques. La viscosine se compose d'une partie lipophile à chaîne bêta carbonée  $\beta\text{-OH-C}_{10}$ . La partie hydrophile est composée par les acides aminés suivants : L-Leu, D-Glu, D-AlloThr et D-Val. La viscosine présente aussi des propriétés antibiotiques [66],[25].

L'extrait sec conventionnel, c'est-à-dire le taux de matière sèche entrant dans la composition du bioadjuvant, a été déterminé selon la norme NF EN 480-8 [64]. Sa valeur, très faible, est égale à 0,06%. Le bioadjuvant est considéré comme étant composé entièrement d'eau, les quantités ajoutées à la formulation du béton font parties de la quantité efficace d'eau permettant d'avoir un rapport E/C constant.

Des essais d'affaissement effectués sur des mortiers à base de CEM I et CEM V par [20] sont présentés ci-dessous (Figure II. 3). Différents pourcentages de bioadjuvant ont été incorporés et montrent un « pic » d'affaissement autour de la valeur de 1,5% sans qu'une recherche réelle d'optimum n'ait été effectuée.

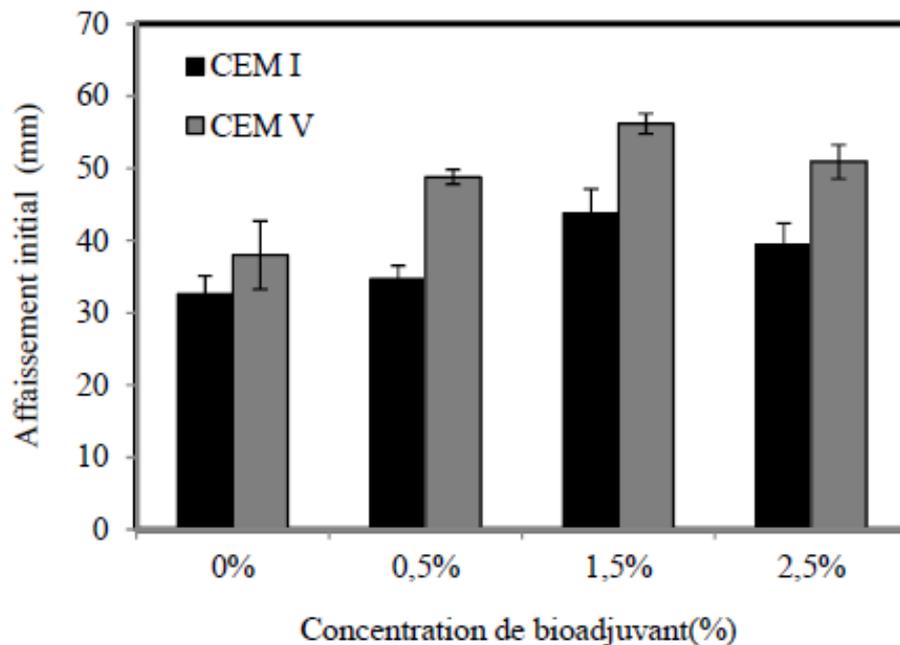


Figure II. 3. Affaissement en fonction du dosage en BA, [20]

De plus au regard des résultats obtenus par les différents partenaires du projet SEPOLBE, il a été décidé de travailler avec trois compositions : 0, 1,5 et 5% de BA. Ces valeurs ne correspondent pas aux pourcentages classiques des adjuvants puisqu'il ne s'agit pas des pourcentages d'extrait sec mais du produit brut. En réalité il s'agit de 0, 0,09 et 0,3 % d'extrait sec.

### II.1.2. Fabrication des échantillons

- o Mortier

Les gâchées de mortier sont réalisées selon la norme NF EN 196-1 [63]. Elles sont composées de :

1350 g de sable normalisé

450 g ciment

225 g d'eau distillée

Le ciment, l'eau et l'adjuvant sont introduits dans le malaxeur. La masse du BA est déduite de la masse d'eau de gâchage permettant ainsi de conserver un rapport Eau/Ciment (E/C) constant par rapport au mélange sans BA. Les quantités de BA sont 1,5 et 5% du poids du ciment. Le mélange est malaxé durant 30 secondes à vitesse lente et le sable est introduit tout en continuant le malaxage à vitesse lente durant encore 30 secondes, puis 30 secondes à vitesse rapide. Le malaxeur est arrêté pour permettre de racler la cuve puis le mélange est laissé au repos durant 90 secondes. Le mélange est ensuite malaxé pendant 60 secondes à vitesse rapide.

Les moules préalablement huilés sont remplis en 2 couches, subissant chacune un cycle de 60 chocs à la table à chocs pour assurer une répartition homogène du mortier. Le mortier est ensuite arasé pour obtenir une surface lisse (Figure II. 4).



Figure II. 4. a) moule après passage à la table à chocs; b) arasage; c) éprouvettes démoulées à 24H

Une fois coulés, les échantillons 4\*4\*16 sont stockés durant 24 heures en salle de conservation ( $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$  et  $\text{RH} > 90\%$ ) selon la norme NF P 18-404. Les éprouvettes sont ensuite démoulées, marquées et stockées dans la salle de conservation jusqu'à l'essai.

Les mortiers ont été utilisés pour les essais d'ouvrabilité et de temps de prise à l'état frais ainsi que pour les résistances mécaniques, la porosité totale accessible à l'eau et l'imbibition capillaire à l'état durci. Vingt-huit gâchées ont été exploitées : 12 à l'état frais et 16 à l'état durci.

- Pâte de ciment

Les pâtes de ciment sont réalisées en respectant la norme [NF EN 196-3]. Le bioadjuvant est préalablement incorporé à l'eau de gâchage, le récipient dans lequel l'adjuvant a été pesé est rincé 3 fois avec l'eau de gâchage pour éviter une perte de produit dans le récipient. L'eau et le bioadjuvant sont introduits dans le malaxeur et le ciment est ajouté. Le mélange est malaxé durant 90 secondes à vitesse lente. Le malaxeur est arrêté 15 secondes pour permettre de racler les parois du bol. Le mélange est alors à nouveau malaxé 90 secondes à vitesse lente.

Les pâtes cimentaires sont confectionnées avec un rapport E/C constant de 0,315 permettant d'avoir une consistance normalisée (voir § 3.1).

Les échantillons de pâtes cimentaires doivent être analysés pour leurs caractéristiques de surfaces puis être envoyés dans le laboratoire partenaire (Equipe B<sub>2</sub>HM, de l'INRA) afin de subir des essais de biocolonisation. Ce qui implique :

- Des contraintes de section et d'épaisseur d'échantillon pour s'adapter aux différents moyens de mesures des laboratoires
- Une grande quantité d'échantillons avec des caractéristiques physico-chimiques de surfaces identiques aux même temps et conditions de cure

Un protocole de réalisation d'échantillons de pâte de ciment spécifique a donc été mis au point.

- o Protocole de réalisation des pastilles de pâte cimentaire

Les pastilles de pâtes cimentaires doivent présenter un diamètre inférieur à 25 mm et une épaisseur maximale de 3 mm. La Figure II. 5 illustre les quatre essais qui induisent les contraintes géométriques des échantillons.

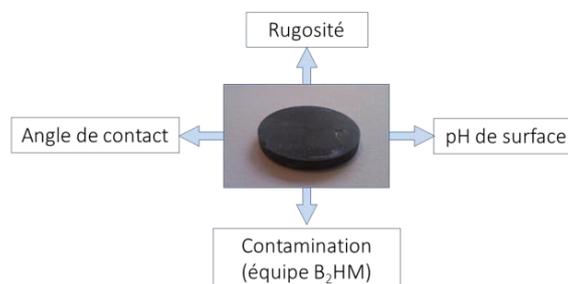


Figure II. 5. Récapitulatif des essais à réaliser sur pâtes cimentaires

Des moules de microbiologie 12 puits de diamètre égal à 22mm (Figure II. 6) ont été utilisés avec des négatifs permettant de réduire l'épaisseur de l'échantillon à 3mm avant polissage.

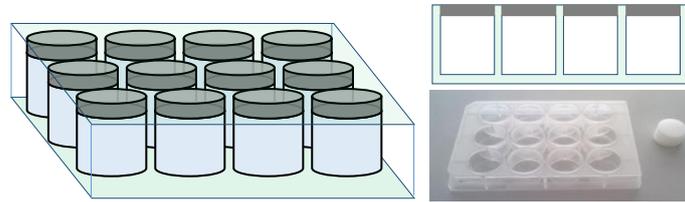


Figure II. 6. Moule et négatifs pour réalisation de pastilles de pâte cimentaire

Afin d'assurer une bonne répétabilité des échantillons le protocole suivant a été mis au point :

- Gâchage de la pâte de ciment selon la norme NF EN 196-3
- Mise en œuvre de la pâte dans les moules 12 puits préalablement enduits de vaseline (pour faciliter le démoulage)
- Stockage en salle de conservation ( $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C} + \text{ou} - 2^{\circ}$  et  $\text{RH} > 90\%$ ) NF P 18-404 durant les 24 premières heures.
- Démoulage et stockage dans des tubes fermés contenant de l'eau pour éviter au maximum les échanges avec l'extérieur (Figure II. 7). Le rapport Eau de conservation/ Pâte de ciment durcie est de 1 pour 1 en masse. L'eau utilisée est une eau distillée et filtrée à  $0,22\mu\text{m}$ . Pour empêcher au maximum le développement de microorganismes dans l'eau de cure, cette étape est réalisée dans une salle propre et sans courant d'air pour qu'il n'y ait pas de poussières et de spores en suspension.

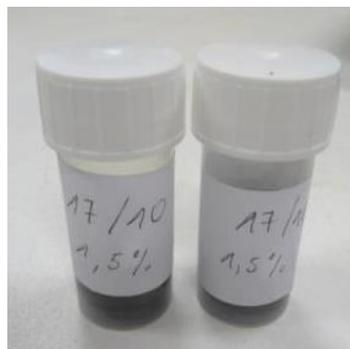


Figure II. 7. Echantillons en condition de cure

- Après 3 jours, les échantillons sont polis. Les mêmes précautions qu'à l'étape précédente sont prises. Pour pouvoir polir des échantillons de cette épaisseur, des négatifs dédiés au polissage ont été réalisés. Ceux-ci sont plus épais que les négatifs utilisés pour la mise en œuvre des pastilles permettant ainsi aux échantillons de dépasser de 1,5 mm et d'être polis de manière sécurisée et répétable (Figure II. 8).

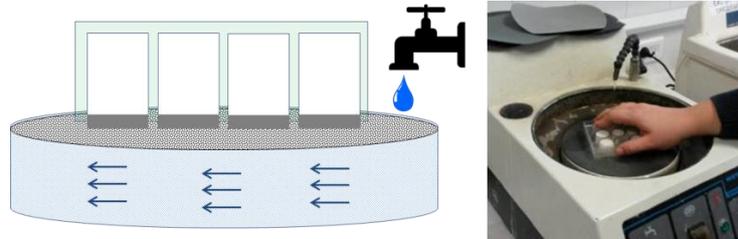


Figure II. 8. Polissage sous eau

- La face en contact avec le moule et la vaseline est polie au grain 320p pour supprimer les défauts de la surface dus à la mise en œuvre et enlever l'épaisseur polluée par la vaseline. Cette face est ensuite grossièrement griffée pour permettre de reconnaître visuellement la face polie au grain 320p. L'autre face est polie successivement aux grains 320p, 600p et 1200p. Cette face sera utilisée pour les mesures de pH, de rugosité et d'angle de contact, ainsi que pour les essais de contamination réalisés par l'équipe B<sub>2</sub>HM.
- Les échantillons polis subissent individuellement un cycle d'ultrasons de 10 min pour enlever les résidus potentiels dus au polissage.
- Les échantillons sont stockés dans les mêmes conditions qu'avant le polissage, dans une eau de cure renouvelée (eau distillée filtrée à 0,22μm). Le rapport Eau de conservation/ Pâte de ciment durcie est de 1 pour 1 en masse.

La Figure II. 9 résume le protocole de réalisation des pastilles.

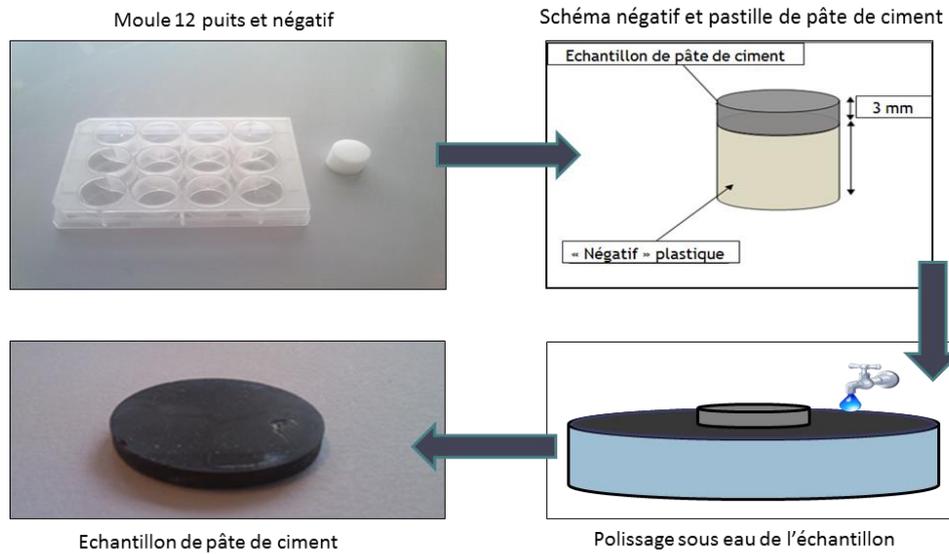


Figure II. 9. Protocole de réalisation des échantillons de pâte cimentaire

Ces pastilles ont servi à la caractérisation physico-chimique des pâtes cimentaires (ATG/ATD, DRX, MIP) et l'étude des propriétés de surface (pH, rugosité et angle de contact dynamique). Cinq cent pastilles ont été fabriquées pour l'ensemble des essais réalisés dans le cadre de cette thèse et pour les essais de bio-colonisation effectués par le partenaire du projet SEPOLBE INRA.

## II.2. Essais sur mortier

L'essai d'ouvrabilité a été réalisé sur mortier frais. Concernant les mortiers durcis, les résistances mécaniques, l'absorption capillaire et la porosité totale accessible à l'eau ont été évaluées.

### II.2.1. Ouvrabilité

Les essais d'ouvrabilité sur mortier ont été réalisés conformément à la norme EN 206-1 en utilisant le mini cône de la méthode Mortier Béton Equivalent MBE [69]. Les dimensions du mini cône sont divisées par 2 par rapport à celles du cône d'Abrams (Figure II. 10).

Le moule tronconique est rempli avec le mortier en 3 couches, chaque couche étant piquée 25 fois au moyen d'une tige de piquage. La tige doit pénétrer intégralement dans la couche à piquer et légèrement dans la couche précédente. La dernière couche doit déborder du moule et le mortier est alors arasé avec une règle.

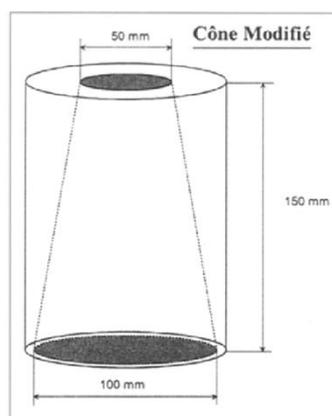


Figure II. 10. Mini cône méthode MBE [69]

Le moule est soulevé verticalement et à vitesse constante ; l'affaissement est alors mesuré entre le sommet du moule et le point le plus haut du mortier. La précision de la mesure est de 1 cm. La classe d'affaissement peut ainsi être déterminée suivant le Tableau II. 4

Trois gâchées à 0 et 1,5% ont été réalisées, trois essais ont été effectués par gâchée.

Tableau II. 4. Classes d'affaissement avec mini cône MBE [69]

Classe	Affaissement (Slump S) (mm)
s1	$5 < S < 20$
s2	$25 < S < 45$
s3	$50 < S < 75$
s4	$80 < S < 105$
s5	$S < 110$

## II.2.2. Temps de prise

Dans le cadre de l'étude d'un ciment, les essais de temps de prise sont réalisés sur la pâte de ciment, NF EN 196-3 [63]. Cependant, pour qualifier l'action un adjuvant sur le temps de prise, l'essai est réalisé sur mortier normalisé ( $E/C=0,5$ ) pour le mortier témoin et à consistance égale (avec adaptation du rapport E/C si besoin) pour le mortier adjuvanté NF EN 480 [64].

L'essai de prise a été réalisé en se référant aux normes NF EN 196-3 [63] et NF EN 480 [64] avec l'appareil de Vicat (Figure II. 11). Le temps de prise est déterminé par l'observation de la pénétration d'une aiguille dans un mortier de référence au cours du temps. Le temps de début de prise correspond au temps nécessaire à ce que l'aiguille ne s'enfonce plus que de  $4\text{mm} \pm 1\text{mm}$ .

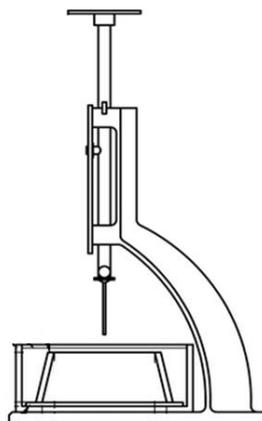


Figure II. 11. Appareil de Vicat, extrait de la norme [NF EN 196-3]

L'essai a été réalisé sur un mortier témoin à base de CEM I présentant un rapport E/C=0,5 et sur un mortier bioadjuvanté à base de CEM I à 1,5% présentant également un rapport E/C=0,5. Un mortier pour chaque nuance a été étudié.

### II.2.3. Essais mécaniques

Les résistances des mortiers bioadjuvantés ont été testées selon la norme NF EN 196-1 sur des éprouvettes prismatiques 4\*4\*16 cm<sup>3</sup>. Les résistances en compression et en flexion de mortier à base de CEM I présentant un rapport E/C= 0,5 (Figure II. 12) ont été testées à 7 et 28 jours à différents taux de bioadjuvantation (Tableau II. 5).

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction bicolonne de sol INSTRON<sup>®</sup> 3384, équipée du logiciel Bluehill pour l'acquisition des résultats. Cet appareil est équipé d'une cellule de chargement d'une capacité de 150 kN. La précision des mesures de charges est de l'ordre de plus ou moins 0,5% des valeurs mesurées. Une vitesse de chargement de 1mm/min a été utilisée pour mesurer la résistance en flexion, avec une précision de plus ou moins 0,2%. La résistance à la flexion des mortiers ( $R_f$  en MPa) est calculée à partir de la relation :

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (\text{équation II.1})$$

Où b représente le côté de la section (en mm) ;  $F_f$  : la charge de rupture (en N) et l : la distance entre appuis (en mm).

Les deux extrémités des mortiers (80x40x40 mm<sup>2</sup>), obtenues suite aux essais de flexion ont été utilisées pour les essais de compression. Une vitesse de chargement de 2 mm/min avec une précision de plus ou moins 0,2% a été utilisée. La résistance à la compression ( $R_c$  en MPa) est obtenue à partir de la relation :

$$R_c = \frac{F_c}{b^2} \quad (\text{équation II.2})$$

Où  $F_c$  représente la charge de rupture en N et  $b^2$  l'aire des plateaux d'appui (40x40 mm<sup>2</sup>). Le Tableau II. 5 récapitule le nombre d'échantillons testés en fonction de leur composition et de l'âge de la cure.

Tableau II. 5. Récapitulatif des éprouvettes testées en résistance mécanique

Dosage en BA (% masse de ciment)	Âge des échantillons (jours)	Nombre d'échantillons de flexion	Nombre d'échantillons de compression
0	7	3	6
0	28	3	6
1	7	3	6
1	28	3	6
1,25	7	3	6
1,25	28	3	6
1,5	7	3	6
1,5	28	3	6

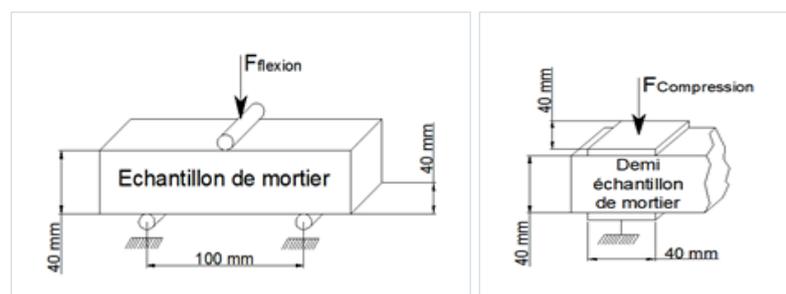


Figure II. 12. Essai de résistances mécaniques sur mortier 40\*40\*160 (flexion et compression)

## II.2.4. Porosité

### II.2.4.1. Porosité totale accessible à l'eau

Les essais de porosité totale accessible à l'eau des mortiers bioadjuvantés ont été testées selon la norme NF P 18-459 [70] sur des éprouvettes cubiques 50\*50\*50 mm<sup>3</sup>. Les mortiers à base de CEM I présentent un rapport E/C= 0,5 ont été testées à 15 jours à 0% et 1,5% de BA (Tableau II. 6).

L'appareillage est composé d'une pompe à vide et de deux dessiccateurs : un premier dessiccateur contenant de l'eau distillée et un deuxième contenant les échantillons déposés sur une grille (Figure II. 13). Ces trois éléments sont reliés entre eux par des vannes permettant de commander la circulation d'air et d'eau. Les essais sont réalisés suivant le protocole ci-dessous :

1. Le dessiccateur contenant les échantillons est soumis à un vide inférieur à 2500 Pa.
2. La vanne reliant les deux dessiccateurs est ouverte permettant le remplacement du vide par l'eau contenue dans le deuxième dessiccateur.
3. La masse de l'échantillon saturé en eau est déterminée avec une balance hydrostatique  $M_{eau}$ .
4. L'échantillon est ensuite pesé à l'air (après élimination de l'eau superficielle)  $M_{air}$ .
5. L'échantillon est ensuite séché à l'étuve à 52°C jusqu'à masse constante et pesé  $M_{sec}$ .

La porosité accessible à l'eau  $\varepsilon$  est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\varepsilon(\%) = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \quad (\text{équation II.3})$$

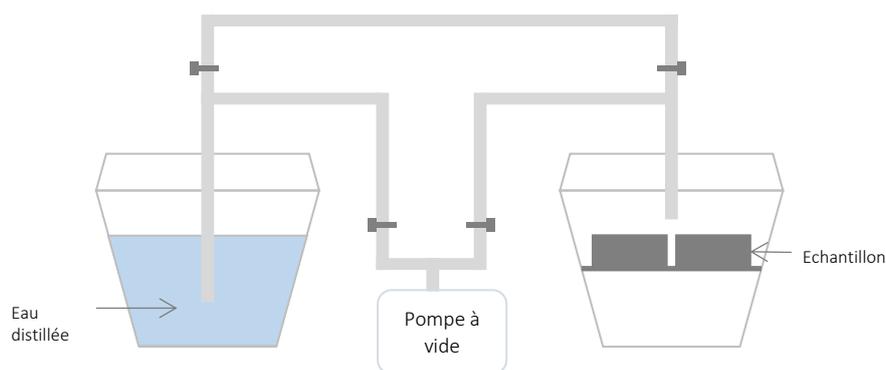


Figure II. 13. Porosité totale accessible à l'eau

Tableau II. 6. Récapitulatif des mortiers utilisés pour l'essai de porosité totale accessible à l'eau et d'imbibition capillaire

Dosage en BA (% masse de ciment)	Âge des échantillons (jours)	Nombre d'échantillons
0	15	6
1,5	15	6

#### II.2.4.2. Imbibition capillaire

Pour cet essai, les mêmes échantillons que ceux utilisés lors de l'essai de porosité ont été utilisés. Le Tableau II. 6 liste ces échantillons.

Cette méthode consiste à observer la pénétration naturelle d'un liquide mouillant, l'eau, dans le réseau poreux d'un échantillon sec. La norme EN 480-5 ne peut être utilisée directement pour cette étude. En effet, selon la norme, pour assurer une absorption régulière et donc un contact permanent entre l'échantillon et l'eau, le niveau d'eau doit être maintenu à  $3 \pm 1$  mm au-dessus de la base des échantillons. Les propriétés de transfert de la partie externe de l'échantillon peuvent donc être mal évaluées si l'eau peut pénétrer directement sur une partie de ces faces. Pour assurer la pénétration de l'eau uniquement par une face, l'échantillon est posé sur du géotextile, une toile drainante (Figure II. 14) plongé dans l'eau. C'est ce dernier qui assure le contact entre le fluide mouillant, l'eau, et une face de l'échantillon.

L'eau pénètre au sein de l'échantillon via la porosité ouverte par capillarité, jusqu'à ce que la pression à l'intérieur des pores et la pression atmosphérique soient équilibrées. Le gain de masse de l'échantillon (due à l'eau pénétrée) est mesuré au cours du temps et permet de remonter au volume d'eau qui s'est introduit dans les pores.

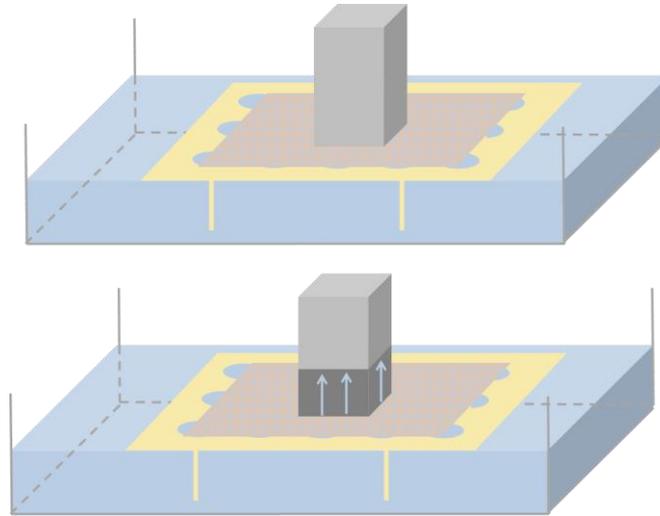


Figure II. 14. Imbibition capillaire

Les échantillons sont séchés à l'étuve à 50°C jusqu'à stabilisation de leur masse puis placés sur le géotextile. Pour éviter l'évaporation, le dispositif est recouvert d'un bac étanche. La hauteur de la frange capillaire ainsi que la masse de l'échantillon sont mesurées à différentes échéances de temps, très rapprochées au début (minutes) de l'expérience et s'éspaçant au cours de l'avancée de la mesure (heures).

## II.3. Essais sur pâtes de ciment

### II.3.1. Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation est déterminée par calorimétrie isotherme. Au cours des réactions d'hydratation du ciment, un dégagement de chaleur est observé. Ce flux de chaleur peut être mesuré et permet ainsi de suivre les différentes phases de la prise du ciment mis en contact avec l'eau de gâchage [71] (Figure II. 15). Le calorimètre isotherme utilisé est un TAM AIR (TA Instruments). L'enceinte du calorimètre est régulée en température, celle-ci est donc maintenue constante tandis que le flux de chaleur dégagé par les réactions chimiques est mesuré. La différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence inerte équilibrée en capacité calorifique (ici de l'eau) à 20°C est enregistrée. Le ciment est gâché avec de l'eau déminéralisée avec un rapport E/C=0,5 (avec ajout éventuel d'adjuvant) pendant 4 minutes à la pale défloculeuse. Le mélange est ensuite introduit dans une ampoule à  $t=5\text{min}$  ( $t_0$  étant le moment où l'eau et le ciment ont été mis en contact). L'ampoule est introduite dans le calorimètre en même temps que l'ampoule de référence. L'essai dure 40 heures au bout desquelles sont obtenus les résultats de flux de chaleur dégagés au cours du temps, qui décrivent les différentes phases d'hydratation ainsi que ceux du flux de chaleur cumulé au cours du temps, qui permettent de décrire l'avancement global des réactions d'hydratation.

Ces essais ont été réalisés au sein de l'entreprise Chryso, partenaire du projet SEPOLBE. Les différents ciments et taux de bioadjuvant sont répertoriés dans le Tableau II. 7.

Cette mesure permet de déterminer l'influence d'un adjuvant sur les processus d'hydratation mis en jeu lors de la prise et du durcissement de la pâte de ciment.

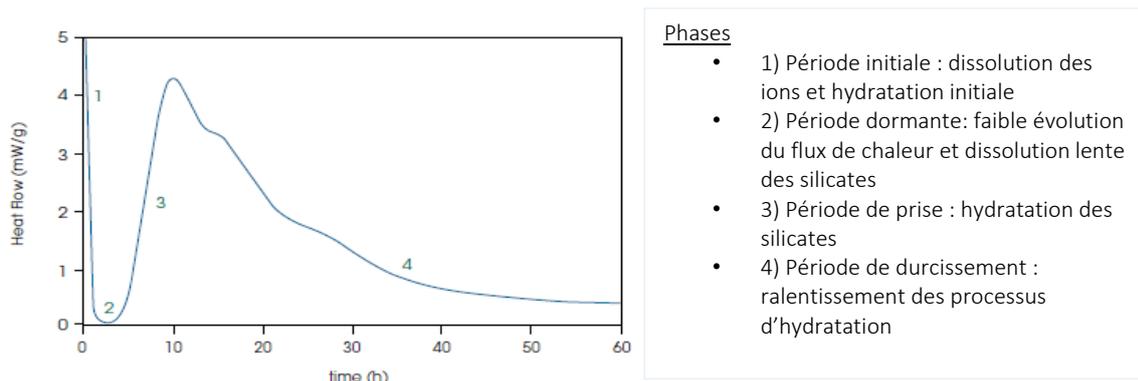


Figure II. 15. Calorimétrie: Courbe et périodes de l'hydratation CEM I (=Figure I.7)

Tableau II. 7. Chaleur d'hydratation : Récapitulatif des compositions de pâte de ciment testées

Ciment	Dosage en BA (% masse de ciment)	E/C	Nombre d'essais
CEM I	0	0,5	1
CEM I	1,5	0,5	1
CEM I	2,5	0,5	1
CEM I	3,5	0,5	1
CEM II	0	0,5	1
CEM II	1,5	0,5	1
CEM III	0	0,5	1
CEM III	1,5	0,5	1

Pour compléter l'étude de la prise et du suivi de l'hydratation des pâtes cimentaires des analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG/ATD) et des essais de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisés pour qualifier et quantifier les hydrates formés.

### II.3.2. ATG-ATD : Analyses thermogravimétriques et analyses thermodifférentielles.

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. La thermo-balance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée de température programmée. La courbe thermogravimétrique donne la variation de masse  $\Delta m$  de l'échantillon ; il s'agit généralement de la perte de masse pour les échantillons étudiés, en fonction de la température. Ces pertes de masse correspondent à un départ d'eau libre non combinée, d'eau combinée au  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou

aux silicates de calcium hydratés, ou de CO<sub>2</sub> résultant de la décarbonatation partielle de ces hydrates, lorsqu'ils sont carbonatés.

L'objectif est de comparer les hydrates formés en fonction de la quantité de bioadjuvant : 0, 1,5 et 5%. Les essais ont été réalisés avec un SETARAM TG-DTA 92-16 (Figure II. 16). Le cycle thermique utilisé est le suivant :

- une augmentation de température de 10°C/min de 25°C à 1000°C
- une diminution de la température à 20°C/min

Le creuset contenant l'échantillon est en platine afin d'éviter toute réaction entre le creuset et la pâte de ciment. L'essai est réalisé sous air.



Figure II. 16. Appareil SETARAM TG-DTA 92-16

Préparation des échantillons :

Après réalisation des échantillons de pâte de ciment, les échantillons ont été conservés dans de l'eau distillée filtrée dans des tubes fermés pendant la période d'hydratation (7, 28 et 120 jours). Au terme de cette période, les échantillons ont été stockés dans l'acétone pour stopper l'hydratation [72]. Etant donné le très faible volume des échantillons (~1cm<sup>3</sup>), le protocole a été simplifié comme suit :

Pour 2 g de pâte de ciment (masse approximative d'une pastille de pâte de ciment), 40 mL d'acétone sont introduits dans un tube en plastique contenant la pastille tout juste sortie de son eau de cure. Les tubes sont fermés et agités à la main pendant 2 min. Les tubes sont ensuite placés sous la hotte durant 2 heures (toute l'acétone s'est alors évaporée). L'opération est renouvelée 2 fois.

Les échantillons sont alors stockés dans l'acétone dans des tubes étanches jusqu'à la réalisation de l'essai.

Quelques heures avant les essais d'ATG/ATD, l'échantillon est sorti de l'acétone (pour évacuer au maximum l'acétone). Il est ensuite broyé et la poudre obtenue est tamisée au tamis 0,63 mm (Figure II. 17).



Figure II. 17. a) Broyage des échantillons au pilon et mortier ; b) Tamisage à 0,63 mm ; c) Creuset pâte de ciment et creuset de référence sur thermobalance.

Trois formules ont été testées à 7, 28 et 120 jours de cure normalisée. Les trois formules sont : CEM I 0% BA, CEM I 1,5 % BA et CEM I 5 %, une mesure par formule a été effectuée.

### II.3.3. DRX : Diffraction des rayons X.

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X est effectuée afin d'identifier les phases minérales cristallisées constituant l'échantillon. En effet, les matériaux cristallins, une fois irradiés par un faisceau parallèle de rayons X, diffractent ces rayons suivant des angles spécifiques ( $\theta$ ) liés aux distances  $d$  (Figure II. 18).

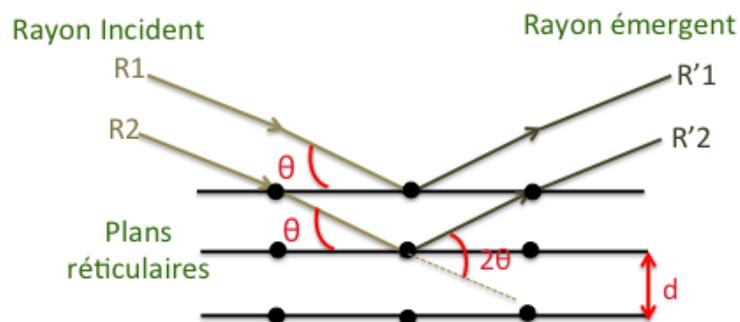


Figure II. 18. Principe de la diffraction des rayons X

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L Bragg en 1914 ; son principe est donné par la relation de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n.\lambda \quad (\text{équation II.4})$$

Avec :

- $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X
- d : la distance inter-réticulaire
- $\theta$ : angle d'incidence des rayons X
- n : l'ordre de diffraction

Un détecteur de rayons X fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon où les angles de diffraction peuvent être déterminés. La structure cristallographique de la phase minérale et sa nature sont identifiées grâce à l'équation de Bragg, les distances inter-réticulaires (d) sont calculées.

Les échantillons sont analysés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 muni d'un tube de cuivre (longueur d'onde  $\lambda = 0,15406$  nm). Les phases cristallines sont déterminées par le logiciel EVA®.

L'analyse DRX est utilisée ici comme une analyse qualitative et ne permet pas donc pas de quantifier les phases. Il est possible toutefois d'estimer l'importance de leur présence dans les échantillons par l'intensité des pics diffractés.

Trois formules ont été testées à 7 et 28 jours de cure normalisée. Les trois formules sont : CEM I 0% BA, CEM I 1,5 % BA et CEM I 5 %, une mesure par formule a été effectuée. De plus, un échantillon de CEM I non hydraté a été testé.

### II.3.5. Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP)

Cette mesure permet d'obtenir des informations sur la structure poreuse et la distribution de tailles de pores. Un liquide non mouillant (en l'occurrence du mercure) est injecté sous pression au sein de l'échantillon. Le principe de cet essai repose sur la loi de pression capillaire de Laplace-Young :

$$P_{capillaire} = \frac{2 \times \gamma \times \cos \theta}{r} \quad (\text{équation II.5})$$

Où

$P_{\text{capillaire}}$  est la pression capillaire représentant la différence de pression entre le fluide non mouillant (Hg liquide) et le fluide mouillant (Hg vapeur)

$\gamma$  la tension superficielle du liquide (0.486 N.m<sup>-1</sup> à 25°C pour le mercure)

$\theta$  l'angle de contact entre les 3 phases liquide (Hg liquide)-solide (grain minéral)-gaz (Hg vapeur)

$r$  le rayon du capillaire.

Le mercure est injecté à une pression donnée dans une enceinte où l'échantillon préalablement dégazé à 2,6 Pa est placé. Dans ces conditions, le mercure à l'état gazeux et à l'état liquide sont à l'équilibre. Hg<sub>(vap)</sub> représente le liquide mouillant : mercure à l'état vapeur ( $\theta < 90^\circ$ ) et Hg<sub>(liq)</sub> le liquide non mouillant : mercure à l'état liquide ( $\theta > 90^\circ$ ).

La pression du mercure liquide  $P_{\text{Hg(liq)}}$  est régulée et mesurée tout au long de l'essai alors que la pression du mercure vapeur  $P_{\text{Hg(vap)}}$  est limitée par la pression de vapeur saturante à 0,002 Torr (0,267 Pa). Cette dernière peut être négligée devant  $P_{\text{Hg(liq)}}$ . La pression capillaire  $P_{\text{capillaire}}$  étant égale à la différence  $P_{\text{Hg(liq)}} - P_{\text{Hg(vap)}}$ , elle est assimilée à  $P_{\text{Hg(liq)}}$ .

De plus, dans ces conditions, l'angle de contact  $\theta$  à l'avancée (augmentation de la pression) est compris entre 139 et 141°, la valeur 140° est communément admise, alors que pour  $\theta$  au retrait (diminution de la pression)  $\theta$  est égal à 128°.

L'équation de Young Laplace devient alors dans le cas de l'injection de mercure:

$$P(\text{bar}) \cdot r(\mu\text{m}) = 7,5 \quad (\text{équation II.6})$$

Ainsi, connaissant la valeur de la pression de mercure injecté, le volume de mercure introduit dans l'échantillon est mesuré et permet de calculer le rayon du plus petit pore saturé ( $R_{\text{min}}$ ). Ceci permet de déterminer le volume des pores de l'échantillon dont les rayons sont supérieurs à  $R_{\text{min}}$ .

L'essai se déroule en 3 phases :

- 1<sup>ère</sup> phase : la pression augmente par palier ; le liquide non mouillant Hg<sub>(liq)</sub> remplace le liquide mouillant Hg<sub>(vap)</sub> sous cette contrainte, en premier lieu dans les pores aux accès les plus larges puis dans les pores aux accès de plus en plus fins. A la fin de cette phase, à la pression maximale, le rayon du plus petit pore atteint par Hg<sub>(liq)</sub> est noté  $R_{\text{min}}$ . La

porosité totale au mercure  $N_{Hg}$  est déduite à partir du volume total des pores ayant un rayon supérieur à  $R_{min}$ .

- 2<sup>ème</sup> phase : la pression est relâchée, le mercure à l'état liquide s'évacue progressivement du réseau poreux et laisse sa place au mercure à l'état vapeur. Le réseau poreux qui a été mouillé par le mercure à l'état vapeur représente la porosité libre  $N_l$ . Une autre partie du réseau poreux n'est pas démoillée, et est appelée la porosité piégée  $N_p$ .
- 3<sup>ème</sup> phase : Du mercure est à nouveau injecté au sein de l'échantillon (la porosité piégée étant toujours saturée de mercure liquide). A pression égale par rapport à la première phase, le volume de porosité libre occupée lors de cette phase est plus faible. Cette différence s'explique par l'hystérésis (figure II.18) de mouillage dû d'une part à la différence entre l'angle de contact d'avancée et de recul [9] et d'autre part au fait qu'une partie du réseau poreux n'est pas démoillée.

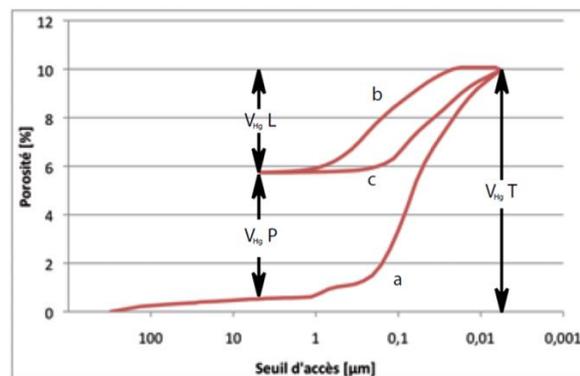


Figure II. 19. courbe type d'une porosimétrie par injection de mercure (a) 1ère phase injection; (b) 2ème phase désorption et (c) 3ème phase injection [29]

Ces 3 phases sont explicitées sur la Figure II. 20.

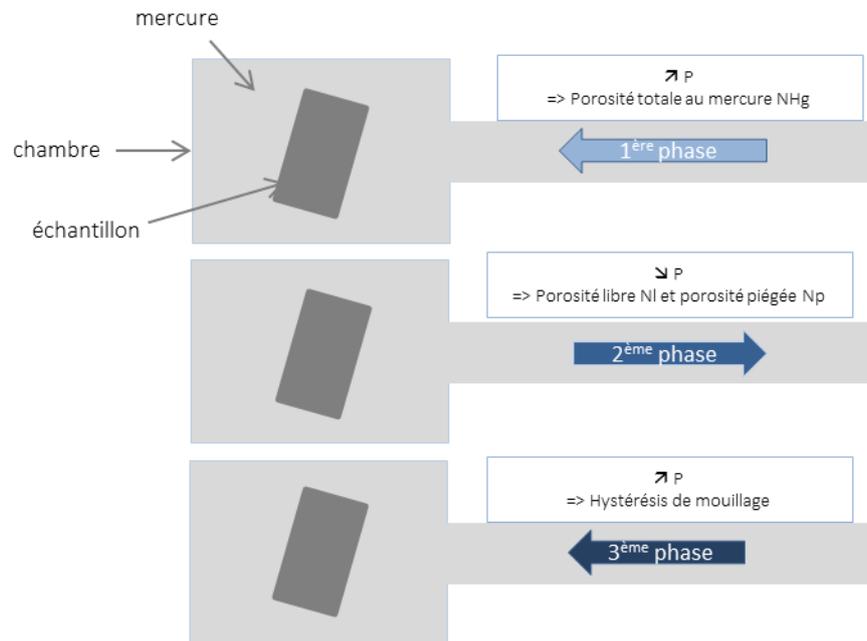


Figure II. 20. MIP: 3 phases de l'essai

Grâce aux paramètres volume de mercure injecté et pression d'injection, une distribution de taille d'accès aux pores peut être déterminée [29].

Deux formules ont été testées à 7 et 28 jours de cure normalisée. Les deux formules sont : CEM I 0% BA et CEM I 1,5 % BA une mesure par formule a été effectuée.

## II.4. Caractérisation de surface

### II.4.1. pH de surface

Des mesures de pH de surface ont été réalisées au moyen d'une électrode de pH de surface (Hannah 1414D) à différentes échéances (Tableau II. 8). Parallèlement, des mesures de pH de l'eau de cure ont été réalisées. Les différentes échéances de mesures sont répertoriées au sein du

Tableau II. 9.

Tableau II. 8. pH de surface : compositions et échéances de mesure

Ciment	Dosage en BA (% masse de ciment)	E/C	Rapport eau/solide (masse)	Temps de cure (jours)
CEM I	0	0,315	1	15;171;226;311;387;426
CEM I	1,5	0,315	1	15;171;226;311;387;426

Tableau II. 9. pH de l'eau de cure : compositions des échantillons stockés dans l'eau et échéances de mesure

Ciment	Dosage en BA (% masse de ciment)	E/C	Rapport eau/solide (masse)	Temps de cure (jours)
CEM I	0	0,315	1	3;10;165;220;305;380;420
CEM I	1,5	0,315	1	3;10;165;220;305;380;420

L'échantillon est sorti de l'eau de cure et grossièrement essuyé au papier Joseph. L'électrode de pH est ensuite positionnée au contact de la surface de l'échantillon à l'aide d'un porte-électrode (Figure II. 21). Le pH se mesurant habituellement en solution il est délicat d'obtenir une valeur stabilisée du pH de surface. Pour cette raison, il a été décidé de prendre la valeur du pH après 30 secondes de contact entre l'électrode et la surface de l'échantillon de pâte cimentaire. Une trentaine de mesures du pH de l'eau de cure et une cinquantaine de mesures du pH de surface ont été réalisées.

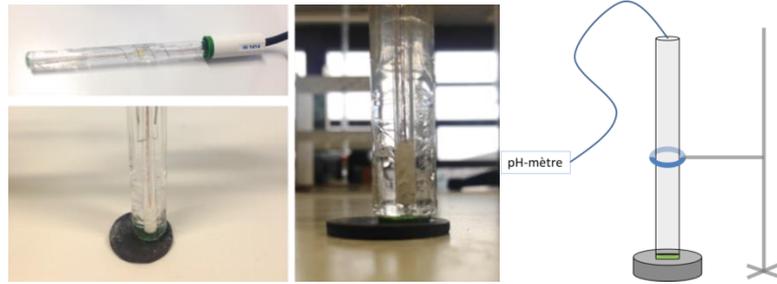


Figure II. 21. Electrode de pH de surface et montage pour la mesure

#### II.4.2. Rugosité de surface

Pour s'affranchir des effets de la mise en place dans les coffrages et pour s'assurer une rugosité comparable sur tous les échantillons, ceux-ci sont polis selon le protocole décrit au point 1.2 avant analyses.

Pour éviter une déshydratation de l'échantillon au cours de la mesure, l'échantillon est mis en contact avec un géotextile humidifié (Figure II. 22).

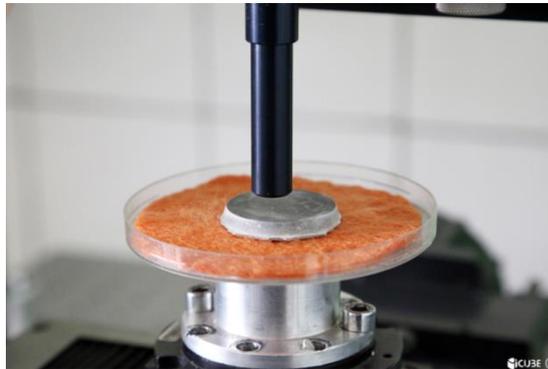


Figure II. 22. Mesure de rugosité au profilomètre confocal sur pastille de pâte de ciment

Les mesures de rugosité de surface sont réalisées avec un profilomètre confocal, à champ étendu STIL (station Micromesure) équipé d'un capteur CHR 150. Il s'agit d'un capteur point coaxial appliquant le principe du codage chromatique de l'espace de mesure (chromatisme axial des objectifs). La résolution latérale est de  $2 \mu\text{m}$  et la résolution verticale de  $0,01 \mu\text{m}$ . Le codage chromatique permet d'imager une source ponctuelle polychromatique en un continuum d'images monochromatiques uniformément réparties sur un segment de droite de longueur égale à la profondeur de champ requise, et par là même d'attribuer à

chaque point du champ de mesure une longueur d'onde et une seule. Le filtrage spatial exercé par l'imagerie sélectionne la lumière provenant des points de l'espace de mesure tout en préservant le codage chromatique. La connaissance de la longueur d'onde de la lumière rétrodiffusée et/ou réfléchiée par un point d'un objet renseigne alors sur la position axiale de ce point [20].

La présence d'un objet au niveau d'un point du champ de mesure engendre, après un second filtrage spatial, un maximum d'intensité lumineuse à la longueur d'onde correspondante à ce point. Une fois le signal lumineux transmis par le filtrage spatial, il est décodé pour extraire l'altitude du point.

La norme ISO 4287 définit les paramètres de rugosité classiques (Figure II. 23)

- $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) : la rugosité moyenne déterminée par la moyenne arithmétique de tous les écarts du profil de rugosité par rapport à la ligne moyenne  $E_L$ ).
- $R_p$  ( $\mu\text{m}$ ) : la hauteur maximale des saillies du profil
- $R_q$  ( $\mu\text{m}$ ) : l'écart quadratique moyen

Cependant, l'influence de la rugosité moyenne  $R_a$  sur la bio-contamination a été le plus souvent étudiée. Il a été établi que son influence est variable selon les bactéries [73].

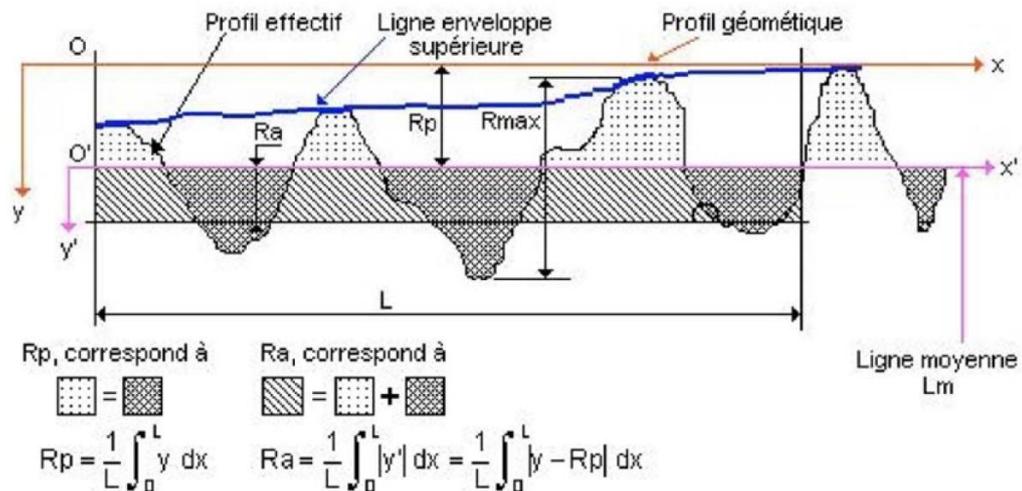


Figure II. 23. Critères de rugosité permettant de caractériser l'état d'une surface [74]

Pour étudier les échantillons de pâte de ciment un balayage sur une surface de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  est effectué, au centre de chaque pastille de pâte cimentaire étudiée (Figure II. 24-a). Vingt-

deux profils (ligne de mesure) ont été extraits de la surface : 9 horizontaux, 9 verticaux et 4 diagonaux (Figure II. 24-b) et analysés pour déterminer leur Ra. Pour vérifier que la rugosité reste la même selon les échantillons et durant une période suffisamment longue pour pouvoir réaliser les essais nécessaires à la caractérisation de la surface, le Ra moyen de chaque surface étudiée a été calculé en faisant la moyenne des 22 Ra obtenus.

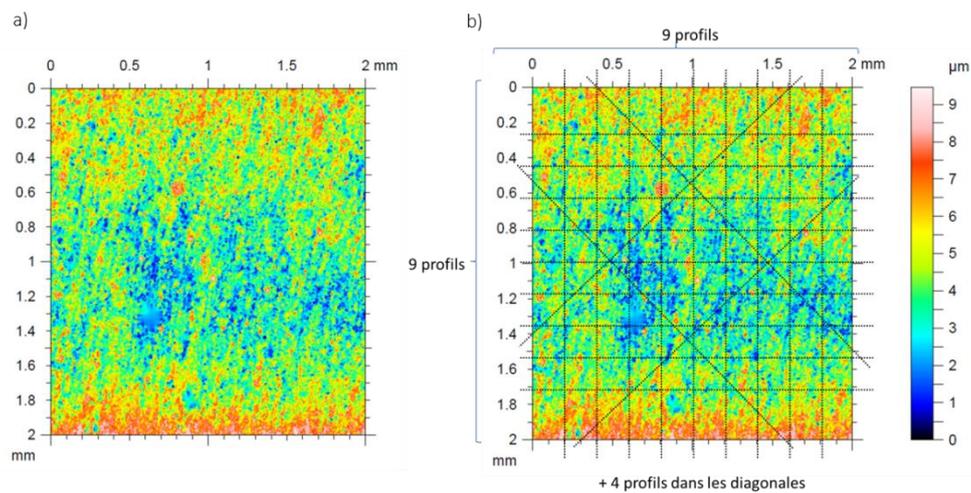


Figure II. 24. Topographie d'une pâte cimentaire avec représentation des profils extraits

Les mesures de rugosité sont réalisées sur des échantillons de pâte de ciment à base de CEM I à 0% de BA, à 6 jours, 13 jours et 25 jours. Trois échantillons par échéance ont été étudiés et 22 Ra ont été calculés par échantillon.

### II.4.3. Mesures de l'angle de contact dynamique

Un analyseur de profil de goutte DSA30 Kruss (Figure II. 25) a été utilisé pour les essais d'angle de contact dynamique.



Figure II. 25. Analyseur de profil de goutte. *source www.kruss.de*

Une caméra rapide horizontale, jusqu'à 25 images par seconde, enregistre une vidéo et permet de suivre l'évolution du profil d'une goutte d'eau déposée à la surface de l'échantillon poreux. Une source lumineuse réglable du côté opposé à la caméra permet d'éclairer la goutte pour obtenir une réflexion optimale de la goutte sur la surface, condition nécessaire au traitement de la vidéo. La platine porte échantillon est réglable en x, y et z. La seringue peut être déplacée manuellement en y et le déplacement en z est motorisé et peut être automatisé. Un résumé de ce principe de mesure est montré sur la Figure II. 26.

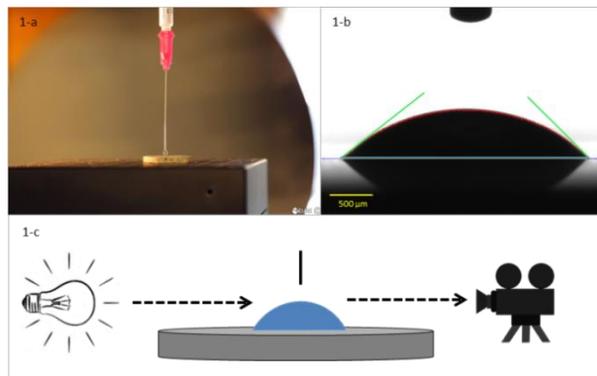


Figure II. 26. a) goutte déposée à la surface de l'échantillon de pâte de ciment ; b) profil de goutte sur un échantillon ; c) principe de mesure

Préalablement à la mesure, les échantillons sont repolis sous eau au papier abrasif de grain le plus fin (1200 p) une minute à 200 rpm et passés aux ultrasons (10 min) pour éliminer les éventuels dépôts et cristallisations en surface. Les échantillons, dont le pH de surface est

supérieur à 12, sont alors placés en étuve ventilée à 50°C jusqu'à stabilisation de leur masse ( $\Delta < 0,01\%$  de la masse initiale de l'échantillon saturé) entre 2 pesées successives espacées d'une heure (adaptation de la norme NF P EN 18-459 pour la détermination de la teneur en eau des granulats).

Une fois sortis de l'étuve, les échantillons secs sont placés en enceinte pour la mesure des angles de contact, la température ambiante et l'humidité relative sont vérifiées. Une goutte d'eau de volume  $V$  (2 – 5  $\mu\text{l}$ ) est déposée via une aiguille de 0,5 mm de diamètre sur la surface de l'échantillon à  $t = 0$ . Le dépôt de la goutte est automatisé pour garantir les mêmes conditions de mesure, c'est-à-dire à une distance de la surface et une vitesse de déposition constantes entre tous les essais.

Sur chaque échantillon 3 gouttes sont déposées, elles sont espacées de manière à éviter toute interférence dans la mesure (Figure II. 27). Vingt échantillons par taux d'incorporation ont été étudiés.



Figure II. 27. 3 gouttes déposées sur pastille de pâte cimentaire

Le traitement de la vidéo enregistrée avec le logiciel Kruss DSA 4 permet d'évaluer les angles de contact et le diamètre de la goutte.

Différents modèles de traitement sont disponibles (Figure II. 28) :

- Méthode Tangente 1 (tg1), ou méthode de la section conique : Dans ce modèle, la goutte est supposée présenter une forme elliptique. L'angle de contact déterminé est l'angle formé par la ligne de base et la tangente à la courbe de la section conique au point de contact entre les 3 phases (Figure II. 28-a). Ce modèle permet de

déterminer les angles de contact et le diamètre de contact. Elle ne permet par contre pas de déterminer les angles de contact s'ils sont asymétriques.

- Méthode Tangente 2 (tg2), ou méthode polynomiale : Ce modèle évalue uniquement la zone de contact entre les phases. Aucune exigence n'est requise vis-à-vis de la forme du contour de la goutte ; le polynôme s'adapte à toutes les formes de goutte (Figure II. 28-b).

Les premières expérimentations ont montré que la méthode la plus satisfaisante pour la détermination des angles de contact et du diamètre de contact était l'utilisation de tg1 pour l'évaluation du diamètre et tg2 pour celle des angles de contact.

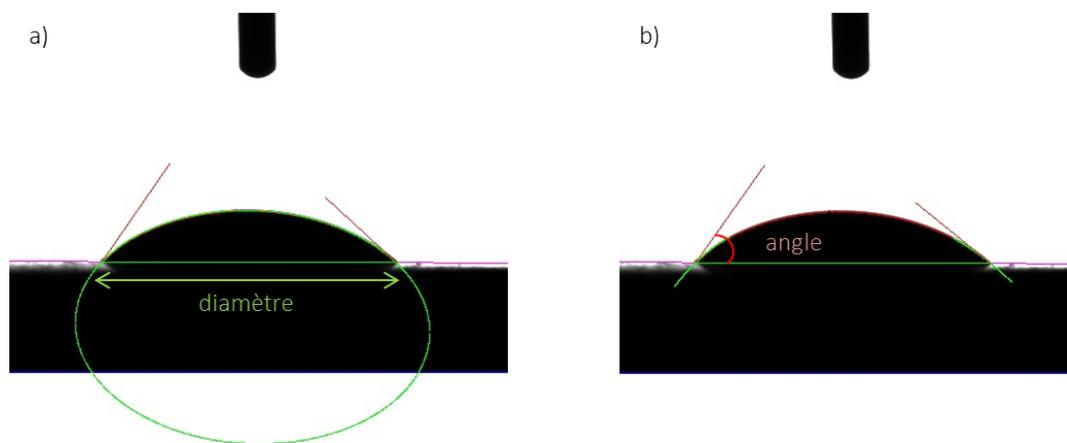


Figure II. 28. Goutte d'eau distillée sur pastille de pâte de ciment a) traitement de l'image par tg1 ; b) traitement de l'image par tg2

## Conclusion

Dans ce chapitre les différents matériaux utilisés ainsi que les procédures de fabrication des échantillons ont été présentés. Vingt-huit mortiers normalisés ont été confectionnés et étudiés à l'état frais (ouvrabilité et temps de prise) et à l'état durcis (essais mécaniques et porosité). Un protocole de fabrication de pastilles de pâtes cimentaires a été mis au point et présenté dans le but de garantir un état de surface identique. Ces pastilles doivent être analysées pour leurs caractéristiques de surfaces (pH, rugosité et angle de contact dynamique) puis être envoyées dans le laboratoire partenaire (Equipe B<sub>2</sub>HM, de l'INRA) afin de subir des essais de biocolonisation. Il en résulte des dimensions bien définies : un diamètre égal à 22 mm et une épaisseur maximale de 3 mm ainsi qu'une grande quantité d'échantillons (500 pastilles fabriquées) avec des caractéristiques physico-chimiques de surfaces semblables aux mêmes temps et conditions de cure.

La Figure II. 29 représente l'ensemble des essais qui sont réalisés sur les différents matériaux cimentaires étudiés.

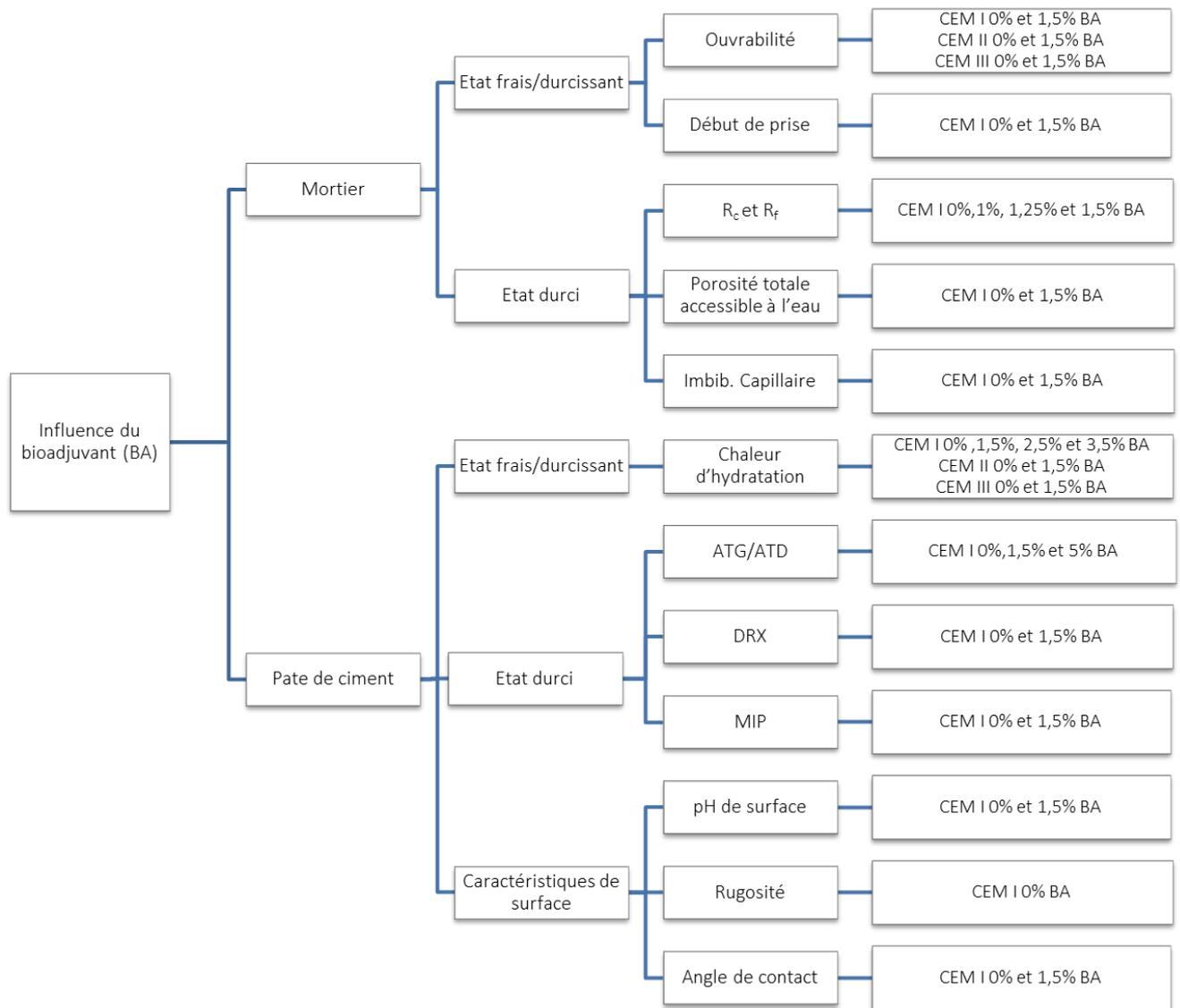


Figure II. 29. Logigramme des essais réalisés pour déterminer l'influence de l'incorporation du bioadjuvant sur les matériaux cimentaires.

Un nombre d'échantillons et/ou de mesures réalisées a été défini pour chaque essai pour assurer une bonne répétabilité des essais. Les résultats et les écart-types obtenus seront présentés et analysés dans les deux chapitres III et IV.

Chapitre III :

Effet du bioproduit sur les mortiers et pâtes de ciments



## Introduction

Ce chapitre présente les résultats des essais réalisés sur les mortiers et les pâtes de ciment bioadjuvants. Dans un premier temps les essais normalisés doivent permettre de valider l'utilisation du produit biosourcé comme adjuvant pour les bétons. Puis l'effet du produit sur différentes caractéristiques physico-chimiques des mortiers et ciments durcis est évalué. Le but principal est de voir ici dans quelle mesure le bioadjuvant modifie ou non la structure poreuse et les propriétés de surface des échantillons, afin d'en tenir compte le cas échéant au moment des essais de bio-colonisation. Les essais ont été réalisés dans les conditions standards, à 20°C notamment.

### III.1. Ouvrabilité

Trois ciments (CEM I 52,5 N, CEM II/B 42,5 N et CEM III/A 42,5 N) et deux pourcentages de BA (0 et 1,5% de la masse du ciment) ont été testés. La Figure III. 1 présente les résultats obtenus (affaissement au mini-cône) avec les mortiers normalisés (rapport E/C = 0,5)

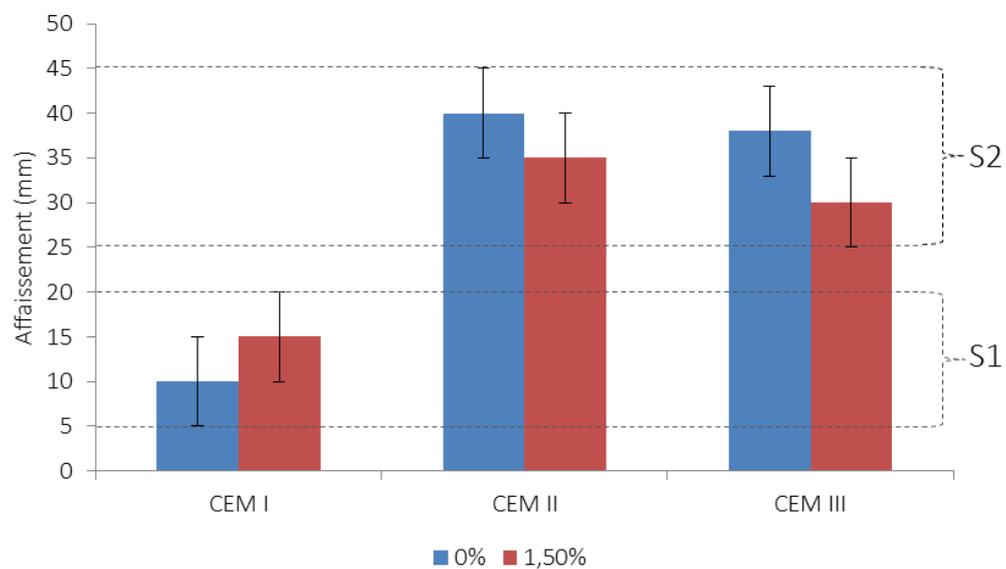


Figure III. 1. Affaissement au mini-cône des mortiers normalisés à base de CEM I, CEM II, et CEM III à 0% et 1,5% de bioadjuvant.

Avec 0% d'adjuvant le mortier normalisé avec CEM I est dans la classe S1 alors que les mortiers au CEM II et CEM III sont dans la classe S2. La présence de bioadjuvant dosé à 1,5% ne modifie pas la classe initiale d'affaissement du mortier normalisé, quel que soit le ciment utilisé.

Pour le CEM I on constate une augmentation de l'affaissement de 5mm pour 1,5% de BA ajouté, alors que l'effet est inverse, mais pas plus important, pour les CEM II et CEM III. Ces variations restent toutefois dans la plage d'erreur de l'essai, ce qui relativise toute conclusion hâtive. En effet, l'essai n'ayant été réalisé qu'une seule fois pour chaque composition, l'erreur de mesure est de +/- 5mm, en référence à la norme NF EN 206-1 et à la méthode MBE (Mortier Béton Equivalent). Pour quantifier le caractère plastifiant du BA (avec le CEM I), il convient d'effectuer un essai selon la norme NF EN 480 [64]. Celle-ci préconise de tester un mortier normal et de vérifier si, en présence d'adjuvant, l'affaissement est maintenu lorsque la quantité d'eau est

diminuée de 5%. L'essai a été répété 3 fois, ce qui explique une erreur de mesure plus faible que pour l'essai précédent, celle-ci étant déterminée par l'écart-type entre ces 3 mesures. Le mortier normal présente un rapport E/C= 0,5 et le mortier bioadjuvanté à 1,5% présente un rapport E/C= 0,475. Le résultat est présenté sur la Figure III. 2.

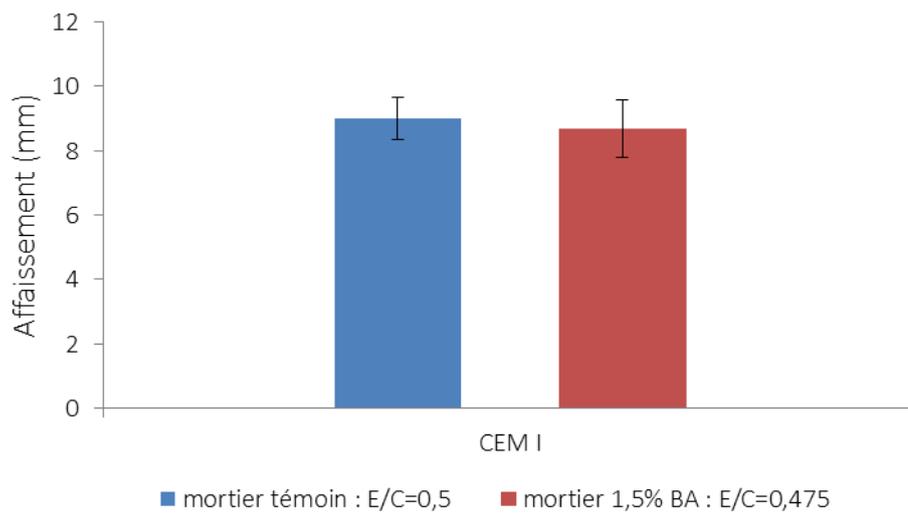


Figure III. 2. Affaissement au mini-cône du mortier normal et du mortier bioadjuvanté à 1,5%

L'ouvrabilité est conservée avec une quantité d'eau diminuée de 5% et avec l'ajout du bioadjuvant dosé à 1,5%. Le bioadjuvant peut donc être considéré comme plastifiant au sens de la norme NF EN 480 [64], du moins avec le ciment CEM I de l'étude.

## III.2. Evolution de la prise et de l'hydratation

### III.2.1. Temps de prise

La Figure III. 3 met en évidence l'effet de 1,5% de BA dans les mortiers normalisés au CEM I sur les temps de début et fin de prise. La mesure n'a pas été réalisée sur les mortiers de CEM II et CEM III. Sur cette figure, l'enfoncement de l'aiguille Vicat dans le mortier témoin et dans le mortier bioadjuvanté est représenté. La ligne continue représente un enfoncement de 4mm à partir duquel le début de prise est défini.

Pour le mortier témoin, le temps de début de prise est de 240 min, soit 4 heures, alors que pour le mortier bioadjuvanté, il est 375 min, soit 6 heures et 15 minutes.

La présence de bioadjuvant a ainsi retardé le début de prise de 135 min. La norme exige un retard de début de prise de plus de 90 min pour considérer un adjuvant comme retardateur de prise. Le bioadjuvant peut ainsi être considéré comme retardateur de prise au sens de la norme.

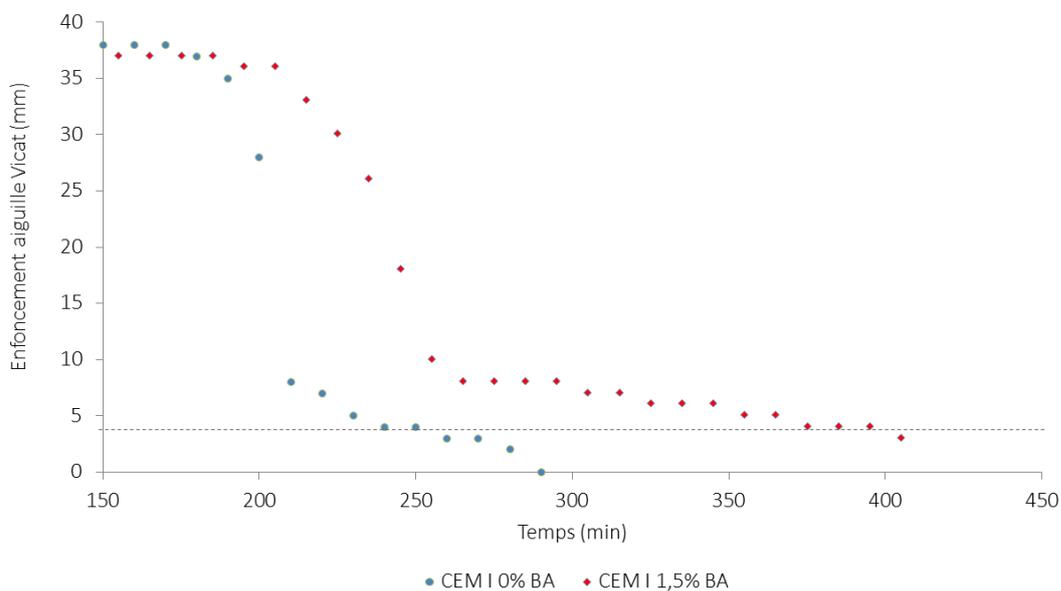


Figure III. 3. Enfoncement de l'aiguille Vicat sur mortiers normalisés.

### III.2.2. Chaleur d'hydratation

Le suivi du flux de chaleur lors de l'hydratation du ciment permet de quantifier l'effet d'un adjuvant sur la vitesse de prise. Pour confirmer le résultat précédent, des essais de chaleur d'hydratation ont été réalisés avec un calorimètre TAM AIR par la société Chryso, partenaire du projet SEPOLBE.

#### ○ CEM I

La chaleur d'hydratation a été mesurée sur le CEM I à des dosages de 0% (témoin), 1,5%, 2,5% et 3,5% de bioadjuvant. Les résultats des 12 premières heures sont présentés sur la Figure III. 4.

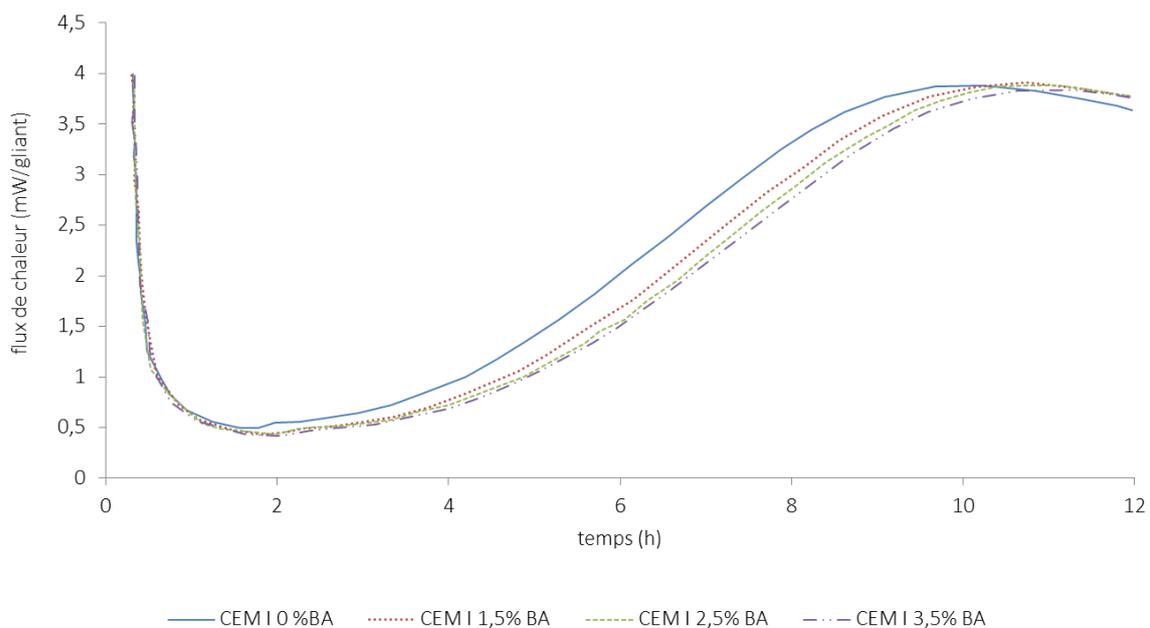


Figure III. 4. Flux de chaleur par gramme de liant pour le CEM I à 0%, 1,5%, 2,5% et 3,5% de BA.

La présence de bioadjuvant provoque un retard de la prise du ciment, qui se traduit par un décalage dans le temps de la courbe du flux de chaleur. Sur la Figure III. 4, l'augmentation du flux de chaleur à partir de 2 heures correspond au début de la prise qui suit la période dormante, un dégagement de chaleur est observé du fait de l'exothermicité des réactions chimiques de prise. Plus le dosage en bioadjuvant est élevé, plus ce retard est important. Un dosage de 1,5% de bioadjuvant entraîne un retard de prise de 30 minutes, un dosage à 2,5%

de BA un retard de 45 minutes et un dosage à 3,5% de BA un retard de 60 minutes. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau III. 1.

L'essai à l'aiguille de Vicat donnait un écart de 135 min pour le début de prise entre CEM I à 0 et 1,5% de BA, contre ici un décalage de 30 min pour l'essai au calorimètre. Cette différence de valeurs est due à la nature même des deux essais qui mesurent différemment les conséquences de l'hydratation du ciment. Les deux essais confirment bien toutefois l'effet retardateur de prise du BA.

Tableau III. 1. Retard de prise du ciment CEM I en fonction du dosage en bioadjuvant. Essais au calorimètre

CEM I	0% BA	1,5 % BA	2,5% BA	3,5% BA
retard de prise (min)	0	30	45	60

### CEM II & CEM III

Le CEM II et le CEM III ont été testés à 0% et 1,5% de bioadjuvant. Les Figure III. 5 et Figure III. 6 présentent les résultats de chaleur d'hydratation pour ces 2 ciments.

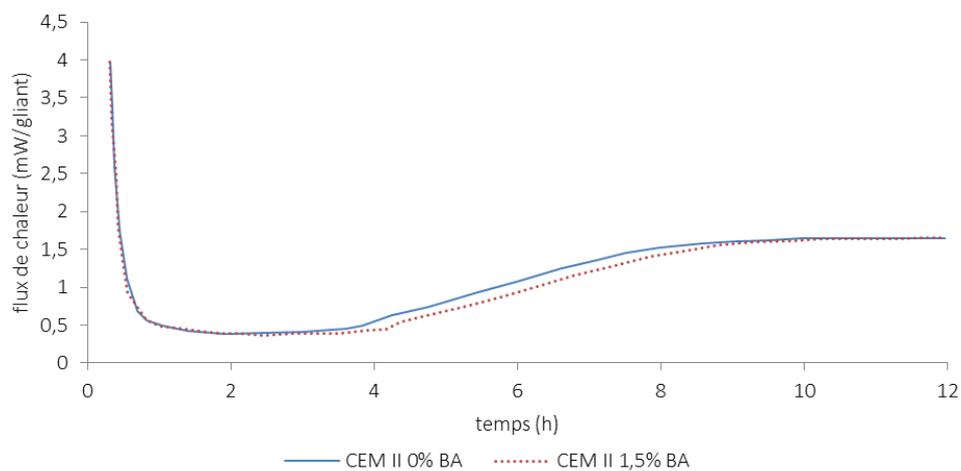


Figure III. 5. Flux de chaleur par gramme de liant pour le CEM II à 0% et 1,5% de BA.

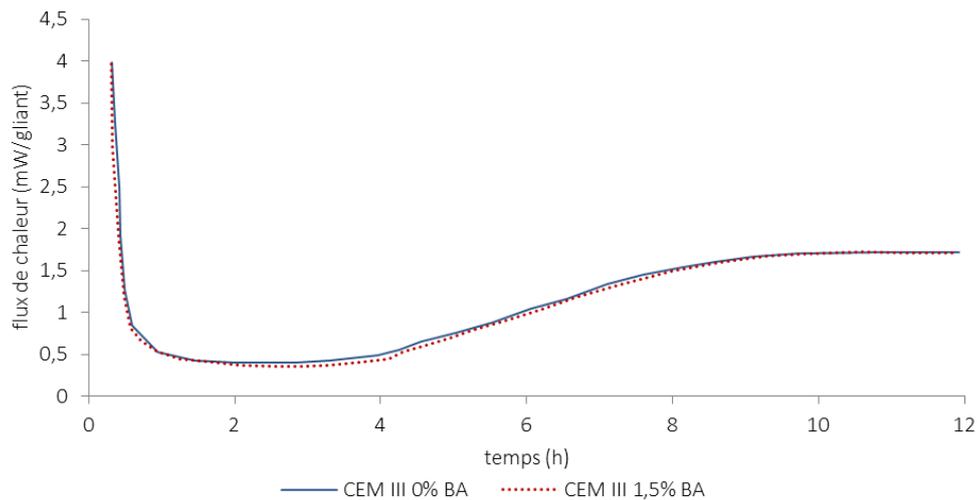


Figure III. 6. Flux de chaleur par gramme de liant pour le CEM III à 0% et 1,5% de BA.

L'action retardatrice de prise du bioadjuvant est visible pour le CEM II bioadjuvanté à 1,5% de BA et est de l'ordre d'une vingtaine de minutes. En revanche, pour la prise du ciment CEM III ne semble pas être modifiée avec l'ajout de bioadjuvant à 1,5%.

Le CEM I est composé de clinker (95% dans le CEM I de cette étude), alors que la proportion de clinker est plus faible dans les ciments au laitier (67% pour le CEM II et 31% pour le CEM III utilisés dans ce travail). L'effet retardateur de prise est moins important pour le ciment CEM II et il est inexistant pour le CEM III où le bioadjuvant n'a pas d'effet sur la chaleur d'hydratation. Il paraît alors logique de penser que l'effet retardateur de prise est lié à une réaction du produit biosourcé avec le clinker uniquement. Ces essais ont mis en évidence les modifications de temps de prise et de chaleur d'hydratation des mortiers et des pâtes de ciment en présence de bioadjuvant. Ces modifications peuvent entraîner des différences dans la qualité et la quantité des hydrates présents au sein de la matrice cimentaire.

### III.2.3. ATG/ATD

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des pâtes de ciment CEM I présentant un rapport E/C=0,315. Trois pourcentages de BA (0, 1,5 et 5%) et 3 temps de cure normalisée (7, 28 et 120 jours) ont été testés. La Figure III. 7 présente les courbes des pertes de masses différentielles DTG (%/min) obtenues. On observe quatre pics correspondant à des pertes de masse à 100, 450, 700 et 900 °C.

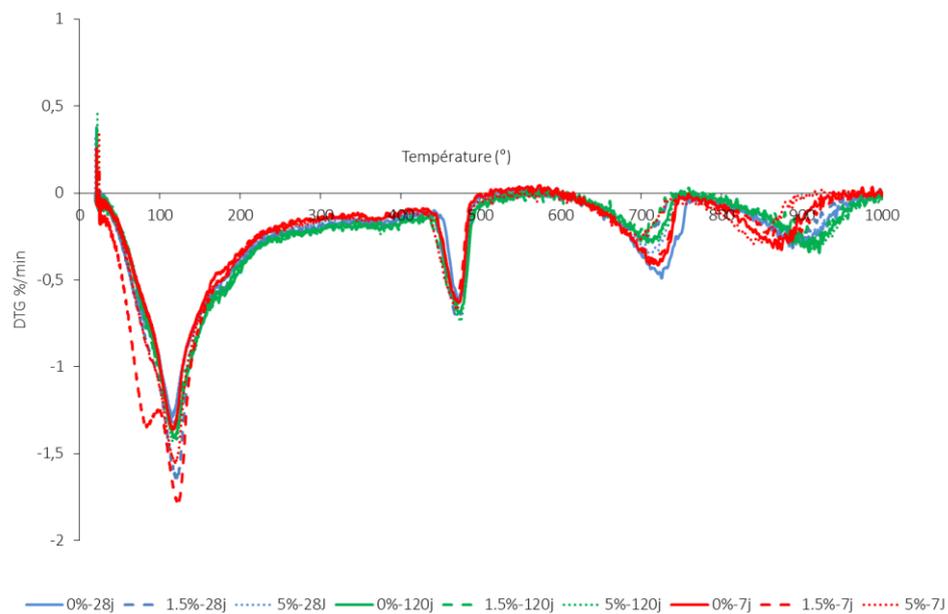


Figure III. 7. Courbes DTG (%/min) pour les échantillons à 0, 1,5 et 5% âgés de 7, 28 et 120 jours.

Les températures de décomposition des principaux hydrates des pâtes cimentaires CEM I ont été largement étudiées [10], [75]–[78]. Un bilan est présenté dans le Tableau III. 2 [78].

Tableau III. 2. Températures de décomposition des phases cimentaires, d'après [78]

20°C-105°C	Départ de l'eau libre
105°C-450°C	Eau non liée complètement éliminée à 120°C. 80°C-150°C : déshydratation de l'ettringite 150°C-170°C : décomposition du gypse 1ère étape de déshydratation avec rupture du gel de C-S-H
450°C-550°C	Décomposition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaO}$
600°C-700°C	2 <sup>ème</sup> étape de déshydratation des C-S-H
700°C- 800°C	Décomposition du $\text{CaCO}_3$

Les pourcentages de la perte de masse totale sur ces différents intervalles de température et pour les échantillons à 7, 28 et 120 jours sont présentés sur les Figure III. 8, Figure III. 9 et Figure III. 10 respectivement. L'erreur de mesure est de  $\pm 0,5\%$

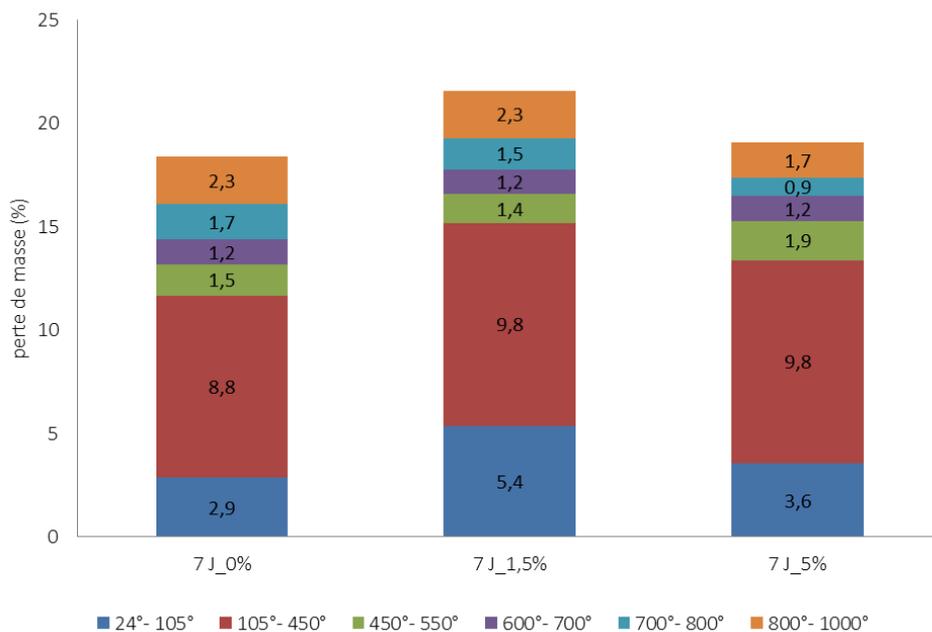


Figure III. 8. Quantification des pertes de masses en fonction des dosages en BA à 7 jours

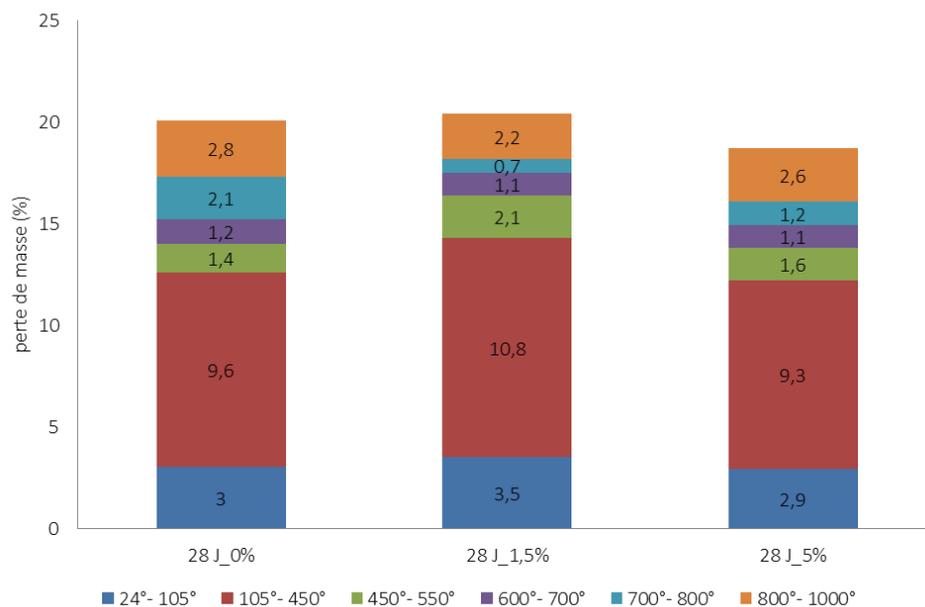


Figure III. 9. Quantification des pertes de masses en fonction des dosages en BA à 28 jours

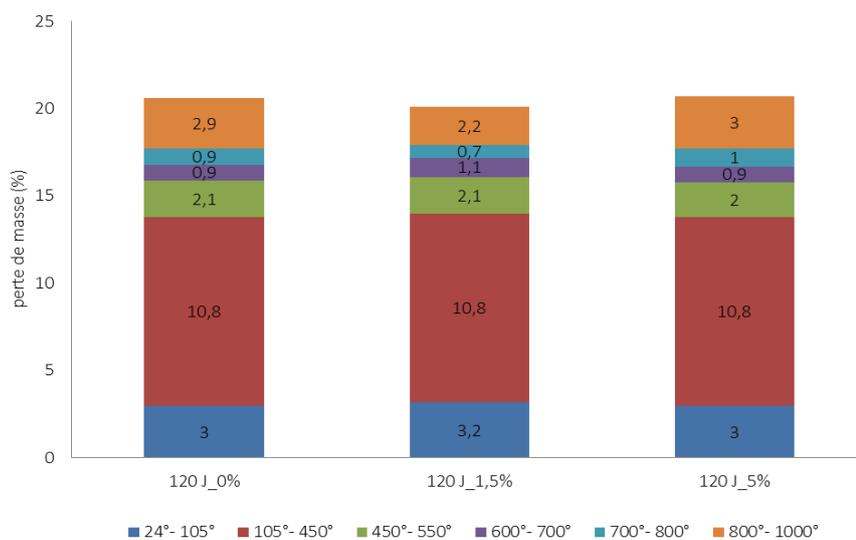
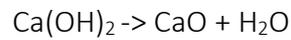


Figure III. 10. Quantification des pertes de masses en fonction des dosages en BA à 120 jours

La Figure III. 8 montre que le pourcentage de perte de masse à 7 jours est de 18,4 à 0% BA, 21,6 à 1,5% BA et 19,1 à 5%. La différence observée pour l'échantillon à 1,5% BA réside en une perte de masse plus importante entre 24 et 105 °C (5,4% contre 2,9% pour le témoin) correspondant au départ d'eau libre. Ce phénomène s'estompe au cours du temps comme le montrent les Figure III. 9 et Figure III. 10 et peut s'expliquer par l'effet retardateur de prise observé à 1,5%.

L'eau de gâchage a moins réagi durant les premiers jours à cause d'un retard d'hydratation. Ce retard disparaît avec le temps (au-delà de 28 jours).

Pour mieux interpréter ces résultats, la portlandite est quantifiée à partir de la perte en eau entre 450 et 500°C et correspondant à l'équation suivante :



En effet, pour un CEM I la présence de portlandite résulte principalement de l'hydratation des silicates de calcium et peut ainsi être un moyen pour comparer le niveau d'hydratation des échantillons. Les résultats sont présentés sur la Figure III. 11. La précision des résultats est de +/- 2%.

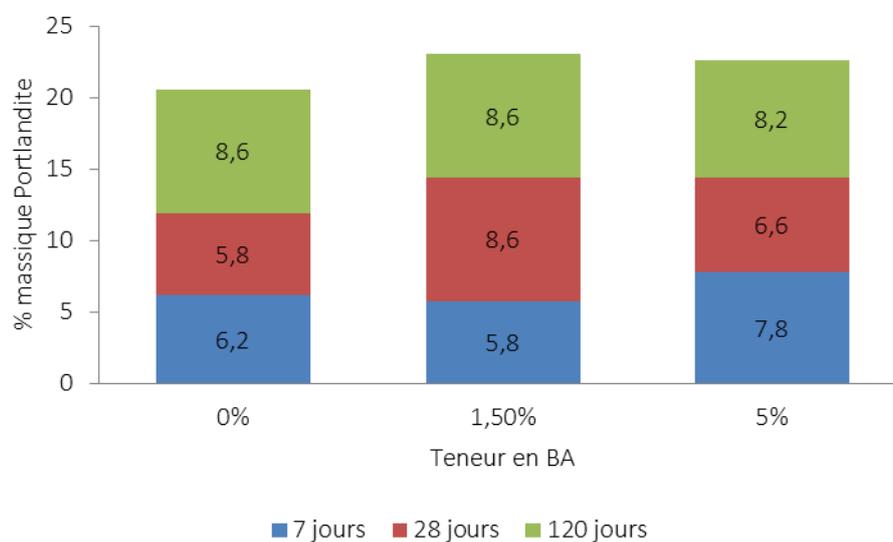


Figure III. 11. Pourcentages en masse de la portlandite

A 7 jours, on constate une légère diminution de la quantité de portlandite (5,8% contre 6,2%) pour le CEM I avec 1,5% de BA. A 28 jours, il y a légèrement plus de portlandite (8,6% contre 5,8%) pour ces mêmes compositions. Ces observations confirment bien le retard de prise et donc d'hydratation du CEM I.

Une dose de 1,5% de BA à sa CMC correspondant à une tension de surface d'environ 30mN.m<sup>-1</sup> : soit 6,75g est diluée dans 218,25 g d'eau distillée, ce qui diminue la concentration de BA bien en dessous de sa CMC (0,6 g.L<sup>-1</sup>). Lorsqu'on on ajoute 5% de BA, il y a alors 10% de ce produit dans l'eau contre 3% dans le cas d'un ajout de BA à 1,5%. Le Tableau III. 3 résume les quantités mises en jeu et donne les valeurs des concentrations micellaires.

Tableau III. 3. Quantités de BA mises en jeu

	%BA (masse de ciment)	Quantité BA (g)	% BA (masse d'eau totale)	Concentration micellaire (g.L <sup>-1</sup> )
0 %	0	0	0	0
1,5 %	1,50	6,75	3	0,018
5%	5	22,50	10	0,060

Le biosurfactant est constitué de molécules tensioactives ou amphiphiles (présence de groupements hydrophiles et hydrophobes dans la même molécule) produites par des bactéries *Pseudomonas Fluorescens*. C'est une viscosine, une substance appartenant à la classe des substances lipopeptidiques ou lipoprotéiniques. La viscosine se compose d'une partie lipophile à chaîne bêta carbonée  $\beta$ -OH-C10. La partie hydrophile est composée par les acides aminés suivants : L-Leu, D-Glu, D-AlloThr et D-Val. Lorsqu'il y a 3% de produit dans l'eau de gâchage, la concentration micellaire est de 0,018 g.L<sup>-1</sup> (CMC = 0,6 g.L<sup>-1</sup>), l'effet retardateur de prise peut provenir de l'agrégation des molécules autour des grains anhydres du ciment provoquant ainsi le blocage de la précipitation des ions calcium en portlandite, la formation d'une couche semi-perméable disparaissant à terme en raison de différence de pressions osmotiques, l'adsorption des particules de l'adjuvant en surface des grains et la création d'une barrière momentanée à la germination et à la croissance des hydrates.

Un travail a été amorcé dans le but de vérifier cette hypothèse : l'hydratation de pâtes cimentaires présentant un même taux de bioadjuvantation (1,5% de BA) sera étudiée mais en utilisant cette fois des ciments présentant des finesses de mouture différentes correspondant à des surfaces spécifiques des grains différentes. Ainsi la création d'une barrière à la germination et à la croissance des hydrates autour des grains sera vérifiée en fonction de la surface spécifique de ces grains pour une même concentration micellaire.

Cet effet ne s'observe pas avec l'augmentation de la concentration du produit dans l'eau de gâchage (10% du produit donne une concentration micellaire de 0,06 g.L<sup>-1</sup>) en raison de la tendance de ces molécules à former des micelles qui regroupent alors les molécules amphiphiles avec différentes formes possibles (Figure III. 12) et évitent donc qu'elles n'entourent les grains de ciment.

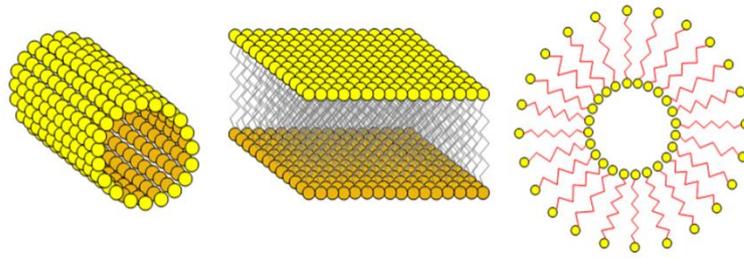


Figure III. 12. Différents modes de groupement : tube, couche micellaire, vésicule [26]

### III.2.4. DRX

Les analyses DRX ont été réalisées uniquement sur des pâtes de ciment CEM I présentant un rapport E/C=0,315. Deux pourcentages de BA (0 et 1,5 %) et 2 temps de cure normalisée (7 et 28 jours) ont été testés. Le ciment CEM I non hydraté a également été analysé (Figure III. 13) à titre comparatif.

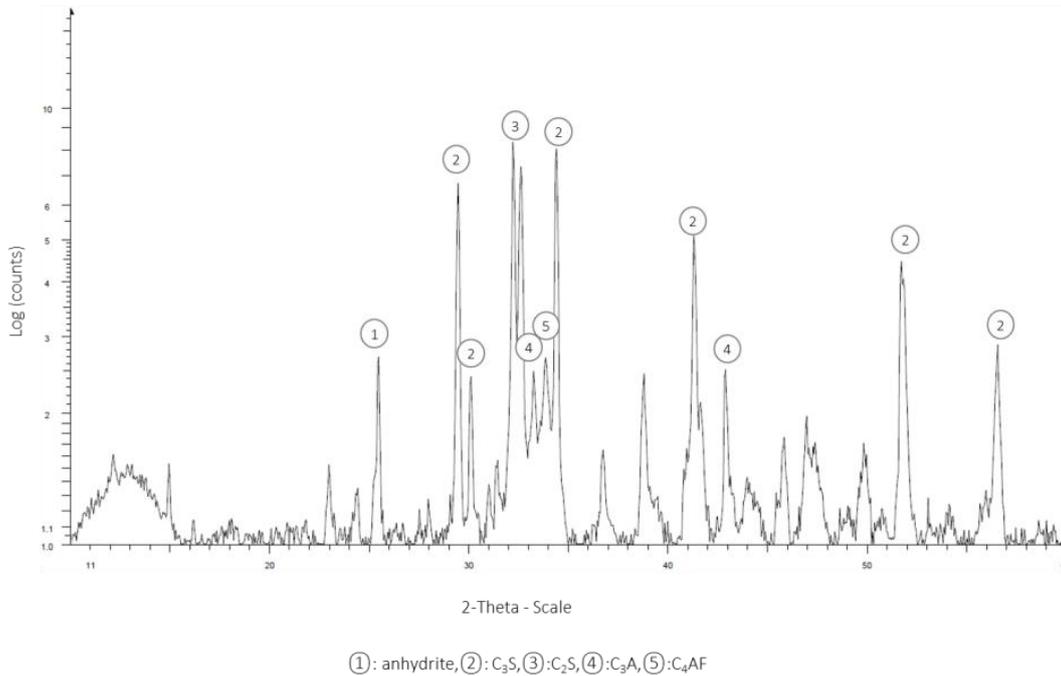
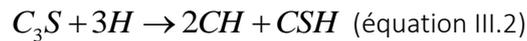


Figure III. 13. Diffractogramme CEM I non hydraté

Les principales phases minérales du clinker (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF) ainsi que l'anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) ont été identifiées sur le diffractogramme du ciment CEM I non hydraté. Bien que l'analyse DRX soit utilisée à titre qualitatif, il est possible toutefois d'estimer la consommation de ces phases au cours de l'hydratation des échantillons par l'intensité des pics diffractés. La phase C<sub>3</sub>S joue un rôle important dans l'hydratation du CEM I et se démarque par la présence d'une raie à 1,76

Å correspondant à  $2\theta=51,9^\circ$  pour le cuivre [10]. La consommation de cette phase sera particulièrement suivie pour les échantillons à 0 et 1,5% BA à 7 et 28 jours.

La Figure III. 14 présente les diffractogrammes de l'échantillon contenant 0 et 1,5% BA à 7 jours d'hydratation. On observe pour les deux échantillons la diminution du pic à  $2\theta=51,9^\circ$  correspondant à la consommation de  $C_3S$  parallèlement à l'apparition de la portlandite (CH) ( $2\theta=18,6^\circ$ ) selon la réaction :



Ces diffractogrammes montrent également la disparition de l'anhydrite ( $2\theta=25,5^\circ$ ), la consommation partielle de  $C_3A$  ( $2\theta=33^\circ$ ) et l'apparition de l'ettringite ( $2\theta=16^\circ$ ) selon la réaction :



Aucune différence entre les deux échantillons à 0 et 1,5% ne peut être notée à 7 jours.

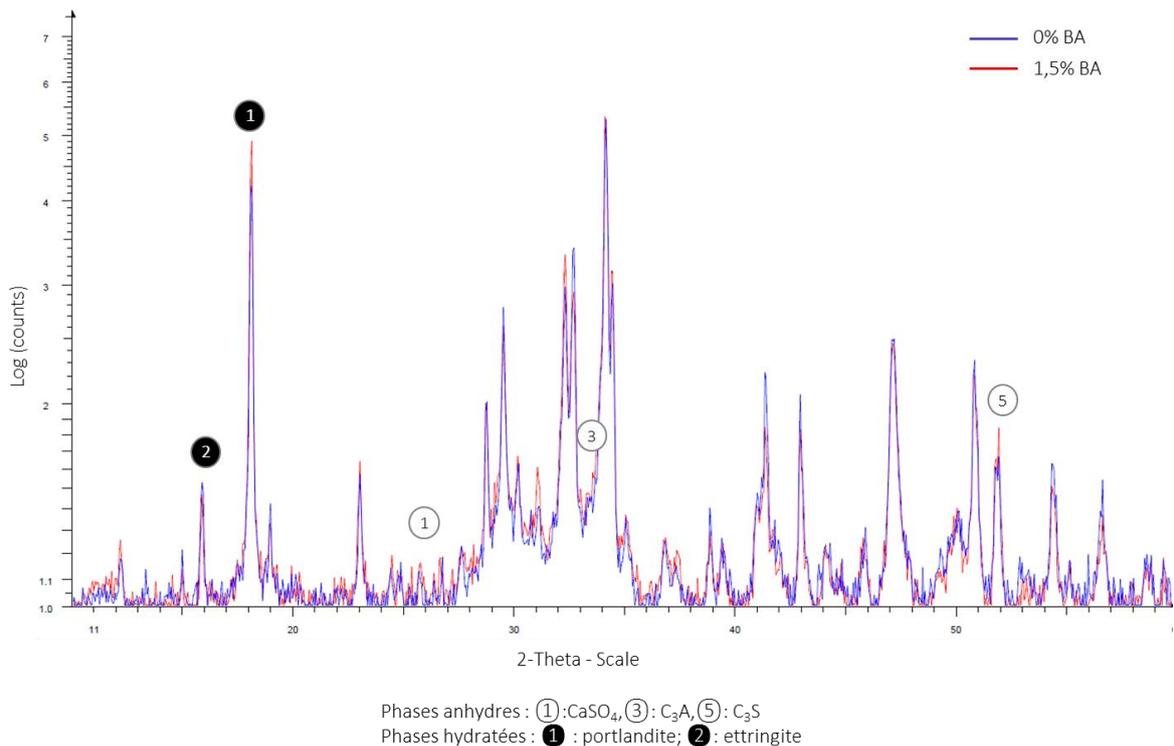


Figure III. 14. Diffractogrammes des échantillons contenant 0 et 1,5% BA à 7 jours d'hydratation

La Figure III. 15 présente les diffractogrammes de l'échantillon contenant 0 et 1,5% BA à 28 jours d'hydratation. Comme prévu, les mêmes phases identifiées à 7 jours ont été observées. Toutefois, en comparant les deux échantillons 0 et 1,5% BA, on observe une consommation plus importante de  $C_3S$  et des pics de  $Ca(OH)_2$  plus intense en présence du bioadjuvant. Ce

résultat est en cohérence avec les observations ATG puisqu'un pourcentage plus important de portlandite a été noté pour l'échantillon à 1,5% BA à 28 jours.

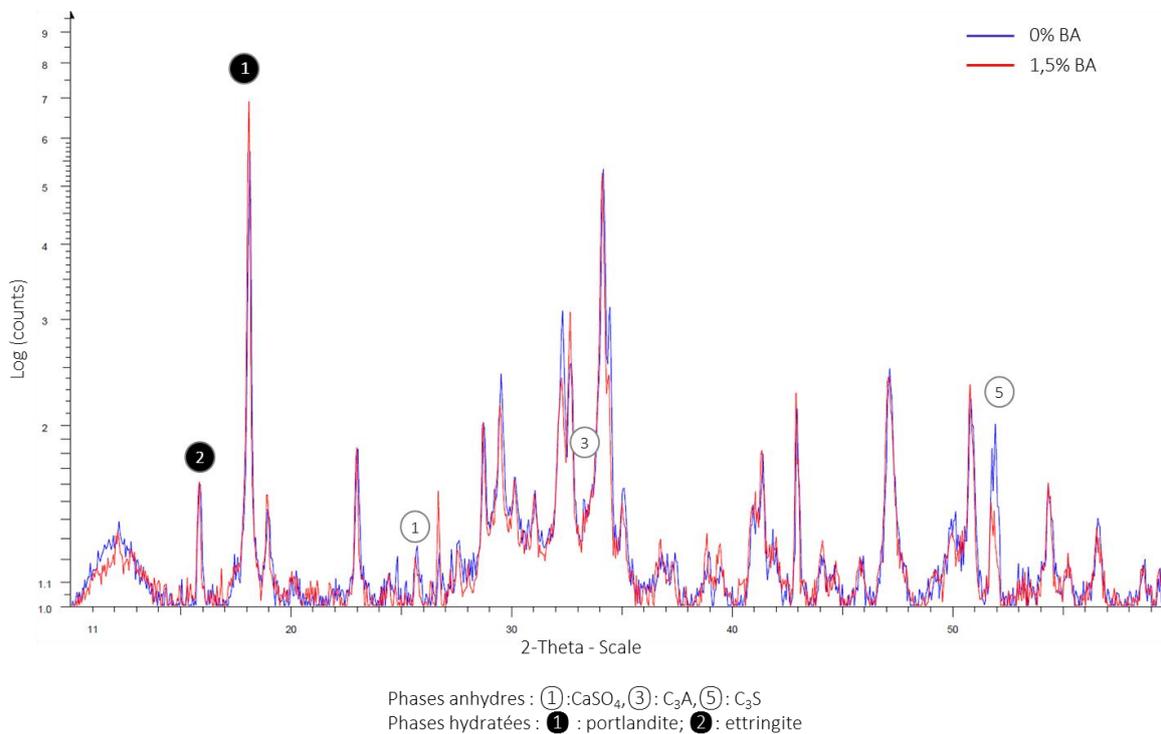


Figure III. 15. Diffractogrammes des échantillons contenant 0 et 1,5% BA à 28 jours d'hydratation

Les différences observées entre les deux échantillons 0% et 1,5% BA montrent que l'hydratation est plus poussée en présence du produit biosourcé. Ceci confirme le caractère retardateur de prise du produit déjà mis en évidence par les mesures à l'aiguille de Vicat, la chaleur d'hydratation et l'ATG/ATD. Ce caractère est peu prononcé ce qui explique qu'il ne s'observe pas pour les ciments CEM II et CEM III ayant des processus d'hydratation plus lents.

### III.3. Essais mécaniques

Les essais de résistance mécanique sur des éprouvettes 4\*4\*16 de mortier normalisé ont été réalisés pour déterminer l'influence de l'introduction de bioadjuvant sur les caractéristiques mécaniques des matériaux cimentaires.

Les résultats pour le CEM I à des taux de bioadjuvantation de 0%, 1%, 1,25% et 1,5% sont présentés à 7 jours (Figure III. 16 et Figure III. 17) et 28 jours (Figure III. 18 et Figure III. 19).

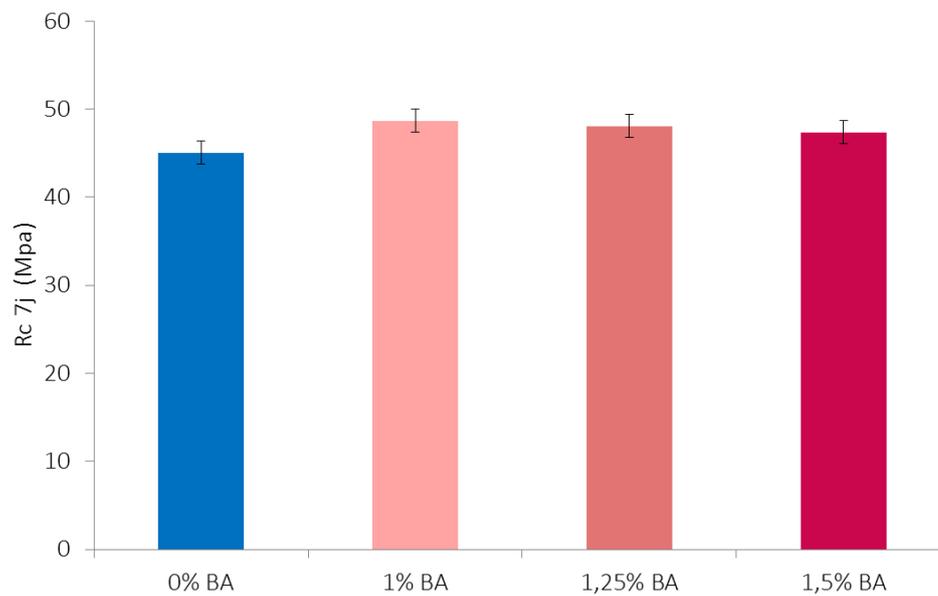


Figure III. 16. Résistances en compression à 7 jours sur mortier normalisé à base de CEM I bioadjuvanté à 0%, 1%, 1,25% et 1,5%

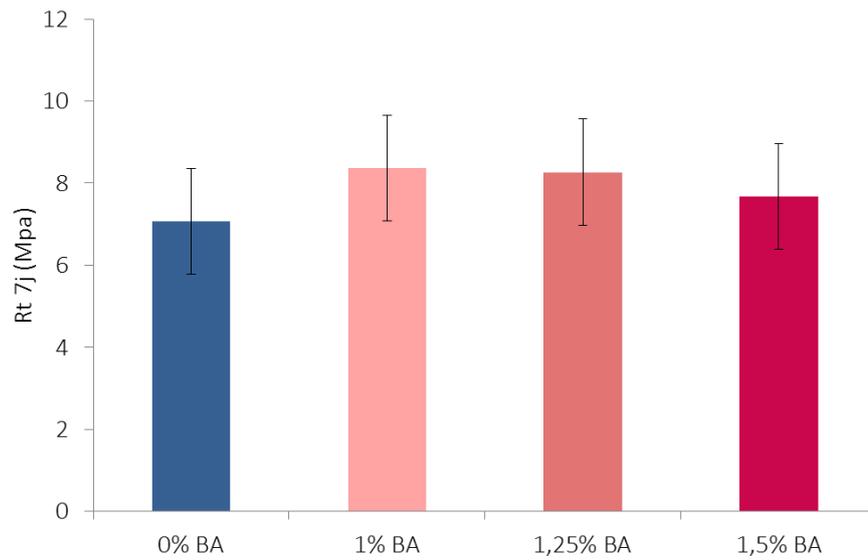


Figure III. 17. Résistances en traction à 7 jours sur mortier normalisé à base de CEM I bioadjuvanté à 0%, 1%, 1,25% et 1,5%

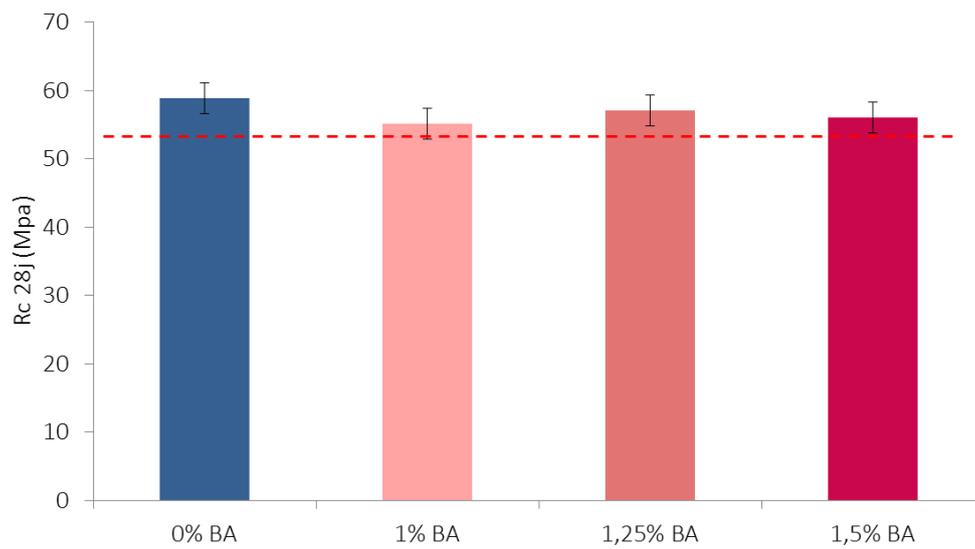


Figure III. 18. Résistances en compression à 28 jours sur mortier normalisé à base de CEM I bioadjuvanté à 0%, 1%, 1,25% et 1,5%

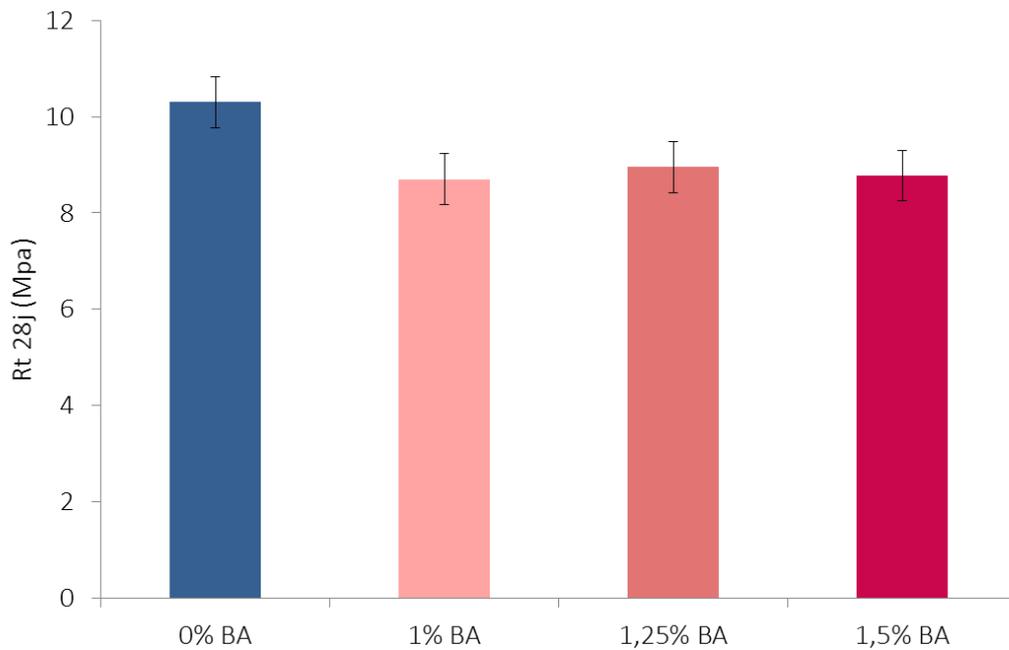


Figure III. 19. Résistances en traction à 28 jours sur mortier normalisé à base de CEM I bioadjuvanté à 0%, 1%, 1,25% et 1,5%

La résistance à la compression des mortiers est comprise entre 45 et 49 MPa à 7 jours ; 55 et 58 MPa à 28 jours. Pour un même temps de cure, ces valeurs sont très proches pour les différents taux de bioadjuvantation. Pour tous les échantillons, les résistances mécaniques à la compression sont conformes à la classe de résistance normative des échantillons, c'est-à-dire 52,5 MPa à 28 jours pour le CEM I utilisé.

Les variations de valeurs de résistance en traction à 28 jours sont trop faibles, de l'ordre de 1 MPa, pour être interprétées.

## III.4. Porosité

### III.4.1. Porosité totale accessible à l'eau

Les essais de porosité totale accessible à l'eau ont été réalisés en adaptant la norme NF EN 18-459 [70]. Sur les échantillons cubiques 50\*50\*50 mm, les essais ont été réalisés sur 6 échantillons de mortier normalisé à base de CEM I âgés de 15 jours à 0% et 1,5% de bioadjuvant. Les résultats sont présentés sur la Figure III. 20.

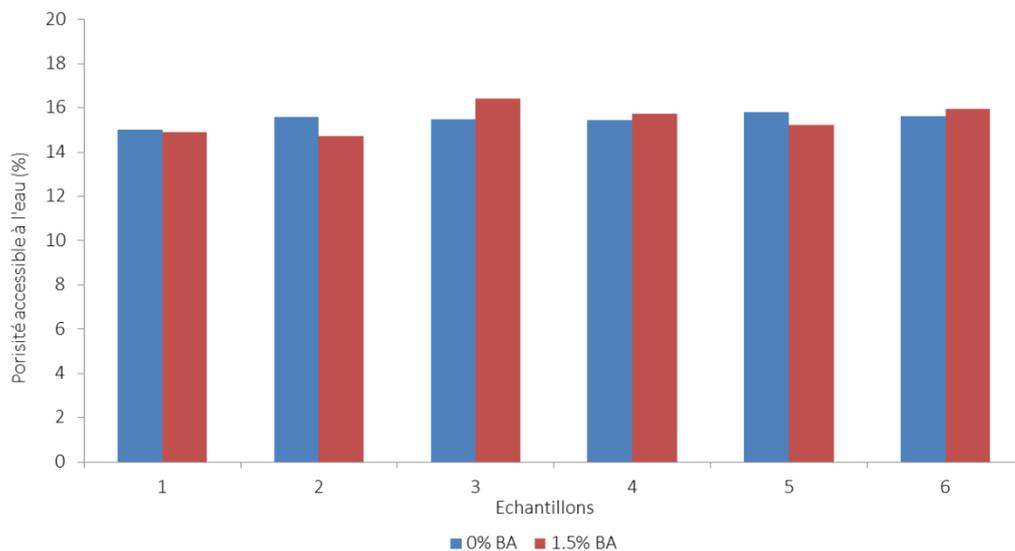


Figure III. 20. Porosité totale accessible à l'eau sur échantillons cubiques 50\*50 de mortier normalisé à base de CEM I âgés de 15 jours.

Les résultats montrent une plus forte dispersion des résultats pour les échantillons à 1,5% BA (14,7% à 16,4%) que pour les échantillons sans BA (15% à 15,8%).

La porosité totale accessible à l'eau des échantillons est semblable pour tous les échantillons, quel que soit le dosage en bioadjuvant. Cette porosité, autour de 15%, est faible par rapport à la porosité totale accessible à l'eau habituellement mesurée sur les mortiers normalisés (entre 16% et 24% [79]). La moyenne de cette porosité est tracée sur la Figure III. 21.

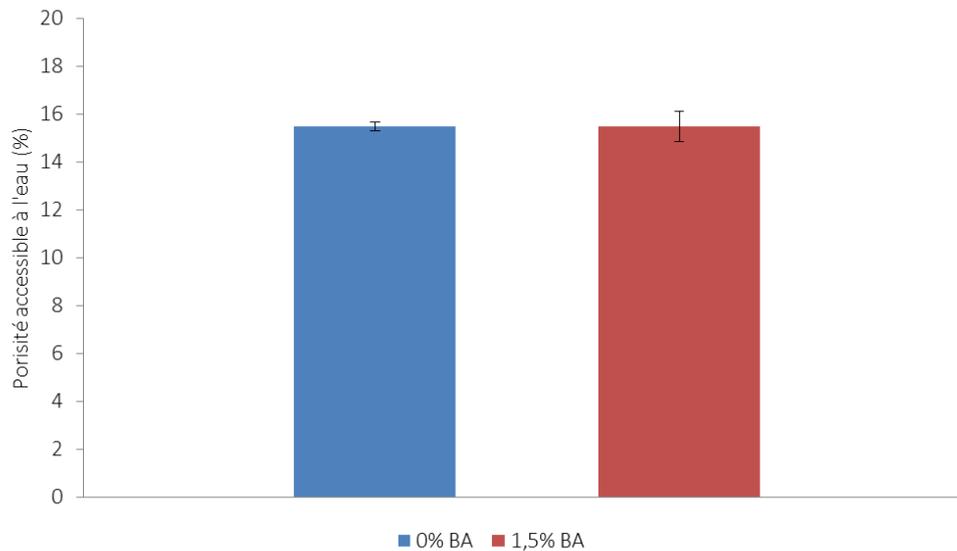


Figure III. 21. Moyenne des porosités totales accessibles à l'eau sur échantillons cubiques 50\*50 de mortier normalisé à base de CEM I âgés de 15 jours.

La Figure III. 21 confirme que l'incorporation de bioadjuvant ne modifie pas la valeur de la porosité totale accessible à l'eau des mortiers et que les résultats sur les échantillons à 1,5% de BA présentent une dispersion 2 fois plus importante que les échantillons sans BA.

### III.4.2. Imbibition capillaire

Les essais ont été réalisés sur les mêmes échantillons utilisés pour la porosité totale accessible à l'eau. Six cubes 50\*50\*50 mm de mortier normalisé à base de CEM I à 0% de BA et six cubes 50\*50\*50 mm de mortier normalisé à base de CEM I à 1,5% de BA ont été placés à l'étuve à 50°C jusqu'à stabilisation de leur masse. Puis ils ont été posés sur le géotextile face arasée toujours sur le dessus. Aucune des surfaces des échantillons n'a été polie, il y a donc la présence d'une interface particulière entre l'environnement et le cœur de l'échantillon : la peau. Selon la définition de Bur *et al.* [79] : la peau est la partie superficielle du matériau qui fait fonction d'interface entre l'environnement extérieur et la partie interne homogène du matériau, le cœur, et où les propriétés physiques (porosité, perméabilité...) sont différentes de celles du cœur.

Les résultats de prise en masse par surface d'imbibition sont présentés sur la Figure III. 22.

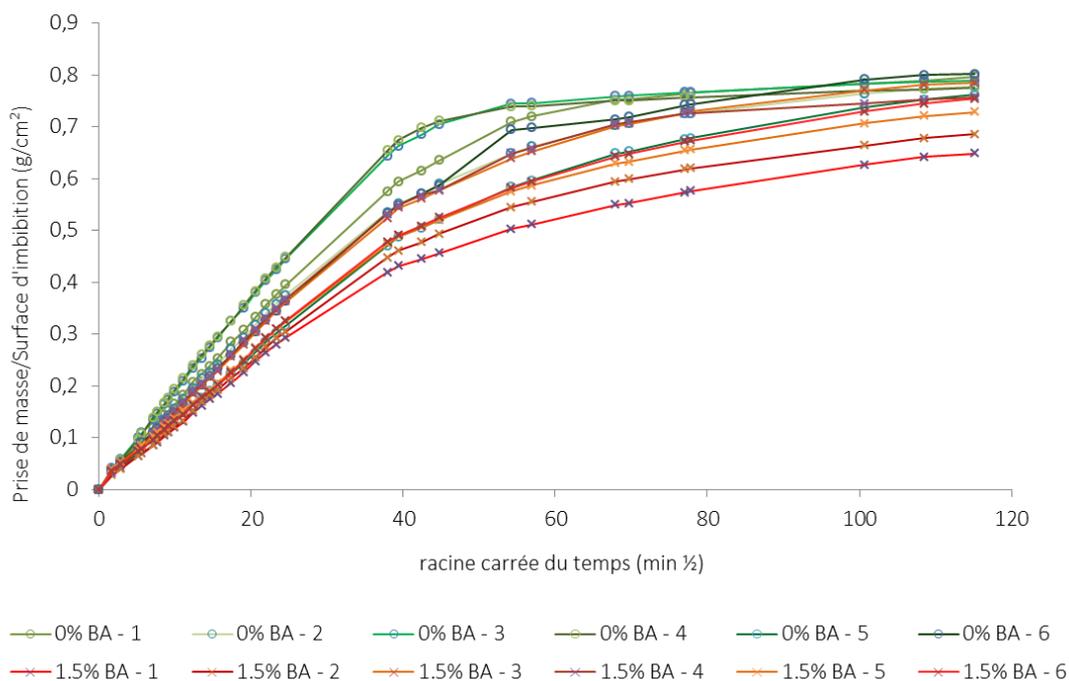


Figure III. 22. Prise de masse des échantillons de mortier normalisé CEM I à 0% et 1,5% de BA

La prise de masse des échantillons de mortier bioadjuvanté (courbes rouges) est plus faible que celle des échantillons sans bioadjuvant (courbes vertes et bleues). En effet, la valeur maximale de prise de masse atteinte est de 0,8  $g.cm^{-2}$  ce qui est comparable aux valeurs données dans la

littérature pour les échantillons CEM I à 0% [80]. De plus pour les 6 courbes sont proches les unes des autres et les valeurs finales sont entre 0,8 et 0,75 g.cm<sup>-2</sup>. Pas contre les 6 échantillons CEM I avec 1,5% BA montrent des résultats beaucoup plus dispersés : de 0,65 à 0,78 g.cm<sup>-2</sup> au bout de 220 heures.

Dans le cas d'un échantillon parfaitement homogène, les phénomènes physiques liés à l'imbibition capillaire, dont les cinétiques sont proportionnelles à la racine carrée du temps (Figure III. 23), sont [80] :

- la montée de la frange capillaire,  $X$  [mm]
- la prise de masse  $dW/S$  [g.cm<sup>-2</sup>] qui se décompose en deux phases :
- la saturation de la porosité libre (notée  $N_{48}$ ) avec comme coefficient de capillarité  $A$ , correspondant au flux de la montée de l'eau dans l'échantillon
- la résorption de la porosité piégée jusqu'à saturation totale, avec comme coefficient de capillarité  $A'$ , correspondant au phénomène diffusif de la dissolution dans l'eau de l'air piégée.

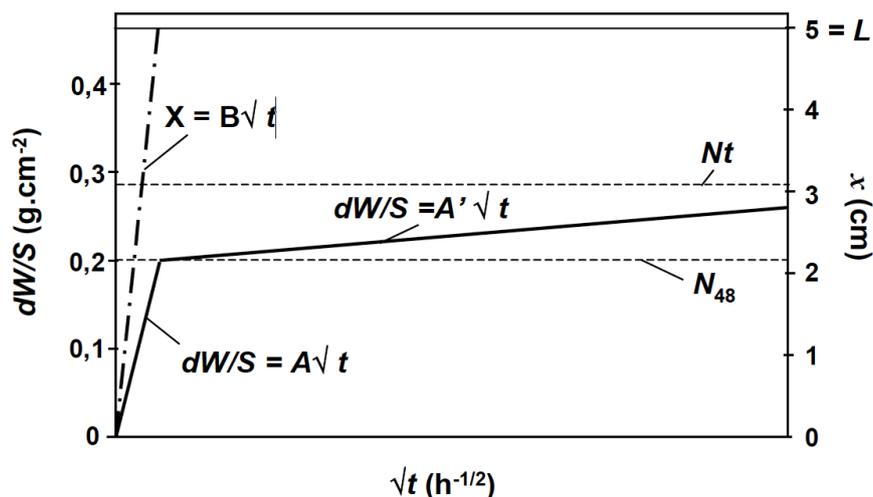


Figure III. 23. Exemple type des cinétiques d'imbibition capillaires d'un échantillon homogène [79]

Trois comportements sont observés pour les prises de masse. Ils peuvent être décomposés en 5 modes (Figure III. 24 où sont positionnés les points repères cités ici) :

- ascension capillaire supérieure dans la peau, de l'instant initial au point a, saturation de la porosité libre ( $N_{48}$ ) :
- ascension capillaire dépendant des propriétés de la porosité du matériau à l'état sec, du point a au point b ;
- diminution progressive du coefficient d'absorption capillaire, du point b au point b' ;

- ascension capillaire du matériau dépendant des propriétés de la porosité déjà « humide », du point  $b'$  au point  $b''$  ;
- résorption de la porosité piégée en  $c$ , à partir du point  $b''$ .

La première phase, de l'instant initial au point  $a$ , est présente pour tous les échantillons. Les quatre phases suivantes permettent de différencier trois familles d'échantillons :

- pour le type 1, les points  $b$ ,  $b'$  et  $b''$  sont confondus ;
- pour le type 2, les points  $b'$  et  $b''$  sont confondus ;
- pour le type 3, toutes les phases sont représentées.

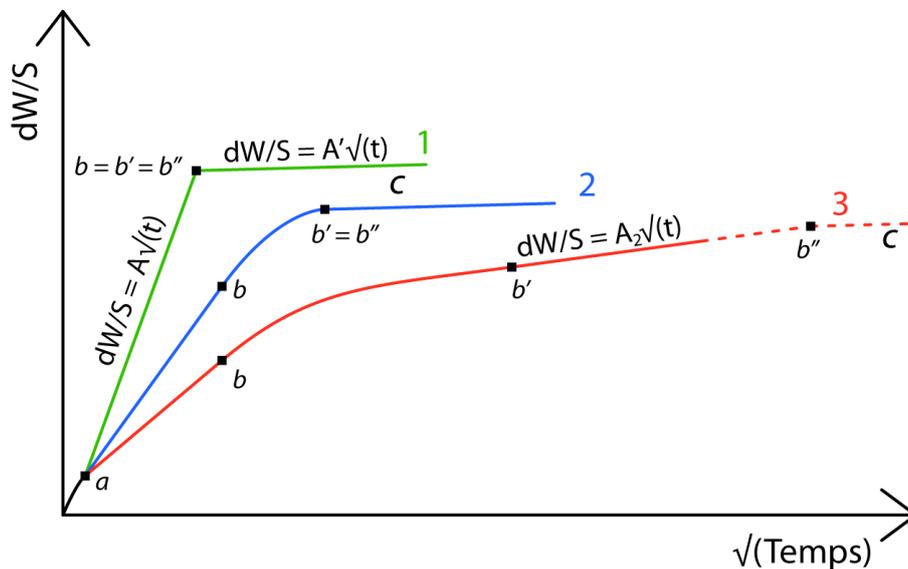


Figure III. 24. Les trois types de courbes d'imbibition capillaire observés.

Les courbes sur la Figure III. 22 sont du type 2 ou 3. Les différences de comportement liées à la présence du BA apparaissent à partir de  $a$ .

Le coefficient de capillarité  $A$  représentant la saturation des capillaires librement interconnectés est la pente de la courbe entre  $a$  et  $b$ . La deuxième partie de la courbe (pente =  $A'$ ) représente quant à elle la saturation des porosités piégées. La valeur du coefficient directeur permet de quantifier la tortuosité et la dimension des seuils d'accès des pores du matériau. Plus  $A$  est élevé plus cette tortuosité et ces seuils sont faibles.

La moyenne de  $A$  calculée sur 6 échantillons est présentée sur la Figure III. 25.

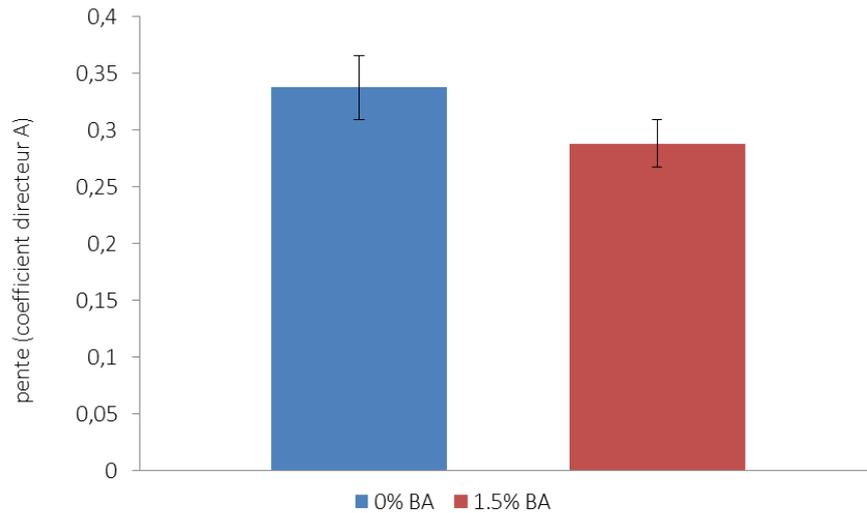


Figure III. 25. Moyennes des coefficients directeurs A sur 6 échantillons à 0% BA et 6 échantillons à 1,5% BA des courbes représentatives des prises de masses

La moyenne des coefficients A pour les échantillons sans BA est de 0,338 alors que pour les échantillons à 1,5% de BA cette moyenne est égale à 0,289. La tortuosité et/ou la dimension des seuils d'accès semblent ainsi modifiées en présence de bioadjuvant.

#### Hauteur de la frange capillaire

La montée de la frange a été mesurée sur huit profils verticaux (identiques à raison de deux par face brute de décoffrage) de chaque échantillon, comme illustré sur la Figure III. 26.

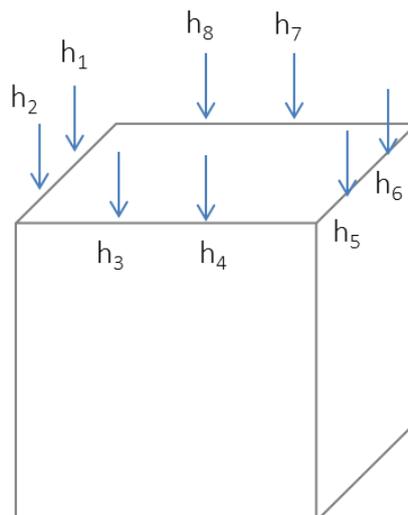


Figure III. 26. Répartition des hauteurs de montée capillaire mesurées

La Figure III. 27 présente l'évolution en fonction de la racine carrée du temps de la frange capillaire mesurée sur les 8 faces d'un échantillon de mortier avec et sans bioadjuvant.

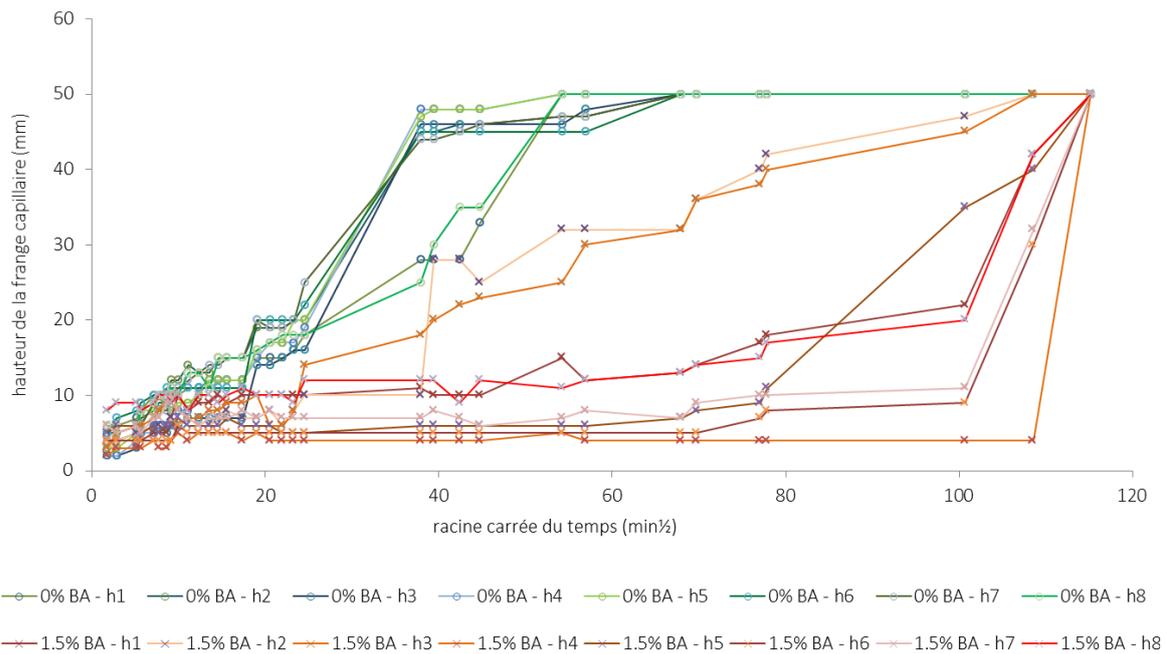


Figure III. 27. Evolution de la frange capillaire sur 8 faces d'un échantillon cubique de mortier à 0% de BA et d'un échantillon cubique de mortier à 1,5% de BA

Malgré la disparité de l'allure des courbes présentées sur la Figure III. 27, on distingue nettement une différence de comportement pour les échantillons sans BA par rapport aux échantillons avec BA. Pour les échantillons sans BA la frange capillaire atteint rapidement le haut de l'échantillon au bout de 2 ou 3 heures d'essais alors qu'il faut attendre plus de 160 heures avant de voir les échantillons avec BA entièrement humides. De plus, l'allure générale des courbes met en évidence une brusque montée des franges capillaires pour les échantillons adjuvantés. L'ajout de bioadjuvant modifie la qualité de la peau des échantillons qui montre une moins bonne connectivité de ses porosités que le cœur de l'échantillon : l'eau pénètre plus facilement au cœur de l'échantillon par capillarité que dans la peau.

Les essais de porosité totale accessible à l'eau ne montrent pas d'influence du bioadjuvant. Par contre les essais d'imbibition capillaire mettent en évidence une différence de géométrie de cette porosité particulièrement sur la peau des échantillons. La structure poreuse des mortiers semble donc influencée par la présence du BA.

### III.4.3. Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP)

Les essais de porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisés sur des échantillons de pâte cimentaire à base de CEM I, à 0% et 1,5% de BA et présentant un rapport E/C=0,315. Les échantillons ont été testés après 7 et 28 jours de cure normalisée. L'erreur de mesure est généralement de 4% [79]. Les Figure III. 28 et Figure III. 29 présentent l'évolution de l'intrusion de mercure durant les 3 étapes de déroulement de l'essai : phase de pénétration du mercure (repère a sur la Figure III. 28), phase de retrait du mercure (repère b sur la Figure III. 28) et nouvelle phase de pénétration du mercure (repère c sur la Figure III. 28). Il est à noter que pour les étapes de pénétration, tous les pores réellement présents ne sont pas forcément remplis. Le volume injecté correspond à un ensemble de pores dont le diamètre est supérieur au diamètre « remplissable » à la borne supérieure de l'incrément de pression. Les résultats obtenus ne présentent donc pas la distribution volumique cumulative des diamètres de pores mais la distribution des diamètres d'accès aux porosités déterminé à partir d'un volume de mercure par unité de masse.

Comme présenté sur la Figure III. 28, on peut déterminer trois types de porosités: T représente la porosité totale de l'échantillon, L sa porosité libre et P sa porosité piégée.

Les valeurs de porosité totale, libre et piégée sont données dans le Tableau III. 4

Tableau III. 4. Porosité totale, porosité libre et porosité piégée des pâtes de ciment testées par MIP (% du volume de l'échantillon)

	0%BA_7j	0%BA_28j	1,5%BA_7j	1,5%BA_28j
porosité totale T (%)	28,1	24,1	28,4	25,7
porosité libre L (%)	6,5	5,58	7,05	4,3
porosité piégée P (%)	21,6	18,52	21,35	21,4

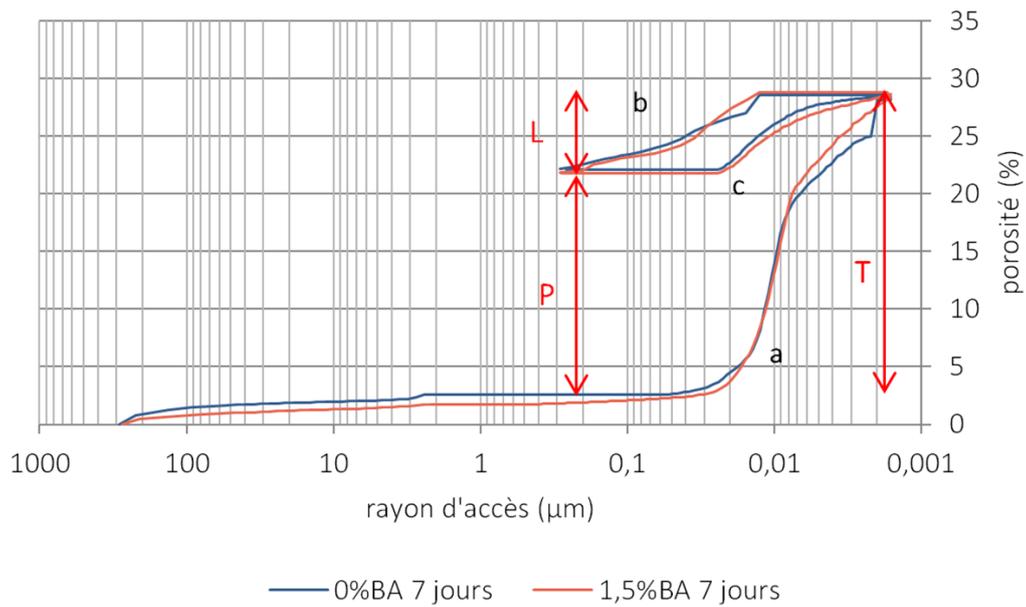


Figure III. 28. Evolution de l'intrusion de mercure - 3 phases de l'essai – Echantillons à 7 jours d'hydratation

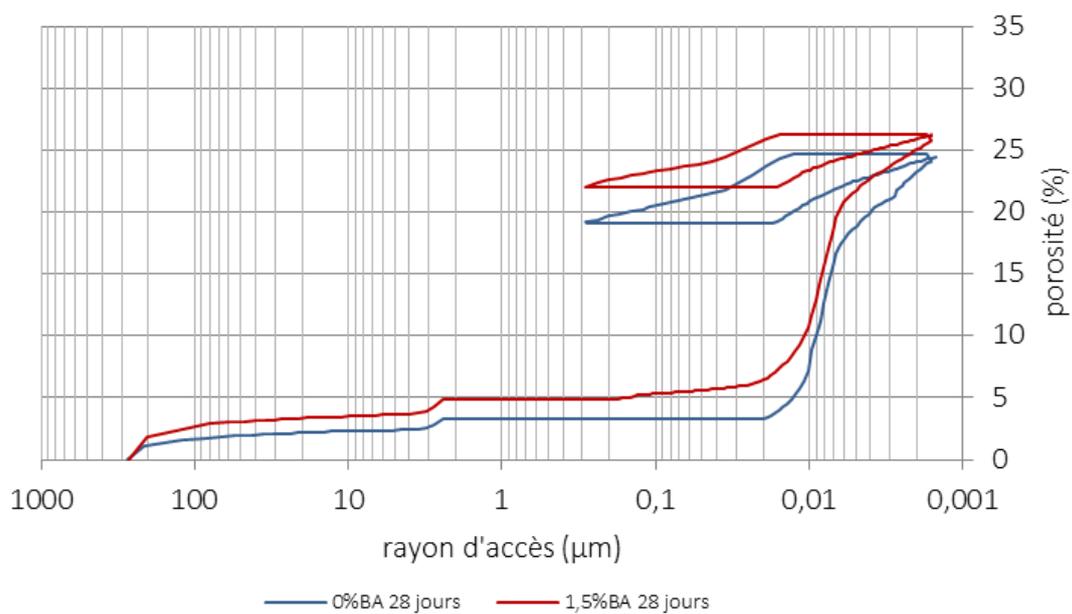


Figure III. 29. Evolution de l'intrusion de mercure - 3 phases de l'essai – Echantillons à 28 jours d'hydratation

Une présentation différentielle des résultats MIP est donnée dans les Figure III. 30 et Figure III. 31. Elle met en évidence trois pics aigus autour des diamètres critiques 200 $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  et 0,01  $\mu\text{m}$ . Ces pics correspondent aux seuils de percolation, c'est-à-dire que les pores ayant ces tailles

critiques jouent un rôle capital dans la structure poreuse puisqu'ils contrôlent la formation des chemins d'invasion du mercure à grande échelle.

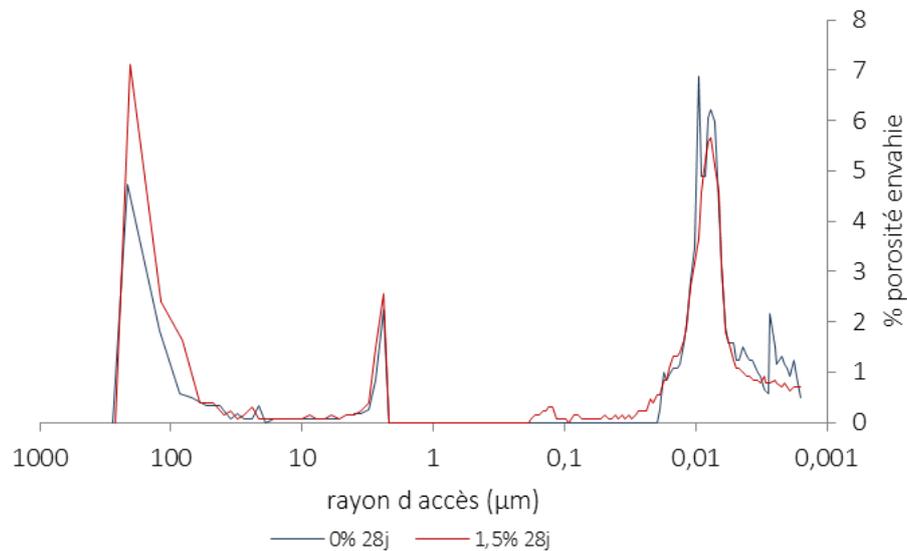


Figure III. 30. Distribution des rayons d'accès aux porosités Echantillons à 28 jours d'hydratation

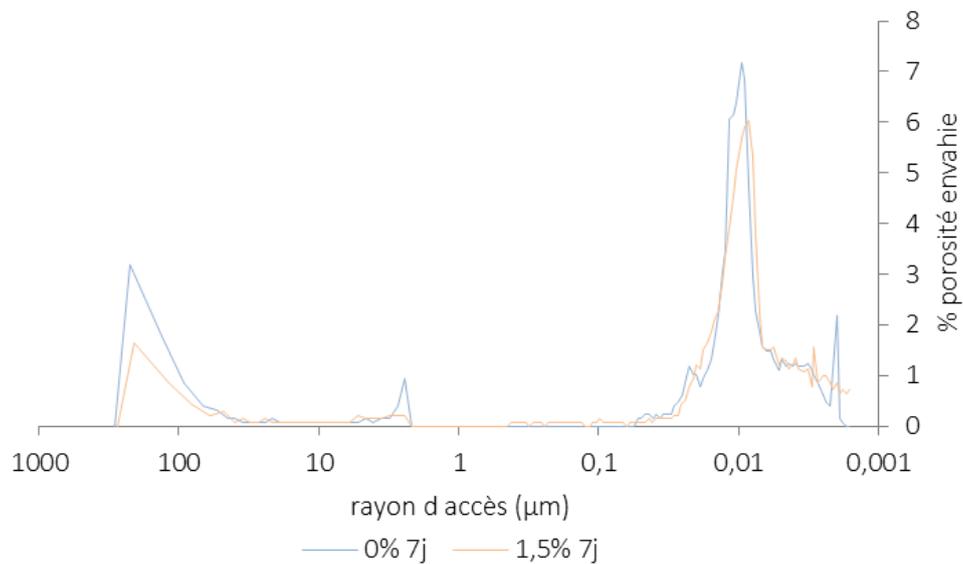


Figure III. 31. Distribution des rayons d'accès aux porosités Echantillons à 28 jours d'hydratation

Pour les quatre figures présentées (Figure III. 28 à Figure III. 31), l'allure des courbes reste similaire et les valeurs sont égales à +/- 4%, pour un taux d'adjuvantation à 1,5%. Le bioadjuvant, à de cette concentration, ne semble pas modifier la géométrie de la porosité des pâtes de ciment.

## III.5. Caractéristiques de surface des pâtes cimentaires bioadjuvantées

### III.5.1. Evolution du pH

Les pastilles de pâtes cimentaires ont été stockées dans une eau distillée et filtrée à 0,22 $\mu$ m en respectant un rapport Eau de conservation / Pâte de ciment durcie de 1 pour 1 en masse. L'évolution dans le temps de pH de l'eau de cure et le pH des surfaces de ces pastilles de pâte cimentaire a été étudié jusqu'à 426 jours. Les résultats sont présentés sur les Figure III. 32 et Figure III. 33.

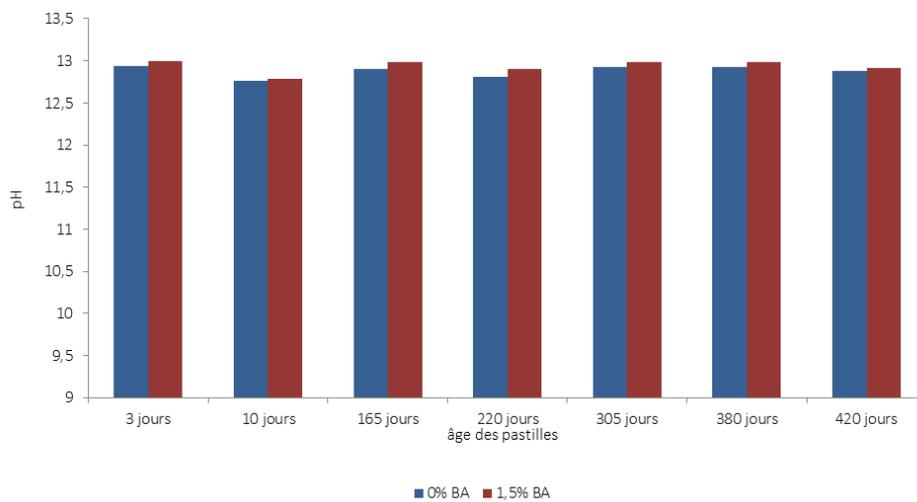


Figure III. 32. Evolution du pH de l'eau de cure

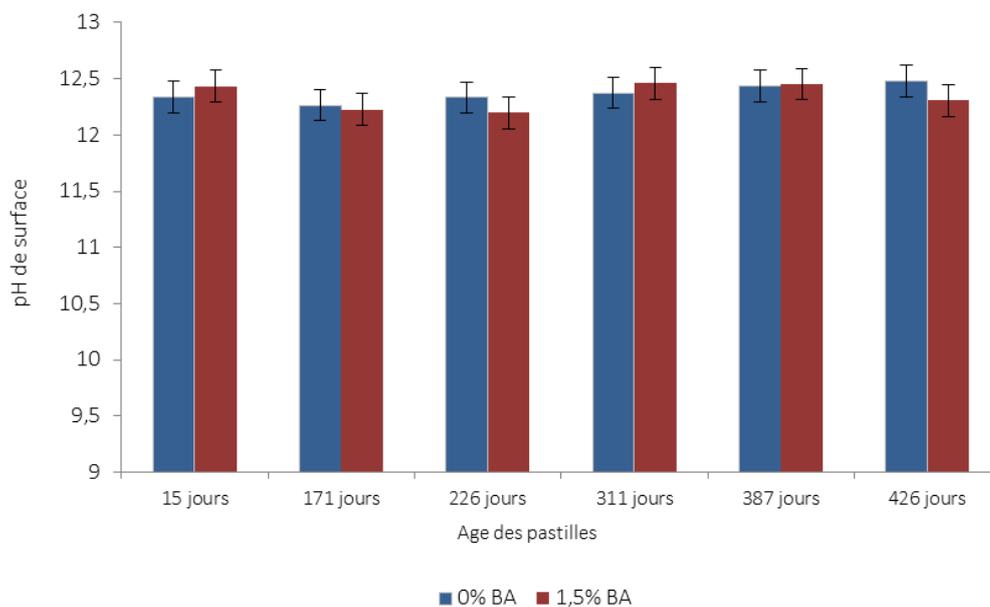


Figure III. 33. Evolution du pH de surface des pâtes cimentaires

Le pH de l'eau de cure garde une valeur constante au cours du temps autour de 12,5 et 13 pour les pastilles à 0 et 1,5% BA. Ceci permet de garantir des conditions de cure identiques pour tous les échantillons : quantité, qualité et pH de l'eau de cure.

De même aucune différence de pH de surface des pastilles avec ou sans bioadjuvant n'a été observée. Les valeurs sont identiques et restent constantes autour de 12 jusqu'à 426 jours de cure. Cette valeur montre que les pastilles ont été peu carbonatées dans les conditions de cure mises en place, puisqu'une carbonatation peut diminuer le pH de 13 à 9,5 entre bétons jeunes et bétons carbonatés.

Ce pH de 12 peut générer une sélection des espèces chimiques pouvant se développer sur ces les échantillons et influence donc l'étude de la biocolonisation réalisée par l'INRA dans le cadre du projet SEPOLBE.

### III.5.2. Rugosité de surface

La rugosité de surface des pâtes cimentaires à 0, 0,25, 0,5 et 1,5 % BA pour un temps de cure de 28 et 120 jours a été étudiée au moyen d'un profilomètre confocal à champ étendu dans les travaux de thèse de Huan He [20]. La moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs (Ra), le pic maximal observé sur la longueur analysée (Rp) et l'écart quadratique moyen (Rq) ont été calculés à partir de profils extraits sur des surfaces (20 × 20 mm<sup>2</sup>) sélectionnées arbitrairement sur chaque échantillon (Tableau III. 5), suivant la même méthodologie de calcul explicitée dans le chapitre II de ce travail. Au niveau de précision de mesure (résolution latérale de 2 µm et résolution verticale de 0,01 µm) aucun effet du BA sur la rugosité de surface n'a été observé pour les 3 taux d'adjuvantation [20].

Tableau III. 5. Paramètres de rugosité Ra, Rp et Rq de pâtes de ciment [20]

	Concentration en bioadjuvant (%)	Ra (µm)	Rp (µm)	Rq (µm)
28 jours	0	0,90 ± 0,25	0,23 ± 0,07	1,24 ± 0,34
	0,25	0,80 ± 0,05	0,24 ± 0,05	1,07 ± 0,07
	0,5	0,80 ± 0,09	0,23 ± 0,02	1,10 ± 0,12
	1,5	0,80 ± 0,04	0,24 ± 0,03	1,06 ± 0,08
120 jours	0	1,72 ± 0,36	0,43 ± 0,14	2,70 ± 0,90
	0,25	1,38 ± 0,17	0,34 ± 0,09	2,06 ± 0,79
	0,5	1,35 ± 0,15	0,39 ± 0,15	1,90 ± 0,67
	1,5	1,14 ± 0,06	0,29 ± 0,05	1,64 ± 0,10

Dans ce travail, la rugosité des pâtes de ciment CEM I à 0% de BA a été mesurée sur 3 échantillons à 6, 13 et 25 jours. L'objectif de l'essai est de vérifier que le protocole de fabrication des pastilles garantit un état de surface identique pour tous les échantillons puisque les caractéristiques physiques des matériaux cimentaires, comme la porosité dépendent du mode de fabrication. Soixante-six mesures par durée de cure (22 par échantillons) sont réalisées afin de garantir une répétabilité des résultats. Un polissage des surfaces de tous les échantillons est effectué au bout de trois jours de cure afin d'éliminer les effets, d'arasement de la surface, d'interaction avec la vaseline et de contact avec le moule.

Le paramètre de rugosité Ra pour les trois temps de cure est présenté sur la Figure III. 34.

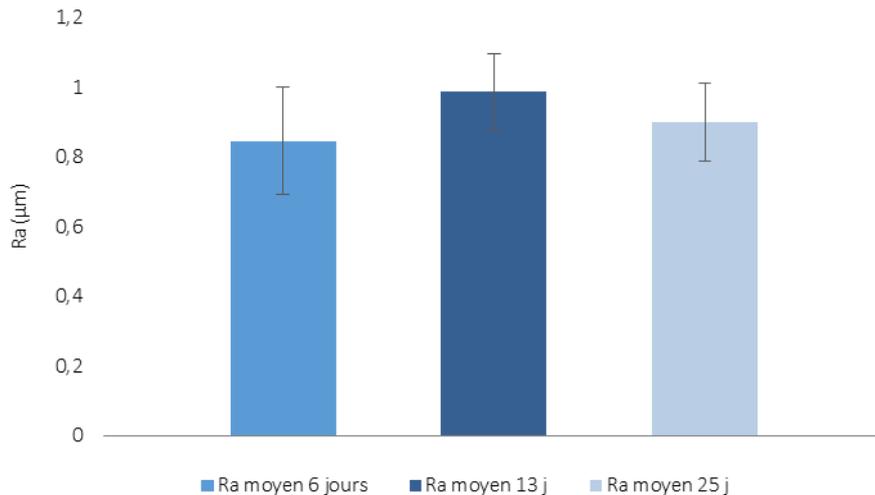


Figure III. 34. Ra moyen des pastilles de pâte de ciment CEM I à 0% de BA à 3 échéances : 6, 13 et 25 jours.

Les Ra varient de 0,8 à 1 μm pour les trois temps de cure. Le temps de cure ne semble donc pas influencer l'état de surface des échantillons, du moins sur une durée de cure de 25 jours. Les conditions de cure agissent sur l'évolution et la formation des cristaux due à l'hydratation et/ou la carbonatation des particules cimentaires susceptibles de modifier l'état de surface des échantillons. Ces observations sont en adéquation avec l'évolution de pH de surfaces des pastilles étudiées. De plus, l'écart maximum entre les Ra déterminés est de 0,694 μm à 6 jours, de 0,598 μm à 13 jours et de 0,676 μm à 25 jours. Le protocole de fabrication garantit donc la répétabilité des rugosités de surface.

Le paramètre Ra est souvent utilisé comme référence comparative mais la caractérisation de la surface nécessite l'exploitation d'autres paramètres tels que le Rz , que le système ISO définit comme la différence entre la moyenne de l'altitude des 5 plus hauts pics et la moyenne de l'altitude des 5 vallées les plus profondes le long du profil de rugosité considéré, ou le Rt , différence d'altitude entre le plus haut pic et la vallée la plus profonde sur le profil.

## Conclusion

Des essais réalisés sur les mortiers et les pâtes de ciment bioadjuvants ont montré dans un premier temps que le produit biosourcé utilisé à 1,5% de la masse du ciment CEM I peut être considéré comme plastifiant et retardateur de prise au sens de la norme NF EN 480. L'action retardatrice de prise du bioadjuvant a été confirmée grâce à des essais de chaleur d'hydratation pour le CEM I et le CEM II bioadjuvanté à 1,5% de BA. En revanche, la prise du ciment CEM III ne semble pas être modifiée avec l'ajout de bioadjuvant à 1,5%.

Puis l'hydratation des pâtes de CEM I bioadjuvants a été analysée par des essais thermogravimétriques et par diffraction aux rayons X. Les analyses ATG/ATD ont permis de comparer les pourcentages de portlandite, hydrate représentatif du CEM I. La comparaison des pics de  $C_3S$  et de la portlandite a montré une hydratation plus poussée à 28 jours en présence de 1,5% BA. Les deux techniques confirment le caractère retardateur de prise du produit avec le ciment CEM I déjà mis en évidence par les mesures à l'aiguille de Vicat et la chaleur d'hydratation.

L'étude de la porosité et la caractérisation du réseau poreux ont été réalisées par des essais de porosité totale accessible à l'eau et des essais d'imbibition capillaire sur des mortiers de CEM I. L'incorporation de bioadjuvant à 1,5% ne modifie pas la valeur de la porosité totale accessible à l'eau des mortiers mais modifie la qualité de la peau des échantillons qui montre une moins bonne connectivité de son réseau poreux que le cœur de l'échantillon : l'eau pénètre plus facilement au cœur de l'échantillon par capillarité que dans la peau.

Finalement, l'étude du pH de surface et de rugosité de surface a montré que l'état de surface évolue peu dans les conditions de cure choisies et sur une durée de 25 jours.

Le protocole de fabrication garantit ainsi une répétabilité des états de surfaces des différents échantillons de composition identiques, qui peuvent ainsi subir des essais comparatifs de bio colonisation dans un des laboratoires partenaires du projet SEPOLBE.

Ce protocole et les vérifications de l'état de surface permettent ainsi d'étudier le comportement d'une goutte d'eau posée sur les surfaces des pastilles avec la garantie d'avoir

une rugosité et un pH de surface semblables. L'analyse de l'angle de contact dynamique est présentée dans le chapitre suivant.



## Chapitre IV:

Etude du comportement de gouttes posées sur des pâtes  
cimentaires bioadjuvantées : nouvelle méthode d'analyse



## Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'effet du bioadjuvant sur l'évolution des angles de contact d'une goutte d'eau posée sur des pâtes cimentaires à base de CEM I. Les mesures d'angles dynamiques sont réalisées sur les échantillons à 0 et 1,5% de bioadjuvant après 58 jours de cure humide. Les essais ont été réalisés à une température de  $27^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  et à une humidité relative de  $64\% \pm 2\%$ . Six échantillons à 0% de BA et six échantillons à 1,5% de BA ont été testés, avec 3 ou 4 gouttes par échantillon afin d'assurer une bonne répétabilité des résultats. Le volume des gouttes est compris entre  $1\ \mu\text{L}$  et  $5\ \mu\text{L}$ . L'évolution des volumes, des angles et des diamètres de la goutte est observée au cours du temps.

Les résultats sont interprétés à l'aide des modèles proposés dans la littérature puis une nouvelle méthode d'analyse est développée et comparée avec ces modèles.

### IV.1. Evolution du volume de la goutte au cours du temps

L'évolution du volume  $V$  ( $\mu\text{l}$ ) d'une goutte d'eau au cours du temps pour les échantillons à 0% et 1,5% BA (ciment CEM I) est présentée sur les Figure IV. 1 et Figure IV. 2.

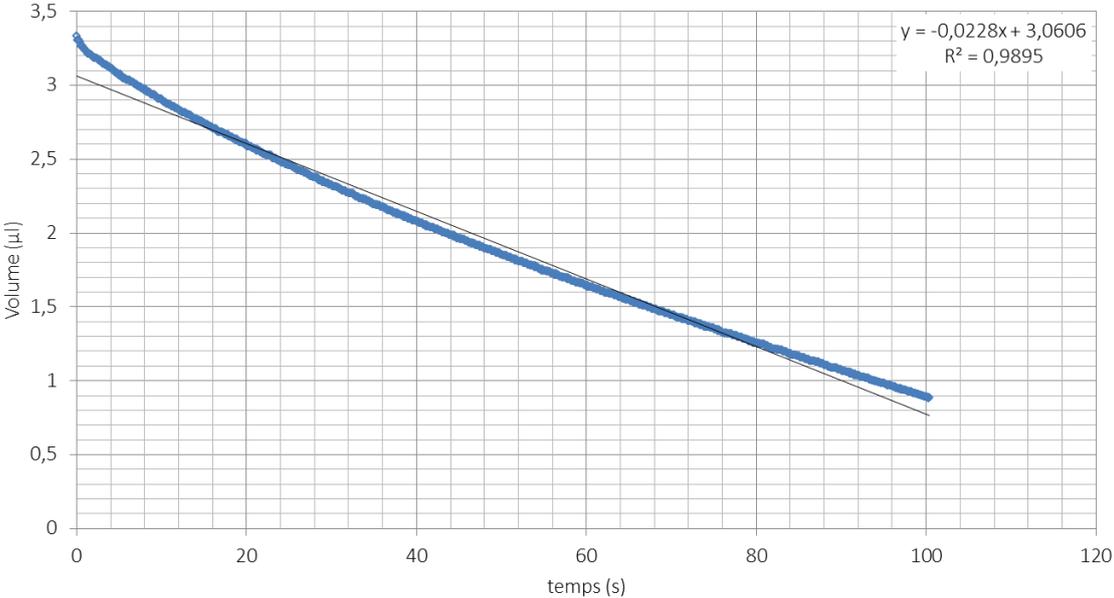


Figure IV. 1. Evolution du volume  $V$  ( $\mu\text{l}$ ) de la goutte au cours du temps à 0% BA

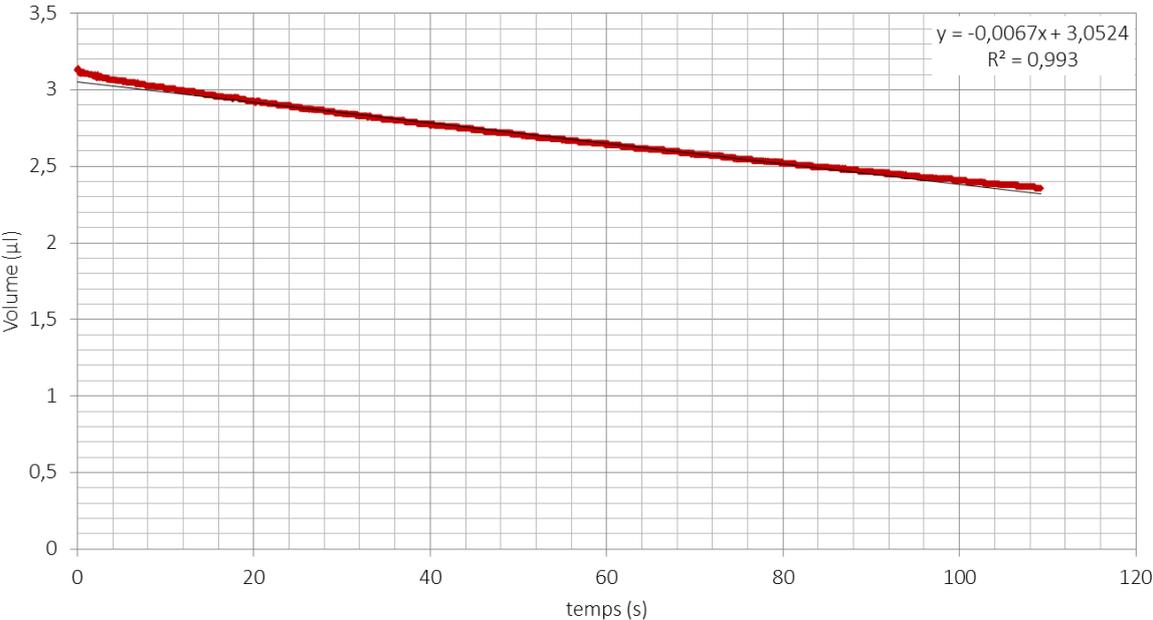


Figure IV. 2. Evolution du volume  $V$  ( $\mu\text{l}$ ) de la goutte au cours du temps à 1,5% BA

Les deux figures montrent une évolution quasi-linéaire en fonction du temps pour les deux dosages étudiés. Cette linéarité, également observée par différents auteurs pour une goutte d'eau posée sur des membranes filtrantes ayant différentes porosités (0,22 à 0,65  $\mu\text{m}$ ) [56], est en contradiction avec le modèle de pénétration de Lucas-Washburn qui décrit une évolution du volume d'eau au sein du capillaire de rayon  $r$  en fonction de la racine carrée du temps [79] (équation IV.1). Cette différence est expliquée par le fait que cette équation ne prend pas en compte plusieurs phénomènes qui interviennent dans le cas de la pénétration d'une goutte liquide dans un milieu poreux : les perturbations dues au dépôt de la goutte sur la surface puis l'étalement qui se produit simultanément à la pénétration ainsi que les phénomènes de mouillabilité du matériau poreux.

$$V = \pi r^2 \sqrt{\frac{r\gamma \cos(\theta) t}{2\eta}} \quad (\text{équation IV.1})$$

Avec :

$r$  le rayon du capillaire en m

$\gamma$  l'énergie de la surface  $\text{N.m}^{-1}$

$\theta$  l'angle de contact en  $^\circ$

$\eta$  viscosité dynamique du fluide ( $\text{Pa.s}$ )

$V$  volume de la goutte à l'instant  $t$

Les résultats du comportement linéaire de l'évolution du volume de la goutte sur un matériau poreux et rugueux donnés dans la littérature concernent majoritairement des membranes fines synthétiques dont la porosité, la rugosité et l'homogénéité du matériau sont maîtrisées. A notre connaissance, aucun résultat n'est paru concernant l'évolution de la goutte sur pâte cimentaire : matériau rugueux, poreux, épais, hétérogène et multiphasé, présentant une surface plus complexe. Nos travaux montrent que l'on observe également un comportement linéaire du volume de la goutte en fonction du temps.

La diminution du volume est plus importante pour 0% BA. Cette observation est valable pour tous les essais réalisés sur les échantillons à base de CEM I. Les coefficients directeurs des droites obtenues présentant la vitesse de diminution du volume ont été calculés. Les moyennes sur 11 mesures pour l'échantillon à 0% BA et 14 mesures pour l'échantillon à 1,5%BA sont

présentées sur la Figure IV. 3. Pour l'échantillon à 0% BA la vitesse de diminution est en moyenne de  $0,5 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  alors qu'en présence de BA elle est de  $0,2 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ : le volume de la goutte diminue 2,5 fois moins vite avec 1,5% de bioadjuvant.

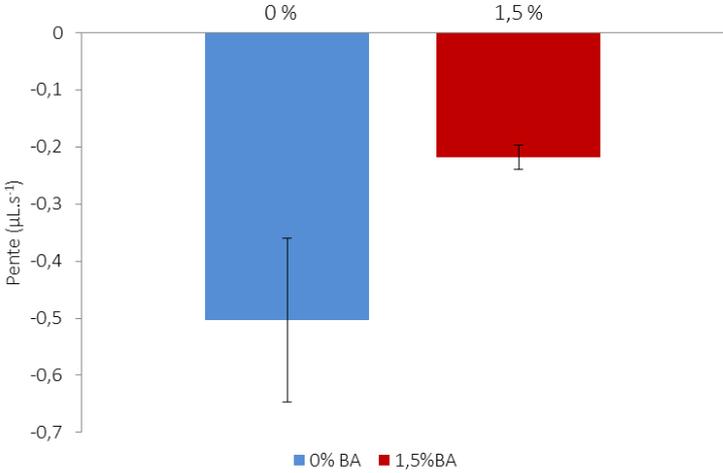


Figure IV. 3. Moyenne des pentes représentatives de la diminution du volume d'une goutte d'eau sur une surface de pâte cimentaire

La Figure IV. 3 montre également que les résultats sont beaucoup plus dispersés pour les échantillons à 0% de BA que pour les échantillons à 1,5% de BA. L'étendue de cette dispersion pour les mesures à 0 et 1,5% est présentée sur la Figure IV. 4. Chaque point représente une pente calculée pour 0% BA et chaque croix représente une pente pour 1,5% BA. Les points sont bien plus étalés que les croix, ce qui met en évidence la dispersion des résultats obtenus pour les échantillons non bioadjuvés, et explique l'écart type plus important pour les résultats sur pâte de ciment à 0% BA.

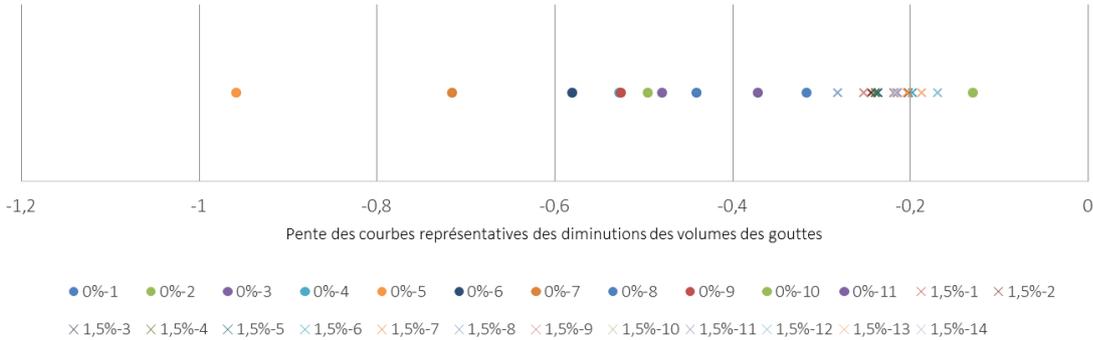


Figure IV. 4. Dispersion des résultats de calcul des pentes représentatives de la vitesse de diminution du volume de la goutte posée

## IV.2. Evolution de la forme de la goutte en fonction du temps

Le profil d'une goutte d'eau sur une pastille cimentaire est représenté Figure IV. 5. Elle correspond à une capture d'image à  $t = 28$  s après la dépose de la goutte.

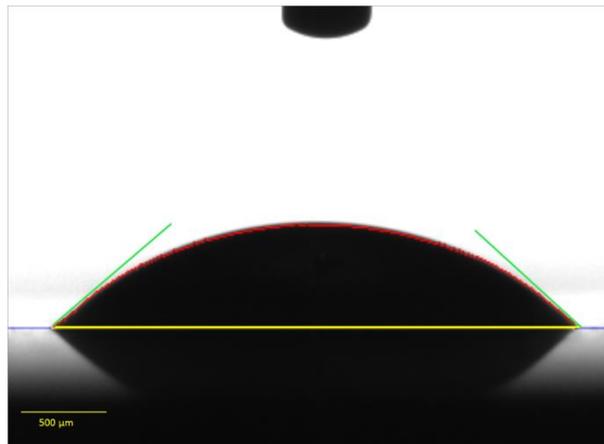


Figure IV. 5. Profil d'une goutte d'eau sur une pastille de pâte de ciment

Le matériau étudié présentant une surface rugueuse et hétérogène, on constate, sur certains essais, à des instants donnés, une dissymétrie entre les angles gauches et droits (comme sur la Figure IV. 5). Une telle dissymétrie a également été signalée par d'autres équipes travaillant sur des modèles théoriques [81] ou sur des surfaces de verres plus ou moins rugueuses [82]. Malgré la dissymétrie observée, les droites représentant l'évolution des angles en fonction du temps présentées sur la Figure IV. 6 montrent au final des valeurs d'angles ( $\theta_{\text{gauche}}$  et  $\theta_{\text{droite}}$ ) similaires puisque les mesures s'entrecroisent et finissent par se superposer.

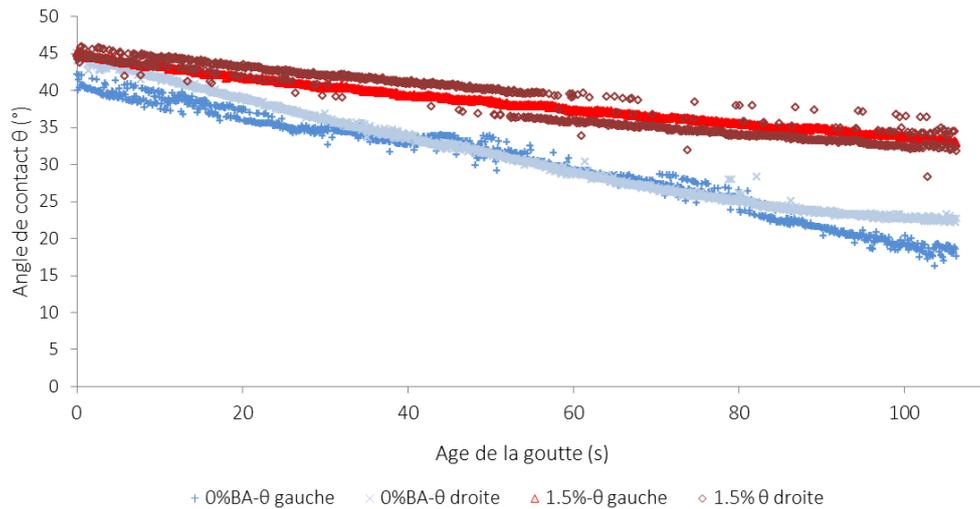


Figure IV. 6. Evolution de l'angle de contact ( $\theta_{\text{gauche}}$  et  $\theta_{\text{droite}}$ ) en fonction du temps

La mesure d'angle de contact est couramment utilisée sur des surfaces lisses et non poreuses. Dans ce cas, le modèle de Young Dupré permet de déterminer l'énergie de la surface. L'équation de Young Dupré, (équation IV.2), définit la relation entre les 3 énergies d'équilibre du système Liquide-Solide-Gaz et l'angle de contact statique. Les paramètres influençant la forme de la goutte sont les caractéristiques de la surface, le liquide utilisé et les conditions extérieures (Figure IV. 7).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{équation IV.2})$$

Avec :

$\theta$  est l'angle de contact entre la goutte et la surface (°)

$\gamma_{LV}$  est la tension superficielle Liquide/Vapeur (N/m)

$\gamma_{SL}$  est la tension superficielle Solide/Liquide (N/m)

$\gamma_{SV}$  est la tension superficielle Solide/Vapeur (N/m)

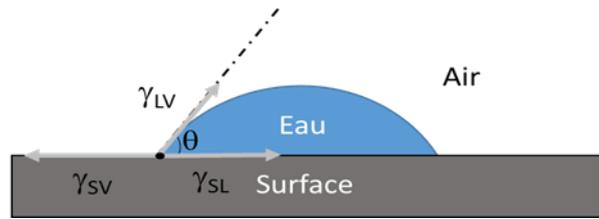


Figure IV. 7. Profil d'une goutte d'eau sur une surface, modèle de Young-Dupré

Il existe d'autres modèles qui prennent respectivement en compte l'hétérogénéité chimique et la porosité de surface comme le modèle de Cassie ou Cassie-Baxter [83], mais ils ne sont pas valables lorsque le liquide pénètre au sein de l'échantillon testé [84]. Le modèle de Wenzel [85] intègre la rugosité de la surface par le biais d'un facteur de rugosité dépendant de la résolution avec laquelle il est mesuré [86]. En raison de ces limitations, de tels modèles n'ont pas été utilisés pour tenter de déterminer l'énergie de surface d'un matériau aussi complexe que les pâtes cimentaires, et seule l'évolution des angles de contact a été étudiée.

Les valeurs initiales des angles de contact varient entre  $37^\circ$  et  $66^\circ$  pour les pastilles sans BA et entre  $35^\circ$  et  $62^\circ$  pour les pastilles avec 1,5% de BA. Ces valeurs sont approximatives puisque les angles sont dynamiques et varient très rapidement dans les premières secondes. De plus, après 100 secondes généralement, les angles atteignent des valeurs très faibles et ne peuvent être mesurés par l'appareil. Il n'y a donc pas de différence remarquable entre les valeurs initiales des angles de contact en fonction du taux de BA.

Les Figure IV. 8 et Figure IV. 9 présentent un exemple de l'évolution des angles de contact et du diamètre en fonction du temps pour un échantillon à 0 % et un échantillon à 1,5 % de BA.

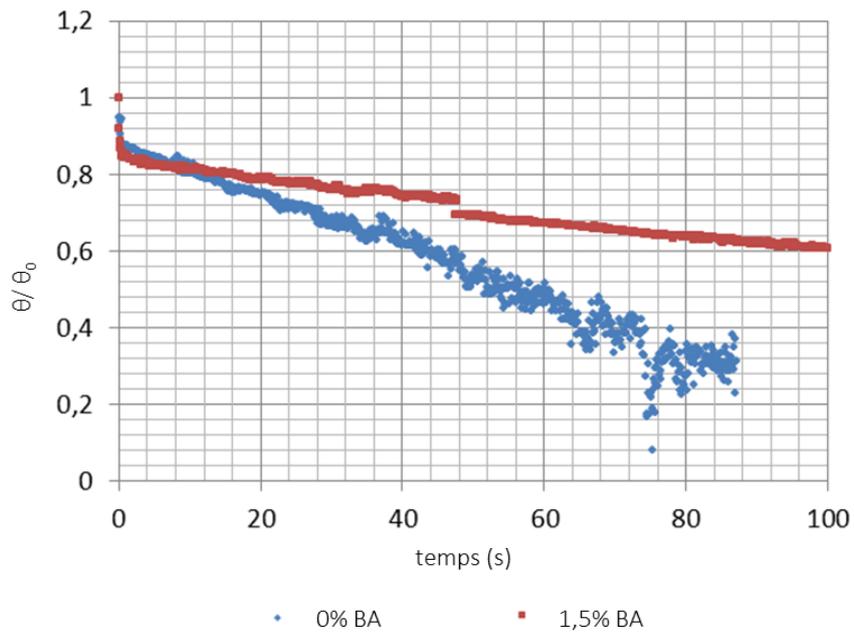


Figure IV. 8. Evolution des angles de contact en fonction du temps pour des pâtes de ciment CEM I à 0% de BA et 1,5 % de BA

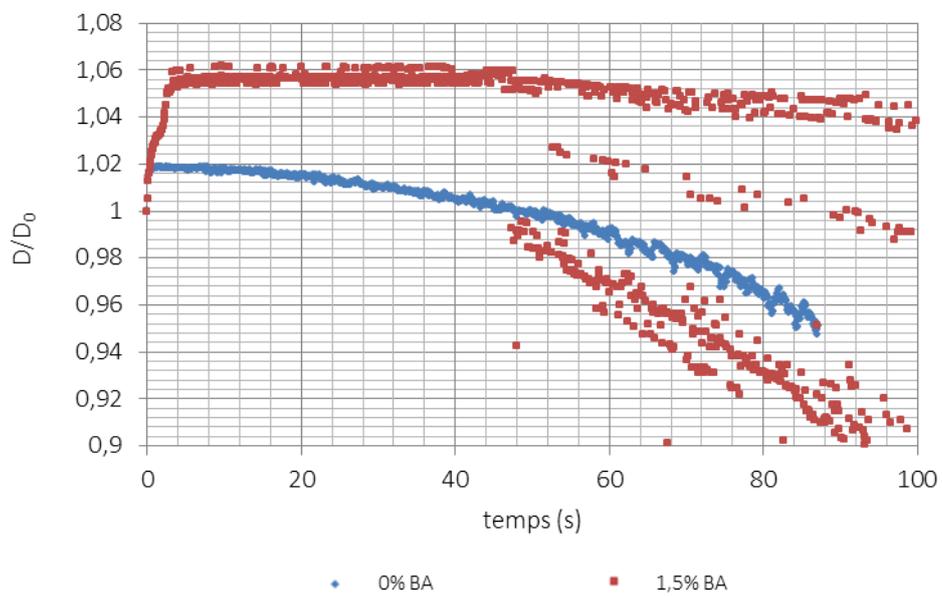


Figure IV. 9. Evolution du diamètre en fonction du temps pour des pâtes de ciment CEM I à 0% de BA et 1,5 % de BA

Les résultats montrent que les angles de contact suivent principalement une évolution linéaire au cours du temps. Cette évolution a été observée par pour plusieurs travaux de recherche concernant la dépose d'une goutte liquide sur un substrat poreux. [87]–[92].

Zhdanov *et al* [89] ont travaillé sur le comportement d'une goutte de solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium (SDS) sur les membranes de nitrocellulose. Les résultats sont présentés sur la Figure IV. 10.

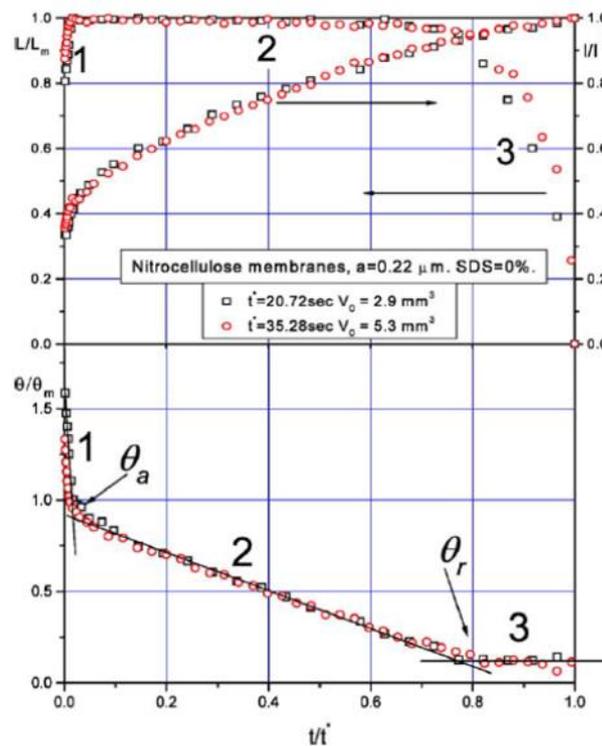


Figure IV. 10. Evolution de la forme d'une goutte de solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium (SDS) sur les membranes de nitrocellulose [89]. Evolution relative des paramètres physiques de la goutte

L'évolution de la goutte se fait sur trois étapes :

Une première phase, au cours de laquelle l'angle de contact diminue rapidement tandis que le diamètre augmente à une valeur maximale «  $L_m$  ». A la fin de cette étape l'angle de contact atteint la valeur  $\theta_a$  correspondant à l'angle d'avancée. Puis, le diamètre reste constant tandis que et l'angle de contact  $\theta$  diminue de façon linéaire avec le temps et atteint la valeur  $\theta_r$

correspondant à l'angle de recul. Au cours de la troisième étape, le diamètre diminue et les angles de contact restent constants.

Ces phases sont également observées dans notre cas avec la goutte d'eau posée sur les surfaces de pâtes cimentaires à 0 et 1,5% BA (Figure IV. 8 et Figure IV. 9). L'angle de contact  $\theta$ , diminue rapidement au cours de la première étape puis sa diminution est ralentie au cours de la deuxième phase. Son évolution au cours de cette étape est linéaire en fonction du temps.

Zhdanov *et al.* [89] ont proposé une équation donnant l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps durant la deuxième phase (équation IV.3). Cette évolution dépend du volume initial de la goutte, de la porosité du milieu poreux et de son épaisseur ainsi que du diamètre maximal de la goutte.

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{V_0}{\pi L_m^3} - \frac{\pi m \Delta}{\pi L_m^3} (At + B) \\ &= -\frac{\pi m \Delta A}{\pi L_m^3} t + \left[ \frac{V_0}{\pi L_m^3} - B \frac{\pi m \Delta}{\pi L_m^3} \right]. \end{aligned} \quad (\text{équation IV.3 [89]})$$

Avec :

$V_0$  : volume initial de la goutte

$m$  : la porosité du milieu poreux

$\Delta$  : L'épaisseur du milieu poreux

$L_m$  : Diamètre maximal de la goutte

A et B sont des constantes dépendant de la viscosité  $\mu$ , du coefficient de perméabilité et de la pression capillaire

Les angles de contact d'avancée et de recul pour les échantillons à 0 et 1,5% BA sont déduits des trois phases observées sur les Figure IV. 8 et Figure IV. 9. En effet, la deuxième phase débute à  $t=0,3s$  pour 0%BA et  $t=4s$  pour 1,5%BA et se termine à  $t=7s$  pour 0%BA et  $t=47s$  pour 1,5%BA :

- L'angle  $\theta_a$  est égal à  $55^\circ$  pour 0% BA et  $60^\circ$  pour 1,5% BA
- L'angle  $\theta_r$  est égal à  $47^\circ$  pour 0% BA et  $53^\circ$  pour 1,5% BA.

La diminution des angles de contact pour l'échantillon sans bioadjuvant apparaît plus rapide que celle pour l'échantillon avec 1,5 % de bioadjuvant. Afin de déterminer les vitesses de diminution des angles de contact, le coefficient directeur de la droite représentative de l'évolution de celui-ci au cours de temps est déterminé. Etant donné l'hétérogénéité de surface des échantillons, de nombreuses mesures ont été effectuées et seules les pentes calculées présentant un coefficient de détermination  $R^2 > 0,9$  ont été gardées. Ce tri a permis de conserver 21 mesures pour les échantillons à 0 % et 25 mesures pour les échantillons avec 1,5 % de BA. Les moyennes des pentes sont représentées sur la Figure IV. 11. Elle montre que la présence du bioadjuvant modifie de manière significative la vitesse de diminution des angles de contact : avec 1,5 % de bioadjuvant, les angles diminuent 2,5 fois moins vite que sans bioadjuvant.

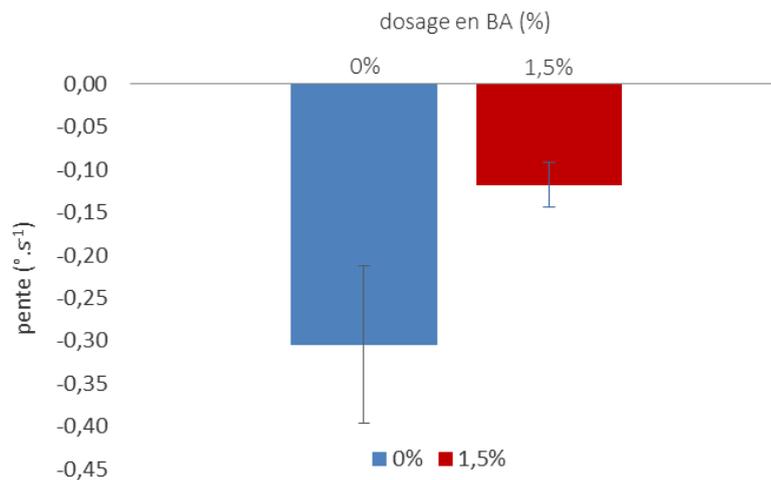


Figure IV. 11. Pentes moyennes représentant la vitesse de diminution des angles de contact d'une goutte d'eau sur une surface de pâte cimentaire

Cette diminution des angles correspond à une combinaison de l'étalement de la goutte sur la surface de la pastille et de sa pénétration dans la pâte cimentaire poreuse (Figure IV. 12).

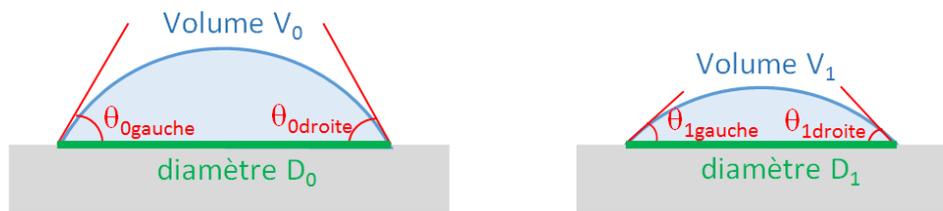


Figure IV. 12. Evolution du profil de la goutte au cours du temps

### IV.3. Modèle Etalement-Pénétration ( $\theta = f(D)$ )

L'étude des paramètres de forme de la goutte a permis d'observer des différences de comportement entre les deux teneurs en BA des pâtes de ciment (à 0% de BA et 1,5% de BA). La Figure IV. 13 (chapitre I) rappelle les différentes phases ayant lieu lors de la dépose d'une goutte sur une surface poreuse.

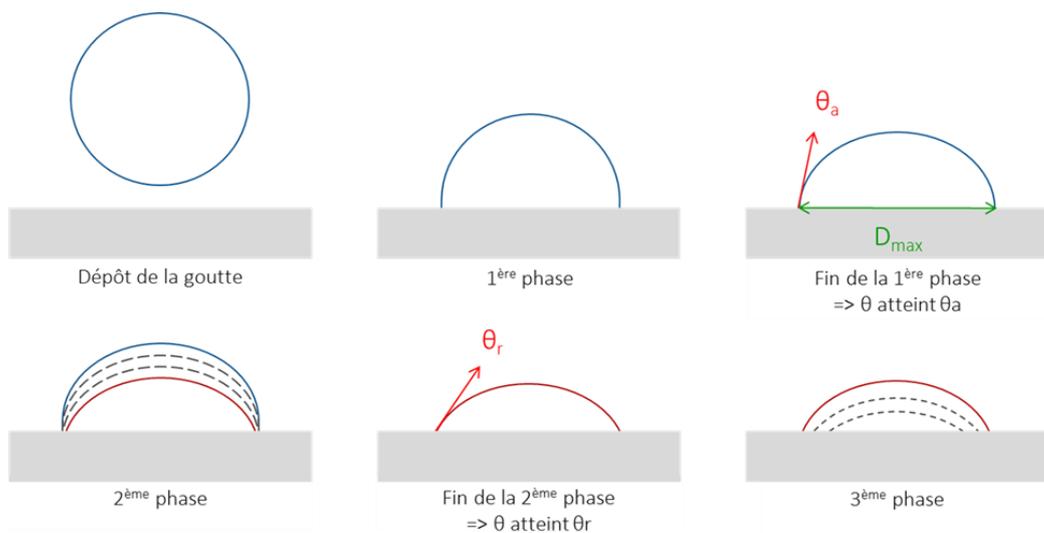


Figure IV. 13. 3 différentes phases du comportement d'une goutte sur une surface poreuse (= Figure I.21)

L'effet du bioadjuvant sur la cinétique des différentes phases a été mis en évidence par l'étude de la forme de la goutte. Une technique originale d'analyse de la pénétration par rapport à l'étalement s'affranchissant du paramètre temps a été développée, permettant de mettre en évidence les changements de phase. Il s'agit ici de distinguer les deux comportements résultant de (1) la pénétration de la goutte au sein de l'échantillon et (2) l'étalement de la goutte à la surface de l'échantillon (voir Figure IV. 14). En supposant que la goutte pénètre le matériau poreux (Figure IV. 14-a)  $\theta$  - l'angle de contact - diminue quand  $D$  - le diamètre de contact - diminue. Au contraire, si la goutte ne fait que s'étaler (Figure IV. 14-b)  $\theta$  diminue quand  $D$  augmente. En réalité, c'est une combinaison des deux phénomènes qui se produit lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur la surface des échantillons de pâte cimentaire (Figure IV. 14-c).

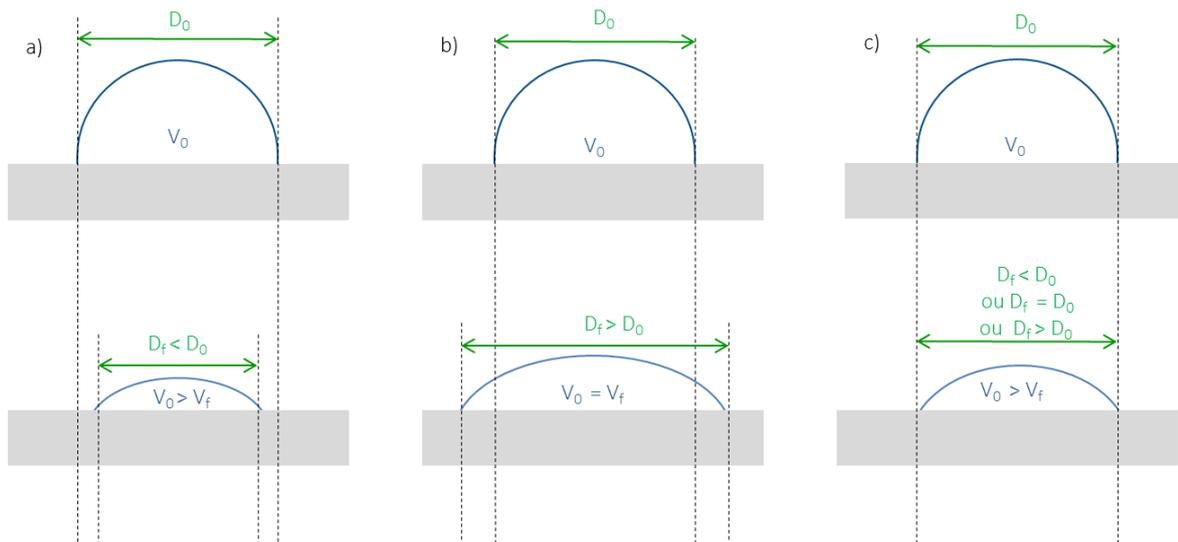


Figure IV. 14. . Comportement théorique de la goutte déposée sur la pastille : a) cas de la pénétration b) cas de l'étalement, c) Combinaison étalement-pénétration

Plusieurs auteurs ont déjà utilisé l'hypothèse simplificatrice d'une goutte représentée par une calotte sphérique [56], [91]. L'évolution théorique des angles en fonction du diamètre peut être alors déterminée pour la pénétration à partir de la Figure IV. 15. L'équation IV.4 qui en découle décrit le diamètre de la goutte en fonction de son angle de contact.

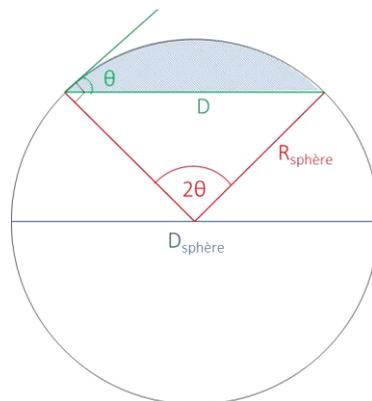


Figure IV. 15. Evolution de l'angle de contact  $\theta$  en fonction du diamètre  $D$  (pénétration)

$$D = 2R_{\text{sphère}} \sin \theta \quad (\text{équation IV.4})$$

Avec :

$R_{\text{sphère}}$  : rayon de la sphère

D : diamètre de contact de la goutte

$\theta$  : angle de contact

Cette équation permet de tracer l'évolution de la valeur de l'angle de contact théorique en fonction du diamètre de contact théorique dans le cas de la pénétration pure.

$d = D \sin \theta$  Pour l'étalement, le volume de la goutte est considéré constant. Il peut alors être assimilé au volume d'une calotte sphérique (Figure IV. 16).

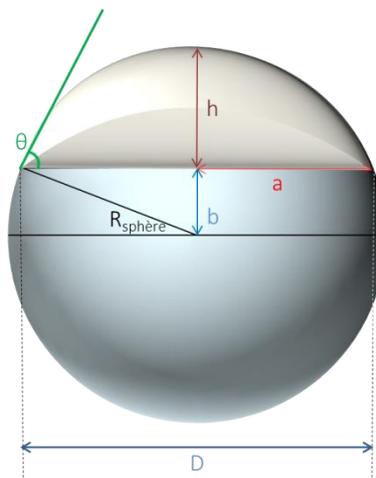


Figure IV. 16. Evolution du rayon  $R_{\text{sphère}}$  en fonction de l'angle de contact  $\theta$  (étalement)

$$R_{\text{sphère}} = \sqrt[3]{\frac{6V_{\text{calotte}}}{\pi (1 - \cos \theta) [3 (\sin \theta)^2 + (1 - \cos \theta)^2]}} \quad (\text{équation IV.5})$$

Avec :

$R_{\text{sphère}}$  : rayon de la sphère

$V_{\text{calotte}}$  : Volume de la calotte sphérique

$\theta$  : angle de contact

~~En combinant l'équation IV.4 et l'équation IV.5, on obtient l'équation IV.6, qui décrit la relation entre le rayon de contact  $a$  ( $=D/2$ ) (Figure IV. 16) et l'angle de contact  $\theta$ .~~

En remplaçant l'expression de  $R_{\text{sphère}}$  obtenu avec l'équation IV.5 dans l'équation IV.4, on obtient l'expression de l'évolution du rayon de contact  $a (=D/2)$  en fonction de l'angle de contact  $\theta$ , dans le cas de l'étalement pur, c'est-à-dire dans le cas où le volume est constant.

Cette équation permet de tracer l'angle de contact théorique en fonction du diamètre de contact théorique dans le cas de l'étalement pur.

Les deux courbes théoriques représentatives d'une part de la pénétration pure et d'autre part de l'étalement pur sont tracées sur la Figure IV. 17 avec un diamètre de départ arbitrairement fixé à 1 mm.

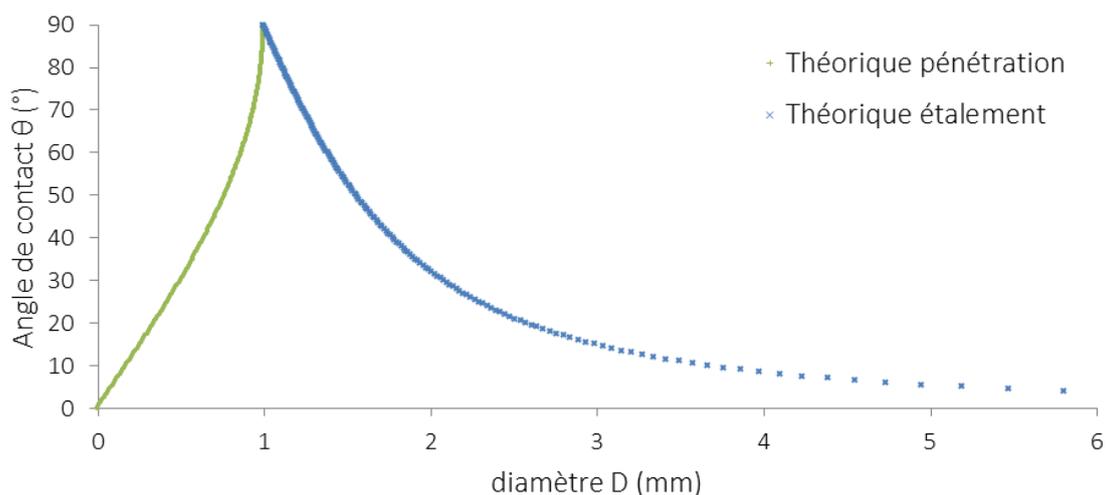


Figure IV. 17. Comportement théorique de la goutte déposée sur la surface de l'échantillon

Sur cette figure, les deux comportements de la goutte explicités plus haut sont représentés. D'une part, la pénétration pure, où on considère que l'angle et le diamètre diminuent ensemble, jusqu'à atteindre un diamètre et un angle de contact nul, et d'autre part l'étalement pur où l'angle de contact va diminuer alors que le diamètre de contact va augmenter jusqu'à atteindre un diamètre théoriquement infini.

### IV.3.1. Validation des modèles théoriques

Pour valider notre modèle analytique les résultats de Kumar *et al.* [91] ont été utilisés pour tracer les évolutions de  $\theta$  en fonction de  $D$ . Ces auteurs ont étudié le comportement de 2 liquides (solution eau-alcool-polyvinyl : PVA ; huile de silicone : SO) sur 2 types de surface : une plaque de verre (non poreuse) et sur une couche unidirectionnelle de fibre de verre : UDMAT (poreuse). Sur la plaque de verre, une goutte de SO ( $V= 5,9 \mu\text{L}$ ) et une goutte de PVA ( $V = 7,8 \mu\text{L}$ ) ont été déposées. Les données expérimentales de cet article ont été relevées afin de tracer l'évolution de l'angle de contact en fonction du diamètre sur la Figure IV. 18, superposée avec la courbe théorique démarrante aux valeurs d'angle et de diamètre expérimentales initiales.

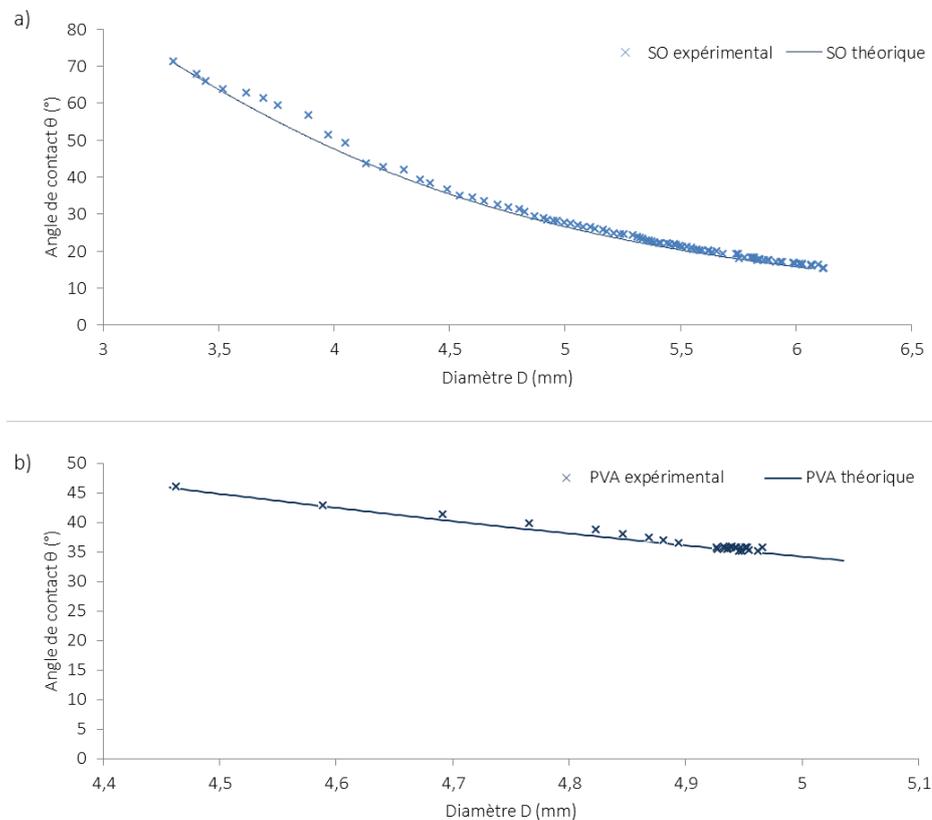


Figure IV. 18. a) SO sur plaque de verre ; b) PVA sur plaque de verre.

Les croix correspondent aux points calculés à partir des données expérimentales de [91], les courbes correspondent au modèle proposé.

L'évolution de l'angle de contact suit l'allure de la courbe théorique du modèle « étalement », la plaque de verre n'étant pas poreuse. Malgré l'hypothèse simplificatrice d'approximation de

la goutte à une demi-sphère, le modèle théorique proposé décrit donc bien la réalité de l'évolution de la goutte déposée sur une surface non poreuse.

Si la validation de la courbe théorique pour l'étalement a pu être obtenue au regard des résultats expérimentaux assez nombreux dans la littérature, il n'en est pas de même pour la pénétration. En effet, la bibliographie n'offre aucune donnée concernant un matériau ne présentant que de la pénétration à l'eau. L'intérêt ici n'est pas de valider le modèle proposé pour la pénétration pure mais d'exploiter le mode d'analyse  $\theta=f(D)$  pour mettre en évidence plus nettement les deux phénomènes, pénétration/étalement, gouvernant le comportement dynamique d'une goutte en s'affranchissant du paramètre temps.

#### IV.3.2. Exploitation des résultats de goutte d'eau sur pastille de pâte cimentaire :

$$\theta = f(d)$$

L'évolution des angles de contact en fonction du diamètre pour un échantillon à 0 % de BA et un échantillon à 1,5 % de BA est présentée Figure IV. 19.

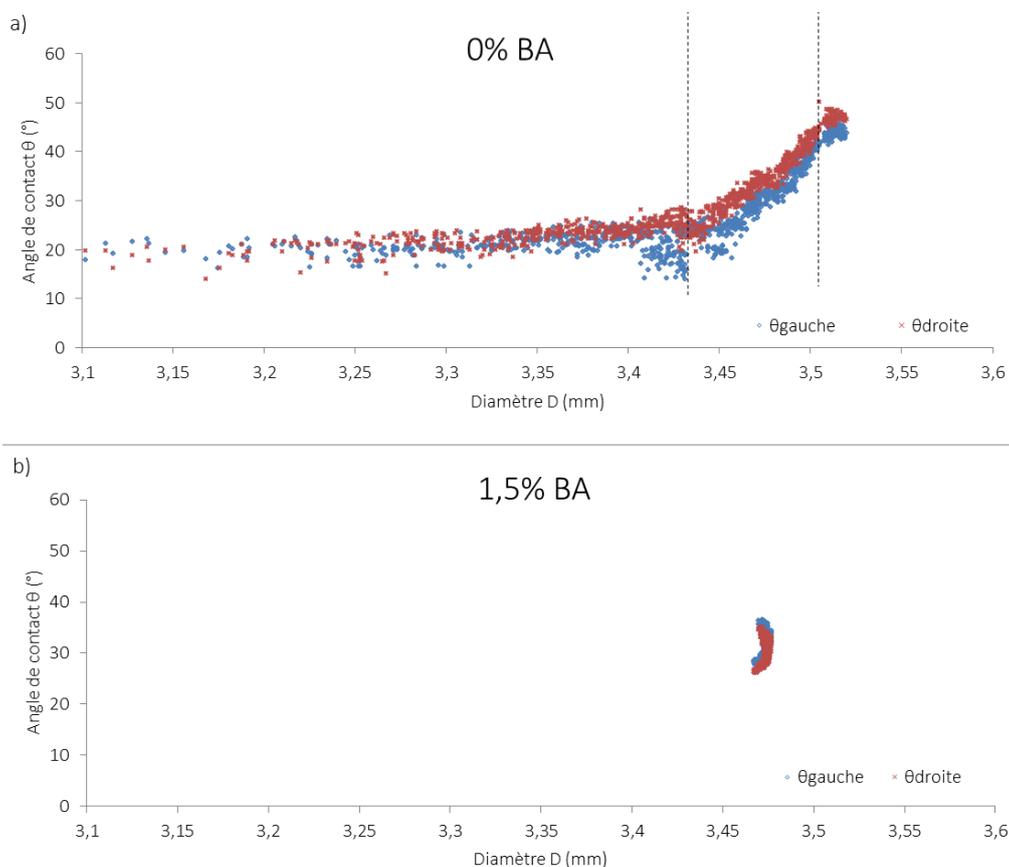


Figure IV. 19. Comportement de la goutte sur échantillon à 0 %BA (a) et sur un échantillon à 1,5 %BA (b)

Les 2 essais ont duré 106 secondes. Pour l'échantillon sans BA, les valeurs des angles de contact se situent entre 49° et 19°, ce qui correspond à une variation de 30° et une évolution du diamètre de 0,4 mm. Pour l'échantillon avec 1,5 % de BA, la différence des valeurs des angles n'est que de 10° (36°-26°) et les valeurs de diamètres varient entre 3,44 et 3,48 mm, ce qui correspond à une évolution de 0,04 mm. L'intervalle d'évolution des angles et du diamètre de l'échantillon avec 1,5 % BA est très petit par rapport à celui sans BA (3 fois moins pour les angles et 10 fois moins pour le diamètre) pour le même nombre de points mesurés. La Figure IV. 19 représente volontairement les deux courbes avec les mêmes échelles pour illustrer les différences importantes d'évolution des angles en fonction des diamètres.

Pour la courbe de l'échantillon sans BA, 3 phases distinctes peuvent être observées: La première phase montre une diminution de l'angle rapide pour une faible diminution du diamètre, ce qui implique que la pénétration est prépondérante, l'étalement influence tout de même l'allure de la courbe  $\theta = f(d)$ . La deuxième phase présente un comportement semblable, c'est-à-dire que la diminution de l'angle est plus faible par rapport à la diminution du diamètre. Une moins forte influence de l'étalement que dans la première phase est visible, en effet la pente de cette partie linéaire diminue, se rapprochant plus du modèle théorique simplifié de pénétration pure. La troisième phase montre une diminution du diamètre avec un angle quasiment constant, ce qui signifie que le comportement de la goutte correspond presque uniquement à de la pénétration et que l'étalement n'a presque plus d'influence sur ce comportement.

Pour pouvoir mieux observer les phases d'évolution des angles avec 1,5 % de BA, la Figure IV. 19-b a été mise à une échelle plus adaptée. La courbe est représentée sur la Figure IV. 20.

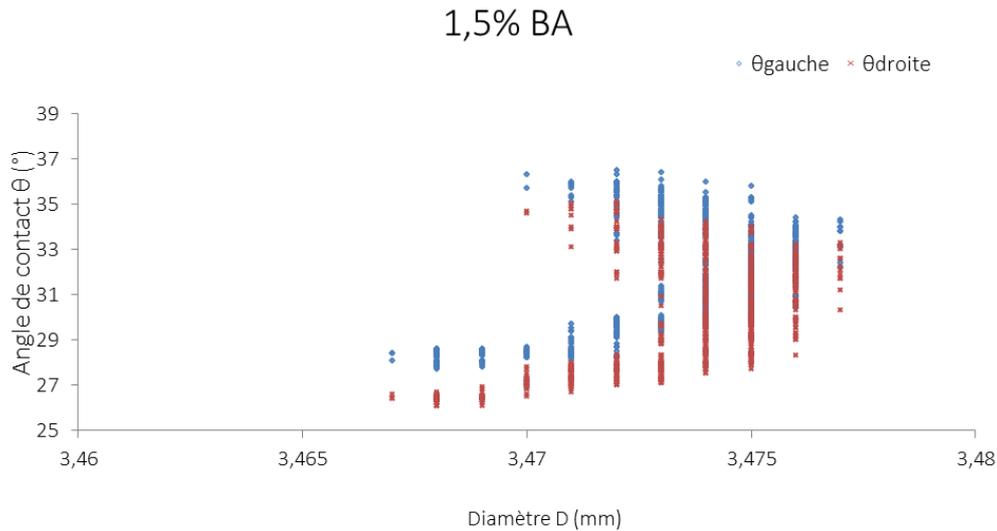


Figure IV. 20. Comportement de la goutte sur un échantillon avec 1,5% de BA

Bien que 3 phases soient également observables, le comportement est différent : en effet, le diamètre commence ici par augmenter avec la diminution de l'angle, puis se stabilise alors que l'angle continue à diminuer pour finir par diminuer très légèrement avec l'angle. La présence de bioadjuvant favorise l'étalement de l'eau sur la surface, cet effet est particulièrement important dans la première phase correspondant aux angles les plus importants où l'étalement, c'est-à-dire l'augmentation du diamètre par rapport à l'angle, est tel que la pente de la courbe  $\theta = f(D)$  change de signe par rapport à celle de l'échantillon sans BA (Figure IV. 19 et Figure IV. 20) favorisant l'effet de la pénétration de la goutte pour les échantillons à 1,5% BA.

Ces deux types de comportement ont été observés pour 10 essais de chaque composition (0 % et 1,5 % de BA). De plus, les résultats de vitesse de diminution des angles de contact (Figure IV. 11) mettent en évidence un retard de vitesse de diminution en présence de BA ce qui tend à prouver que l'ajout de BA induit une diminution de la pénétration de la goutte d'eau qui serait liée plus à un phénomène de colmatage des porosités qu'à un effet d'hydrophobicité du produit. En effet, l'étalement de la goutte montre que la surface est mouillable.

Le modèle analytique défini plus haut (équation IV.4 à IV.6) a été utilisé avec des données extraites de courbes « angles et diamètres en fonction du temps » pour des surfaces poreuses testées par différentes équipes de recherche [56], [91] :

- Kumar *et al.* [91] ont étudié 2 liquides (PVA et SO) sur une surface poreuse (UDMAT) (Figure IV. 21).
- Clarke *et al.* [56] ont utilisé une solution aqueuse de glycerol et d'hexylene glycol : G/HG sur du papier filtre présentant différentes tailles de porosités (0,1 ;0,22 ;0,45 et 0,65  $\mu\text{m}$ ). Les volumes des gouttes déposées sont de l'ordre de 100  $\mu\text{L}$  (Figure IV. 22).

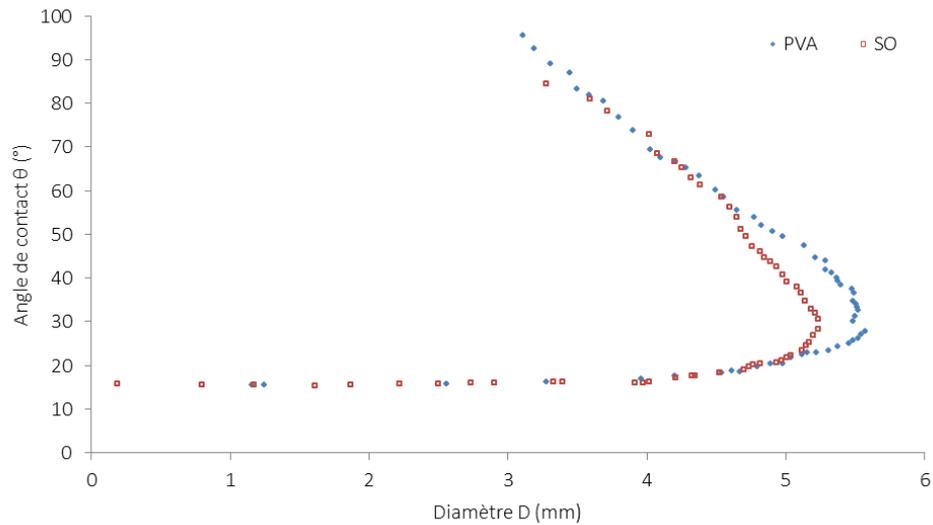


Figure IV. 21. Goutte PVA et SO sur UDMAT [91]

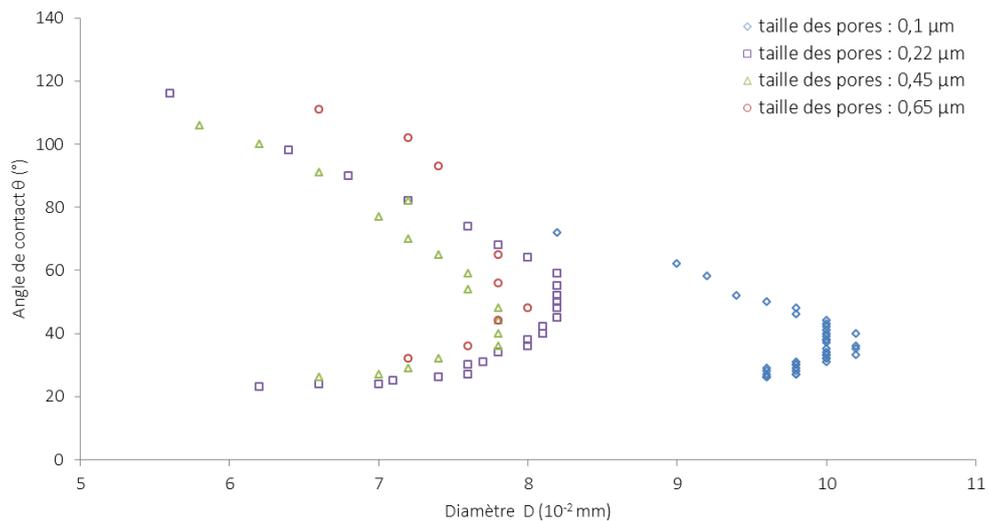


Figure IV. 22. Goutte de G/HG sur papier [56]

On retrouve les 3 phases observées Figure IV. 20. Dans la première phase, l'étalement est prépondérant puisque le diamètre augmente avec la diminution de l'angle. La deuxième phase voit la pénétration devenir plus importante avec une quasi stabilisation du diamètre, alors que l'angle continue de diminuer. Enfin lors la troisième phase la pénétration domine l'étalement avec une diminution du diamètre plus forte et une diminution des angles plus faible voire nulle. La Figure IV. 21 montre que la goutte de PVA s'étale plus que la goutte de SO, phénomène qui s'explique par le caractère moins mouillant du SO. Sur la Figure IV. 22, le comportement de la goutte de G/HG sur le papier présentant la porosité la plus fine (0,1 $\mu$ m) semble s'orienter plus vers l'étalement que pour des porosités plus grossières.

Ces observations confortent nos conclusions concernant l'effet du BA sur la porosité de la pâte cimentaire : une modification très légère de porosité peut favoriser l'étalement d'une goutte au profit de la pénétration. Mais il faut évidemment tenir compte aussi des effets d'échelles et de taille respective de la goutte par rapport au coefficient de rugosité, notamment.

#### IV.3.3. Détermination des angles $\theta_a$ et $\theta_r$ à partir des courbes $\theta = f(D)$

L'étude de la forme de la goutte (angle et diamètre en fonction du temps) a mis en évidence l'existence de trois phases qui ont été clairement distinguées en traçant les angles de contact en fonction des diamètres et en s'affranchissant du paramètre temps. Ces trois phases sont délimitées par deux angles caractéristiques :  $\theta_a$  angle d'avancée et  $\theta_r$  angle de recul. Leur détermination sur des surfaces poreuses est très difficile puisque les valeurs des angles varient sensiblement en fonction du temps.

Zhdanov *et al*, [89] ont déterminé les angles de contact d'avancée et de recul à partir de l'évolution des angles en fonction du temps d'une goutte de solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium (SDS) sur les membranes de nitrocellulose. Leur méthode a été appliquée (Figure IV. 8 et Figure IV. 9) à nos échantillons à 0% BA et 1,5%BA. Elle a permis de déterminer les valeurs suivantes :

L'angle  $\theta_a$  est égal à 55° pour 0% BA et 60° pour 1,5% BA

- L'angle  $\theta_r$  est égal à 47° pour 0% BA et 53° pour 1,5% BA.

La méthode que nous proposons (angles de contact en fonction des diamètres) permet de mieux distinguer trois phases et ainsi de déterminer  $\theta_a$  et  $\theta_r$ , qui peuvent alors être déterminés à partir de cette représentation originale des résultats.

L'évolution des angles en fonction des diamètres pour les deux échantillons dont les angles ont été calculés par la méthode Zhdanov *et al.* est présentée sur les Figure IV. 23 et Figure IV. 24.

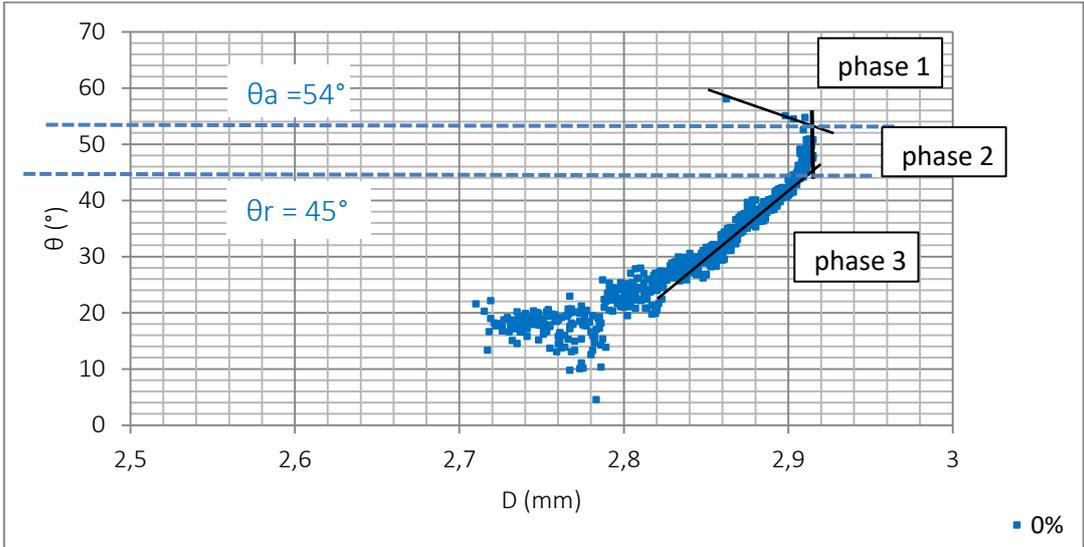


Figure IV. 23. Détermination de  $\theta_a$  et  $\theta_r$  par méthode  $\theta=f(D)$  sur 0 % BA

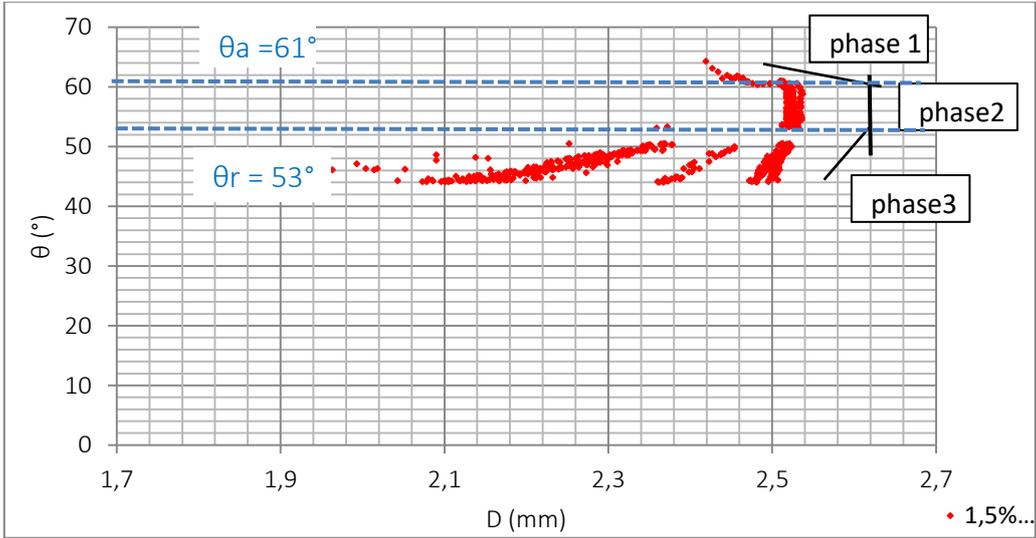


Figure IV. 24. Détermination de  $\theta_a$  et  $\theta_r$  par méthode  $\theta=f(D)$  sur 1,5 % BA

Les trois phases sont distinguées sur les deux figures par les droites de pentes différentes. L'intersection des deux premières droites (phase 1 et phase 2) donne la valeur de l'angle

d'avancée  $\theta_a$  et le croisement des deuxième et troisième phases permet de déterminer la valeur de l'angle  $\theta_r$ . Les valeurs suivantes ont été obtenues :

- L'angle  $\theta_a$  est égal à  $54^\circ$  pour 0% BA et  $61^\circ$  pour 1,5% BA
- L'angle  $\theta_r$  est égal à  $45^\circ$  pour 0% BA et  $53^\circ$  pour 1,5% BA.

Un comparatif entre les valeurs obtenues par les courbes  $\theta = f(\text{temps})$  et  $\theta = f(\text{diamètre})$  est présenté dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1. Comparatif des valeurs de  $\theta_a$  et  $\theta_r$  obtenues par les deux méthodes

	$\theta=f(t)$		$\theta=f(D)$	
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\theta_a$	$\theta_r$
0% BA	55	47	54	45
1,5% BA	60	53	61	53

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont identiques à  $\pm 2^\circ$  ce qui confirme et valide l'utilisation de la méthode  $\theta = f(D)$ . De plus la détermination de leurs valeurs à partir des courbes  $\theta = f(D)$  est plus aisée que pour la méthode de Zhdanov *et al.*[89]. En effet les 3 phases sont mieux distinguées et donc leur représentation par des droites permet d'obtenir des points d'intersection plus précis.

Pour confirmer la pertinence de la méthode  $\theta = f(D)$ , des données extraites de l'article de Zhdanov *et al.*[89] ont été utilisées pour retracer la courbe d'évolution des angles de contact en fonction du diamètre (Figure IV. 25). Les valeurs des angles obtenus graphiquement sont :

- $\theta_a = 54^\circ$  et  $\theta_r = 10^\circ$ .

D'après la courbe  $\theta=f(\text{temps})$  les angles  $\theta_a/\theta_m$  et  $\theta_r/\theta_m$  sont estimés à 1 et 0,2 respectivement (Figure IV. 10). Sachant que  $\theta_m$  vaut  $51^\circ$  nous obtenons :

- $\theta_a = 51^\circ$  et  $\theta_r = 10,2^\circ$

Ces valeurs sont similaires aux valeurs obtenues par la courbe  $\theta = f(D)$  ce qui valide la nouvelle méthode proposée pour déterminer les angles d'avancée et de recul.

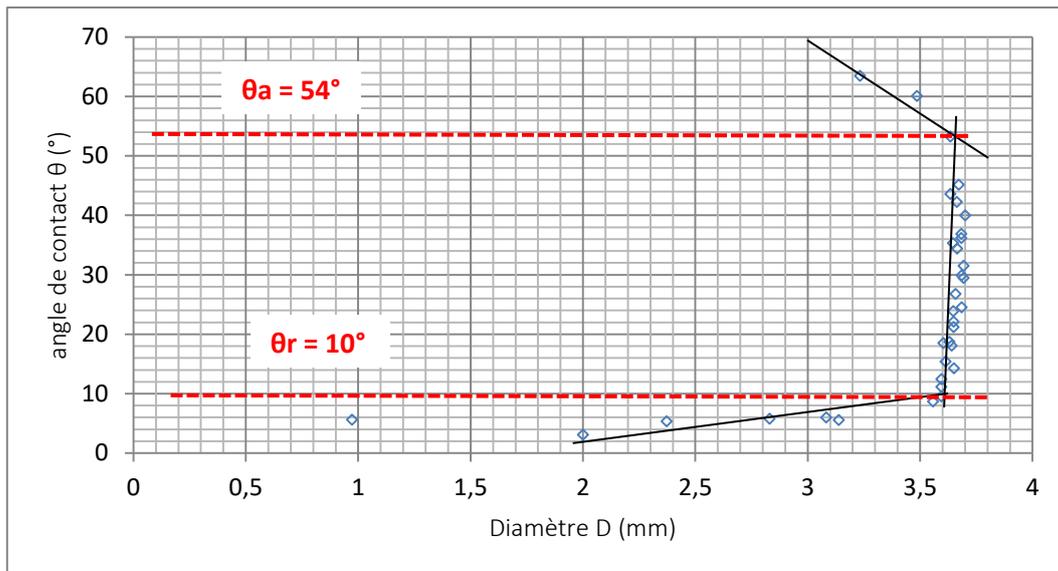


Figure IV. 25. Détermination de  $\theta_a$  et  $\theta_r$  par méthode  $\theta=f(D)$  avec données de [89]

## Conclusion

La présence de bioadjuvant dans la composition des pâtes de ciment modifie significativement leur comportement par rapport à une goutte d'eau déposée sur la surface. L'eau pénètre moins rapidement au sein des échantillons avec 1,5 % de BA.

L'étude de l'évolution de l'angle de contact en fonction du diamètre a permis de distinguer les comportements d'étalement et de pénétration des gouttes d'eau. Un modèle analytique a été développé, il a été utilisé pour exploiter des données de la littérature qui ont confirmé la validité et l'intérêt de cette méthode pour expliciter les 2 principaux phénomènes ayant lieu lors du dépôt d'une goutte sur une surface poreuse. Cette étude a permis également de proposer une méthode précise de détermination des angles d'avancée et de recul pour une goutte liquide posée sur un substrat poreux.

Les essais de rugosité et de porosité n'ont pas permis de mettre en évidence l'influence du bioadjuvant dosé à 1,5%. La taille des capillaires fins est identique pour 0 et 1,5% de BA dans une pâte de ciment CEM I. Le seul changement observé concerne l'imbibition capillaire. En effet, l'observation de la frange de montée capillaire a mis en évidence un effet de peau qui influence la prise de masse des échantillons. L'eau pénètre différemment au cœur et sur la peau des échantillons puisque l'ajout de bioadjuvant modifie la géométrie de la porosité de la peau des échantillons de mortier. Cette modification de géométrie de porosité est également responsable du changement de comportement de la goutte sur une pâte de ciment de CEM I avec 1,5% de BA. En effet, les angles des gouttes en contact avec le ciment à l'instant  $t = 0$  (dépôt de la goutte) étant similaires pour 0 et 1,5% de BA, il n'y a pas de différence de mouillabilité en fonction du pourcentage de BA. La différence de comportement entre les échantillons à 0 et 1,5% observée semble donc n'être due qu'à une tortuosité différente des capillaires au sein de la pâte cimentaire.

# Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet SEPOLBE : Substances Extra-cellulaires POur Les BEtons (ANR CDII 2012). Ce projet a pour ambition d'élaborer un nouveau bioadjuvant respectueux de l'environnement permettant de limiter la bio-contamination de la surface de bétons ainsi que d'inhiber la corrosion des armatures. Il est fabriqué à partir de substances extracellulaires bactériennes et ne contient que des substances biologiques, biocompatibles avec l'environnement. Ce travail concerne principalement l'action du produit biosourcé sur la pâte cimentaire et les modifications qu'entraîne l'ajout d'un tel produit sur la physico-chimie du liant, des mortiers et bétons. L'étude des caractéristiques de la surface influençant la bioréceptivité surfacique a été menée afin d'évaluer l'action des substances extracellulaires incorporées dans la masse du béton sur ces caractéristiques.

Des essais réalisés sur les mortiers et les pâtes de ciment bioadjuvantés ont montré dans un premier temps, que le produit biosourcé utilisé à 1,5% de la masse du ciment CEM I peut être considéré comme plastifiant, retardateur de prise au sens de la norme NF EN 480. La présence de bioadjuvant jusqu'à 1,5% de bioadjuvant ne modifie pas les résistances mécaniques, à 7 comme à 28 jours. L'action retardatrice de prise du bioadjuvant a été confirmée grâce à des essais de chaleur d'hydratation pour le CEM I et le CEM II bioadjuvanté à 1,5% de BA. En revanche, la prise du ciment CEM III ne semble pas être modifiée avec l'ajout de bioadjuvant à 1,5%. Puis l'hydratation des pâtes de ciment bioadjuvantées a été analysée par des essais thermogravimétriques et par diffraction aux rayons X. Les analyses ATG/ATD ont permis de comparer les pourcentages de portlandite : l'un des principaux hydrates du CEM I. La comparaison des pics de  $C_3S$  et de la portlandite a montré une hydratation plus poussée en présence du produit biosourcé. Les deux techniques confirment le caractère retardateur de prise du produit avec le ciment CEM I également mis en évidence par les mesures à l'aiguille de Vicat et la chaleur d'hydratation.

L'étude de la porosité et la caractérisation du réseau poreux ont été réalisées par des essais de porosité totale accessible à l'eau et des essais d'imbibition capillaire sur des mortiers. L'incorporation de bioadjuvant à 1,5% ne modifie pas la valeur de la porosité totale accessible à l'eau des mortiers mais modifie la qualité de la peau des échantillons qui montre une moins bonne

connectivité de son réseau poreux que le cœur de l'échantillon : l'eau pénètre plus facilement au cœur de l'échantillon par capillarité que dans la peau. Les essais de porosimétrie par intrusion de mercure n'ont pas révélé de différence de porosité tant sur la répartition entre la porosité libre et la porosité piégée que sur la dimension des seuils d'accès entre les pâtes de ciment sans bioadjuvant et avec 1,5% de bioadjuvant. Puis, les analyses du pH de surface et de rugosité de surface ont montré que l'état de surface évolue peu dans les conditions de cure choisies sur une durée de 25 jours et que le protocole de fabrication garantit ainsi une répétabilité des états de surfaces des différents échantillons de composition identiques qui peuvent alors subir des essais de bio colonisation dans un des laboratoires partenaires du projet SEPOLBE (laboratoire B<sub>2</sub>HM INRA Massy).

L'ajout du bioadjuvant dans la composition des pâtes de ciment modifie significativement leur comportement par rapport à une goutte d'eau déposée sur la surface. L'eau pénètre moins rapidement au sein des échantillons avec 1,5 % de BA. L'étude de l'évolution de l'angle de contact en fonction du diamètre a permis de distinguer les comportements d'étalement et de pénétration des gouttes d'eau. Un modèle analytique a été développé, il a été utilisé pour exploiter des données de la littérature qui ont confirmé la validité et l'intérêt de cette méthode pour expliciter les 2 principaux phénomènes ayant lieu lors du dépôt d'une goutte sur une surface poreuse. Cette étude a permis également de proposer une méthode originale de détermination des angles d'avancée et de recul pour une goutte liquide posée sur un substrat poreux.

Les essais de rugosité et de porosité n'ont pas permis de mettre en évidence l'influence du bioadjuvant dosé à 1,5%. La taille des capillaires fins est identique pour 0 et 1,5% de BA dans une pâte de ciment CEM I. Le seul changement observé concerne l'imbibition capillaire. En effet, l'observation de la frange de montée capillaire a mis en évidence un effet de peau qui influence la prise de masse des échantillons. L'eau pénètre différemment au cœur et sur la peau des échantillons puisque l'ajout de bioadjuvant modifie la géométrie de la porosité de la peau des échantillons de mortier. Cette modification de géométrie de porosité est également responsable du changement de comportement de la goutte sur une pâte de ciment de CEM I avec 1,5% de BA. En effet, les angles des gouttes en contact avec le ciment à l'instant  $t = 0$  (dépôt de la goutte) étant similaires pour 0 et 1,5% de BA, il n'y a pas de différence de mouillabilité en fonction du pourcentage de BA. La différence de comportement entre les échantillons à 0 et 1,5% observée ne peut être due qu'à une tortuosité des capillaires différente au sein de la pâte cimentaire.

## Perspectives

Ce travail a permis de faire la preuve du concept par rapport au projet SEPOLBE : le surfactant biologique utilisé est validé en tant qu'adjuvant utilisable au sens de la norme dans les bétons pour les formulations contenant du CEM I. Les essais concernant le CEM II et CEM III sont en cours. Ces essais sont également prévus sur des bétons vieillis par carbonatation accélérée.

Des échantillons de mortier à base de CEM I, de CEM II et de CEM III à 0% et 1,5% de bioadjuvant ont été réalisés et ont été placés en extérieur pour évaluer l'impact du bioadjuvant sur la biocolonisation des mortiers in situ.

De plus, des essais complémentaires sont prévus pour déterminer précisément les mécanismes qui modifient l'hydratation des grains de ciment en présence de bioadjuvant en utilisant des ciments présentant des finesses de mouture différentes. Ces essais permettront d'approfondir la compréhension de l'effet du BA lors de la prise, en fonction de la concentration micellaire et de la tension superficielle de l'eau (avec bioadjuvant) de gâchage.

Des essais de goutte posée pourront être effectués avec différents liquides pour une détermination de  $\theta_a$  et  $\theta_r$  plus poussée ainsi que pour la détermination des énergies de surface via la mise au point d'un modèle plus adapté au comportement de gouttes posées sur des surfaces cimentaires .

Les différents partenaires du projet (B<sub>2</sub>HM INRA de MASSY, LISE, LPCS et CHRYSO) ont encore de nombreuses perspectives à développer concernant le projet SEPOLBE notamment sur les effets inhibiteurs de corrosion des armatures et de colonisation de surface en fonction des dosages de BA et des qualités de ciment.

En ce qui concerne les travaux de cette thèse, l'enjeu important consiste dans le développement et l'utilisation du modèle original proposé pour mieux définir le comportement dynamique d'une goutte sur une surface poreuse et multi-phasée.

## Références bibliographiques

- [1] N. Serres, S. Braymand, and F. Feugeas, "Environmental evaluation of concrete made from recycled concrete aggregate implementing life cycle assessment," *J. Build. Eng.*, vol. 5, pp. 24–33, Mar. 2016.
- [2] AFNOR, *Norme européenne NF EN 934, Adjuvants pour béton, mortier et coulis*. 2008.
- [3] J.-P. Ollivier and A. Vichot, *La durabilité des bétons: Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*. Presses de l'Ecole Nationales des Ponts et Chaussées, 2008.
- [4] AFNOR, *Norme européenne NF EN 197-1, Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*. 2001.
- [5] J. Baron and J.-P. Ollivier, *La Durabilité des bétons*. Paris: Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées, 1992.
- [6] K. Scrivener and E. Gallucci, "Microstructural characterisation methods for cementitious materials." Ecole CNRS ATILH, 25-Sep-2005.
- [7] K. L. Scrivener and A. Nonat, "Hydration of cementitious materials, present and future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 651–665, Jul. 2011.
- [8] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, and J. J. Thomas, "Mechanisms of cement hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1208–1223, Dec. 2011.
- [9] V. Baroghel-Bouny, "Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances," Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [10] E. Belhaj, "Valorisation des laitiers d'aciérie de conversion dans les liants hydrauliques routiers," Université de Nancy, 2010.
- [11] S. Diamond, "The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 8, pp. 919–933, Nov. 2004.
- [12] I. G. Richardson, "The calcium silicate hydrates," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158, Feb. 2008.
- [13] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.
- [14] H. Dubois, "Valorisation des déchets industriels comme adjuvant pour le béton," Insa de Strasbourg, Strasbourg, juin 2015.
- [15] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, and D. Silva, "Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1289–1309, décembre 2011.
- [16] D. Jansen, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, R. Haerzschel, and W.-D. Hergeth, "Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer — Calculation of heat flow curves from XRD data," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 327–332, février 2012.
- [17] F. Lin and C. Meyer, "Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 4, pp. 255–265, avril 2009.
- [18] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, and T. Götz, "Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, no. 4, pp. 251–262, avril 2007.
- [19] M. Bishop and A. R. Barron, "Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Lignosulfonate: Analytical and Spectroscopic Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 21, pp. 7042–7049, Oct. 2006.

- [20] H. He, "Analyse de l'effet d'un adjuvant biosourcé pour élaborer des matériaux cimentaires plus éco-respectueux," Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2015.
- [21] J. Plank, "Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–9, Oct. 2004.
- [22] N. De Belie, "Microorganisms versus stony materials: a love–hate relationship," *Mater. Struct.*, vol. 43, no. 9, pp. 1191–1202, Sep. 2010.
- [23] D. Monroe, "Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms," *PLoS Biol.*, vol. 5, no. 11, p. e307, 2007.
- [24] L. Courard and F. Michel, "Energies libres de surface des solides et des liquides: une approche de la compréhension des phénomènes interfaciaux," 2003.
- [25] T. Meylheuc, J.-M. Herry, and M.-N. Bellon-Fontaine, "Les biosurfactants, des biomolécules à forte potentialité d'application," *Sci. Aliments*, vol. 21, no. 6, pp. 591–649, Dec. 2001.
- [26] T. Meylheuc, "Les biosurfactants dans l'environnement et les biotechnologies, document interne INRA." .
- [27] A. Z. Miller, P. Sanmartín, L. Pereira-Pardo, A. Dionísio, C. Saiz-Jimenez, M. F. Macedo, and B. Prieto, "Bioreceptivity of building stones: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 426, pp. 1–12, Jun. 2012.
- [28] E. Rozière, "Étude de la durabilité des bétons par une approche performantielle," Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [29] S. Roux, "Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle," Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur - INSA de Strasbourg, Strasbourg, 2008.
- [30] V. Wiktor, "Biodétérioration d'une matrice cimentaire par des champignons : Mise au point d'un test accéléré de laboratoire," phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008.
- [31] E. J. Polson, J. O. Buckman, D. Bowen, A. C. Todd, M. M. Gow, and S. J. Cuthbert, "Biofilms on Porous Building Materials: Friend or Foe," 2002, pp. 17–20.
- [32] O. Guillitte, "Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies," *Sci. Total Environ.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 215–220, May 1995.
- [33] F. Feugeas, A. Cornet, and Tribollet, *Biodétérioration des matériaux: action des micro-organismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique*, Ellipses. .
- [34] O. Guillitte and R. Dreesen, "Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials," *Sci. Total Environ.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 365–374, May 1995.
- [35] P. Tiano, P. Accolla, and L. Tomaselli, "Phototrophic biodeteriogens on lithoid surfaces: An ecological study," *Microb. Ecol.*, vol. 29, no. 3, pp. 299–309, May 1995.
- [36] B. Silva, B. Prieto, T. Rivas, M. J. Sanchez-Biezma, G. Paz, and R. Carballal, "Rapid biological colonization of a granitic building by lichens," *III Int. Symp. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 40, no. 2–4, pp. 263–267, 1997.
- [37] S. Manso, G. Mestres, M. P. Ginebra, N. De Belie, I. Segura, and A. Aguado, "Development of a low pH cementitious material to enlarge bioreceptivity," *Constr. Build. Mater.*, vol. 54, pp. 485–495, Mar. 2014.
- [38] S. Manso, W. De Muynck, I. Segura, A. Aguado, K. Steppe, N. Boon, and N. De Belie, "Bioreceptivity evaluation of cementitious materials designed to stimulate biological growth," *Sci. Total Environ.*, vol. 481, pp. 232–241, May 2014.
- [39] C. Lora, F. Feugeas, and B. Tribollet, *Interaction matériaux-microorganismes : bétons, métaux, biodétérioration.*, EDP Sciences. à paraître.
- [40] A. Z. Miller, L. Laiz, A. Dionísio, M. F. Macedo, and C. Saiz-Jimenez, "Growth of phototrophic biofilms from limestone monuments under laboratory conditions," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 63, no. 7, pp. 860–867, Oct. 2009.
- [41] B. Prieto and B. Silva, "Estimation of the potential bioreceptivity of granitic rocks from their intrinsic properties," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 56, no. 4, pp. 206–215, Dec. 2005.

- [42] E. Padan, E. Bibi, M. Ito, and T. A. Krulwich, "Alkaline pH homeostasis in bacteria: New insights," *Biochim. Biophys. Acta BBA - Biomembr.*, vol. 1717, no. 2, pp. 67–88, Nov. 2005.
- [43] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman, "Roughness parameters," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 123, no. 1, pp. 133–145, Apr. 2002.
- [44] P. M. D. Santos and E. N. B. S. Júlio, "A state-of-the-art review on roughness quantification methods for concrete surfaces," *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, pp. 912–923, Jan. 2013.
- [45] K. Bazaka, R. J. Crawford, and E. P. Ivanova, "Do bacteria differentiate between degrees of nanoscale surface roughness?," *Biotechnol. J.*, vol. 6, no. 9, pp. 1103–1114, Sep. 2011.
- [46] O. Guillitte and R. Dreesen, "Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials," *Sci. Total Environ.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 365–374, May 1995.
- [47] D. R. Absolom, F. V. Lamberti, Z. Policova, W. Zingg, C. J. van Oss, and A. W. Neumann, "Surface thermodynamics of bacterial adhesion.," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 46, no. 1, pp. 90–97, 1983.
- [48] L. Courard, F. Michel, and M. Martin, "The evaluation of the surface free energy of liquids and solids in concrete technology," *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 260–266, Jan. 2011.
- [49] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [50] G. Béranger and H. Mazille, "Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés," *Tech. Ing.*, vol. Traitement de surface des métaux: contexte et gestion environnementale, no. m1425, 2005.
- [51] D. Y. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H.-J. Jacobasch, and A. W. Neumann, "Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique," *Langmuir*, vol. 13, no. 10, pp. 2880–2894, mai 1997.
- [52] T. T. Chau, W. J. Bruckard, P. T. L. Koh, and A. V. Nguyen, "A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 106–115, Sep. 2009.
- [53] C. Marangoni, "Difesa della teoria dell'elasticità superficiale dei liquidi. Plasticità superficiale," *Il Nuovo Cimento 1869-1876*, vol. 3, no. 1, pp. 50–68, May 1870.
- [54] D. Quéré, "Lois du mouillage et de l'imprégnation," *Tech. Ing.*, vol. Principe de formulation, no. j2140, 2003.
- [55] R. K. Holman, M. J. Cima, S. A. Umland, and E. Sachs, "Spreading and Infiltration of Inkjet-Printed Polymer Solution Droplets on a Porous Substrate," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, no. 2, pp. 432–440, mai 2002.
- [56] A. Clarke, T. D. Blake, K. Carruthers, and A. Woodward, "Spreading and Imbibition of Liquid Droplets on Porous Surfaces," *Langmuir*, vol. 18, no. 8, pp. 2980–2984, Apr. 2002.
- [57] V. M. Starov, S. A. Zhdanov, S. R. Kosvintsev, V. D. Sobolev, and M. G. Velarde, "Spreading of liquid drops over porous substrates," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 104, no. 1–3, pp. 123–158, juillet 2003.
- [58] M. Hilpert and A. Ben-David, "Infiltration of liquid droplets into porous media: Effects of dynamic contact angle and contact angle hysteresis," *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 35, no. 3, pp. 205–218, 2009.
- [59] H. A. Wege, J. A. Holgado-Terriza, J. I. Rosales-Leal, R. Osorio, M. Toledano, and M. Á. Cabrerizo-Vílchez, "Contact angle hysteresis on dentin surfaces measured with ADSA on drops and bubbles," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 206, no. 1–3, pp. 469–483, juillet 2002.
- [60] A. Adamson and A. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Wiley.
- [61] T. T. Chau, "A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces," *Miner. Eng.*, vol. 22, no. 3, pp. 213–219, Feb. 2009.
- [62] M. Brugnara, E. Degasperi, C. D. Volpe, D. Maniglio, A. Penati, S. Siboni, L. Toniolo, T. Poli, S. Invernizzi, and V. Castelvetro, "The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 299–312, Jul. 2004.
- [63] AFNOR, *Norme européenne NF EN 196, Méthodes d'essais des ciments*. 2006.

- [64] AFNOR, *Norme européenne NF EN 480, Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Méthodes d'essais*. 2014.
- [65] AFNOR, *Norme européenne NF EN 1008, Eau de gâchage pour bétons*. 2003.
- [66] T. Meylheuc, C. j. Van Oss, and M.-N. Bellon-Fontaine, "Adsorption of biosurfactant on solid surfaces and consequences regarding the bioadhesion of *Listeria monocytogenes* LO28," *J. Appl. Microbiol.*, vol. 91, no. 5, pp. 822–832, Nov. 2001.
- [67] V. Shubina, L. Gaillet, S. Ababou-Girard, V. Gaudefroy, T. Chaussadent, F. Farças, T. Meylheuc, C. Dagbert, and J. Creus, "The influence of biosurfactant adsorption on the physicochemical behaviour of carbon steel surfaces using contact angle measurements and X-ray photoelectron spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 1174–1183, Oct. 2015.
- [68] S. Chakri, "Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique," Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, 2015.
- [69] A. Schwartzentruber and C. Catherine, "La méthode du mortier de béton équivalent (MBE)—Un nouvel outil d'aide à la formulation des bétons adjuvantés," *Mater. Struct.*, vol. 33, no. 8, pp. 475–482, 2000.
- [70] AFNOR, *Norme française P 18-459 - Essais pour bétons durcis - Essai de porosité et de masse volumique*. 2010.
- [71] J.-P. Ollivier and A. Vichot, *La durabilité des bétons: Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*. Presses de l'École Nationales des Ponts et Chaussées, 2008.
- [72] J. Zhang and G. W. Scherer, "Comparison of methods for arresting hydration of cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 10, pp. 1024–1036, Oct. 2011.
- [73] E. Vanhaecke, J. P. Remon, M. Moors, F. Raes, D. D. Rudder, and A. V. Peteghem, "Kinetics of *Pseudomonas aeruginosa* adhesion to 304 and 316-L stainless steel: role of cell surface hydrophobicity.," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 56, no. 3, pp. 788–795, Mar. 1990.
- [74] V. Dimitri,  
"Métrologie tridimensionnelle des états de surface par microscopie confocale à champ étendu.," Université Louis Pasteur, (Strasbourg), 2003.
- [75] L. Alarcon-Ruiz, G. Platret, E. Massieu, and A. Ehrlicher, "The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 609–613, Mar. 2005.
- [76] V. Rostami, Y. Shao, A. J. Boyd, and Z. He, "Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 186–193, Jan. 2012.
- [77] H. Huang, G. Ye, and D. Damidot, "Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 71–81, Oct. 2013.
- [78] T. T. H. Le, *Étude multi-échelle du comportement thermo-hydro-mécanique des matériaux cimentaires : approche morphologique pour la prise en compte de la mésostructure*. Paris Est, 2011.
- [79] N. Bur, "Étude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable," Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg - INSA de Strasbourg, Strasbourg, 2012.
- [80] S. Roux, B. Tribollet, N. Serres, A. Lecomte, and F. Feugeas, "Use of Biopolymers to Improve the Reinforced Concrete Sustainability," *Restor. Build. Monum.*, vol. 19, no. 2–3, Jan. 2013.
- [81] G. Wolansky and A. Marmur, "Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 156, no. 1, pp. 381–388, 1999.
- [82] T. S. Meiron, A. Marmur, and I. S. Saguy, "Contact angle measurement on rough surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, no. 2, pp. 637–644, Jun. 2004.
- [83] E. Bormashenko, "Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 345, no. 1–3, pp. 163–165, Aug. 2009.

- [84] A. J. B. Milne and A. Amirfazli, "The Cassie equation: How it is meant to be used," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 170, no. 1–2, pp. 48–55, Jan. 2012.
- [85] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, Aug. 1936.
- [86] K. L. Apedo, C. Munzer, H. He, P. Montgomery, N. Serres, C. Fond, and F. Feugeas, "Cement paste surface roughness analysis using Coherence Scanning Interferometry and Confocal Microscopy," *Mater. Charact.*, 2014.
- [87] J. K. Youngbin Baek, "Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study," *Desalination*, vol. 303, pp. 23–28, 2012.
- [88] K. S. Lee, N. Ivanova, V. M. Starov, N. Hilal, and V. Dutschk, "Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 54–65, Dec. 2008.
- [89] S. . Zhdanov, V. . Starov, V. . Sobolev, and M. . Velarde, "Spreading of aqueous SDS solutions over nitrocellulose membranes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 264, no. 2, pp. 481–489, Aug. 2003.
- [90] H. Tavana and A. W. Neumann, "Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 132, no. 1, pp. 1–32, Mar. 2007.
- [91] S. M. Kumar and A. P. Deshpande, "Dynamics of drop spreading on fibrous porous media," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 277, no. 1–3, pp. 157–163, avril 2006.
- [92] V. M. Starov, "Surfactant solutions and porous substrates: spreading and imbibition," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 111, no. 1–2, pp. 3–27, Nov. 2004.

# Annexes

## Table des matières

Annexes.....	1
Annexe I : Essais d'ouvrabilité.....	2
Annexe II : Evolution de la prise et de l'hydratation .....	4
II.a. Temps de prise.....	4
II.b. Chaleur d'hydratation .....	6
II.c. Analyses thermiques .....	11
Annexe III : Essais mécaniques .....	17
Annexe IV : Les essais de porosité .....	19
IV.a. Porosité totale accessible à l'eau.....	19
IV.b. Imbibition capillaire .....	20
IV.c. MIP .....	36
Annexe V : Caractérisation de surface .....	54
V.a. pH .....	54
V.b. rugosité .....	57
Annexe VI : Angle de contact dynamique .....	60
VI.a. Evolution du volume de la goutte en fonction du temps.....	60
VI.b. Evolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte en fonction du temps.....	74
VI.c. Evolution de l'angle de contact en fonction du diamètre de la goutte .....	105

## ANNEXE I : ESSAIS D'OUVRABILITE

Sur mortier normalisé (NF EN 196-1)

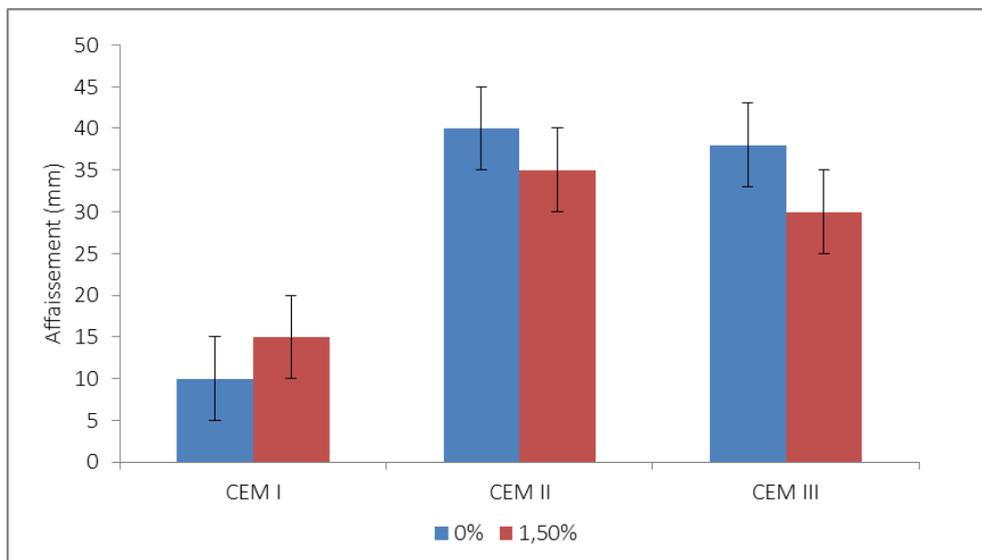
Composition :

	0% BA	1,5% BA
Eau (g)	225	218,25
Ciment (g)	450	450
Sable (g)	1350	1350
BA (g)	0	6,75

Affaissement au mini-cône MBE (en mm)

	0% BA	1,50% BA
CEM I	10	15
CEM II	40	35
CEM III	38	30

1 mesure, précision de la mesure : +/- 5mm



Sur mortier normalisé (témoin) et sur mortier bioadjuvanté avec diminution de la quantité d'eau de 5% (E/C=0,475) (NF EN 480).

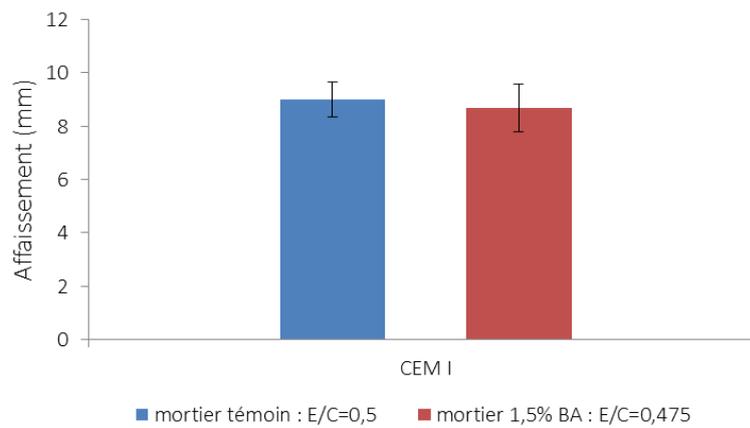
Composition :

	0% BA	1,5% BA
Eau (g)	225	207
Ciment (g)	450	450
Sable (g)	1350	1350
BA (g)	0	6,75

Affaissement au mini cône MBE (en mm)

CEM I	0% BA	1,50% BA
mesure 1	10	8
mesure 2	9	10
mesure 3	8	8

3 mesures, précision de la mesure : Ecart-type calculé sur les 3 mesures



## Annexe II : Evolution de la prise et de l'hydratation

### II.a. Temps de prise

Essais réalisés sur mortier (NF EN 480)

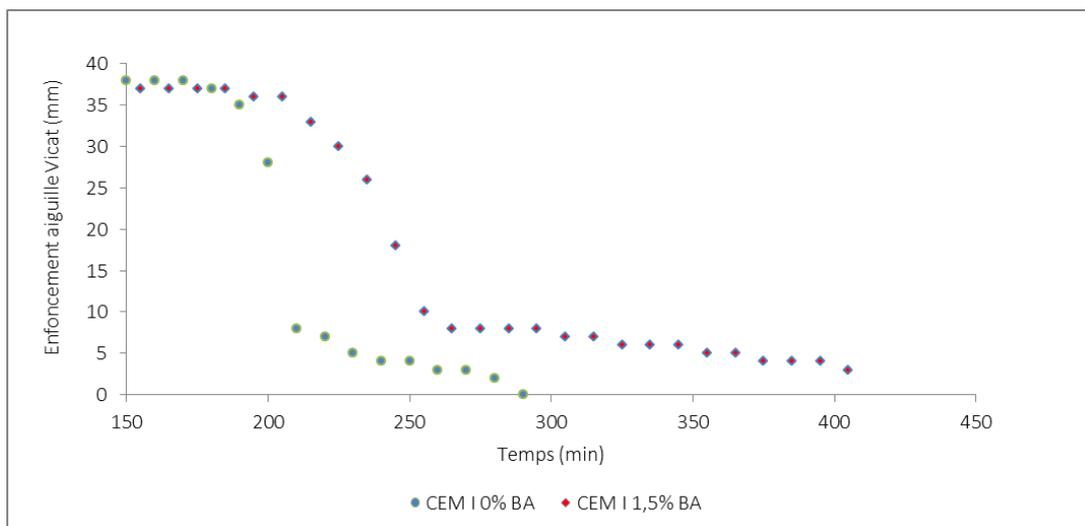
Composition :

	0% BA	1,5% BA
Eau (g)	225	218,25
Ciment (g)	450	450
Sable (g)	1350	1350
BA (g)	0	6,75

1 mesure réalisée

0% BA	
t (min)	enfouissement (mm)
150	38
160	38
170	38
180	37
190	35
200	28
210	8
220	7
230	5
240	4
250	4
260	3
270	3
280	2
290	0

1,5% BA	
t (min)	enfoncement (mm)
155	37
165	37
175	37
185	37
195	36
205	36
215	33
225	30
235	26
245	18
255	10
265	8
275	8
285	8
295	8
305	7
315	7
325	6
335	6
345	6
355	5
365	5
375	4
385	4
395	4
405	3



## II.b. Chaleur d'hydratation

Calorimètre TAM AIR (société Chryso). Les pâtes de ciment présentent un rapport E/C= 0,5

CEM I à 0% BA, 1,5%BA, 2,5%BA et 3,5% BA

CEM I 0% BA		CEM I 1,5% BA		CEM I 2,5% BA		CEM I 3,5% BA	
temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )	temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )	temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )	temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )
0,3114957	3,9941773	0,2997885	3,9771614	0,323135	3,9771504	0,3347966	3,971471
0,3111664	3,8296385	0,3344105	3,7785637	0,333741	3,4438124	0,3339109	3,5289185
0,3225102	3,6650941	0,3105759	3,5346034	0,34404	2,757283	0,3678516	2,9898956
0,3105305	3,5119083	0,356678	3,2395463	0,401406	2,2579653	0,3783778	2,4168413
0,3335248	3,3360112	0,3327527	2,950196	0,412341	1,8891659	0,4007248	1,9175402
0,3215224	3,1714778	0,3788207	2,6381176	0,435018	1,5544035	0,4933719	1,5487022
0,356133	2,9672062	0,3899147	2,3487508	0,469617	1,3444582	0,5161163	1,2479824
0,3557356	2,768625	0,4125683	2,002641	0,527449	1,0777644	0,5973401	1,0039724
0,3553722	2,587065	0,4586023	1,6735413	0,725404	0,8336992	0,760253	0,7485764
0,3548839	2,3430936	0,527903	1,3047143	1,1217	0,5384765	1,06338	0,5611991
0,3778441	2,150175	0,5973514	1,0096462	1,343388	0,48730788	1,6234409	0,43611166
0,4009179	2,013994	0,8535928	0,72583723	1,973624	0,43027234	2,0202823	0,413229
0,4122163	1,8267547	1,0867603	0,57820934	2,113758	0,45857486	2,3822632	0,4697954
0,4583184	1,5316975	1,4484346	0,48158446	2,230547	0,4868884	2,6858215	0,49802068
0,4810969	1,247999	1,833546	0,43033856	2,440697	0,50381035	3,1411421	0,53184795
0,6439872	0,98125535	2,1137583	0,45857486	2,674183	0,51504743	3,561523	0,605408
0,7487275	0,82234067	2,3122697	0,49252352	2,989403	0,5375934	4,0052724	0,6903045
0,9468643	0,6690556	2,6158054	0,50940126	3,31633	0,5771552	4,379029	0,79792917
1,2501389	0,555437	2,9777637	0,5546202	3,65501	0,6564276	4,7411575	0,92825437
1,5652001	0,4985505	3,3514063	0,6055074	4,005341	0,72434705	5,0916357	1,0699326
1,7753166	0,49845117	3,7718325	0,70176244	4,355751	0,83198273	5,6641417	1,3306546
1,9738623	0,54942113	4,180642	0,82639176	4,86971	1,0019524	5,9679613	1,4893762
2,265702	0,55495685	4,811457	1,0587175	5,243591	1,1719884	6,225088	1,6481198
2,5459256	0,58886695	5,138612	1,2117543	5,58243	1,3306934	6,575691	1,8522093
2,942926	0,6454168	5,652809	1,5008727	5,757765	1,4497592	6,973078	2,1016667
3,3282986	0,72466713	6,1436033	1,7616335	6,049821	1,5630963	7,393856	2,373808
3,6903818	0,8322973	6,634534	2,0904791	6,318689	1,7558769	7,8847637	2,6913064
4,1926675	1,0022725	7,2073016	2,4816976	6,669292	1,9599664	8,37566	3,0031307
4,554887	1,1779877	7,7216234	2,8332274	6,984922	2,1867673	8,679537	3,190221
4,8937483	1,3480402	8,142344	3,077	7,288832	2,390879	9,182004	3,4509764
5,279405	1,5691344	8,551427	3,3377993	7,639514	2,6346846	9,590904	3,6209955
5,7001376	1,8185807	9,053849	3,5758595	8,048585	2,8898103	10,093111	3,7512546
6,1209497	2,1077433	9,602884	3,7741814	8,399245	3,1222684	10,630234	3,8304331
6,5534124	2,385553	10,151704	3,864702	8,878355	3,377361	11,295614	3,8357923
7,0092893	2,697394	10,735452	3,909816	9,135391	3,4907146	11,72743	3,790198
7,4300675	2,9695354	11,29566	3,8584874	9,439177	3,6324148	11,960825	3,7560453
7,8858876	3,2530077	11,960858	3,7730665	9,742871	3,7287252		

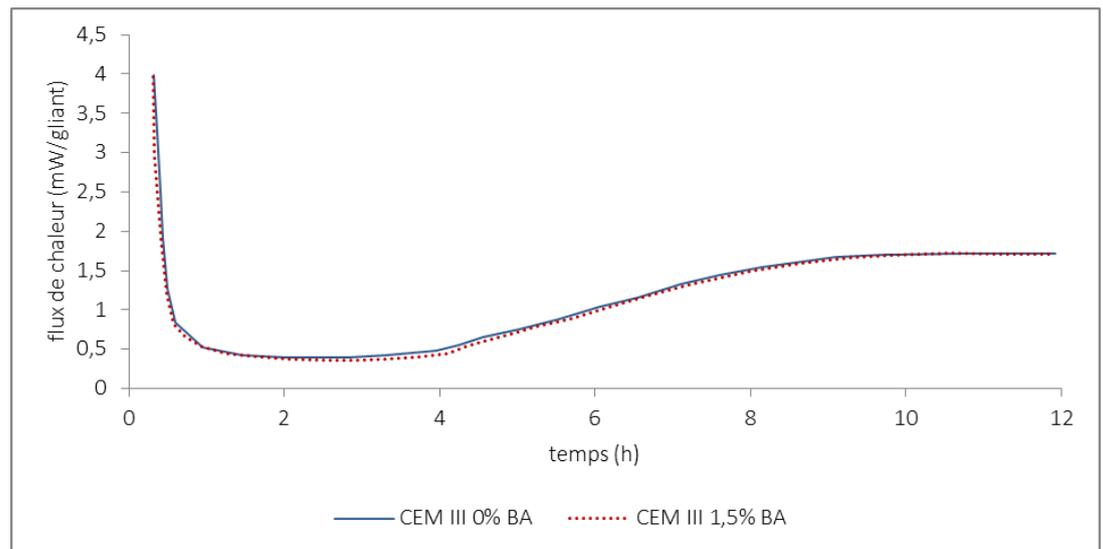
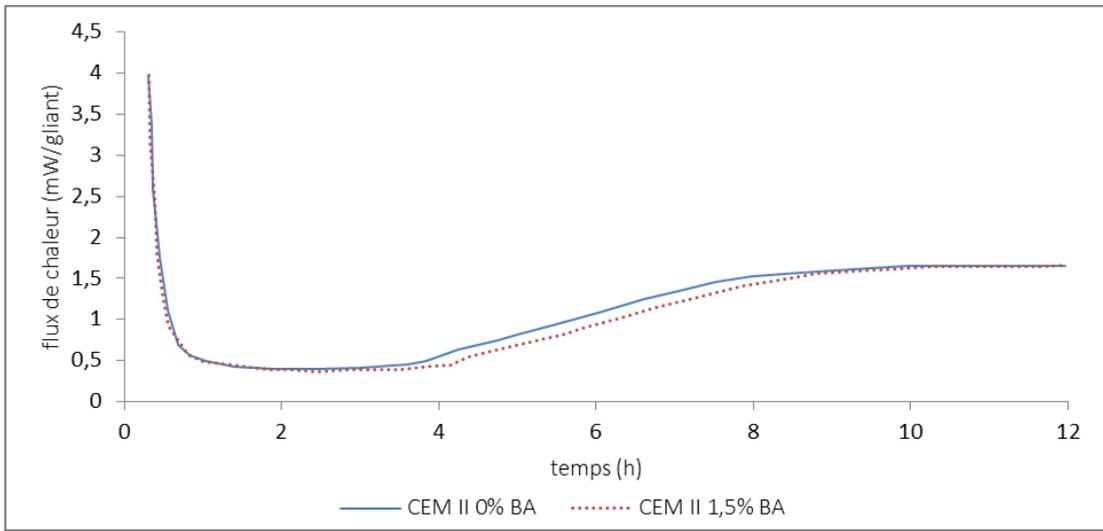
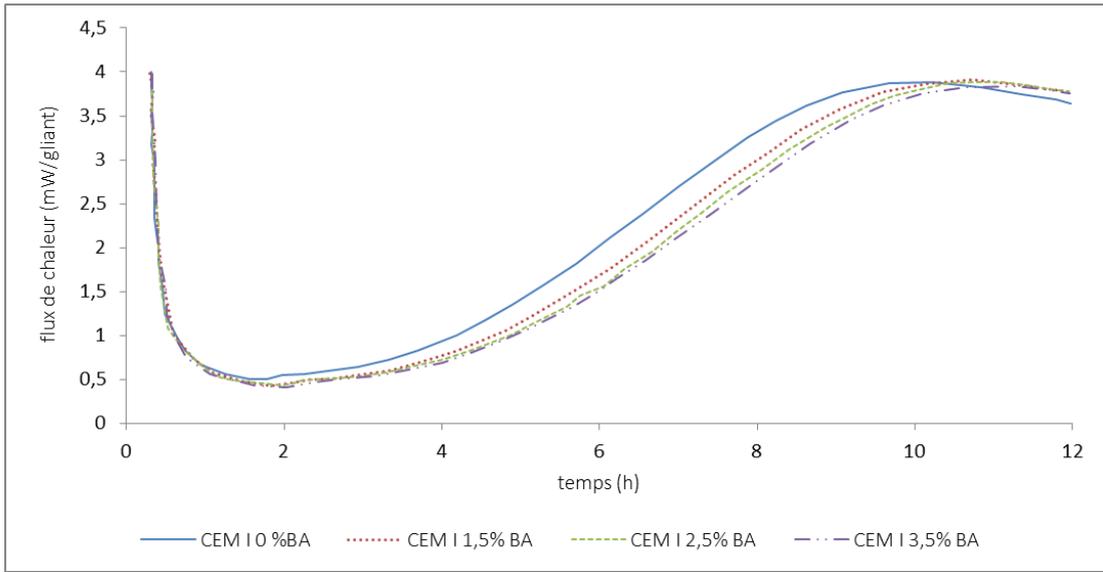
8,236468	3,4457495			10,06988	3,8080032		
8,622034	3,6214538			10,40852	3,8702543		
9,077581	3,768756			10,71205	3,8814583		
9,673116	3,8706021			11,12061	3,8812652		
10,23345	3,8816845			11,43572	3,8470736		
10,84034	3,82466			11,72745	3,8015456		
11,365472	3,7449791			11,9492	3,778746		
11,797253	3,6823637						
11,97226	3,636891						

CEM II à 0% BA et 1,5% BA

CEM II 0% BA		CEM II 1,5% BA	
temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )	temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )
0,31143895	3,9658084	0,3114503	3,9714823
0,34524336	3,3587005	0,3331728	3,1601248
0,36704534	2,5870593	0,3902213	2,5019422
0,44707674	1,7473056	0,4238213	1,7927066
0,5508632	1,1117958	0,49287224	1,2990571
0,6901006	0,691872	0,5621616	0,9245565
0,8299285	0,5669832	0,81825536	0,56698877
1,0398974	0,49312514	1,004878	0,49314168
1,4016285	0,42486903	1,2732807	0,45329848
1,9268517	0,39057815	1,6000493	0,41342768
2,417135	0,39602008	1,868486	0,39060575
3,0008261	0,41276538	2,1136105	0,38481608
3,3860853	0,43527827	2,4520977	0,36763477
3,5962358	0,45220017	2,8606915	0,38446286
3,8414512	0,49180052	3,502737	0,3955068
4,0400424	0,56546545	3,899692	0,42936167
4,250295	0,6334511	4,1565466	0,45193523
4,7524557	0,7410151	4,3668447	0,5426159
4,997728	0,80898416	4,775609	0,64455026
5,441546	0,9279232	5,21937	0,73512053
6,025521	1,0865123	5,6047654	0,8257184
6,609507	1,2507751	5,8734064	0,905024
7,100006	1,3640183	6,36394	1,0352885
7,520421	1,4545996	6,749369	1,1429076
7,987483	1,5224639	7,286595	1,27315
8,571242	1,5732517	7,85884	1,4033759
9,014878	1,6014107	8,3142395	1,4769193
9,481849	1,6238849	8,80467	1,55612
9,94882	1,6463592	9,283349	1,59561
10,450766	1,6461219	9,832032	1,6180456
11,034422	1,6458459	10,263984	1,6405364
11,594733	1,645581	10,625851	1,6403654
11,968285	1,6510781	10,95271	1,6458845
		11,314567	1,6400397
		11,641437	1,6512326
		11,933277	1,6567684

CEM III à 0% BA et 1,5% BA

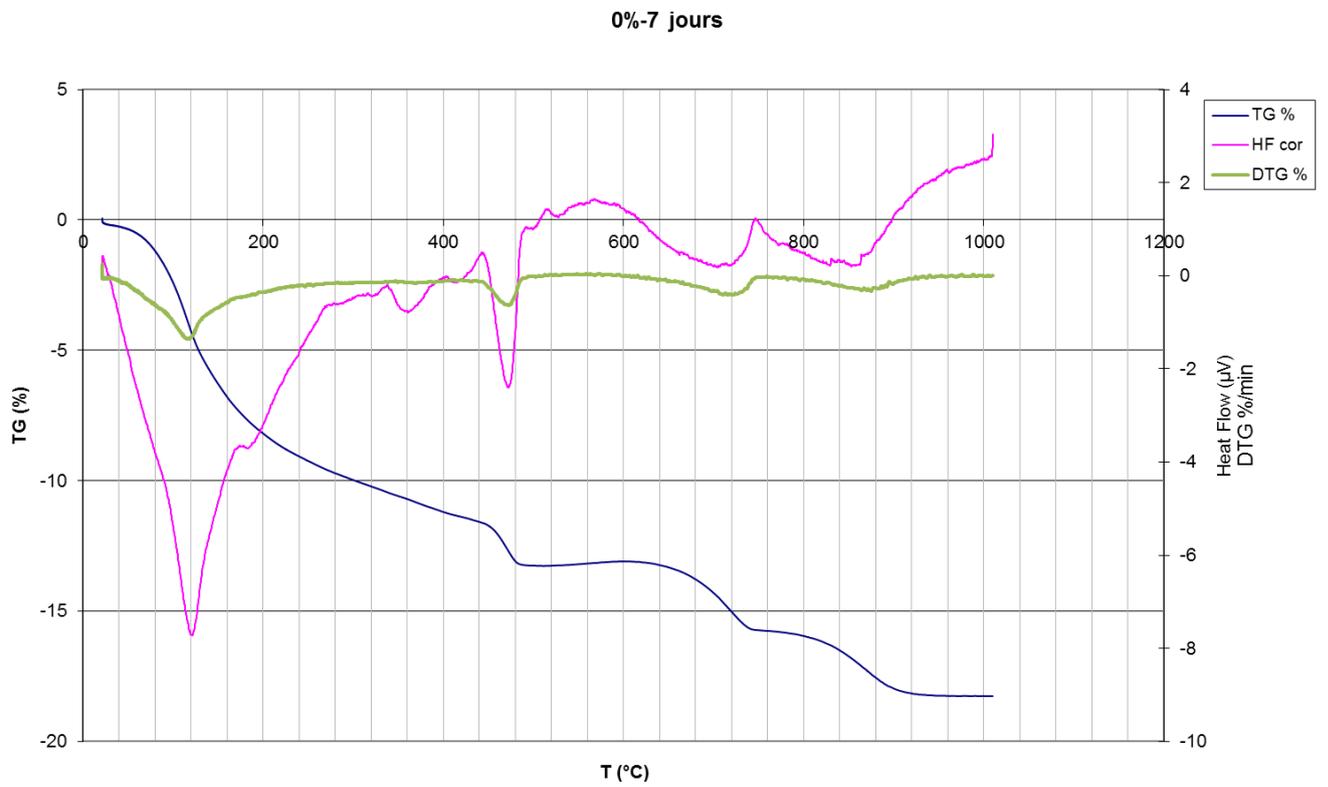
CEM III 0% BA		CEM III 1,5% BA	
temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )	temps (h)	flux de chaleur (mW/g <sub>liant</sub> )
0,32314613	3,9828243	0,3114276	3,9601347
0,3683966	3,2622356	0,3211249	2,9728966
0,41354486	2,4905834	0,4123185	1,8778185
0,43574426	1,9175236	0,480972	1,1855876
0,49282682	1,2763622	0,57361907	0,8167497
0,59701073	0,83943367	0,72505194	0,65781295
0,9465691	0,521538	0,9349073	0,5272173
1,4600056	0,43051517	1,2499231	0,44763577
2,0319214	0,39620224	1,6934116	0,40203604
2,814033	0,4015062	2,0785685	0,37348515
3,3043392	0,41829565	2,5688064	0,35623208
3,9581711	0,4860716	2,9190006	0,35606652
4,250136	0,5540186	3,280902	0,37291667
4,5538306	0,6503289	3,724538	0,4010757
5,0209723	0,75790936	4,109843	0,44628358
5,53484	0,882489	4,320141	0,53696424
6,0604496	1,0411057	4,577075	0,5992541
6,5392866	1,1600282	4,9508195	0,70120496
7,099938	1,3299758	5,254492	0,78616774
7,6021214	1,4488872	5,698287	0,8937593
8,139268	1,5394133	6,165485	1,0297085
8,57131	1,6072942	6,667725	1,1769887
9,096726	1,6694571	7,2166467	1,3185731
9,715483	1,7088808	7,999088	1,4884158
10,707722	1,7197592	8,641326	1,5959135
11,478149	1,7193949	9,283497	1,6693687
11,921729	1,7191852	9,79716	1,691821
		10,579317	1,7198199
		11,209644	1,7081743
		11,875013	1,7078598



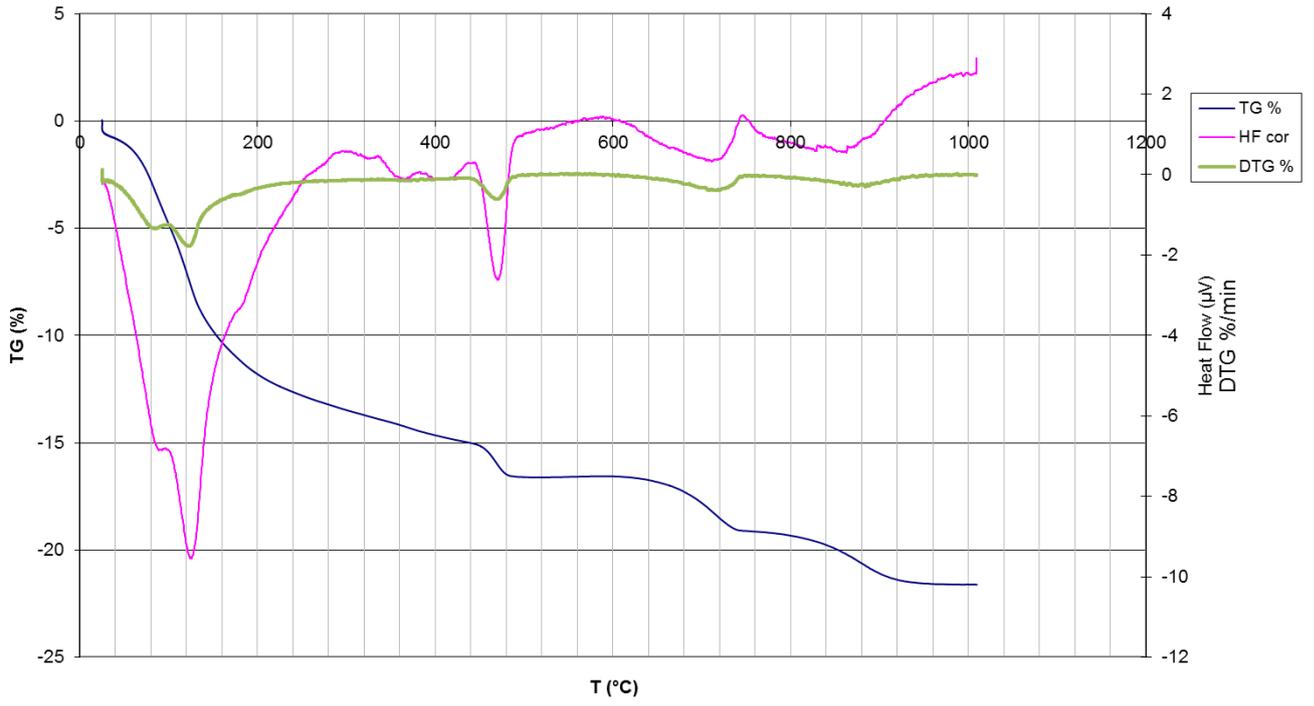
## II.c. Analyses thermiques

1 mesure pour chaque échéance et chaque dosage en BA

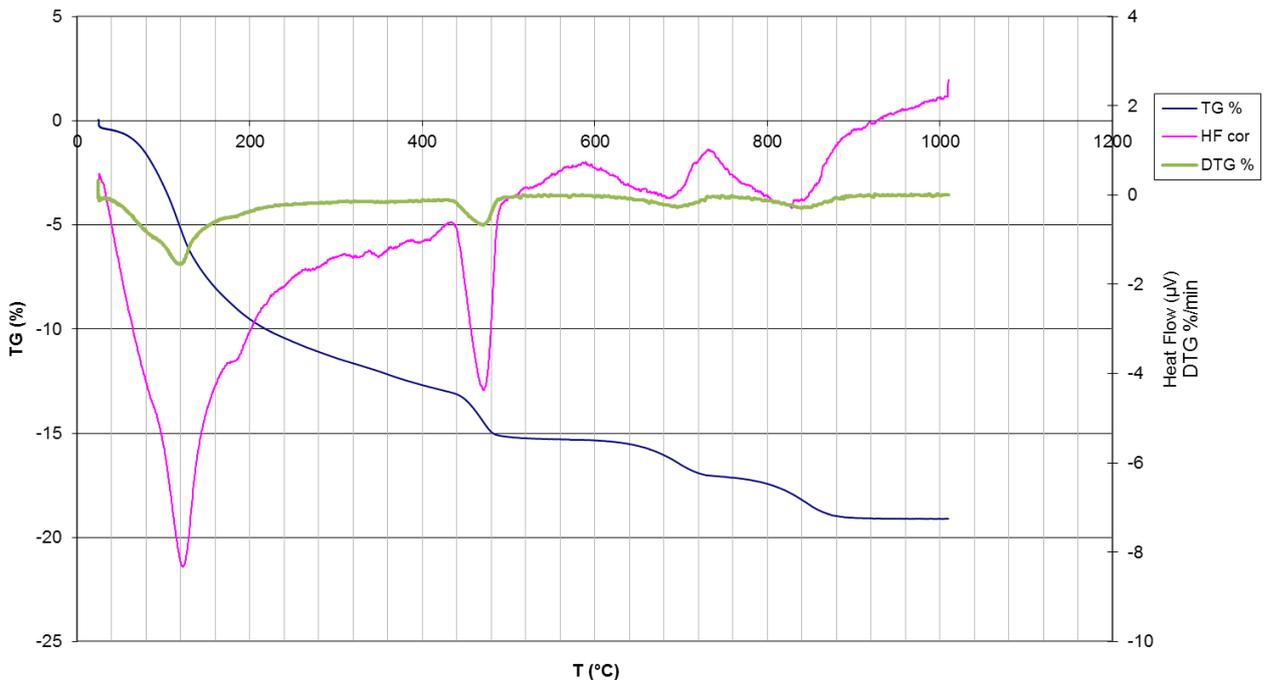
A 7 jours d'hydratation :



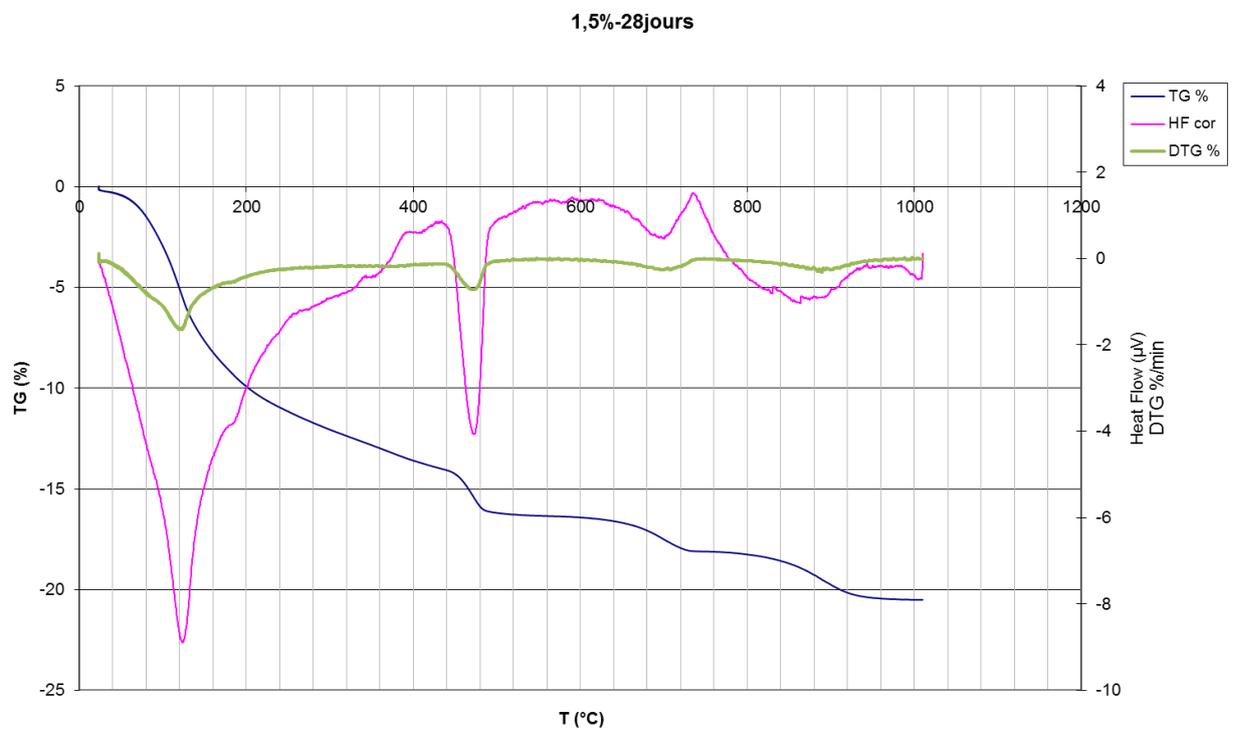
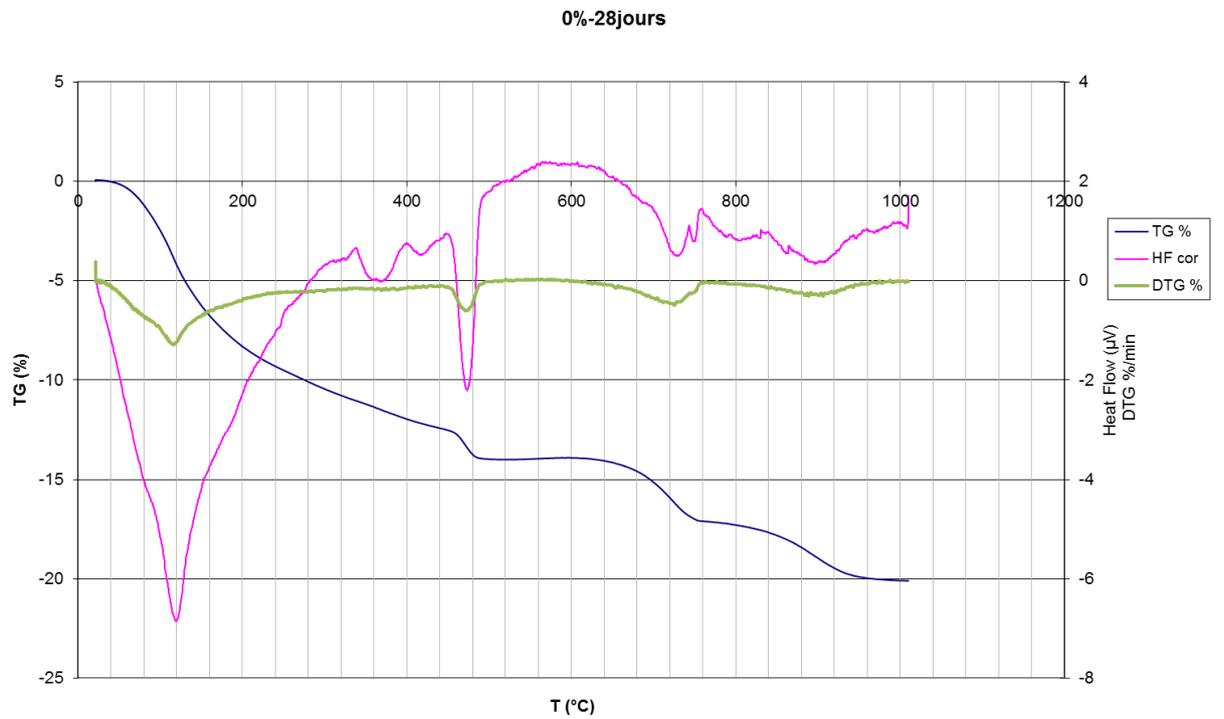
1,5%-7 jours



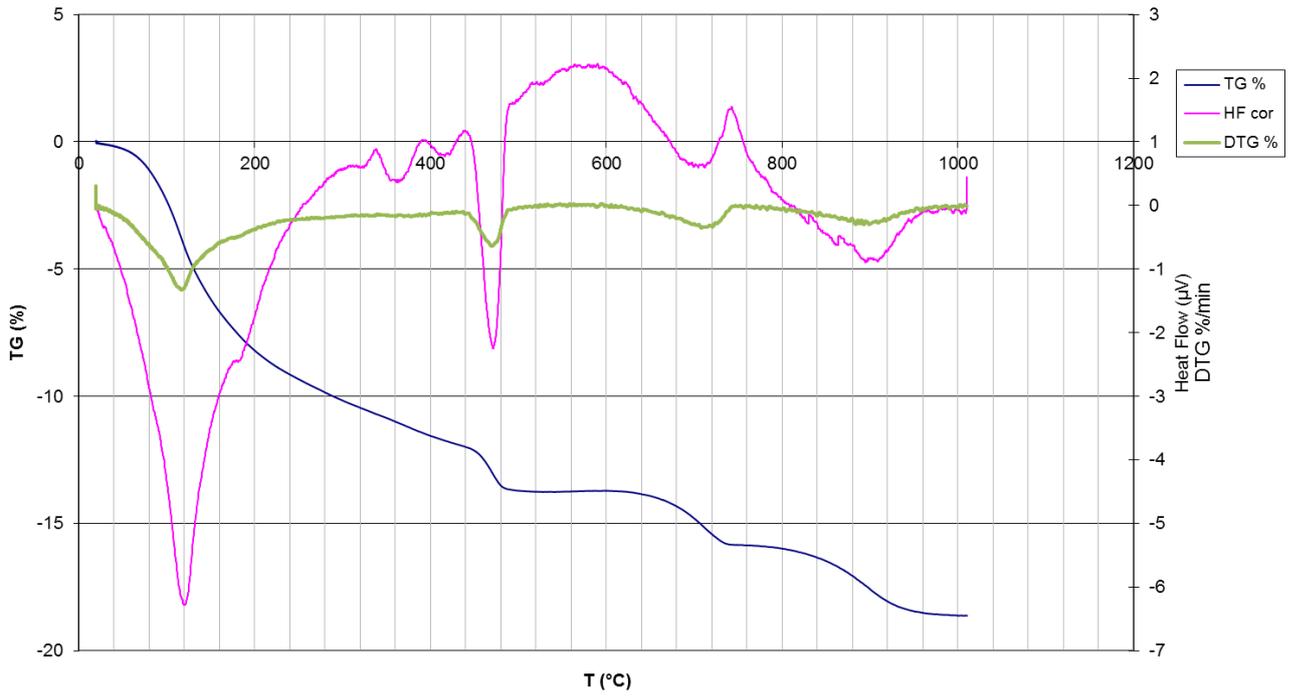
5%-7 jours



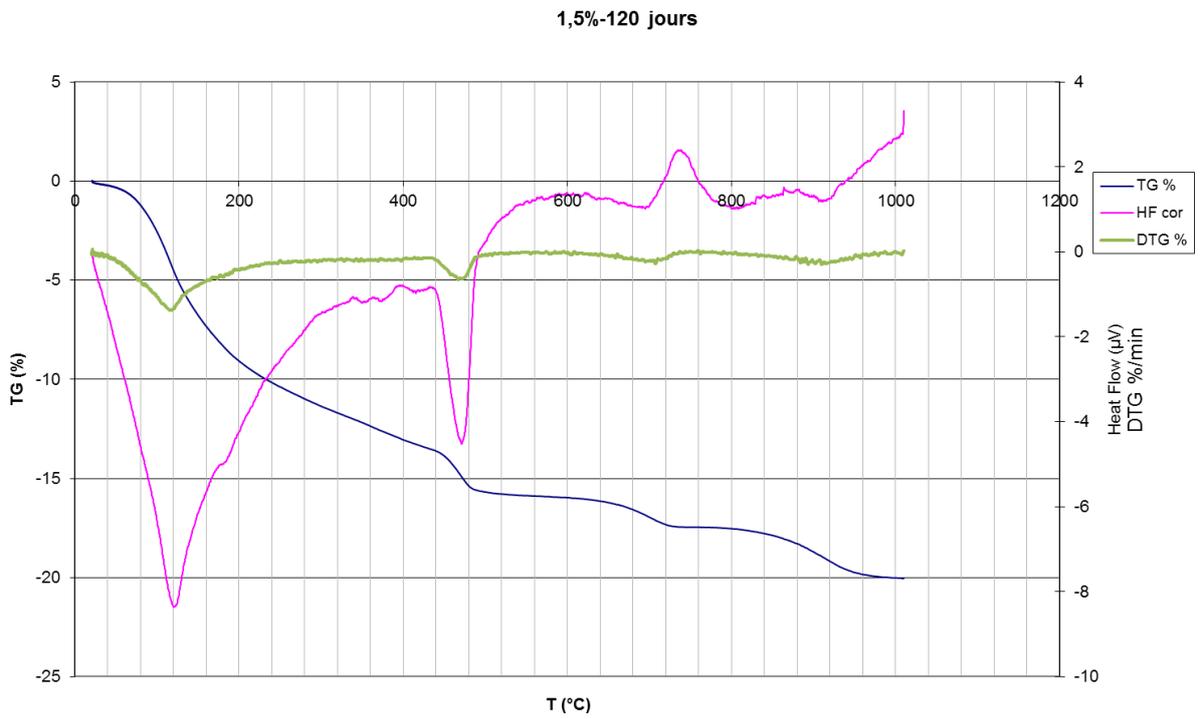
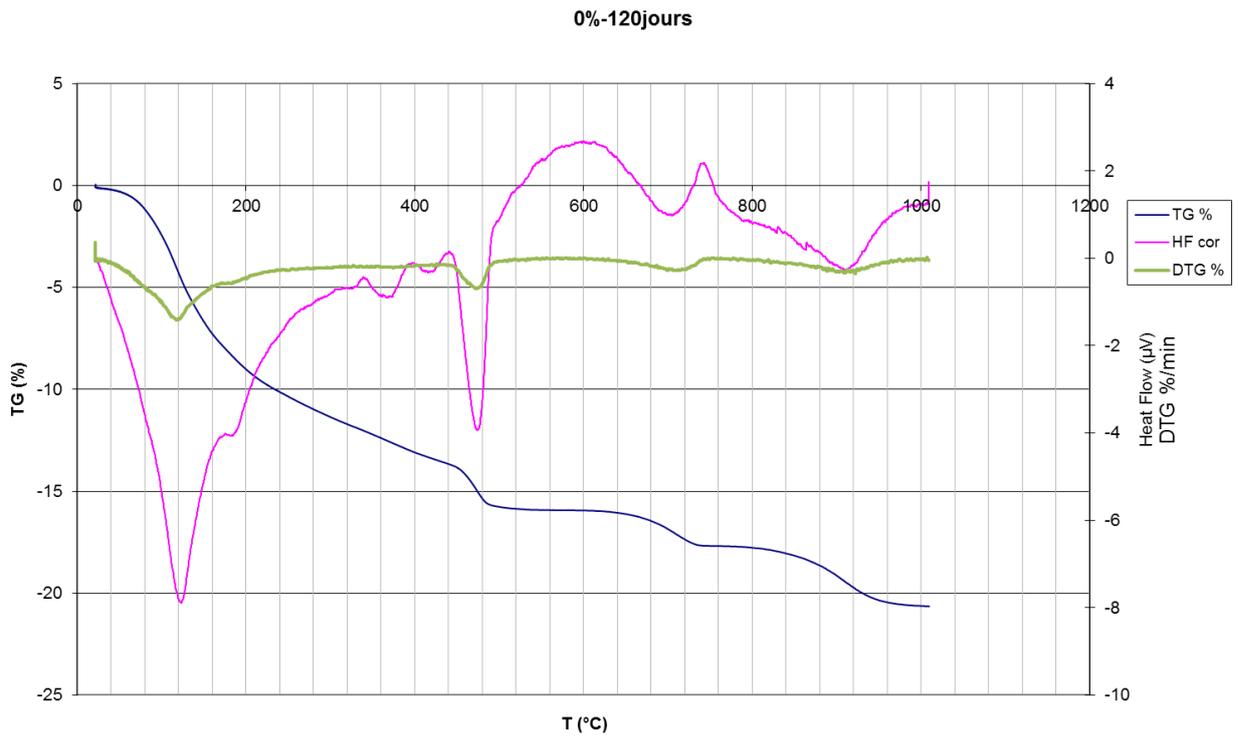
A 28 jours d'hydratation :



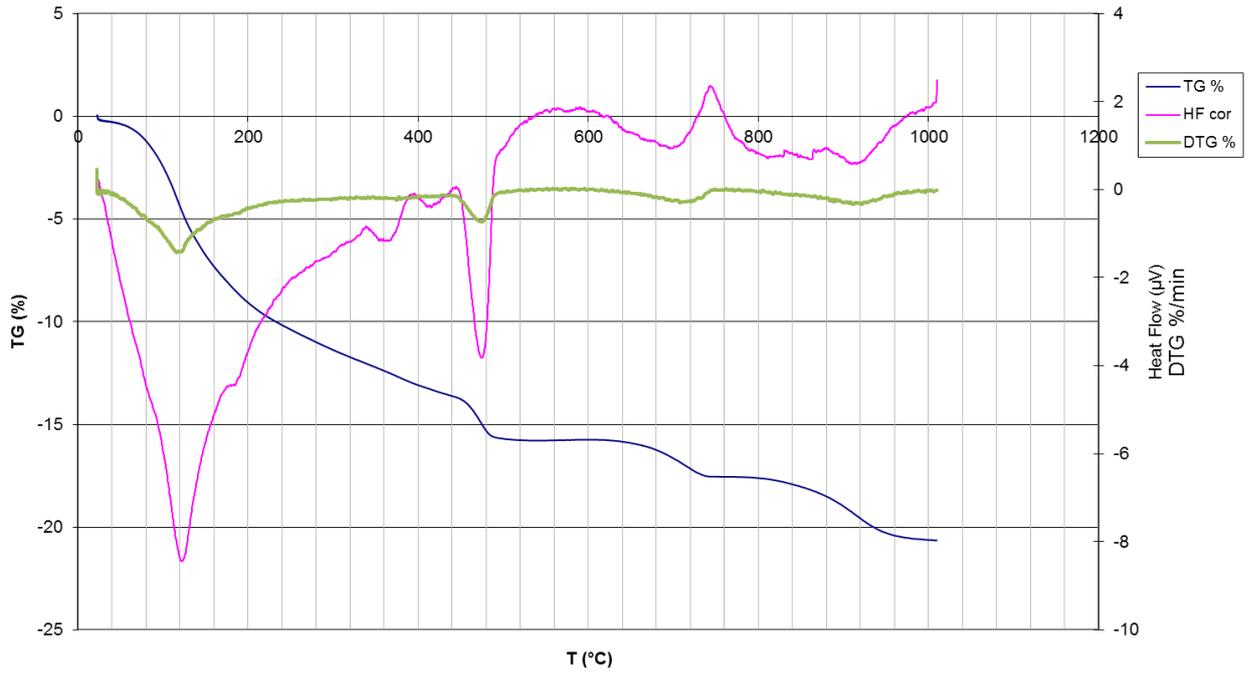
5%-28jouis



A 120 jours d'hydratation :



5%-120 jours



## Annexe III : Essais mécaniques

Sur éprouvettes 40\*40\*160 de mortier normalisé à base de CEM I (NF EN 196-1).

3 éprouvettes pour la résistance en traction, 6 demi-éprouvettes pour la résistance en compression.

### Résistances en traction à 7 et 28 jours

		7 jours		28 jours	
Nom de l'éprouvette	BA [%]	Résistance à la flexion [Mpa]	Résistance moyenne [Mpa]	Résistance à la flexion [Mpa]	Résistance moyenne [Mpa]
E10_1	0	7	7,07	/	10,3
E10_2		7,1		10,4	
E10_3		7,1		10,2	
		moyenne	7,06666667	moyenne	10,3
		écart-type	0,05773503	écart-type	0,14142136
E11_1	1	8,4	8,37	8,3	8,7
E11_2		8,8		9,2	
E11_3		7,9		8,6	
		moyenne	8,36666667	moyenne	8,7
		écart-type	0,45092498	écart-type	0,45825757
E11,25_1	1,25	9	8,27	9,32	8,95
E11,25_2		7,8		8,9	
E11,25_3		8		8,63	
		moyenne	8,26666667	moyenne	8,95
		écart-type	0,64291005	écart-type	0,34770677
E11,5_1	1,5	7,31	7,67	8,4	8,78
E11,5_2		7,85		8,56	
E11,5_3		7,85		9,38	
		moyenne	7,67	moyenne	8,78
		écart-type	0,31176915	écart-type	0,52573758

Résistances en compression à 7 et 28 jours

		7 jours		28 jours	
Nom de l'éprouvette	BA [%]	Résistance à la compression [Mpa]		Résistance à la compression [Mpa]	
E10_1	0	45,75	/	57,69	56,25
E10_2		44,94	43,81	59,5	59,63
E10_3		45,44	45,31	61,31	58,75
		moyenne	45,05	moyenne	58,855
		écart-type	0,75156503	écart-type	1,743442
E11_1	1	47,94	47,63	56,88	57,65
E11_2		50,19	49,06	56,4	54,96
E11_3		48,81	48,38	52,16	52,63
		moyenne	48,66833333	moyenne	55,11333333
		écart-type	0,91440509	écart-type	2,28577923
E11,25_1	1,25	48,93	46,89	55,5	55,25
E11,25_2		47,17	46,98	57,73	59,04
E11,25_3		50,1	48,42	57,9	57,07
		moyenne	48,0816667	moyenne	57,0816667
		écart-type	1,2940389	écart-type	1,46846065
E11,5_1	1,5	47	47,16	57,8	58,37
E11,5_2		46,52	48,61	55,23	53,04
E11,5_3		47,65	47,36	56,2	55,34
		moyenne	47,38333333	moyenne	55,9966667
		écart-type	0,70972295	écart-type	1,93323218

## Annexe IV : Les essais de porosité

Sur mortier normalisé (NF EN 196-1)

6 éprouvettes cubiques 50\*50\*50mm pour chaque composition

Composition :

	0% BA	1,5% BA
Eau (g)	225	218,25
Ciment (g)	450	450
Sable (g)	1350	1350
BA (g)	0	6,75

IV.a. Porosité totale accessible à l'eau  
(adaptation NF EN 18-459)

0% BA	échantillons	1	2	3	4	5	6
	Meau (g)	165,35	162,92	161,57	163,75	159,52	167,55
	Mair(g)	295,34	289,31	287,48	289,89	284,53	296,71
	Msec (g)	275,84	269,6	267,97	270,41	264,79	276,54
	porosité (%)	15,00	15,59	15,50	15,44	15,79	15,62
1,5% BA	échantillons	1	2	3	4	5	6
	Meau (g)	164,53	162,28	163,86	161,92	164,44	162,89
	Mair(g)	291,84	288,58	290,98	287,96	292,85	289,59
	Msec (g)	272,87	269,97	270,13	268,15	273,32	269,39
	porosité (%)	14,90	14,73	16,40	15,72	15,21	15,94

## IV.b. Imbibition capillaire

### Prise de masse

Sur mortier normalisé (NF EN 196-1)

6 éprouvettes cubiques 50\*50\*50mm pour chaque composition

0% BA										
Temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	Echantillon n°1			Echantillon n°2			Echantillon n°3		
		masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%
0	0	275,84	0	0	269,6	0	0	267,97	0	0
3	1,73205081	276,75	0,0364	0,32990139	270,51	0,0364	0,33753709	269	0,0412	0,38437138
8	2,82842712	277,19	0,054	0,48941415	270,84	0,0496	0,45994065	269,43	0,0584	0,54483711
27	5,19615242	278,04	0,088	0,79756381	271,63	0,0812	0,75296736	270,47	0,1	0,93294025
32	5,65685425	278,24	0,096	0,87006961	271,8	0,088	0,81602374	270,72	0,11	1,02623428
51	7,14142843	278,85	0,1204	1,0912123	272,37	0,1108	1,02744807	271,33	0,1344	1,2538717
60	7,74596669	279,07	0,1292	1,17096868	272,6	0,12	1,11275964	271,65	0,1472	1,37328805
75	8,66025404	279,47	0,1452	1,31598028	272,97	0,1348	1,25	272,1	0,1652	1,5412173
84	9,16515139	279,65	0,1524	1,3812355	273,18	0,1432	1,32789318	272,3	0,1732	1,61585252
99	9,94987437	279,97	0,1652	1,49724478	273,5	0,156	1,44658754	272,67	0,188	1,75392768
123	11,0905365	280,41	0,1828	1,65675754	273,97	0,1748	1,62091988	273,2	0,2092	1,95171101
153	12,3693169	281,03	0,2076	1,88152552	274,48	0,1952	1,81008902	273,83	0,2344	2,18681196
183	13,5277493	281,42	0,2232	2,02291183	274,95	0,214	1,98442136	274,31	0,2536	2,36593649
213	14,5945195	281,79	0,238	2,15704756	275,28	0,2272	2,10682493	274,83	0,2744	2,55998806
243	15,5884573	282,18	0,2536	2,29843387	275,62	0,2408	2,23293769	275,29	0,2928	2,73164907
303	17,4068952	282,97	0,2852	2,58483179	276,41	0,2724	2,52596439	276,11	0,3256	3,03765347
363	19,0525589	283,53	0,3076	2,78784803	276,92	0,2928	2,71513353	276,72	0,35	3,26529089
423	20,5669638	284,15	0,3324	3,01261601	277,56	0,3184	2,95252226	277,48	0,3804	3,54890473
483	21,977261	284,77	0,3572	3,23738399	278,09	0,3396	3,14910979	278,07	0,404	3,76907863
543	23,3023604	285,24	0,376	3,40777262	278,54	0,3576	3,31602374	278,56	0,4236	3,95193492
603	24,5560583	285,71	0,3948	3,57816125	278,99	0,3756	3,48293769	279,11	0,4456	4,15718177
1440	37,9473319	290,21	0,5748	5,20954176	282,97	0,5348	4,95919881	284,07	0,644	6,00813524
1555	39,4334883	290,7	0,5944	5,38718097	283,39	0,5516	5,11498516	284,53	0,6624	6,17979625
1800	42,4264069	291,21	0,6148	5,57207077	283,86	0,5704	5,28931751	285,09	0,6848	6,38877486
2005	44,7772264	291,72	0,6352	5,75696056	284,33	0,5892	5,46364985	285,58	0,7044	6,57163115
2940	54,2217668	293,58	0,7096	6,4312645	285,8	0,648	6,00890208	286,57	0,744	6,94107549
3240	56,9209979	293,83	0,7196	6,52189675	286,14	0,6616	6,13501484	286,61	0,7456	6,95600254
4620	67,9705819	294,63	0,7516	6,81191995	287,16	0,7024	6,51335312	286,94	0,7588	7,07915065
4860	69,7137002	294,67	0,7532	6,82642111	287,25	0,706	6,54673591	286,96	0,7596	7,08661417
5940	77,0713955	294,92	0,7632	6,91705336	287,74	0,7256	6,72848665	287,13	0,7664	7,15005411
6060	77,8460018	294,97	0,7652	6,93517981	287,74	0,7256	6,72848665	287,13	0,7664	7,15005411
10140	100,697567	295,43	0,7836	7,10194316	288,68	0,7632	7,07715134	287,54	0,7828	7,30305631
11780	108,535708	295,57	0,7892	7,15269722	288,92	0,7728	7,16617211	287,64	0,7868	7,34037392
13270	115,195486	295,77	0,7972	7,22520302	289,05	0,778	7,21439169	287,68	0,7884	7,35530097

0% BA										
Temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	Echantillon n°4			Echantillon n°5			Echantillon n°6		
		prise de masse	prise de masse		prise de masse	prise de masse		prise de masse	prise de masse	
		masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%
0	0	270,41	0	0	264,79	0	0	276,54	0	0
3	1,73205081	271,34	0,0372	0,34392219	265,62	0,0332	0,31345595	277,49	0,038	0,34353077
8	2,82842712	271,82	0,0564	0,52143042	265,92	0,0452	0,42675328	277,89	0,054	0,48817531
27	5,19615242	272,83	0,0968	0,89493732	266,58	0,0716	0,6760074	278,56	0,0808	0,73045491
32	5,65685425	273,1	0,1076	0,9947857	266,76	0,0788	0,7439858	278,81	0,0908	0,82085774
51	7,14142843	273,89	0,1392	1,28693465	267,24	0,098	0,92526153	279,3	0,1104	0,9980473
60	7,74596669	274,17	0,1504	1,39048112	267,41	0,1048	0,98946335	279,5	0,1184	1,07036957
75	8,66025404	274,59	0,1672	1,54580082	267,68	0,1156	1,09143095	279,8	0,1304	1,17885297
84	9,16515139	274,83	0,1768	1,63455494	267,84	0,122	1,15185619	279,97	0,1372	1,2403269
99	9,94987437	275,25	0,1936	1,78987463	268,1	0,1324	1,25004721	280,24	0,148	1,33796196
123	11,0905365	275,77	0,2144	1,98217522	268,48	0,1476	1,39355716	280,65	0,1644	1,48622261
153	12,3693169	276,38	0,2388	2,20775859	268,84	0,162	1,52951395	281,25	0,1884	1,70318941
183	13,5277493	276,9	0,2596	2,40005917	269,19	0,176	1,66169417	281,56	0,2008	1,81528893
213	14,5945195	277,35	0,2776	2,56647313	269,52	0,1892	1,78632124	281,99	0,218	1,9707818
243	15,5884573	277,78	0,2948	2,72549092	269,83	0,2016	1,90339514	282,41	0,2348	2,12265857
303	17,4068952	278,52	0,3244	2,99914944	270,41	0,2248	2,12243665	283,01	0,2588	2,33962537
363	19,0525589	279,31	0,356	3,2912984	270,89	0,244	2,30371238	283,61	0,2828	2,55659217
423	20,5669638	279,97	0,3824	3,53537221	271,42	0,2652	2,50387099	284,16	0,3048	2,75547841
483	21,977261	280,61	0,408	3,77204985	271,94	0,286	2,70025303	284,72	0,3272	2,95798076
543	23,3023604	281,13	0,4288	3,96435043	272,34	0,302	2,85131614	285,17	0,3452	3,12070587
603	24,5560583	281,63	0,4488	4,14925484	272,7	0,3164	2,98727293	285,62	0,3632	3,28343097
1440	37,9473319	286,76	0,654	6,04637402	276,55	0,4704	4,44125533	289,88	0,5336	4,82389528
1555	39,4334883	287,26	0,674	6,23127843	276,97	0,4872	4,5998716	290,24	0,548	4,95407536
1800	42,4264069	287,85	0,6976	6,44946563	277,41	0,5048	4,76604101	290,8	0,5704	5,15657771
2005	44,7772264	288,19	0,7112	6,57520062	277,8	0,5204	4,91332754	291,21	0,5868	5,30483836
2940	54,2217668	288,88	0,7388	6,8303687	279,39	0,584	5,51380339	293,89	0,694	6,27395675
3240	56,9209979	288,91	0,74	6,84146296	279,69	0,596	5,62710072	293,98	0,6976	6,30650177
4620	67,9705819	289,16	0,75	6,93391517	281	0,6484	6,1218324	294,4	0,7144	6,45837853
4860	69,7137002	289,16	0,75	6,93391517	281,09	0,652	6,15582159	294,51	0,7188	6,49815578
5940	77,0713955	289,34	0,7572	7,00048075	281,69	0,676	6,38241625	295,09	0,742	6,70789036
6060	77,8460018	289,34	0,7572	7,00048075	281,74	0,678	6,40129914	295,12	0,7432	6,7187387
10140	100,697567	289,67	0,7704	7,12251766	283,21	0,7368	6,95645606	296,32	0,7912	7,15267231
11780	108,535708	289,72	0,7724	7,1410081	283,59	0,752	7,09996601	296,52	0,7992	7,22499458
13270	115,195486	289,77	0,7744	7,15949854	283,84	0,762	7,19438045	296,57	0,8012	7,24307514

## 1,5% BA

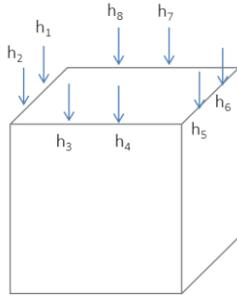
Temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	Echantillon n°1			Echantillon n°2			Echantillon n°3		
		masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%
0	0	272,87	0	0	269,97	0	0	270,13	0	0
3	1,73205081	273,65	0,0312	0,2858504	270,67	0,028	0,25928807	271,02	0,0356	0,329471
8	2,82842712	273,9	0,0412	0,37746912	270,96	0,0396	0,36670741	271,32	0,0476	0,44052863
27	5,19615242	274,49	0,0648	0,5936893	271,6	0,0652	0,60377079	272,03	0,076	0,70336505
32	5,65685425	274,61	0,0696	0,63766629	271,71	0,0696	0,64451606	272,22	0,0836	0,77370155
51	7,14142843	274,99	0,0848	0,77692674	272,12	0,086	0,79638478	272,71	0,1032	0,95509569
60	7,74596669	275,17	0,092	0,84289222	272,34	0,0948	0,87787532	272,95	0,1128	1,04394181
75	8,66025404	275,47	0,104	0,95283468	272,66	0,1076	0,99640701	273,28	0,126	1,16610521
84	9,16515139	275,62	0,11	1,00780591	272,77	0,112	1,03715228	273,49	0,1344	1,24384556
99	9,94987437	275,85	0,1192	1,09209514	273	0,1212	1,12234693	273,77	0,1456	1,34749935
123	11,0905365	276,14	0,1308	1,19837285	273,31	0,1336	1,2371745	274,18	0,162	1,49927813
153	12,3693169	276,56	0,1476	1,3522923	273,79	0,1528	1,41497203	274,76	0,1852	1,71398956
183	13,5277493	276,91	0,1616	1,48055851	274,2	0,1692	1,56684076	275,12	0,1996	1,84725873
213	14,5945195	277,22	0,174	1,59416572	274,52	0,182	1,68537245	275,54	0,2164	2,00273942
243	15,5884573	277,5	0,1852	1,69677869	274,78	0,1924	1,78167945	275,84	0,2284	2,11379706
303	17,4068952	278,02	0,206	1,88734562	275,35	0,2152	1,99281402	276,54	0,2564	2,37293155
363	19,0525589	278,55	0,2272	2,08157731	275,82	0,234	2,16690743	277,12	0,2796	2,58764299
423	20,5669638	279,07	0,248	2,27214424	276,32	0,254	2,3521132	277,72	0,3036	2,80975826
483	21,977261	279,48	0,2644	2,42239894	276,84	0,2748	2,54472719	278,25	0,3248	3,00596009
543	23,3023604	279,87	0,28	2,56532415	277,28	0,2924	2,70770826	278,74	0,3444	3,18735424
603	24,5560583	280,21	0,2936	2,68992561	277,6	0,3052	2,82623995	279,19	0,3624	3,3539407
1440	37,9473319	283,34	0,4188	3,83699197	281,15	0,4472	4,14120087	283,22	0,5236	4,84581498
1555	39,4334883	283,65	0,4312	3,95059919	281,48	0,4604	4,26343668	283,71	0,5432	5,02720912
1800	42,4264069	283,98	0,4444	4,0715359	281,89	0,4768	4,4153054	284,16	0,5612	5,19379558
2005	44,7772264	284,27	0,456	4,17781361	282,31	0,4936	4,57087825	284,55	0,5768	5,33817051
2940	54,2217668	285,44	0,5028	4,60658922	283,58	0,5444	5,04130089	286,11	0,6392	5,91567023
3240	56,9209979	285,66	0,5116	4,68721369	283,85	0,5552	5,141312	286,44	0,6524	6,03783364
4620	67,9705819	286,6	0,5492	5,03170008	284,83	0,5944	5,50431529	287,66	0,7012	6,48946803
4860	69,7137002	286,67	0,552	5,05735332	284,95	0,5992	5,54876468	287,77	0,7056	6,53018917
5940	77,0713955	287,19	0,5728	5,24792026	285,41	0,6176	5,71915398	288,3	0,7268	6,726391
6060	77,8460018	287,26	0,5756	5,2735735	285,46	0,6196	5,73767456	288,35	0,7288	6,7449006
10140	100,697567	288,54	0,6268	5,74266134	286,56	0,6636	6,14512724	289,39	0,7704	7,12990042
11780	108,535708	288,9	0,6412	5,8745923	286,91	0,6776	6,27477127	289,64	0,7804	7,22244845
13270	115,195486	289,07	0,648	5,93689303	287,11	0,6856	6,34885358	289,75	0,7848	7,26316959

## 1,5% BA

Temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	Echantillon n°4			Echantillon n°5			Echantillon n°6		
		prise de masse	prise de masse		prise de masse	prise de masse		prise de masse	prise de masse	
		masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%	masse (g)	g/cm <sup>2</sup>	%
0	0	268,15	0	0	273,32	0	0	269,39	0	0
3	1,73205081	268,95	0,032	0,29834048	274,3	0,0392	0,35855408	270,3	0,0364	0,33780022
8	2,82842712	269,33	0,0472	0,44005221	274,63	0,0524	0,47929167	270,64	0,05	0,46401128
27	5,19615242	270,08	0,0772	0,71974641	275,28	0,0784	0,71710815	271,24	0,074	0,6867367
32	5,65685425	270,3	0,086	0,80179004	275,46	0,0856	0,78296502	271,35	0,0784	0,72756969
51	7,14142843	270,87	0,1088	1,01435764	275,86	0,1016	0,92931363	271,78	0,0956	0,88718958
60	7,74596669	271,08	0,1172	1,09267201	276,06	0,1096	1,00248793	272,01	0,1048	0,97256765
75	8,66025404	271,44	0,1316	1,22692523	276,38	0,1224	1,11956681	272,28	0,1156	1,07279409
84	9,16515139	271,63	0,1392	1,29778109	276,49	0,1268	1,15981267	272,46	0,1228	1,13961172
99	9,94987437	271,93	0,1512	1,40965877	276,73	0,1364	1,24762184	272,72	0,1332	1,23612606
123	11,0905365	272,38	0,1692	1,57747529	277,1	0,1512	1,38299429	273	0,1444	1,34006459
153	12,3693169	272,89	0,1896	1,76766735	277,52	0,168	1,53666032	273,46	0,1628	1,51082074
183	13,5277493	273,27	0,2048	1,90937908	277,81	0,1796	1,64276306	273,84	0,178	1,65188017
213	14,5945195	273,63	0,2192	2,0436323	278,12	0,192	1,75618323	274,1	0,1884	1,74839452
243	15,5884573	273,97	0,2328	2,170427	278,44	0,2048	1,87326211	274,41	0,2008	1,86346932
303	17,4068952	274,64	0,2596	2,42028715	279,06	0,2296	2,10010244	275,03	0,2256	2,09361892
363	19,0525589	275,37	0,2888	2,69252284	279,59	0,2508	2,29401434	275,62	0,2492	2,31263224
423	20,5669638	275,89	0,3096	2,88644415	280,15	0,2732	2,49890239	276,19	0,272	2,52422139
483	21,977261	276,43	0,3312	3,08782398	280,65	0,2932	2,68183814	276,69	0,292	2,7098259
543	23,3023604	276,88	0,3492	3,2556405	281,06	0,3096	2,83184546	277,14	0,31	2,87686997
603	24,5560583	277,33	0,3672	3,42345702	281,45	0,3252	2,97453534	277,54	0,326	3,02535358
1440	37,9473319	281,43	0,5312	4,95245199	285,15	0,4732	4,32825992	281,33	0,4776	4,43223579
1555	39,4334883	281,86	0,5484	5,11280999	285,52	0,488	4,46363237	281,66	0,4908	4,55473477
1800	42,4264069	282,33	0,5672	5,28808503	285,95	0,5052	4,62095712	282,1	0,5084	4,71806674
2005	44,7772264	282,59	0,5776	5,38504568	286,31	0,5196	4,75267086	282,51	0,5248	4,87026244
2940	54,2217668	284,36	0,6484	6,045124	287,7	0,5752	5,26123226	283,94	0,582	5,40109135
3240	56,9209979	284,62	0,6588	6,14208465	287,97	0,586	5,36001756	284,25	0,5944	5,51616615
4620	67,9705819	285,78	0,7052	6,57467835	289,05	0,6292	5,75515879	285,45	0,6424	5,96161699
4860	69,7137002	285,85	0,708	6,60078314	289,13	0,6324	5,78442851	285,57	0,6472	6,00616207
5940	77,0713955	286,29	0,7256	6,76487041	289,68	0,6544	5,98565784	286,16	0,6708	6,2251754
6060	77,8460018	286,3	0,726	6,76859966	289,71	0,6556	5,99663398	286,22	0,6732	6,24744794
10140	100,697567	286,75	0,744	6,93641618	290,99	0,7068	6,46494951	287,63	0,7296	6,77085267
11780	108,535708	286,95	0,752	7,01100131	291,34	0,7208	6,59300454	288	0,7444	6,90820001
13270	115,195486	287,08	0,7572	7,05948163	291,52	0,728	6,65886141	288,25	0,7544	7,00100226

## Hauteurs capillaires

2 mesures par face (hauteurs exprimées en mm)



0%BA-1		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	5	2	2	3	5	4	6	5
8	2,82842712	5	2	2	3	7	4	6	6
27	5,19615242	6	3	4	5	8	5	6	7
32	5,65685425	7	5	5	8	9	6	8	8
51	7,14142843	8	6	5	8	10	9	9	10
60	7,74596669	9	6	6	8	10	8	10	10
75	8,66025404	9	5	6	8	11	8	10	10
84	9,16515139	12	6	8	8	11	10	11	10
99	9,94987437	12	6	8	9	11	11	10	10
123	11,0905365	14	7	8	9	11	12	13	11
153	12,3693169	13	7	11	10	11	13	13	11
183	13,5277493	13	7	11	12	11	14	11	12
213	14,5945195	15	7	12	12	11	14	15	12
243	15,5884573	15	7	12	12	11	15	15	12
303	17,4068952	15	7	12	12	11	15	15	12
363	19,0525589	19	14	15	16	20	20	16	15
423	20,5669638	19	14	17	17	20	19	17	15
483	21,977261	19	15	17	17	20	19	18	15
543	23,3023604	20	16	17	20	20	20	18	16
603	24,5560583	20	16	19	20	22	25	18	18
1440	37,9473319	45	46	48	47	45	44	25	28
1555	39,4334883	45	46	48	48	45	44	30	28
1800	42,4264069	46	46	48	48	45	45	35	28
2005	44,7772264	46	46	48	48	45	46	35	33
2940	54,2217668	47	46	50	50	45	47	50	50
3240	56,9209979	47	48	50	50	45	47	50	50
4620	67,9705819	50	50	50	50	50	50	50	50
4860	69,7137002	50	50	50	50	50	50	50	50
5940	77,0713955	50	50	50	50	50	50	50	50
6060	77,8460018	50	50	50	50	50	50	50	50
10140	100,697567	50	50	50	50	50	50	50	50
11780	108,535708	50	50	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

0%BA-2		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	2	2	4	5	4	7	3	3
8	2,82842712	3	2	5	6	5	7	4	3
27	5,19615242	5	3	6	7	5	9	5	6
32	5,65685425	5	4	6	7	6	10	4	5
51	7,14142843	3	3	8	7	5	11	4	6
60	7,74596669	4	4	8	9	7	12	5	9
75	8,66025404	4	5	7	10	6	12	5	9
84	9,16515139	4	4	8	9	5	11	5	8
99	9,94987437	5	4	8	9	6	13	4	11
123	11,0905365	5	6	9	10	6	9	6	10
153	12,3693169	8	6	9	10	7	9	5	13
183	13,5277493	7	5	10	11	7	10	5	15
213	14,5945195	10	9	8	11	5	9	5	15
243	15,5884573	13	12	9	11	7	9	5	8
303	17,4068952	13	12	12	11	10	13	6	10
363	19,0525589	13	12	15	15	15	14	17	15
423	20,5669638	16	17	17	12	15	14	17	12
483	21,977261	16	17	15	10	15	13	18	12
543	23,3023604	17	18	22	23	5	8	6	13
603	24,5560583	20	20	22	20	15	12	8	12
1440	37,9473319	30	33	30	32	30	29	29	31
1555	39,4334883	32	32	32	31	33	30	30	30
1800	42,4264069	35	32	32	30	30	30	32	30
2005	44,7772264	35	31	33	32	30	30	30	30
2940	54,2217668	35	35	30	32	40	32	30	30
3240	56,9209979	35	35	30	30	33	32	30	30
4620	67,9705819	40	40	40	37	35	32	38	32
4860	69,7137002	43	43	44	45	43	38	40	37
5940	77,0713955	45	47	45	46	45	40	45	45
6060	77,8460018	47	47	47	47	46	43	46	46
10140	100,697567	50	50	50	50	50	50	50	50
11780	108,535708	50	50	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

0%BA-3		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	5	7	2	4	8	5	2	3
8	2,82842712	6	9	4	5	9	6	2	5
27	5,19615242	9	12	6	7	11	10	3	6
32	5,65685425	10	14	6	7	13	9	3	5
51	7,14142843	11	14	7	8	13	11	4	8
60	7,74596669	10	14	8	9	13	12	7	8
75	8,66025404	12	14	9	10	15	13	8	9
84	9,16515139	10	15	8	10	16	14	9	7
99	9,94987437	13	14	9	11	16	14	9	10
123	11,0905365	15	16	11	11	15	16	10	10
153	12,3693169	16	16	13	14	17	16	13	12
183	13,5277493	17	17	13	14	18	17	13	14
213	14,5945195	18	19	14	13	18	18	14	14
243	15,5884573	19	20	15	16	20	19	14	15
303	17,4068952	20	18	16	14	18	17	14	15
363	19,0525589	20	23	17	22	19	22	17	16
423	20,5669638	20	22	20	22	19	22	18	15
483	21,977261	14	28	22	25	24	26	15	16
543	23,3023604	29	28	22	26	25	28	15	15
603	24,5560583	30	30	28	31	25	28	17	17
1440	37,9473319	34	38	46	47	35	37	45	46
1555	39,4334883	44	40	45	48	35	33	45	45
1800	42,4264069	38	38	45	45	48	47	45	45
2005	44,7772264	43	39	45	46	48	48	44	44
2940	54,2217668	50	50	48	50	50	50	45	45
3240	56,9209979	50	50	50	50	50	50	50	50
4620	67,9705819	50	50	50	50	50	50	50	50
4860	69,7137002	50	50	50	50	50	50	50	50
5940	77,0713955	50	50	50	50	50	50	50	50
6060	77,8460018	50	50	50	50	50	50	50	50
10140	100,697567	50	50	50	50	50	50	50	50
11780	108,535708	50	50	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

0%BA-4		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	4	5	6	6	6	4	5	5
8	2,82842712	6	7	8	7	8	5	7	6
27	5,19615242	8	7	10	7	11	8	9	9
32	5,65685425	9	8	10	9	11	9	9	10
51	7,14142843	10	11	11	12	13	10	9	10
60	7,74596669	11	12	11	12	13	10	10	11
75	8,66025404	12	12	11	12	13	11	12	12
84	9,16515139	12	12	13	12	14	12	12	11
99	9,94987437	13	14	14	12	14	13	13	12
123	11,0905365	14	14	15	14	16	15	15	14
153	12,3693169	16	16	15	16	16	15	15	15
183	13,5277493	16	15	16	17	17	16	16	16
213	14,5945195	17	17	18	18	21	17	16	16
243	15,5884573	19	19	20	21	21	19	17	17
303	17,4068952	19	18	20	22	21	20	19	18
363	19,0525589	22	21	24	23	25	22	17	18
423	20,5669638	22	23	25	22	26	23	21	19
483	21,977261	25	24	25	26	27	26	25	25
543	23,3023604	26	28	27	27	29	28	29	29
603	24,5560583	27	27	28	28	30	28	29	29
1440	37,9473319	40	38	45	45	43	45	45	45
1555	39,4334883	49	48	45	46	45	45	45	44
1800	42,4264069	48	48	46	46	45	45	45	45
2005	44,7772264	49	49	46	46	42	45	45	45
2940	54,2217668	50	50	50	50	50	50	50	50
3240	56,9209979	50	50	50	50	50	50	50	50
4620	67,9705819	50	50	50	50	50	50	50	50
4860	69,7137002	50	50	50	50	50	50	50	50
5940	77,0713955	50	50	50	50	50	50	50	50
6060	77,8460018	50	50	50	50	50	50	50	50
10140	100,697567	50	50	50	50	50	50	50	50
11780	108,535708	50	50	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

0%BA-5		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	7	6	3	3	2	4	3	1
8	2,82842712	8	6	4	4	2	4	4	2
27	5,19615242	8	7	5	6	2	3	4	6
32	5,65685425	8	8	4	6	3	5	5	4
51	7,14142843	8	9	5	8	3	5	7	6
60	7,74596669	10	10	5	8	3	7	10	7
75	8,66025404	9	10	5	7	5	5	9	8
84	9,16515139	10	8	6	8	4	5	9	6
99	9,94987437	11	9	7	7	6	5	9	7
123	11,0905365	11	10	6	7	5	5	11	7
153	12,3693169	8	9	6	6	6	6	11	8
183	13,5277493	9	10	6	7	5	6	10	9
213	14,5945195	11	10	6	8	5	6	11	9
243	15,5884573	8	9	5	8	5	6	11	8
303	17,4068952	9	10	7	9	7	6	12	10
363	19,0525589	10	11	15	12	13	10	12	13
423	20,5669638	8	10	15	7	13	8	12	10
483	21,977261	12	10	15	14	10	6	12	10
543	23,3023604	9	10	15	14	5	5	14	12
603	24,5560583	10	10	8	8	5	5	12	10
1440	37,9473319	30	28	29	28	27	28	27	27
1555	39,4334883	25	28	28	28	25	27	27	27
1800	42,4264069	28	30	25	28	22	30	27	27
2005	44,7772264	28	28	30	28	20	19	27	30
2940	54,2217668	28	30	28	30	30	30	28	28
3240	56,9209979	35	33	30	28	30	30	28	28
4620	67,9705819	37	35	32	30	37	37	30	30
4860	69,7137002	39	38	38	34	37	39	40	40
5940	77,0713955	42	39	39	37	40	40	42	42
6060	77,8460018	45	44	40	40	43	43	45	45
10140	100,697567	47	45	47	47	47	48	48	48
11780	108,535708	47	47	48	47	47	48	49	49
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

0%BA-6		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	8	5	5	8	6	6	5	5
8	2,82842712	5	5	6	8	5	6	5	5
27	5,19615242	5	6	5	8	7	7	6	6
32	5,65685425	6	6	8	9	6	6	7	6
51	7,14142843	7	6	7	9	6	7	7	6
60	7,74596669	6	7	9	10	6	7	6	7
75	8,66025404	6	6	11	9	7	10	7	8
84	9,16515139	6	6	10	10	7	10	7	8
99	9,94987437	7	8	11	10	9	11	8	8
123	11,0905365	10	7	11	12	7	9	7	8
153	12,3693169	10	7	12	11	9	8	7	9
183	13,5277493	9	6	13	11	7	7	8	8
213	14,5945195	15	13	12	12	13	11	12	12
243	15,5884573	9	7	12	13	7	8	7	10
303	17,4068952	10	8	12	11	7	7	10	8
363	19,0525589	17	18	18	17	18	17	17	13
423	20,5669638	17	15	17	18	20	18	17	12
483	21,977261	17	19	17	17	9	9	20	12
543	23,3023604	15	16	13	12	8	9	18	15
603	24,5560583	17	18	20	20	20	20	20	13
1440	37,9473319	30	30	28	27	28	29	29	28
1555	39,4334883	28	30	30	28	30	29	32	30
1800	42,4264069	30	30	30	28	28	29	30	29
2005	44,7772264	28	28	30	28	29	30	30	30
2940	54,2217668	35	32	40	35	32	35	30	30
3240	56,9209979	30	32	30	30	30	30	32	32
4620	67,9705819	31	32	36	35	37	35	34	34
4860	69,7137002	38	37	37	36	42	40	37	35
5940	77,0713955	40	40	40	40	43	43	42	43
6060	77,8460018	43	43	43	43	45	45	45	45
10140	100,697567	50	50	50	50	50	50	50	50
11780	108,535708	50	50	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

1,5%BA-1		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	3	3	2	5	4	6	8	4
8	2,82842712	4	5	3	6	4	5	9	4
27	5,19615242	5	6	3	6	4	6	9	4
32	5,65685425	5	6	3	5	4	5	8	4
51	7,14142843	6	7	4	6	4	7	9	5
60	7,74596669	6	8	3	5	4	7	10	5
75	8,66025404	6	9	3	6	4	9	10	5
84	9,16515139	7	9	4	6	4	10	9	7
99	9,94987437	6	8	5	7	6	8	10	10
123	11,0905365	7	7	4	6	5	7	8	8
153	12,3693169	6	7	5	6	5	6	10	9
183	13,5277493	6	8	5	6	5	7	10	9
213	14,5945195	7	8	5	6	5	7	9	10
243	15,5884573	8	9	5	7	5	7	10	9
303	17,4068952	7	9	4	6	5	8	11	10
363	19,0525589	7	10	5	6	5	7	10	10
423	20,5669638	8	6	4	6	5	8	10	10
483	21,977261	6	6	4	5	5	7	10	10
543	23,3023604	8	8	4	5	5	7	9	10
603	24,5560583	10	14	4	5	5	7	12	10
1440	37,9473319	10	18	4	6	5	7	12	11
1555	39,4334883	28	20	4	6	5	8	12	10
1800	42,4264069	28	22	4	6	5	7	9	10
2005	44,7772264	25	23	4	6	5	6	12	10
2940	54,2217668	32	25	5	6	5	7	11	15
3240	56,9209979	32	30	4	6	5	8	12	12
4620	67,9705819	32	32	4	7	5	7	13	13
4860	69,7137002	36	36	4	8	5	9	14	14
5940	77,0713955	40	38	4	9	7	10	15	17
6060	77,8460018	42	40	4	11	8	10	17	18
10140	100,697567	47	45	4	35	9	11	20	22
11780	108,535708	50	50	4	40	30	32	42	42
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

1,5%BA-2		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	3	5	4	3	3	5	4	3
8	2,82842712	4	6	5	4	5	5	4	3
27	5,19615242	6	8	5	3	5	6	4	4
32	5,65685425	5	9	5	4	4	6	4	5
51	7,14142843	7	9	5	4	5	6	4	6
60	7,74596669	8	9	6	5	5	6	5	5
75	8,66025404	9	11	6	5	5	6	5	6
84	9,16515139	10	11	8	6	7	6	6	5
99	9,94987437	12	13	8	5	6	7	6	5
123	11,0905365	11	12	8	5	5	6	4	5
153	12,3693169	12	14	9	5	5	6	5	5
183	13,5277493	12	6	5	5	6	5	5	5
213	14,5945195	13	15	6	5	5	7	5	5
243	15,5884573	13	13	7	5	5	7	5	5
303	17,4068952	13	15	10	6	7	7	7	6
363	19,0525589	15	17	7	6	5	6	4	6
423	20,5669638	12	14	8	6	5	6	5	5
483	21,977261	13	15	7	6	5	5	5	5
543	23,3023604	15	15	7	5	5	5	5	5
603	24,5560583	13	14	9	5	5	5	4	5
1440	37,9473319	21	25	24	28	7	7	6	5
1555	39,4334883	25	30	15	17	8	7	8	6
1800	42,4264069	32	30	12	5	7	5	5	5
2005	44,7772264	33	35	25	5	5	5	7	5
2940	54,2217668	35	35	20	5	7	6	8	6
3240	56,9209979	35	35	26	5	7	6	8	6
4620	67,9705819	34	34	30	30	15	15	9	8
4860	69,7137002	36	37	37	35	33	30	10	9
5940	77,0713955	39	38	38	37	35	35	11	10
6060	77,8460018	41	40	40	40	37	38	13	11
10140	100,697567	45	46	43	43	40	42	25	22
11780	108,535708	46	47	47	46	44	43	42	42
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

1,5%BA-3		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	4	4	5	6	4	4	5	3
8	2,82842712	5	6	6	5	5	6	6	5
27	5,19615242	5	6	5	7	7	8	7	6
32	5,65685425	5	7	5	8	7	9	7	6
51	7,14142843	6	8	7	8	7	9	7	6
60	7,74596669	7	8	7	8	7	9	7	7
75	8,66025404	8	9	7	8	7	10	7	7
84	9,16515139	8	9	8	8	8	10	7	7
99	9,94987437	9	9	8	8	8	10	7	7
123	11,0905365	9	9	8	8	8	11	7	7
153	12,3693169	9	9	8	8	9	10	7	7
183	13,5277493	9	9	8	8	10	10	7	7
213	14,5945195	9	9	8	8	10	10	7	7
243	15,5884573	9	9	8	8	10	10	7	7
303	17,4068952	9	9	12	8	10	10	7	7
363	19,0525589	9	10	12	8	11	10	7	7
423	20,5669638	9	12	12	8	11	12	7	7
483	21,977261	11	17	12	8	11	12	7	7
543	23,3023604	11	18	12	8	12	12	7	7
603	24,5560583	11	18	12	8	12	12	7	7
1440	37,9473319	22	23	28	24	30	30	33	28
1555	39,4334883	25	24	32	33	30	34	33	29
1800	42,4264069	25	25	35	33	30	34	35	29
2005	44,7772264	25	25	35	33	30	34	35	30
2940	54,2217668	30	30	35	33	35	34	35	35
3240	56,9209979	30	30	35	33	35	34	35	35
4620	67,9705819	36	36	37	37	38	35	36	37
4860	69,7137002	37	37	40	39	39	39	37	38
5940	77,0713955	40	40	42	40	40	40	42	42
6060	77,8460018	42	41	42	42	42	42	45	45
10140	100,697567	48	48	48	48	48	45	49	49
11780	108,535708	50	50	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

1,5%BA-4		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	5	2	10	5	3	3	6	6
8	2,82842712	7	5	10	5	4	4	7	10
27	5,19615242	9	8	12	5	4	3	5	13
32	5,65685425	10	10	12	6	4	3	5	12
51	7,14142843	10	12	13	6	4	5	6	13
60	7,74596669	10	13	13	7	4	4	6	14
75	8,66025404	11	14	15	10	5	6	7	14
84	9,16515139	12	15	15	11	6	6	6	14
99	9,94987437	13	12	14	10	5	7	7	14
123	11,0905365	12	15	14	10	5	6	7	13
153	12,3693169	14	15	15	10	5	5	7	13
183	13,5277493	14	18	15	10	6	5	7	13
213	14,5945195	13	18	14	10	5	5	7	13
243	15,5884573	12	18	15	11	6	7	7	13
303	17,4068952	16	18	17	11	7	9	7	13
363	19,0525589	18	22	16	12	5	9	7	13
423	20,5669638	19	21	16	12	6	9	6	13
483	21,977261	20	24	17	14	8	10	6	15
543	23,3023604	20	25	18	14	10	10	7	15
603	24,5560583	20	25	18	15	12	15	10	15
1440	37,9473319	33	32	32	32	20	18	10	15
1555	39,4334883	33	32	32	25	20	18	10	15
1800	42,4264069	33	32	32	27	20	18	6	15
2005	44,7772264	35	33	32	32	22	18	7	15
2940	54,2217668	35	35	36	32	22	18	7	15
3240	56,9209979	36	35	36	32	22	18	7	17
4620	67,9705819	37	38	36	33	30	25	15	18
4860	69,7137002	38	40	36	38	40	38	30	22
5940	77,0713955	40	42	43	43	42	40	35	35
6060	77,8460018	45	45	47	45	45	45	40	40
10140	100,697567	50	50	50	50	50	50	50	50
11780	108,535708	50	50	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

1,5%BA-5		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	6	4	4	5	5	3	7	6
8	2,82842712	5	4	4	7	7	5	9	8
27	5,19615242	6	6	5	7	8	5	9	8
32	5,65685425	7	5	4	8	6	5	7	8
51	7,14142843	6	6	5	8	9	6	8	8
60	7,74596669	7	9	6	9	8	6	10	9
75	8,66025404	7	7	5	9	7	6	9	10
84	9,16515139	8	9	7	9	8	6	10	10
99	9,94987437	8	8	5	10	8	6	8	8
123	11,0905365	8	9	5	8	9	6	8	8
153	12,3693169	7	8	5	9	10	8	8	8
183	13,5277493	8	10	5	9	10	8	8	8
213	14,5945195	8	9	5	9	10	8	9	8
243	15,5884573	8	10	5	9	8	6	9	9
303	17,4068952	8	10	5	9	10	7	10	9
363	19,0525589	8	10	5	9	8	7	10	9
423	20,5669638	8	10	5	10	8	7	10	9
483	21,977261	8	10	9	10	8	8	10	9
543	23,3023604	8	10	9	10	8	9	10	9
603	24,5560583	10	11	9	10	8	9	10	9
1440	37,9473319	12	12	11	10	14	9	10	9
1555	39,4334883	12	11	12	10	15	9	10	9
1800	42,4264069	12	11	15	11	15	9	10	9
2005	44,7772264	12	10	15	12	15	15	10	9
2940	54,2217668	12	10	15	12	15	15	10	9
3240	56,9209979	12	10	15	13	15	16	10	9
4620	67,9705819	15	20	25	24	30	32	18	15
4860	69,7137002	19	20	34	30	42	43	19	15
5940	77,0713955	22	25	36	36	44	45	25	20
6060	77,8460018	25	28	38	38	45	46	33	32
10140	100,697567	35	35	43	40	45	47	37	37
11780	108,535708	42	43	46	46	45	47	37	37
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

1,5%BA-6		Faces							
temps (min)	racine du temps (min <sup>1/2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1,73205081	5	3	5	6	5	3	6	7
8	2,82842712	6	5	5	7	6	4	5	7
27	5,19615242	8	7	6	8	8	4	6	7
32	5,65685425	7	7	5	8	8	4	6	7
51	7,14142843	8	6	6	8	9	5	6	7
60	7,74596669	9	7	6	8	9	6	7	8
75	8,66025404	8	6	6	7	8	6	7	9
84	9,16515139	10	8	6	9	9	6	7	7
99	9,94987437	9	8	6	10	10	5	7	7
123	11,0905365	7	6	6	8	10	6	7	8
153	12,3693169	7	6	6	9	9	5	8	8
183	13,5277493	10	8	6	9	10	7	8	8
213	14,5945195	9	8	6	9	10	7	8	8
243	15,5884573	10	7	6	8	11	8	8	8
303	17,4068952	10	9	7	9	11	9	9	10
363	19,0525589	10	9	6	9	11	9	9	10
423	20,5669638	10	9	5	8	11	9	9	10
483	21,977261	10	9	7	10	12	9	9	10
543	23,3023604	10	9	7	10	10	9	9	10
603	24,5560583	10	13	7	10	12	9	9	10
1440	37,9473319	15	13	7	10	13	13	12	10
1555	39,4334883	15	15	7	10	13	15	12	10
1800	42,4264069	15	15	7	10	15	15	14	12
2005	44,7772264	15	15	7	10	20	20	14	12
2940	54,2217668	20	17	7	10	30	30	17	12
3240	56,9209979	20	18	7	10	35	34	18	12
4620	67,9705819	35	35	35	35	35	35	25	20
4860	69,7137002	38	38	40	40	40	39	30	25
5940	77,0713955	42	40	45	45	43	43	35	30
6060	77,8460018	43	42	46	46	45	44	40	40
10140	100,697567	45	45	50	50	49	49	49	49
11780	108,535708	45	45	50	50	50	50	50	50
13270	115,195486	50	50	50	50	50	50	50	50

IV.c. MIP

0%BA-7jours d'hydratation

Pressure	Mean Radius	Cumulative Pore Volume	Incremental Pore Volume	Cumulative Pore Area	Incremental Pore Area
(MPa)	(A)	(mL/g)	(mL/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)
0,0022	2852532	0	0	0	0
0,0039	2218435	0,0041	0,0041	0	0
0,0058	1331330	0,0064	0,0023	0	0
0,0083	916036	0,0075	0,0011	0	0
0,0103	678515	0,008	0,0005	0	0
0,013	540636	0,0084	0,0004	0	0
0,0147	450399	0,0085	0,0002	0	0
0,0168	396849	0,0087	0,0002	0	0
0,0189	350687	0,0088	0,0001	0	0
0,0213	311523	0,0089	0,0001	0	0
0,0242	274982	0,0091	0,0001	0	0
0,0274	242446	0,0092	0,0001	0	0
0,0312	213802	0,0094	0,0002	0	0
0,0353	188404	0,0094	0,0001	0	0
0,04	166350	0,0095	0,0001	0	0
0,0454	146700	0,0096	0,0001	0	0
0,0516	129069	0,0097	0,0001	0	0
0,0585	113644	0,0098	0,0001	0	0
0,0666	100071	0,0099	0,0001	0	0
0,0758	87920	0,01	0,0001	0	0
0,0862	77297	0,0101	0,0001	0	0
0,0979	68038	0,0102	0,0001	0	0
0,1114	59835	0,0103	0,0001	0	0
0,1267	52575	0,0104	0,0001	0	0
0,1442	46214	0,0106	0,0002	0	0
0,1641	40613	0,0107	0,0001	0,001	0
0,1868	35690	0,0109	0,0002	0,001	0
0,2127	31350	0,0111	0,0002	0,001	0
0,2421	27536	0,0116	0,0005	0,001	0
0,2757	24188	0,0128	0,0012	0,002	0,001
0,2947	21890	0,0128	0	0,002	0
0,3168	20420	0,0128	0	0,002	0
0,3492	18767	0,0128	0	0,002	0
0,3608	17569	0,0128	0	0,002	0
0,3873	16692	0,0128	0	0,002	0
0,4022	15802	0,0128	0	0,002	0
0,431	14986	0,0128	0	0,002	0
0,4485	14185	0,0128	0	0,002	0

0,4885	13333	0,0128	0	0,002	0
0,5213	12363	0,0128	0	0,002	0
0,5401	11753	0,0128	0	0,002	0
0,5821	11128	0,0128	0	0,002	0
0,6153	10422	0,0128	0	0,002	0
0,6533	9839	0,0128	0	0,002	0
0,6946	9260	0,0128	0	0,002	0
0,7284	8768	0,0128	0	0,002	0
0,788	8236	0,0128	0	0,002	0
0,8269	7726	0,0128	0	0,002	0
0,8788	7317	0,0128	0	0,002	0
0,9386	6869	0,0128	0	0,002	0
0,9928	6462	0,0128	0	0,002	0
1,0543	6097	0,0128	0	0,002	0
1,1279	5721	0,0128	0	0,002	0
1,1904	5383	0,0128	0	0,002	0
1,2682	5077	0,0128	0	0,002	0
1,3441	4777	0,0128	0	0,002	0
1,4342	4493	0,0128	0	0,002	0
1,5226	4221	0,0128	0	0,002	0
1,6303	3960	0,0128	0	0,002	0
1,726	3718	0,0128	0	0,002	0
1,8276	3512	0,0128	0	0,002	0
1,962	3295	0,0128	0	0,002	0
2,0584	3103	0,0128	0	0,002	0
2,2042	2929	0,0128	0	0,002	0
2,3227	2757	0,0128	0	0,002	0
2,5163	2581	0,0128	0	0,002	0
2,6252	2426	0,0128	0	0,002	0
2,8028	2300	0,0128	0	0,002	0
2,9876	2156	0,0128	0	0,002	0
3,2063	2016	0,0128	0	0,002	0
3,3964	1890	0,0128	0	0,002	0
3,6157	1780	0,0128	0	0,002	0
3,7816	1687	0,0128	0	0,002	0
4,1798	1570	0,0128	0	0,002	0
4,3721	1459	0,0128	0	0,002	0
4,5961	1391	0,0128	0	0,002	0
4,8911	1316	0,0128	0	0,002	0
5,2188	1235	0,0128	0	0,002	0
5,4437	1170	0,0128	0	0,002	0
5,8002	1110	0,0128	0	0,002	0
6,1894	1041	0,0128	0	0,002	0
6,6402	973	0,0128	0	0,002	0
6,9623	917	0,0128	0	0,002	0
7,6277	856	0,0128	0	0,002	0
8,1222	793	0,0128	0	0,002	0
8,5609	748	0,0128	0	0,002	0

9,1354	705	0,0128	0	0,002	0
9,5989	666	0,0128	0	0,002	0
10,2719	628	0,0128	0	0,002	0
10,872	590	0,0128	0	0,002	0
11,4807	558	0,0128	0	0,002	0
12,2637	526	0,013	0,0002	0,008	0,006
12,9703	495	0,0132	0,0002	0,017	0,009
13,8132	466	0,0135	0,0003	0,03	0,013
14,7337	437	0,0138	0,0003	0,044	0,014
15,6985	410	0,0141	0,0002	0,056	0,012
16,6432	386	0,0143	0,0003	0,07	0,014
17,5945	365	0,0146	0,0002	0,084	0,013
18,7	344	0,0149	0,0003	0,101	0,018
19,8789	324	0,0152	0,0003	0,122	0,021
21,0093	305	0,0156	0,0003	0,144	0,022
22,3916	288	0,0161	0,0005	0,181	0,036
23,7028	271	0,0167	0,0006	0,226	0,045
25,1785	255	0,0175	0,0008	0,291	0,065
26,7373	240	0,0186	0,0011	0,38	0,089
28,9348	224	0,0201	0,0015	0,517	0,137
30,5004	210	0,0215	0,0013	0,645	0,128
32,2873	199	0,0228	0,0013	0,781	0,136
34,0123	188	0,0238	0,001	0,885	0,104
36,1136	178	0,025	0,0012	1,019	0,134
38,3641	168	0,0264	0,0014	1,187	0,168
40,8683	158	0,0282	0,0017	1,409	0,222
43,3103	148	0,0302	0,0021	1,69	0,281
45,9785	140	0,0331	0,0028	2,094	0,403
48,9626	131	0,037	0,0039	2,691	0,597
51,9963	124	0,0414	0,0044	3,41	0,719
55,107	117	0,0492	0,0078	4,751	1,341
58,9812	109	0,0572	0,0079	6,196	1,445
62,7882	103	0,0654	0,0082	7,805	1,609
66,7171	96	0,0746	0,0092	9,707	1,902
70,9792	91	0,0833	0,0088	11,641	1,934
75,3184	85	0,0894	0,0061	13,063	1,423
80,0607	80	0,0932	0,0038	14,002	0,939
85,0765	76	0,0961	0,0029	14,773	0,77
90,3335	71	0,0984	0,0024	15,436	0,663
95,9636	67	0,1005	0,002	16,04	0,604
101,912	63	0,1024	0,0019	16,642	0,603
108,333	59	0,1043	0,0019	17,283	0,64
115,2935	56	0,106	0,0017	17,909	0,626
122,6296	52	0,1074	0,0014	18,446	0,537
130,5202	49	0,1091	0,0017	19,117	0,671
138,4233	46	0,1105	0,0015	19,751	0,634
147,3012	44	0,1122	0,0016	20,495	0,744
155,7713	41	0,1136	0,0015	21,21	0,715

165,9696	39	0,1152	0,0016	22,031	0,822
175,8572	37	0,1168	0,0015	22,871	0,839
186,7743	34	0,1183	0,0015	23,761	0,89
198,5071	32	0,1199	0,0016	24,726	0,965
211,5927	30	0,1213	0,0014	25,673	0,947
225,6432	29	0,1226	0,0013	26,575	0,902
239,1416	27	0,1237	0,0011	27,396	0,822
254,4107	25	0,1245	0,0008	28,051	0,654
269,9036	24	0,1251	0,0006	28,566	0,515
286,9085	22	0,1256	0,0005	28,976	0,41
304,7833	21	0,1383	0,0128	41,065	12,089
324,3172	20	0,1412	0,0028	43,907	2,842
343,6149	19	0,1414	0,0002	44,17	0,262
365,6879	18	0,1415	0,0001	44,274	0,105
387,6242	17	0,1415	0	44,274	0
411,8633	16	0,1415	0	44,274	0
336,2314	17	0,1437	0,0021	46,822	2,548
273,5882	21	0,1437	0	46,822	0
224,9435	25	0,1437	0	46,822	0
184,2914	31	0,1437	0	46,822	0
149,4559	38	0,1437	0	46,822	0
122,4787	46	0,1437	0	46,822	0
100,2366	57	0,1437	0	46,822	0
81,9659	69	0,1437	0	46,822	0
66,9778	85	0,1437	0	46,822	0
54,6283	104	0,1437	0	46,822	0
44,5518	127	0,1437	0	46,822	0
36,4328	156	0,1357	-0,008	45,794	-1,029
29,268	192	0,1342	-0,0015	45,64	-0,153
24,0102	236	0,1322	-0,002	45,474	-0,166
19,7102	288	0,1303	-0,0019	45,345	-0,13
16,1769	351	0,1281	-0,0022	45,219	-0,126
13,0326	432	0,1242	-0,004	45,036	-0,183
10,5683	534	0,1219	-0,0023	44,949	-0,087
8,719	653	0,1205	-0,0014	44,906	-0,042
7,0407	800	0,1188	-0,0017	44,864	-0,042
5,781	982	0,1178	-0,001	44,844	-0,02
5,6658	1090	0,1173	-0,0005	44,835	-0,01
4,7632	1205	0,1166	-0,0007	44,823	-0,011
4,0372	1427	0,1159	-0,0007	44,814	-0,009
3,3653	1699	0,1146	-0,0014	44,798	-0,016
2,8433	2023	0,1135	-0,0011	44,787	-0,011
2,3874	2402	0,1124	-0,0011	44,778	-0,009
2,004	2861	0,1114	-0,001	44,771	-0,007
2,9991	2595	0,111	-0,0004	44,768	-0,003
3,5454	1919	0,111	0	44,768	0
4,6194	1554	0,111	0	44,768	0
5,0779	1289	0,111	0	44,768	0

6,4931	1094	0,111	0	44,768	0
6,7353	943	0,111	0	44,768	0
7,0035	908	0,111	0	44,768	0
7,7051	850	0,111	0	44,768	0
8,4923	772	0,111	0	44,768	0
8,7808	722	0,111	0	44,768	0
9,2778	691	0,111	0	44,768	0
9,7364	656	0,111	0	44,768	0
10,2673	624	0,111	0	44,768	0
10,6695	596	0,111	0	44,768	0
11,2639	569	0,111	0	44,768	0
11,7784	541	0,111	0	44,768	0
12,3843	516	0,111	0	44,768	0
13,0273	491	0,111	0	44,768	0
13,7492	466	0,111	0	44,768	0
14,4297	443	0,111	0	44,768	0
15,0737	423	0,111	0	44,768	0
15,8426	404	0,111	0	44,768	0
16,7184	383	0,111	0	44,768	0
17,5797	364	0,111	0	44,768	0
18,4025	347	0,111	0	44,768	0
19,2963	331	0,111	0	44,768	0
20,3464	315	0,111	0	44,768	0
21,3651	299	0,111	0	44,768	0
22,5117	284	0,111	0	44,768	0
23,5931	271	0,111	0	44,768	0
24,8628	258	0,111	0	44,768	0
26,1052	245	0,111	0	44,768	0
27,4083	233	0,1116	0,0006	44,818	0,05
29,0001	221	0,1123	0,0008	44,887	0,069
30,5674	209	0,1133	0,001	44,978	0,091
32,1745	199	0,1143	0,001	45,082	0,105
33,4692	190	0,1152	0,0009	45,176	0,094
35,1329	182	0,1165	0,0013	45,318	0,142
36,9905	173	0,1179	0,0014	45,477	0,159
38,8381	165	0,1193	0,0014	45,652	0,175
40,8773	157	0,1207	0,0014	45,832	0,18
42,9338	149	0,122	0,0013	46,001	0,169
45,1222	142	0,1233	0,0013	46,187	0,186
47,2782	135	0,1244	0,0011	46,355	0,168
49,6954	129	0,1255	0,0011	46,522	0,167
52,3264	122	0,1268	0,0013	46,727	0,205
55,0743	116	0,1279	0,0011	46,923	0,195
58,3842	110	0,1291	0,0012	47,14	0,217
61,5151	104	0,1301	0,001	47,34	0,2
64,7056	99	0,1311	0,001	47,532	0,192
67,6798	94	0,1319	0,0008	47,701	0,169
71,2359	90	0,1328	0,0009	47,899	0,198

74,9214	85	0,1336	0,0008	48,093	0,194
78,7759	81	0,1344	0,0008	48,29	0,196
82,5907	77	0,1351	0,0007	48,464	0,174
86,7909	74	0,1357	0,0006	48,639	0,175
91,2697	70	0,1364	0,0006	48,822	0,184
96,1165	67	0,137	0,0006	49,006	0,184
100,7593	63	0,1375	0,0005	49,171	0,164
105,9294	60	0,138	0,0005	49,323	0,152
111,7759	57	0,1384	0,0005	49,494	0,171
117,896	54	0,1388	0,0004	49,641	0,147
124,0583	52	0,1392	0,0004	49,784	0,143
130,1585	49	0,1395	0,0003	49,896	0,112
137,236	47	0,1398	0,0003	50,014	0,118
144,2215	44	0,14	0,0003	50,139	0,124
151,2965	42	0,1402	0,0002	50,24	0,102
159,1473	40	0,1405	0,0002	50,362	0,122
166,9187	38	0,1407	0,0002	50,458	0,096
175,3689	36	0,141	0,0003	50,61	0,151
184,6721	35	0,1412	0,0002	50,734	0,124
194,398	33	0,1414	0,0002	50,864	0,13
204,0693	31	0,1415	0,0002	50,962	0,098
215,2003	30	0,1417	0,0002	51,085	0,124
226,667	28	0,1419	0,0002	51,216	0,13
238,084	27	0,142	0,0001	51,284	0,069
250,456	26	0,1421	0,0001	51,38	0,096
262,8055	24	0,1423	0,0002	51,531	0,151
277,535	23	0,1424	0,0001	51,638	0,106
291,0161	22	0,1425	0,0001	51,721	0,084
305,8848	21	0,1425	0	51,721	0
322,5937	20	0,1426	0,0001	51,814	0,093
338,2433	19	0,1427	0,0001	51,911	0,097
356,7478	18	0,1427	0	51,911	0
374,1978	17	0,1427	0	51,911	0
392,2198	16	0,1427	0	51,911	0
412,0448	16	0,1427	0	51,911	0

0%BA-28 jours d'hydratation

Pressure	Mean Radius	Cumulative Pore Volume	Incremental Pore Volume	Cumulative Pore Area	Incremental Pore Area
(MPa)	(A)	(mL/g)	(mL/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)
0,0023	2758685	0	0	0	0
0,0042	2120414	0,0057	0,0057	0	0
0,0065	1219286	0,0079	0,0022	0	0
0,0081	861517	0,0086	0,0007	0	0
0,0103	686130	0,0092	0,0006	0	0
0,0132	539388	0,0096	0,0004	0	0
0,0167	422953	0,01	0,0004	0	0
0,019	350635	0,0101	0,0001	0	0
0,0213	310363	0,0103	0,0002	0	0
0,0242	274710	0,0104	0,0001	0	0
0,0273	242648	0,0106	0,0001	0	0
0,0311	214293	0,0109	0,0004	0	0
0,0353	188442	0,011	0	0	0
0,04	166218	0,0111	0,0001	0	0
0,0455	146523	0,0112	0,0001	0	0
0,0516	128960	0,0113	0,0001	0	0
0,0587	113577	0,0113	0,0001	0	0
0,0666	99935	0,0114	0,0001	0	0
0,0758	87946	0,0115	0,0001	0	0
0,086	77372	0,0116	0,0001	0	0
0,098	68046	0,0117	0,0001	0	0
0,1114	59794	0,0118	0,0001	0	0
0,1266	52604	0,0119	0,0001	0	0
0,1442	46242	0,0121	0,0001	0,001	0
0,1641	40621	0,0123	0,0002		0
0,1867	35699	0,0124	0,0002	0,001	0
0,2127	31355	0,0128	0,0003	0,001	0
0,2421	27532	0,0138	0,001	0,002	0,001
0,2756	24188	0,0165	0,0027	0,004	0,002
0,2943	21907	0,0165	0	0,004	0
0,3138	20529	0,0165	0	0,004	0
0,3368	19192	0,0165	0	0,004	0
0,3602	17911	0,0165	0	0,004	0
0,382	16816	0,0165	0	0,004	0
0,3987	15981	0,0165	0	0,004	0
0,4303	15064	0,0165	0	0,004	0
0,4489	14190	0,0165	0	0,004	0
0,4834	13395	0,0165	0	0,004	0
0,5054	12618	0,0165	0	0,004	0
0,5491	11847	0,0165	0	0,004	0
0,5765	11086	0,0165	0	0,004	0

0,6228	10413	0,0165	0	0,004	0
0,6503	9799	0,0165	0	0,004	0
0,6928	9294	0,0165	0	0,004	0
0,7404	8710	0,0165	0	0,004	0
0,7735	8241	0,0165	0	0,004	0
0,8254	7807	0,0165	0	0,004	0
0,8746	7342	0,0165	0	0,004	0
0,9364	6894	0,0165	0	0,004	0
0,9886	6483	0,0165	0	0,004	0
1,0605	6093	0,0165	0	0,004	0
1,1152	5735	0,0165	0	0,004	0
1,1902	5415	0,0165	0	0,004	0
1,2715	5071	0,0165	0	0,004	0
1,345	4770	0,0165	0	0,004	0
1,4303	4497	0,0165	0	0,004	0
1,5264	4222	0,0165	0	0,004	0
1,6076	3982	0,0165	0	0,004	0
1,7113	3761	0,0165	0	0,004	0
1,842	3514	0,0165	0	0,004	0
1,9774	3269	0,0165	0	0,004	0
2,1336	3038	0,0165	0	0,004	0
2,1895	2885	0,0165	0	0,004	0
2,3456	2753	0,0165	0	0,004	0
2,4816	2585	0,0165	0	0,004	0
2,6244	2444	0,0165	0	0,004	0
2,8014	2301	0,0165	0	0,004	0
3,0298	2142	0,0165	0	0,004	0
3,1512	2018	0,0165	0	0,004	0
3,3645	1916	0,0165	0	0,004	0
3,6232	1787	0,0165	0	0,004	0
3,8469	1671	0,0165	0	0,004	0
4,096	1572	0,0165	0	0,004	0
4,3441	1479	0,0165	0	0,004	0
4,5836	1398	0,0165	0	0,004	0
4,8721	1320	0,0165	0	0,004	0
5,1194	1249	0,0165	0	0,004	0
5,5201	1174	0,0165	0	0,004	0
5,8994	1093	0,0165	0	0,004	0
6,1974	1031	0,0165	0	0,004	0
6,5436	979	0,0165	0	0,004	0
6,9448	925	0,0165	0	0,004	0
7,7239	853	0,0165	0	0,004	0
8,1444	786	0,0165	0	0,004	0
8,5109	749	0,0165	0	0,004	0
9,0477	711	0,0165	0	0,004	0
9,6763	667	0,0165	0	0,004	0
10,2527	626	0,0165	0	0,004	0
10,8835	591	0,0165	0	0,004	0
11,577	556	0,0165	0	0,004	0
12,2488	524	0,0165	0	0,004	0
13,007	494	0,0165	0	0,004	0

13,8225	465	0,0165	0	0,004	0
14,6998	438	0,0165	0	0,004	0
15,7266	410	0,0165	0	0,004	0
16,5629	386	0,0165	0	0,004	0
17,6879	364	0,0165	0	0,004	0
18,6791	343	0,0165	0	0,004	0
19,8348	324	0,0165	0	0,004	0
21,0657	305	0,0165	0	0,004	0
22,4118	287	0,0165	0	0,004	0
23,8296	270	0,0165	0	0,004	0
25,2294	254	0,0165	0	0,004	0
26,8314	240	0,0165	0	0,004	0
28,8801	224	0,0165	0	0,004	0
30,6333	210	0,0165	0	0,004	0
32,419	198	0,0165	0	0,004	0
34,043	188	0,0168	0,0003	0,035	0,031
36,6516	177	0,018	0,0012	0,171	0,136
38,457	166	0,019	0,001	0,29	0,119
41,0184	157	0,0202	0,0012	0,443	0,153
43,5102	148	0,0215	0,0013	0,621	0,178
46,166	139	0,0228	0,0013	0,81	0,189
48,894	131	0,0243	0,0014	1,026	0,217
51,9926	124	0,0262	0,0019	1,333	0,307
55,2229	116	0,0286	0,0024	1,746	0,414
59,1221	109	0,032	0,0034	2,368	0,621
62,8945	102	0,0361	0,0042	3,181	0,813
66,7662	96	0,0444	0,0083	4,909	1,728
70,8171	91	0,0503	0,0059	6,211	1,303
75,1887	85	0,0562	0,0059	7,594	1,382
79,8538	81	0,0636	0,0073	9,415	1,821
84,867	76	0,0711	0,0075	11,389	1,974
90,1512	71	0,0783	0,0072	13,414	2,025
96,0001	67	0,0835	0,0052	14,959	1,545
102,309	63	0,0872	0,0037	16,141	1,182
108,3544	59	0,0895	0,0023	16,929	0,788
115,2106	56	0,0914	0,0019	17,621	0,692
123,0141	52	0,0933	0,0019	18,331	0,71
130,0866	49	0,0948	0,0015	18,938	0,607
138,2036	47	0,0963	0,0015	19,565	0,627
147,0815	44	0,098	0,0018	20,365	0,8
156,0016	41	0,0996	0,0016	21,162	0,797
165,5112	39	0,1011	0,0015	21,933	0,77
176,1921	37	0,1026	0,0015	22,732	0,799
187,149	34	0,1038	0,0012	23,454	0,722
198,8022	32	0,105	0,0011	24,153	0,699
212,7483	30	0,1058	0,0008	24,706	0,553
225,9781	28	0,1065	0,0007	25,167	0,462
239,6854	27	0,1091	0,0026	27,1	1,932
254,0319	25	0,1108	0,0018	28,514	1,414
270,0619	24	0,1123	0,0014	29,708	1,195
287,1563	22	0,1139	0,0016	31,174	1,465

304,8549	21	0,1153	0,0014	32,489	1,315
323,9885	20	0,1166	0,0013	33,775	1,286
343,3583	19	0,1176	0,0011	34,906	1,131
366,3341	18	0,1191	0,0015	36,606	1,7
388,2778	17	0,1203	0,0011	37,974	1,367
411,9225	16	0,1208	0,0006	38,722	0,748

1,5% BA 7 jours d'hydratation

Pressure	Mean Radius	Cumulative Pore Volume	Incremental Pore Volume	Cumulative Pore Area	Incremental Pore Area
(MPa)	(A)	(mL/g)	(mL/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)
0,0023	2731856	0	0	0	0
0,0043	2089532	0,0023	0,0023	0	0
0,0067	1187294	0,0036	0,0012	0	0
0,0093	799618	0,0041	0,0006	0	0
0,0117	601884	0,0045	0,0003	0	0
0,0149	474744	0,0049	0,0004	0	0
0,0169	393483	0,005	0,0001	0	0
0,019	348425	0,0052	0,0002	0	0
0,0215	308802	0,0053	0,0001	0	0
0,0243	273218	0,0054	0,0001	0	0
0,0275	241311	0,0057	0,0002	0	0
0,0311	213509	0,0058	0,0001	0	0
0,0352	188971	0,0059	0,0001	0	0
0,04	166552	0,006	0,0001	0	0
0,0453	146703	0,0061	0,0001	0	0
0,0515	129303	0,0062	0,0001	0	0
0,0585	113804	0,0063	0,0001	0	0
0,0667	100039	0,0064	0,0001	0	0
0,0757	87964	0,0065	0,0001	0	0
0,0862	77385	0,0066	0,0001	0	0
0,0979	68033	0,0067	0,0001	0	0
0,1115	59820	0,0069	0,0001	0	0
0,1267	52579	0,0071	0,0003	0	0
0,1442	46228	0,0073	0,0002	0,001	0
0,1641	40614	0,0075	0,0002	0,001	0
0,1868	35689	0,0077	0,0002	0,001	0
0,2127	31352	0,0079	0,0003	0,001	0
0,2421	27539	0,0082	0,0003	0,001	0
0,2756	24191	0,0085	0,0003	0,001	0
0,2983	21762	0,0085	0	0,001	0
0,3189	20228	0,0085	0	0,001	0
0,3392	18968	0,0085	0	0,001	0
0,3543	17990	0,0085	0	0,001	0
0,3764	17082	0,0085	0	0,001	0
0,4002	16073	0,0085	0	0,001	0
0,4319	15007	0,0085	0	0,001	0
0,4581	14023	0,0085	0	0,001	0
0,482	13274	0,0085	0	0,001	0
0,511	12570	0,0085	0	0,001	0
0,5434	11838	0,0085	0	0,001	0
0,5766	11144	0,0085	0	0,001	0

0,6088	10527	0,0085	0	0,001	0
0,6498	9919	0,0085	0	0,001	0
0,6897	9318	0,0085	0	0,001	0
0,7294	8794	0,0085	0	0,001	0
0,7787	8278	0,0085	0	0,001	0
0,8274	7771	0,0085	0	0,001	0
0,8771	7322	0,0085	0	0,001	0
0,9356	6886	0,0085	0	0,001	0
0,9989	6453	0,0085	0	0,001	0
1,0497	6091	0,0085	0	0,001	0
1,1213	5750	0,0085	0	0,001	0
1,1925	5394	0,0085	0	0,001	0
1,2643	5080	0,0085	0	0,001	0
1,3388	4794	0,0085	0	0,001	0
1,436	4500	0,0085	0	0,001	0
1,5231	4218	0,0085	0,0001	0,002	0
1,6084	3985	0,0086	0,0001	0,002	0
1,7093	3762	0,0087	0,0001	0,002	0
1,819	3538	0,0087	0,0001	0,003	0
1,9545	3309	0,0088	0,0001	0,003	0,001
2,0575	3110	0,0089	0	0,004	0
2,2154	2922	0,0089	0,0001	0,004	0,001
2,3522	2733	0,009	0,0001	0,005	0
2,5036	2571	0,0091	0,0001	0,005	0,001
2,6404	2426	0,0091	0	0,006	0
2,8094	2290	0,0093	0,0001	0,007	0,001
2,9823	2155	0,0093	0,0001	0,007	0,001
3,1886	2023	0,0094	0,0001	0,008	0,001
3,3798	1900	0,0094	0,0001	0,009	0,001
3,6064	1787	0,0095	0,0001	0,009	0,001
3,7905	1687	0,0096	0,0001	0,01	0,001
4,0225	1597	0,0096	0,0001	0,011	0,001
4,3157	1497	0,0097	0,0001	0,012	0,001
4,5554	1407	0,0098	0,0001	0,013	0,001
4,9038	1320	0,0099	0,0001	0,014	0,001
5,2025	1235	0,0099	0	0,014	0
5,4678	1169	0,0099	0	0,015	0,001
5,8763	1101	0,01	0,0001	0,017	0,002
6,1446	1038	0,0102	0,0001	0,019	0,002
6,5559	983	0,0103	0,0002	0,023	0,003
7,0362	919	0,0104	0,0001	0,025	0,002
7,6036	853	0,0105	0,0001	0,028	0,003
8,1169	794	0,0106	0,0001	0,03	0,002
8,5627	748	0,0107	0,0001	0,032	0,002
9,1588	704	0,0108	0,0001	0,035	0,003
9,6122	665	0,0109	0,0001	0,039	0,004
10,2172	629	0,011	0	0,04	0,001
10,8768	592	0,0111	0,0001	0,043	0,003
11,5365	557	0,0112	0,0001	0,046	0,003
12,2631	524	0,0112	0,0001	0,05	0,004
12,9328	495	0,0114	0,0001	0,055	0,005

13,7972	467	0,0115	0,0001	0,059	0,004
14,7115	438	0,0116	0,0002	0,066	0,007
15,581	412	0,0117	0,0001	0,072	0,006
16,5596	388	0,0119	0,0002	0,082	0,01
17,5176	366	0,0121	0,0002	0,09	0,008
18,6236	345	0,0123	0,0002	0,103	0,013
19,7659	325	0,0126	0,0002	0,118	0,015
20,9761	306	0,0128	0,0002	0,134	0,016
22,3538	288	0,0131	0,0003	0,156	0,022
23,6728	271	0,0135	0,0003	0,181	0,025
25,1408	256	0,014	0,0006	0,225	0,044
26,7449	241	0,0147	0,0007	0,282	0,057
28,7192	225	0,0158	0,0011	0,378	0,097
30,4456	211	0,0171	0,0013	0,499	0,121
32,2356	199	0,0187	0,0017	0,668	0,169
34,1191	188	0,0204	0,0016	0,843	0,175
36,188	178	0,0225	0,0021	1,078	0,235
38,3515	167	0,0247	0,0023	1,349	0,271
40,689	158	0,0273	0,0026	1,676	0,327
43,3821	148	0,0302	0,0029	2,069	0,394
45,9808	140	0,0335	0,0032	2,532	0,463
48,9524	131	0,0375	0,004	3,147	0,615
51,9438	124	0,0422	0,0047	3,901	0,754
55,2387	116	0,0477	0,0055	4,852	0,95
58,9438	109	0,0541	0,0064	6,023	1,172
62,7931	103	0,0612	0,0071	7,406	1,383
66,8613	96	0,0692	0,008	9,066	1,66
70,8449	91	0,0775	0,0083	10,898	1,832
75,3333	85	0,086	0,0085	12,886	1,988
79,8043	80	0,0935	0,0075	14,741	1,855
84,7081	76	0,0987	0,0053	16,126	1,385
90,1069	71	0,1018	0,0031	16,988	0,862
95,6027	67	0,104	0,0022	17,654	0,666
101,6755	63	0,1061	0,0021	18,313	0,658
108,1287	59	0,1082	0,0021	19,003	0,69
115,6413	56	0,1103	0,0022	19,783	0,78
122,4651	52	0,112	0,0017	20,423	0,641
130,7362	49	0,1139	0,0019	21,18	0,757
138,6691	46	0,1157	0,0018	21,972	0,792
146,6816	44	0,1173	0,0016	22,711	0,739
156,3503	41	0,119	0,0017	23,527	0,815
165,83	39	0,1209	0,0019	24,522	0,995
175,9737	37	0,1226	0,0016	25,424	0,903
187,0027	34	0,1241	0,0015	26,31	0,886
198,8076	32	0,1257	0,0016	27,291	0,98
211,7838	30	0,1268	0,0011	27,986	0,695
225,7199	29	0,1289	0,0022	29,512	1,526
239,7132	27	0,1302	0,0012	30,439	0,928
253,7562	25	0,1315	0,0014	31,521	1,082
269,7663	24	0,133	0,0014	32,721	1,2
287,8803	22	0,1341	0,0012	33,748	1,028

305,8401	21	0,1351	0,001	34,724	0,976
323,8919	20	0,1364	0,0012	35,979	1,255
344,4753	19	0,1373	0,0009	36,978	0,999
366,3668	18	0,1383	0,001	38,076	1,098
387,6763	17	0,1392	0,0009	39,203	1,127
411,7661	16	0,1402	0,001	40,478	1,274

1,5%BA 28 jours d'hydratation

	Mean	Cumulative	Incremental	Cumulative	Incremental
Pressure	Radius	Pore Volume	Pore Volume	Pore Area	Pore Area
(MPa)	(A)	(mL/g)	(mL/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)
0,0023	2655666	0	0	0	0
0,0043	2058210	0,0092	0,0092	0	0
0,0066	1201889	0,0124	0,0031	0	0
0,0093	807882	0,0145	0,0021	0	0
0,0118	599771	0,015	0,0005	0	0
0,015	471330	0,0155	0,0005	0	0
0,0167	394385	0,0157	0,0002	0	0
0,0191	349994	0,016	0,0003	0	0
0,0215	308563	0,0161	0,0001	0	0
0,0242	273613	0,0163	0,0002	0	0
0,0274	242417	0,0167	0,0004	0	0
0,0312	213615	0,0168	0,0001	0	0
0,0353	188060	0,017	0,0001	0	0
0,0401	165958	0,0171	0,0001	0	0
0,0454	146330	0,0172	0,0001	0	0
0,0515	129148	0,0173	0,0001	0	0
0,0587	113649	0,0174	0,0001	0	0
0,0666	99980	0,0175	0,0001	0	0
0,0757	88028	0,0177	0,0002	0	0
0,086	77425	0,0178	0,0001	0	0
0,0979	68091	0,0179	0,0001	0,001	0
0,1114	59840	0,0181	0,0002	0,001	0
0,1268	52564	0,0182	0,0001	0,001	0
0,1442	46201	0,0184	0,0002	0,001	0
0,1641	40620	0,0186	0,0002	0,001	0
0,1868	35692	0,0189	0,0003	0,001	0
0,2127	31348	0,0193	0,0005	0,001	0
0,2421	27536	0,0212	0,0019	0,003	0,001
0,2756	24190	0,0245	0,0033	0,005	0,003
0,2938	21924	0,0245	0	0,005	0
0,3191	20380	0,0245	0	0,005	0
0,33	19216	0,0245	0	0,005	0
0,3576	18165	0,0245	0	0,005	0
0,3786	16952	0,0245	0	0,005	0
0,3992	16044	0,0245	0	0,005	0
0,4237	15167	0,0245	0	0,005	0
0,4629	14093	0,0245	0	0,005	0
0,4816	13208	0,0245	0	0,005	0
0,517	12503	0,0245	0	0,005	0
0,5398	11805	0,0245	0	0,005	0
0,5767	11180	0,0245	0	0,005	0
0,6124	10496	0,0245	0	0,005	0

0,6519	9873	0,0245	0	0,005	0
0,6869	9321	0,0245	0	0,005	0
0,7318	8799	0,0245	0	0,005	0
0,7758	8278	0,0245	0	0,005	0
0,828	7784	0,0245	0	0,005	0
0,8796	7309	0,0245	0	0,005	0
0,9293	6899	0,0245	0	0,005	0
0,9889	6507	0,0245	0	0,005	0
1,06	6094	0,0245	0	0,005	0
1,1162	5734	0,0245	0	0,005	0
1,1985	5394	0,0245	0	0,005	0
1,2757	5045	0,0245	0	0,005	0
1,3563	4742	0,0245	0	0,005	0
1,447	4453	0,0245	0	0,005	0
1,5191	4207	0,0245	0	0,005	0
1,6271	3968	0,0245	0	0,005	0
1,7082	3741	0,0245	0	0,005	0
1,8679	3494	0,0245	0	0,005	0
1,9941	3232	0,0245	0	0,005	0
2,0933	3053	0,0245	0	0,005	0
2,2343	2885	0,0245	0	0,005	0
2,3714	2710	0,0245	0	0,005	0
2,4825	2570	0,0245	0	0,005	0
2,6579	2429	0,0245	0	0,005	0
2,7903	2290	0,0245	0	0,005	0
3,0058	2154	0,0245	0	0,005	0
3,1791	2018	0,0245	0	0,005	0
3,3911	1900	0,0245	0	0,005	0
3,6203	1780	0,0246	0,0001	0,006	0,001
3,8784	1665	0,0248	0,0002	0,009	0,003
4,1061	1563	0,025	0,0002	0,011	0,002
4,3885	1470	0,0253	0,0003	0,015	0,004
4,5972	1389	0,0256	0,0003	0,02	0,004
4,8407	1322	0,026	0,0004	0,025	0,006
5,207	1243	0,0264	0,0004	0,032	0,006
5,5463	1161	0,0265	0,0001	0,034	0,002
5,801	1100	0,0266	0,0001	0,035	0,001
6,1635	1043	0,0267	0,0001	0,037	0,002
6,5386	983	0,0268	0,0001	0,039	0,002
6,9664	924	0,0268	0	0,04	0,001
7,6159	857	0,027	0,0002	0,045	0,005
8,1277	793	0,0272	0,0002	0,05	0,005
8,6575	744	0,0273	0,0001	0,052	0,003
9,1453	701	0,0275	0,0001	0,056	0,004
9,6997	662	0,0276	0,0001	0,061	0,004
10,2648	625	0,0277	0,0001	0,064	0,003
10,9571	588	0,0278	0,0001	0,069	0,005
11,56	554	0,028	0,0001	0,074	0,005
12,3252	523	0,0281	0,0001	0,078	0,004
13,0888	491	0,0283	0,0002	0,087	0,009
13,8481	463	0,0284	0,0001	0,09	0,003

14,7901	436	0,0285	0,0001	0,095	0,005
15,6693	410	0,0287	0,0002	0,104	0,009
16,5698	387	0,0288	0,0001	0,111	0,007
17,6751	365	0,029	0,0002	0,121	0,01
18,6469	344	0,0291	0,0001	0,129	0,008
19,799	325	0,0293	0,0002	0,14	0,011
21,0766	305	0,0295	0,0001	0,15	0,009
22,3781	287	0,0297	0,0002	0,165	0,015
23,6975	271	0,0299	0,0003	0,183	0,018
25,2593	255	0,0302	0,0003	0,203	0,02
26,7597	240	0,0305	0,0003	0,23	0,027
28,9996	224	0,0311	0,0006	0,284	0,054
30,5528	210	0,0316	0,0005	0,332	0,048
32,3783	198	0,0323	0,0007	0,404	0,072
34,1096	188	0,033	0,0007	0,476	0,072
36,3452	177	0,0341	0,0011	0,601	0,125
38,3297	167	0,0353	0,0011	0,738	0,137
40,7393	158	0,0367	0,0014	0,92	0,181
43,4499	148	0,0384	0,0017	1,146	0,227
46,1406	139	0,04	0,0017	1,388	0,241
48,973	131	0,0419	0,0018	1,666	0,278
51,9795	124	0,0439	0,0021	2,001	0,336
55,2099	116	0,0464	0,0025	2,431	0,43
59,3329	109	0,05	0,0035	3,074	0,643
62,9809	102	0,0541	0,0041	3,881	0,806
66,4673	96	0,0588	0,0047	4,86	0,979
70,7494	91	0,0647	0,0059	6,15	1,29
75,0365	86	0,0712	0,0065	7,67	1,521
79,7936	81	0,0784	0,0072	9,463	1,792
84,7371	76	0,0856	0,0073	11,377	1,914
90,3497	71	0,0923	0,0066	13,233	1,856
95,537	67	0,0982	0,0059	14,991	1,758
101,7465	63	0,1022	0,0041	16,28	1,289
108,0207	60	0,1045	0,0023	17,05	0,769
115,5407	56	0,1067	0,0021	17,818	0,769
122,7773	52	0,1083	0,0016	18,433	0,615
130,193	49	0,1097	0,0014	19,013	0,58
138,1807	47	0,1111	0,0014	19,597	0,584
146,9641	44	0,1124	0,0013	20,202	0,605
156,4687	41	0,1136	0,0012	20,776	0,574
166,1822	39	0,1148	0,0012	21,386	0,61
175,9901	36	0,1159	0,0011	21,994	0,608
186,9868	34	0,1169	0,0011	22,618	0,624
198,6276	32	0,118	0,001	23,259	0,641
212,4046	30	0,1192	0,0012	24,036	0,777
225,2341	29	0,1201	0,001	24,713	0,677
239,3617	27	0,1211	0,001	25,432	0,719
254,6432	25	0,1222	0,0011	26,31	0,878
270,4668	24	0,1232	0,001	27,122	0,813
287,3001	22	0,1241	0,0009	27,954	0,831
305,6155	21	0,1251	0,001	28,905	0,951

323,9036	20	0,126	0,0009	29,771	0,866
343,639	19	0,1267	0,0008	30,613	0,842
365,5628	18	0,1276	0,0009	31,588	0,976
388,5559	17	0,1285	0,0009	32,669	1,08
411,85	16	0,1294	0,0009	33,815	1,147

## Annexe V : Caractérisation de surface

### V.a. pH

#### Sur eau de cure des pastilles de pâte de ciment CEM I (E/C=0,315)

pH de l'eau de cure

A 3 jours, le pH de l'eau de cure de 6 tubes a été mesuré

A 10 jours, le pH de l'eau de cure de 4 tubes a été mesuré

Pour les autres échéances (165 jours, 220 jours, 305 jours, 380 jours et 420 jours), le pH de l'eau de cure d'un seul tube de conservation a été testé, les autres ayant été utilisés pour d'autres mesures.

3 jours		
échantillon	0%BA	1,5%BA
1	12,94	12,98
2	12,93	12,97
3	12,89	12,9
4	12,94	12,93
5	12,97	12,93
6	12,93	12,99
moyenne	12,93	12,95
ecart-type	0,03	0,04
10 jours		
échantillon	0%BA	1,5%BA
1	12,77	12,77
2	12,68	12,82
3	12,82	12,8
4	12,78	12,76
moyenne	12,76	12,79
ecart-type	0,06	0,03
	0%BA	1,5%BA
165 jours	12,9	12,98
220 jours	12,81	12,9
305 jours	12,92	12,98
380 jours	12,93	12,98
420 jours	12,88	12,91

## pH de surface

Les mesures de pH de surface ont été réalisées sur plusieurs échantillons de pâte cimentaire, en fonction des échéances :

	nombre d'échantillons testés	
âge (jours)	0% BA	1,5% BA
15	9	9
171	4	4
226	4	4
311	4	4
387	4	4
426	3	3

15 jours		
	0% BA	1,5% BA
échantillon 1	12,26	12,55
échantillon 2	12,29	12,43
échantillon 3	12,29	12,38
échantillon 4	12,23	12,38
échantillon 5	12,32	12,32
échantillon 6	12,48	12,45
échantillon 7	12,46	12,48
échantillon 8	12,37	12,51
échantillon 9	12,34	12,42
moyenne	12,34	12,44
écart-type	0,09	0,07

171 jours		
	0% BA	1,5% BA
échantillon 1	12,28	12,25
échantillon 2	12,32	12,27
échantillon 3	12,27	12,17
échantillon 4	12,19	12,22
moyenne	12,27	12,23
écart-type	0,05	0,04

226 jours		
	<b>0% BA</b>	<b>1,5% BA</b>
échantillon 1	12,27	12,22
échantillon 2	12,27	12,2
échantillon 3	12,33	12,17
échantillon 4	12,46	12,2
moyenne	12,33	12,20
écart-type	0,09	0,03

311 jours		
	<b>0% BA</b>	<b>1,5% BA</b>
échantillon 1	12,36	12,65
échantillon 2	12,46	12,46
échantillon 3	12,27	12,4
échantillon 4	12,41	12,33
moyenne	12,38	12,46
écart-type	0,08	0,14

387 jours		
	<b>0% BA</b>	<b>1,5% BA</b>
échantillon 1	12,48	12,44
échantillon 2	12,51	12,48
échantillon 3	12,42	12,33
échantillon 4	12,34	12,56
moyenne	12,44	12,45
écart-type	0,08	0,10

426 jours		
	<b>0% BA</b>	<b>1,5% BA</b>
échantillon 1	12,56	12,33
échantillon 2	12,46	12,26
échantillon 3	12,42	12,33
moyenne	12,48	12,31
écart-type	0,07	0,04

## V.b. Rugosité

Sur pastilles de pâte cimentaires ayant subi le protocole de réalisation et de conservation explicité au chapitre II, à 3 jours, 10 jours et 22 jours.

3 jours	Ra ( $\mu\text{m}$ )		
	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
	1,17	0,765	1,01
	1,41	0,649	0,997
	1,62	0,621	0,725
	1,21	0,848	0,793
	1,13	0,765	1,07
	1,44	0,74	0,958
	1,68	0,647	0,843
	1,3	0,729	0,919
	0,933	1,13	0,927
	0,623	0,982	1,08
	1,39	0,805	0,864
	1,17	0,797	0,845
	1,39	0,726	0,869
	1,33	0,815	1,13
	1,08	0,815	0,893
	1,18	0,902	0,798
	1,27	0,8	0,716
	1,22	1	0,959
	1,24	1,28	0,787
	0,958	0,833	0,871
	1,29	0,777	0,803
	1,17	0,703	0,884
	1,19	0,633	0,586
	1,38	0,782	0,806
Ra max	1,68	1,28	1,13
Ra min	0,623	0,621	0,586
Ra moyen	1,241	0,814	0,881
Variance	0,046	0,023	0,015
Ecart-type	0,154	0,106	0,095
Ra moyen 3 échantillons		0,8474375	

10 jours	Ra ( $\mu\text{m}$ )		
	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
	0,916	0,965	1,29
	1,28	0,989	1,02
	0,941	1,1	0,884
	1,01	1,12	0,872
	1,14	1,12	0,963
	1,01	1,05	0,959
	1,15	1,23	0,792
	1,21	0,898	1,12
	1,08	0,985	0,839
	1,03	0,682	0,942
	0,812	0,924	1,16
	0,828	0,764	1,08
	1,22	1,09	1,03
	0,972	0,921	0,828
	0,959	0,922	1,16
	1	1,03	1,19
	0,867	0,889	0,975
	0,921	0,72	0,921
	1,06	0,818	0,95
	1,24	0,861	0,912
	0,952	0,904	1,37
	0,915	0,996	1,03
	0,901	0,855	0,848
	0,851	1,04	0,851
Ra max	1,28	1,23	1,37
Ra min	0,812	0,682	0,792
Ra moyen	1,011	0,953	0,999
Variance	0,018	0,017	0,022
Ecart-type	0,109	0,107	0,121
Ra moyen 3 échantillons		0,98783333	

	Ra ( $\mu\text{m}$ )		
22 jours	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
	1,15	0,931	1,11
	0,856	1,28	0,938
	0,865	1	0,91
	1	0,883	0,807
	1,09	0,779	0,945
	0,908	0,794	0,882
	1,09	0,889	1,03
	1,03	1,01	1,02
	0,799	1,03	0,928
	1,15	0,755	1,04
	0,718	0,677	0,651
	0,809	0,81	1,04
	0,604	1,12	0,83
	0,986	0,882	1,01
	1,16	0,773	1,02
	0,952	0,83	1,04
	0,904	0,75	0,991
	0,878	0,71	0,739
	0,878	0,901	0,815
	0,851	0,77	0,908
	0,966	0,767	0,937
	0,889	0,733	0,791
	0,763	0,748	0,905
	0,829	0,775	0,833
Ra max	1,16	1,28	1,11
Ra min	0,604	0,677	0,651
Ra moyen	0,922	0,858	0,922
Variance	0,019	0,020	0,012
Ecart-type	0,113	0,112	0,089
Ra moyen 3 échantillons		0,90058333	

## Annexe VI : Angle de contact dynamique

Sur pastille de pâte cimentaire à base de CEM I présentant un rapport E/C=0,315

Chaque essai est nommé d'après la nomenclature suivante : N°échantillon- N°Goutte-Pourcentage de BA

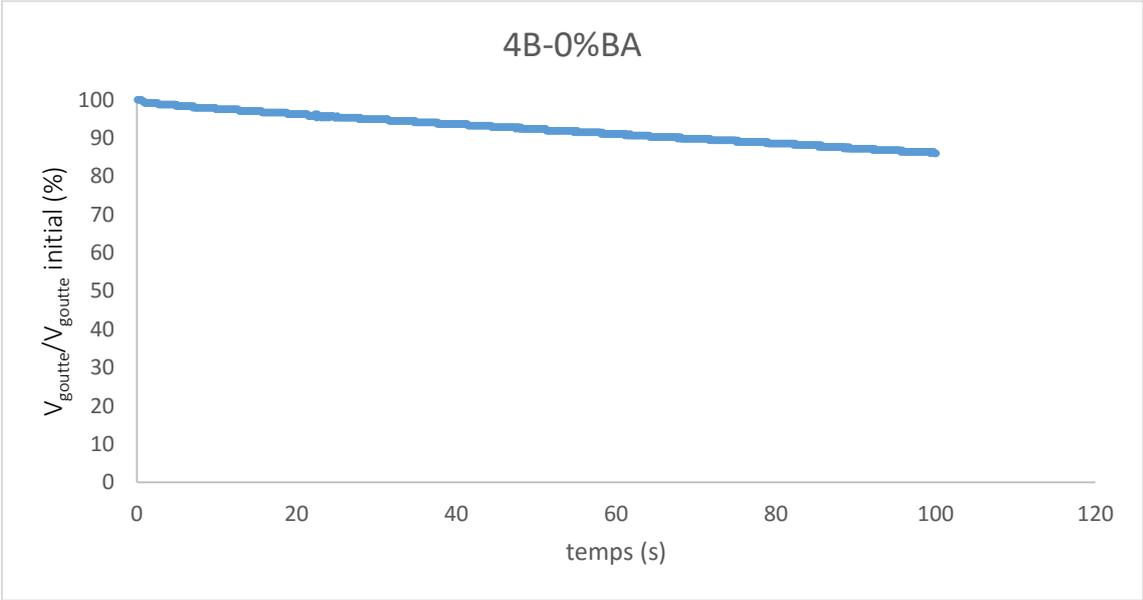
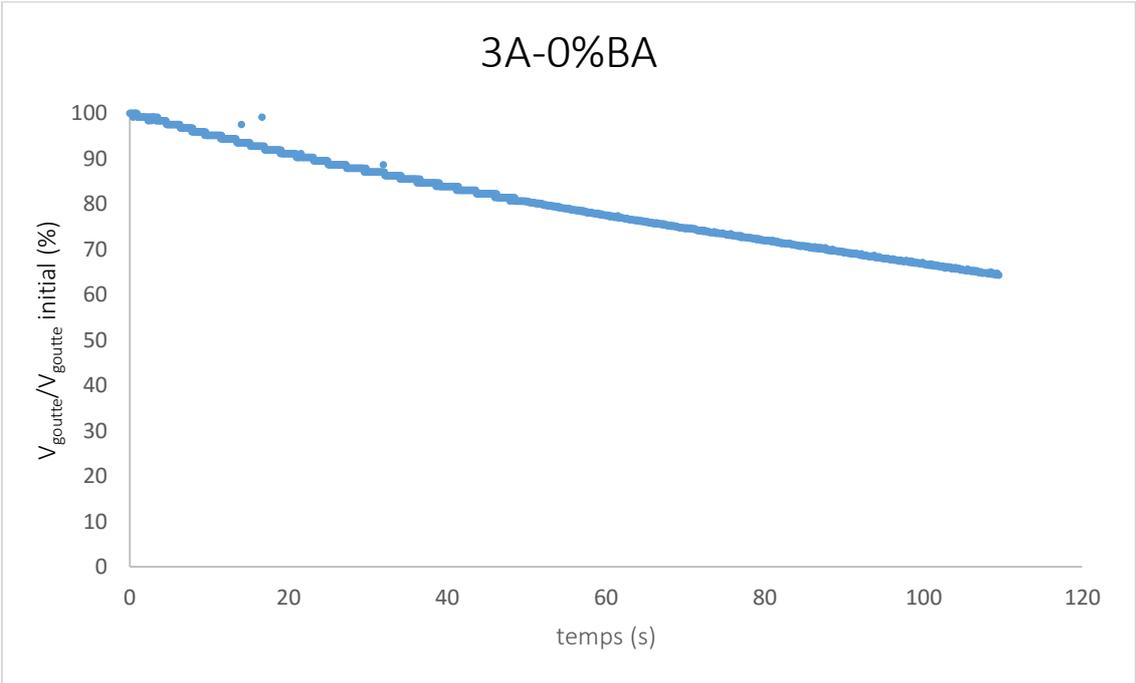
Exemple : 3A-0%BA : pastille n°3, goutte A, 0% de bioadjuvant

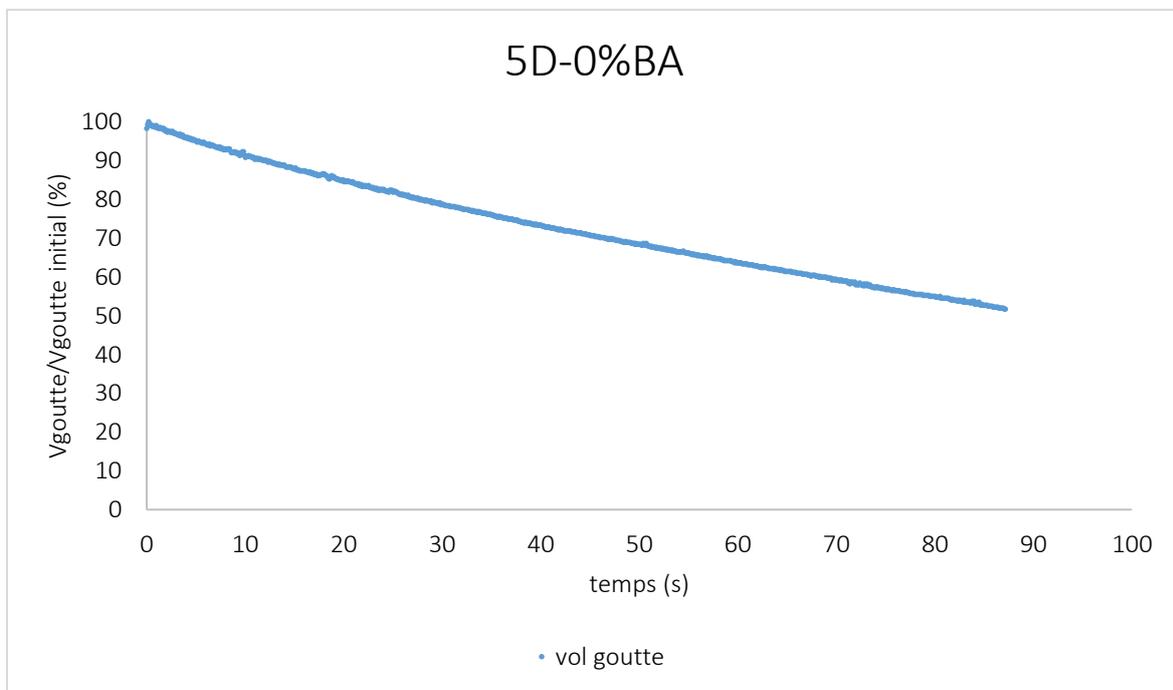
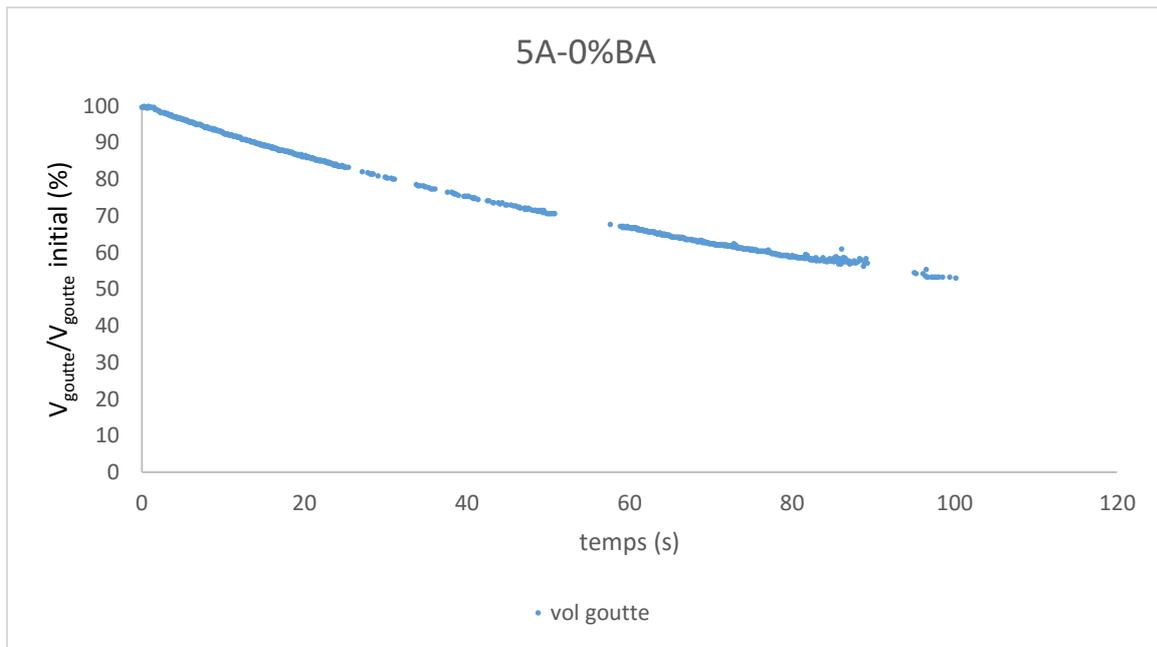
### VI.a. Evolution du volume de la goutte en fonction du temps

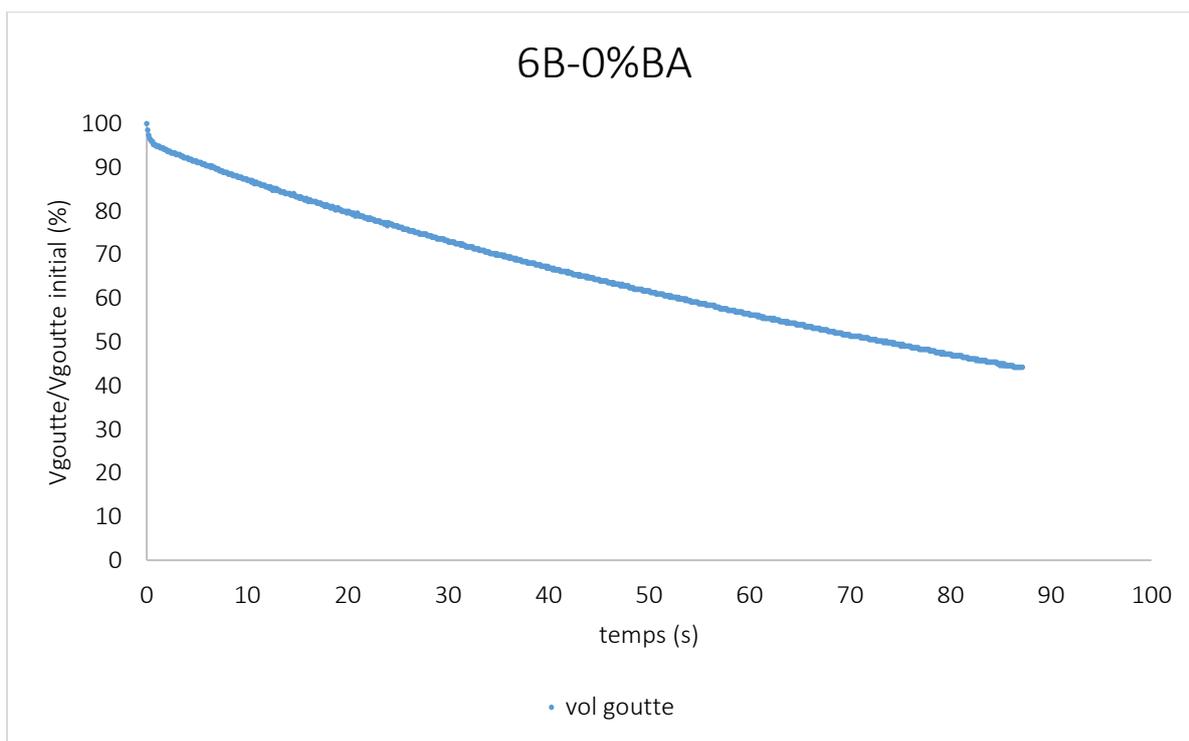
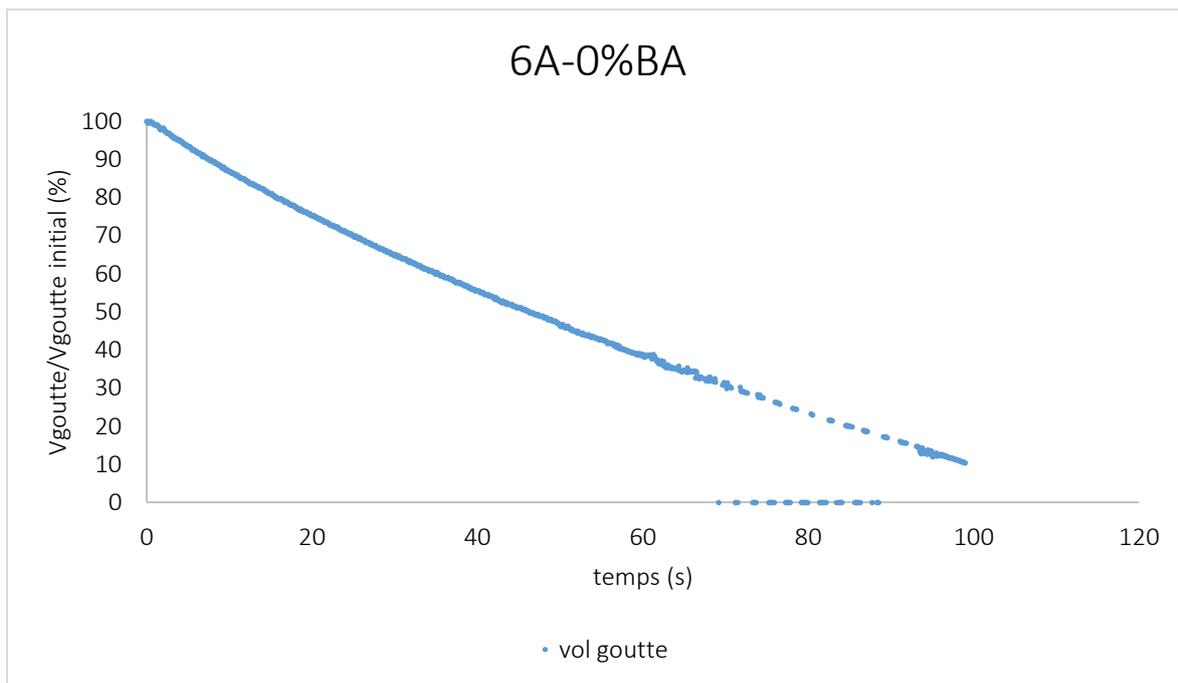
Pente et coefficient de détermination :

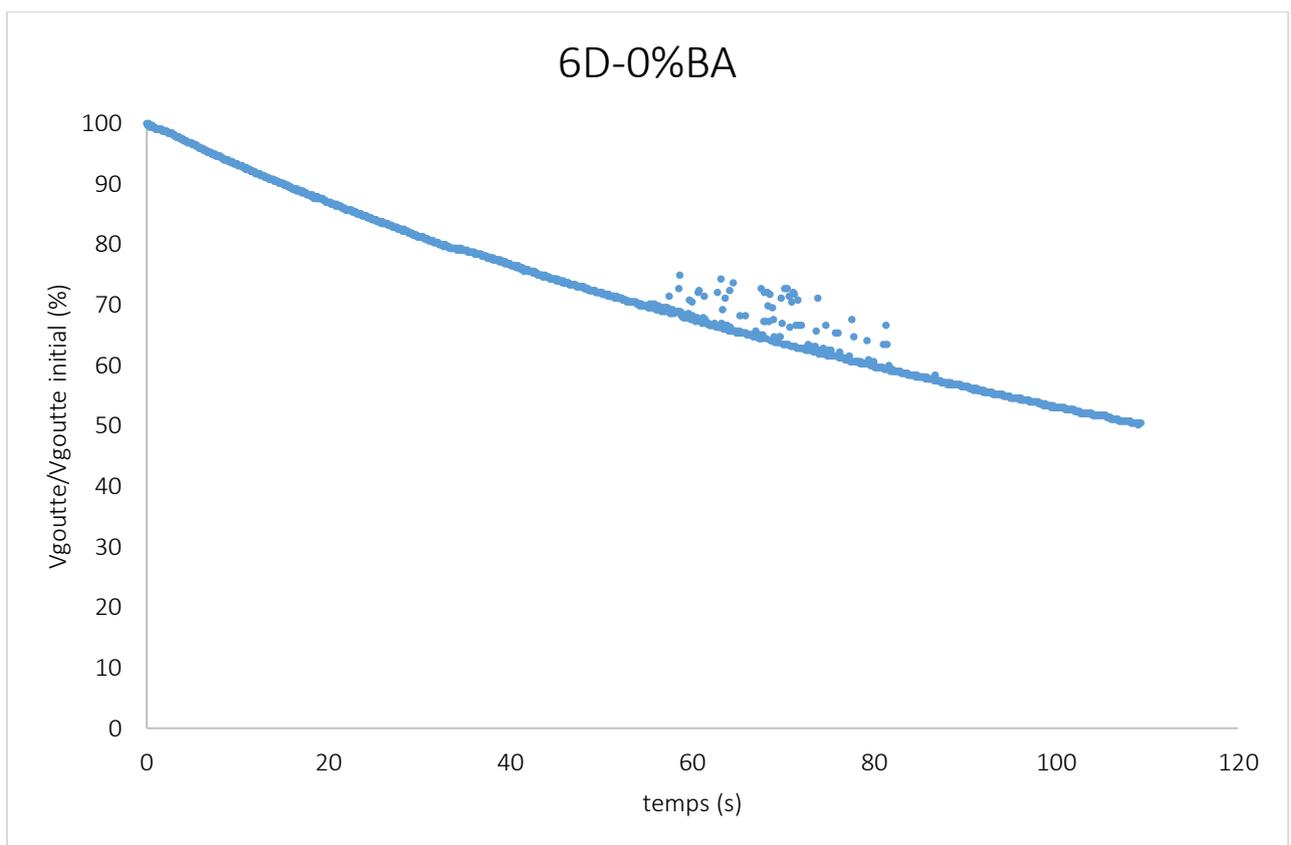
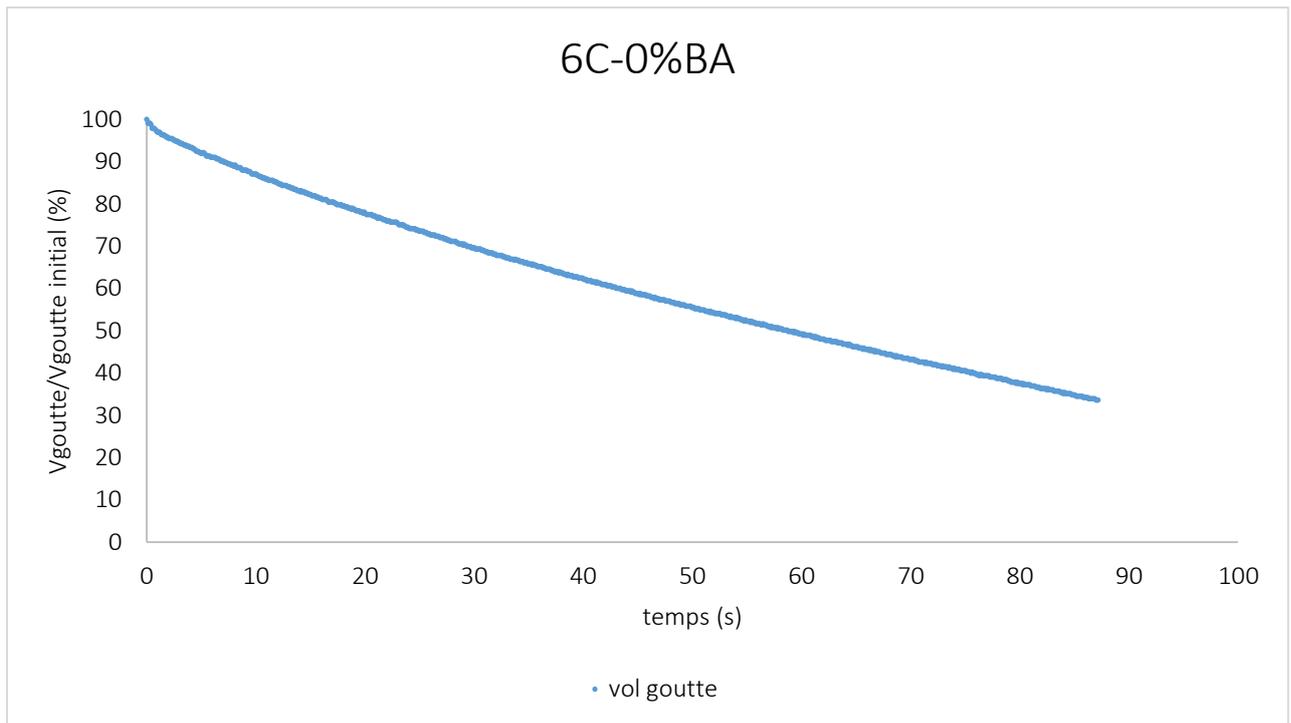
0% BA			1,5% BA		
essai	pente	R <sup>2</sup>	essai	pente	R <sup>2</sup>
3A	-0,317	0,990	3A	-0,217	0,995
3B	-0,080	0,416	3B	-0,207	0,842
4A	-0,384	0,286	3C	-0,243	0,988
4B	-0,130	0,997	3D	-0,201	0,993
4C	-0,586	0,397	4A	-0,238	0,990
5A	-0,479	0,988	4B	-0,235	0,986
5B	-0,692	0,391	4C	-0,308	0,258
5C	-1,378	0,840	4D	-0,197	0,992
5D	-0,527	0,992	5A	-0,202	0,988
6A	-0,958	0,954	5B	-0,263	0,656
6B	-0,580	0,990	5C	-0,281	0,981
6C	-0,715	0,990	5D	-0,251	0,988
6D	-0,440	0,983	6A	-0,214	0,991
7B	-0,673	0,871	6B	-0,214	0,993
7D	-0,525	0,988	6C	-0,168	0,995
8A	-0,495	0,979	6D	-0,186	0,995
8C	-0,371	0,990	7B	-0,216	0,987

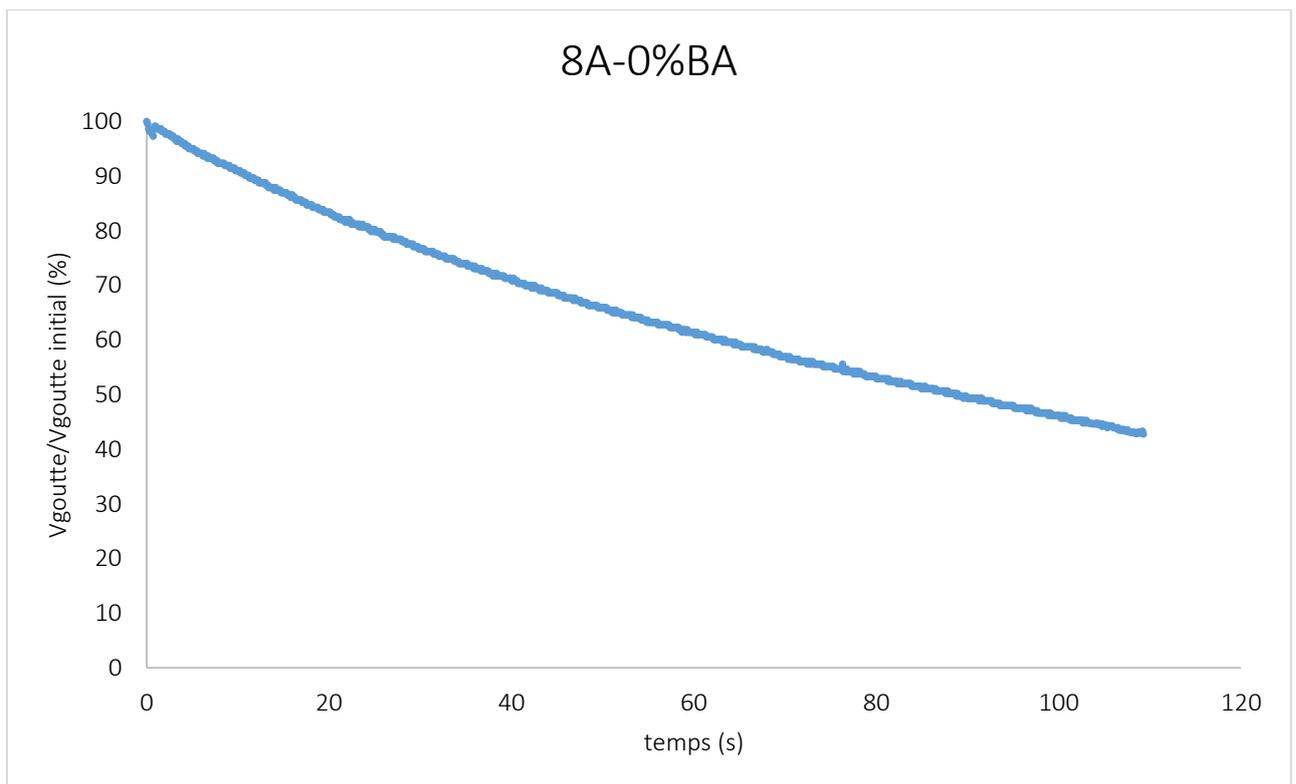
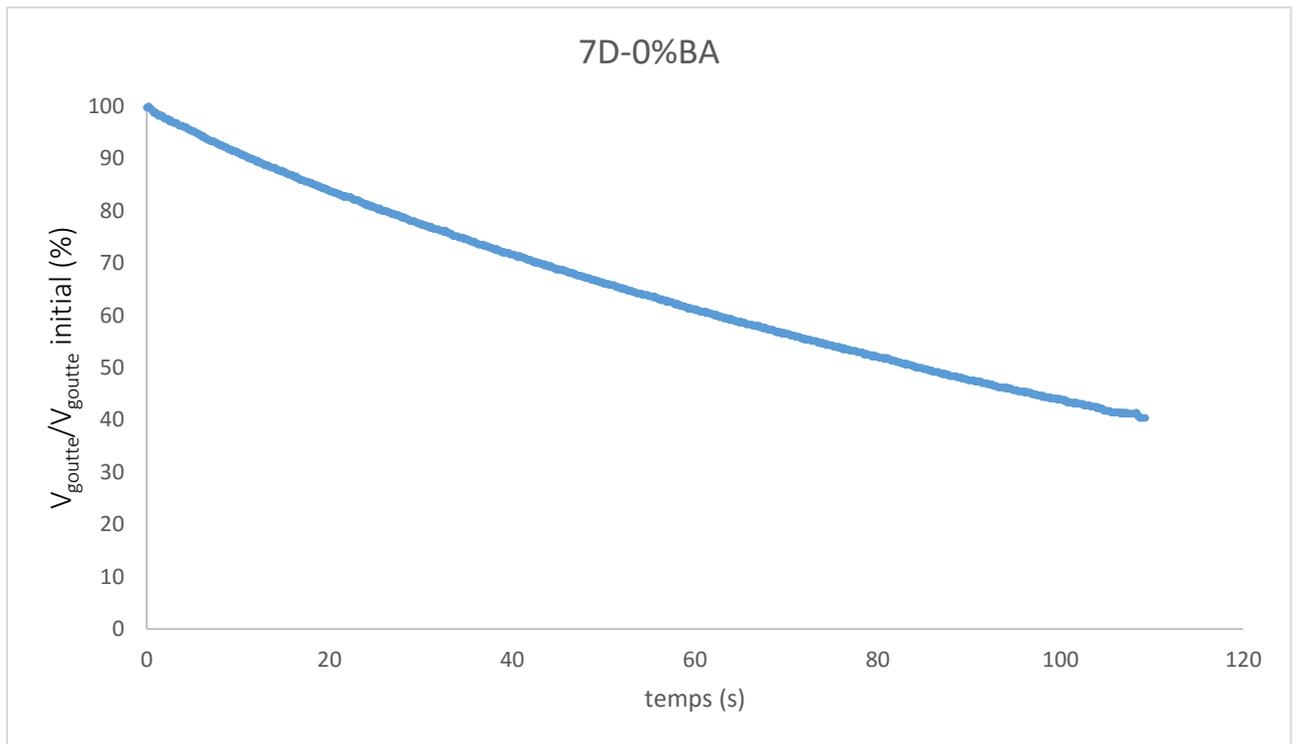
Courbes représentatives de l'évolution des angles de contact en fonction du temps de la goutte déposée sur pastille sans bioadjuvant

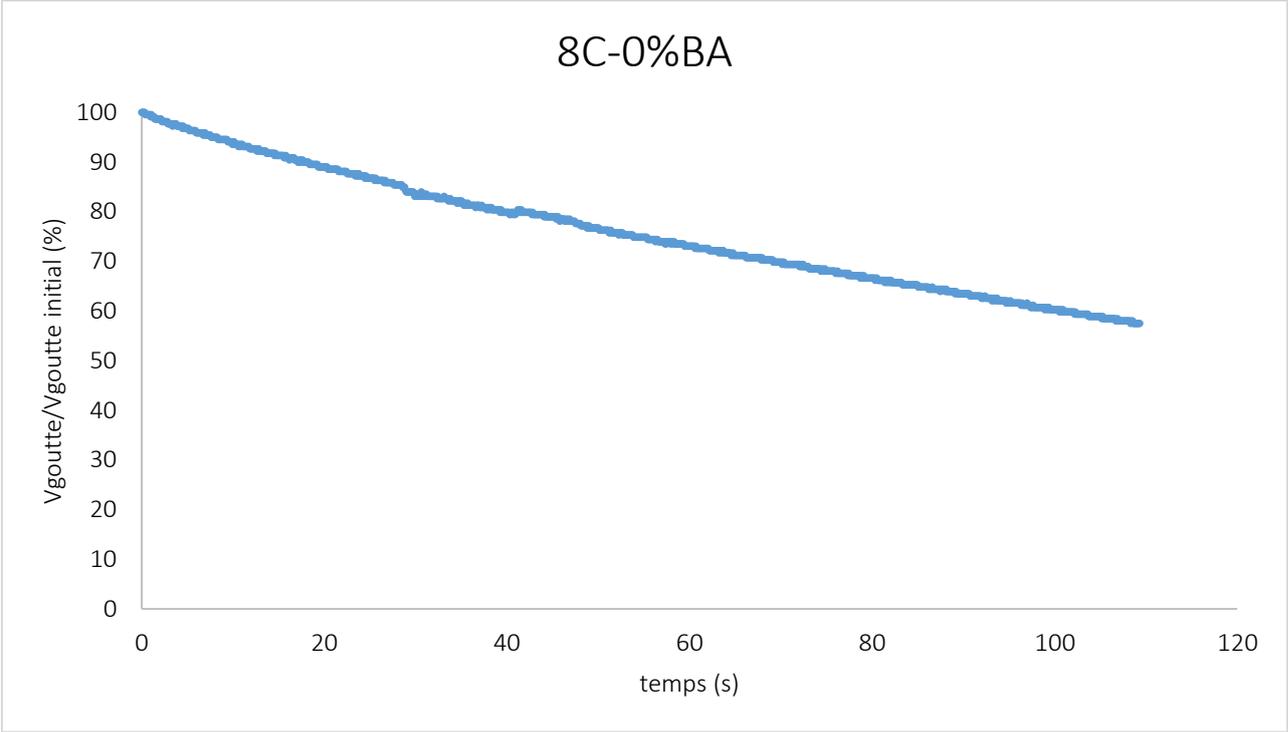




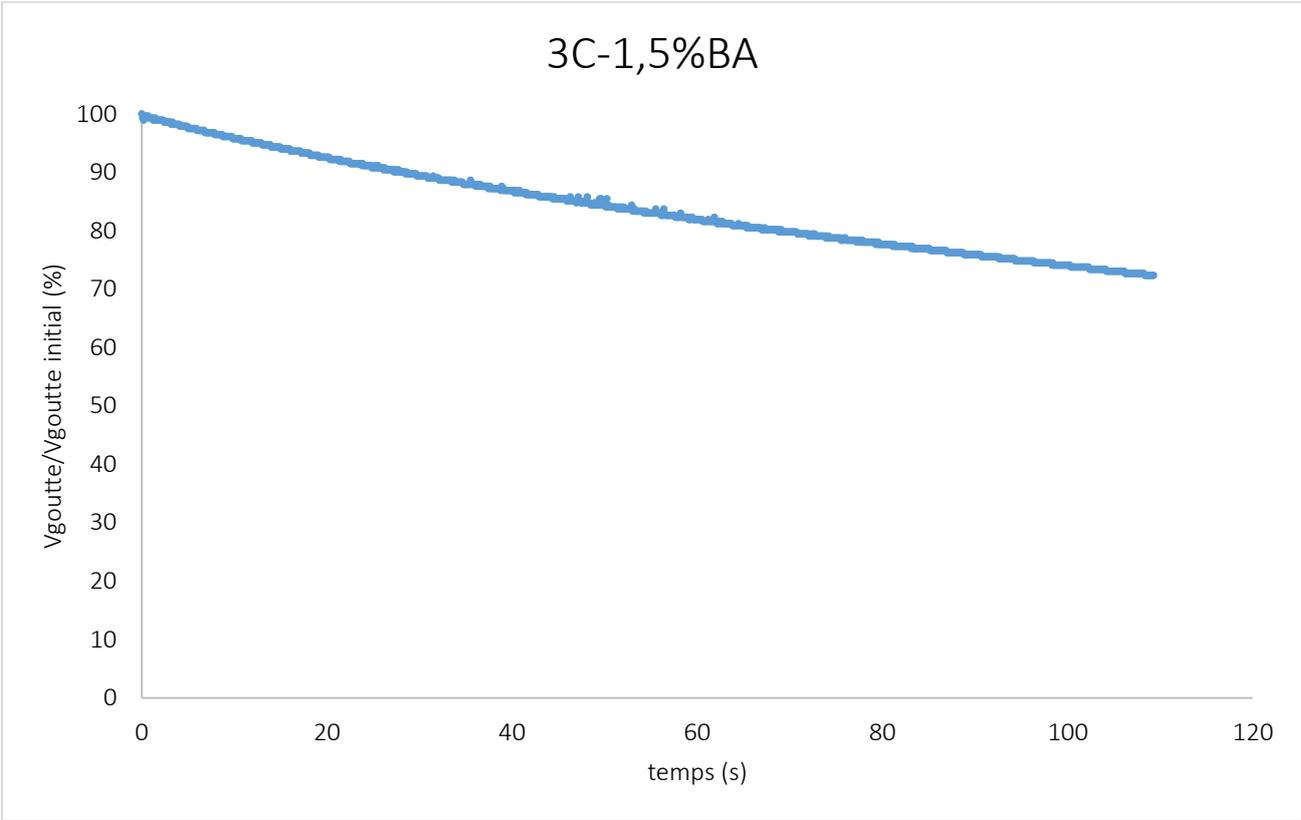
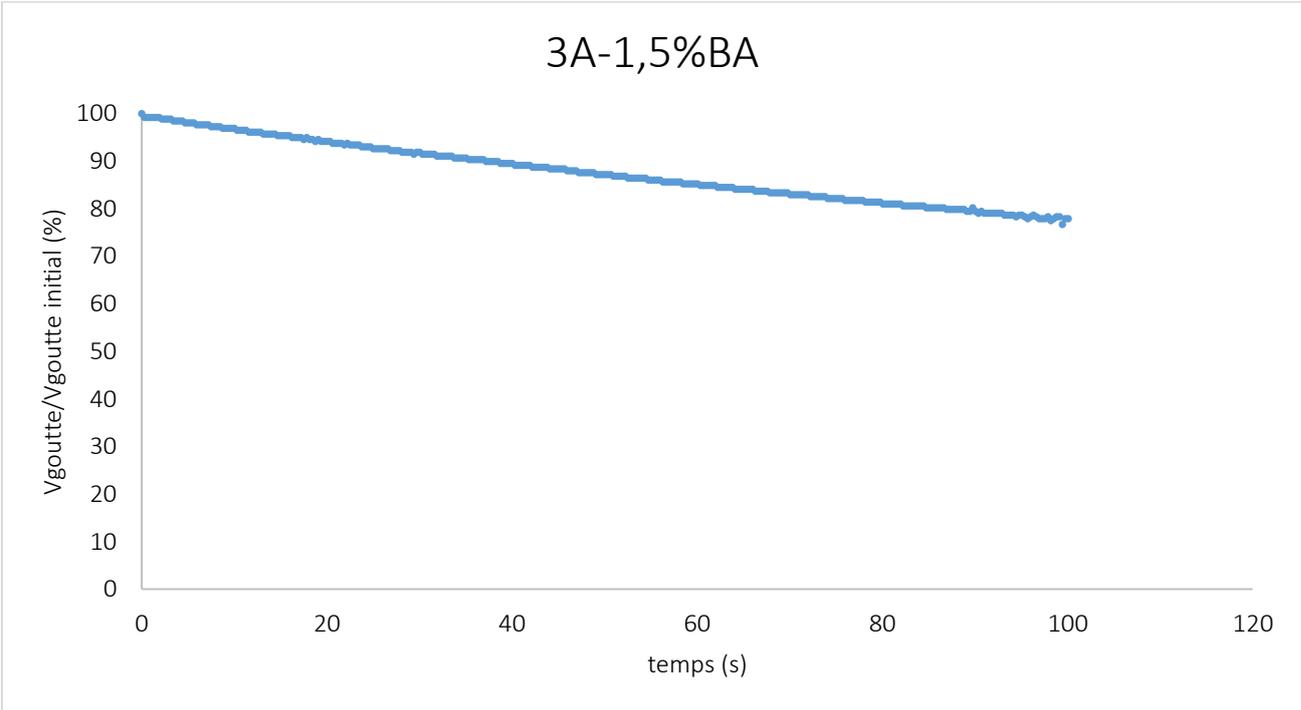


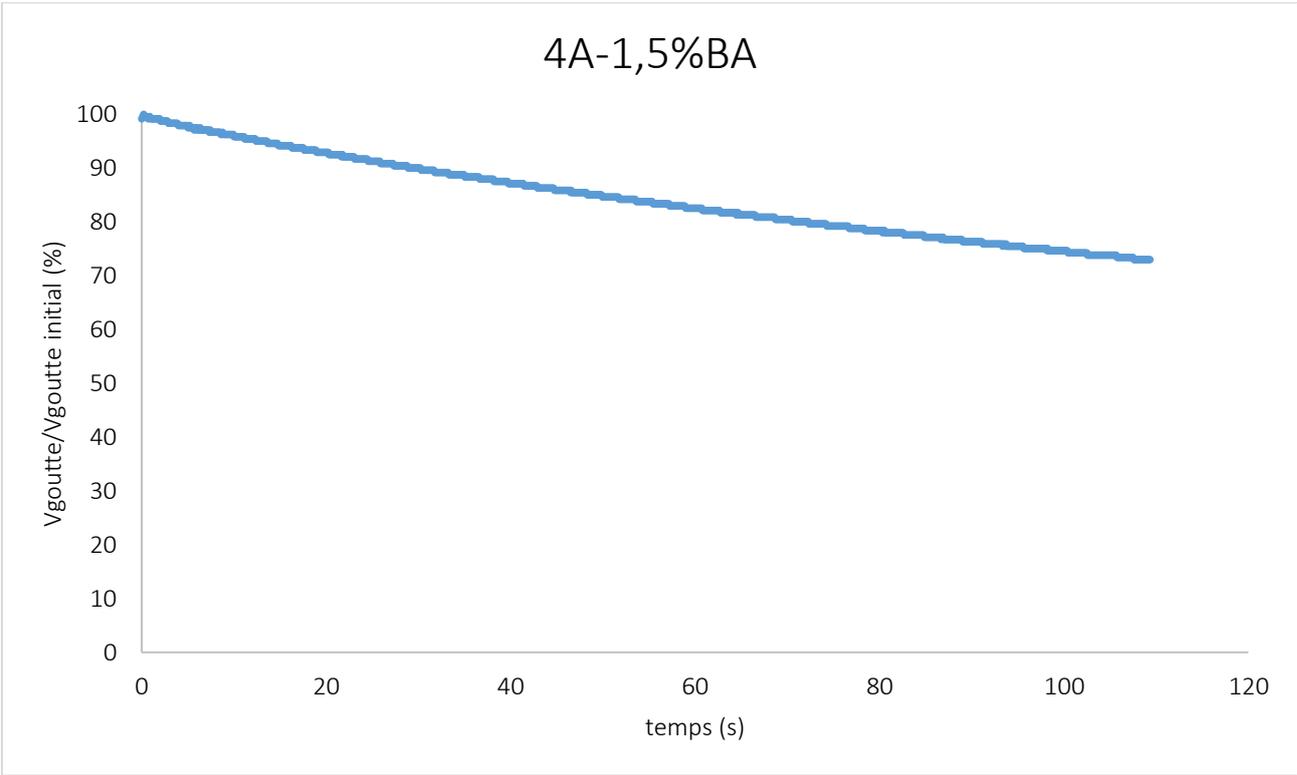
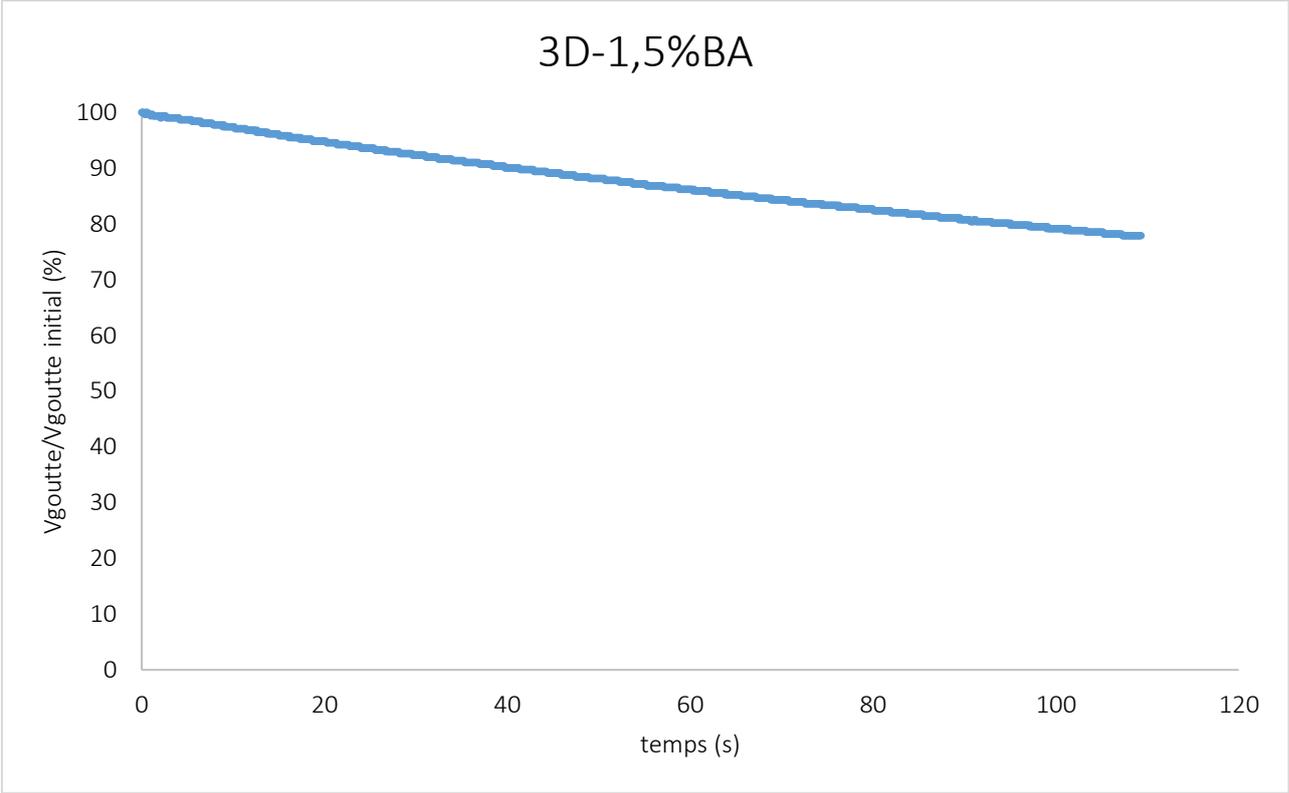


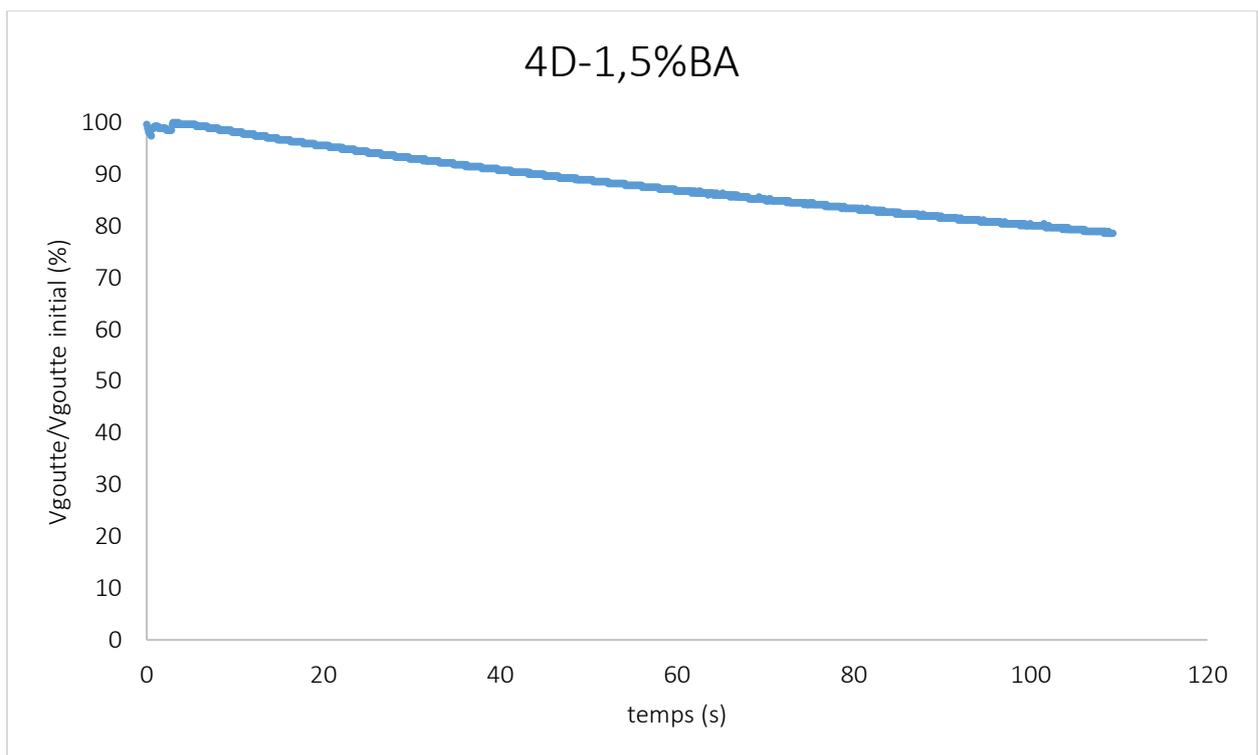
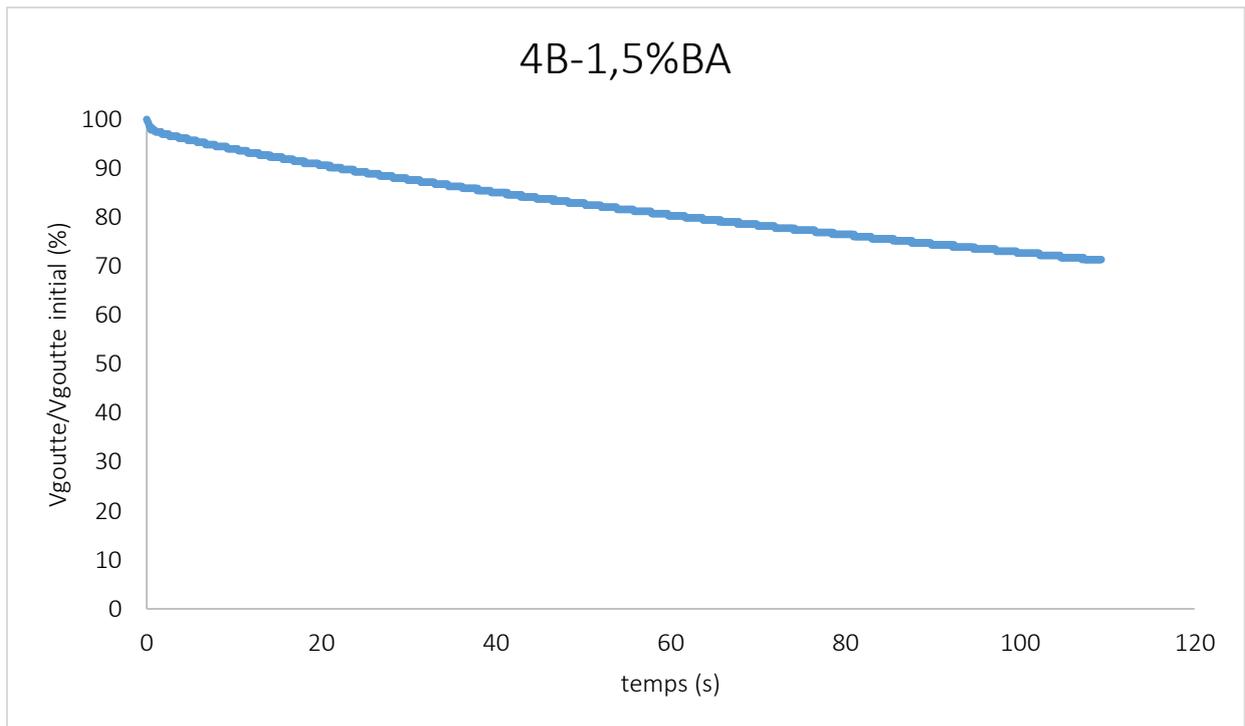


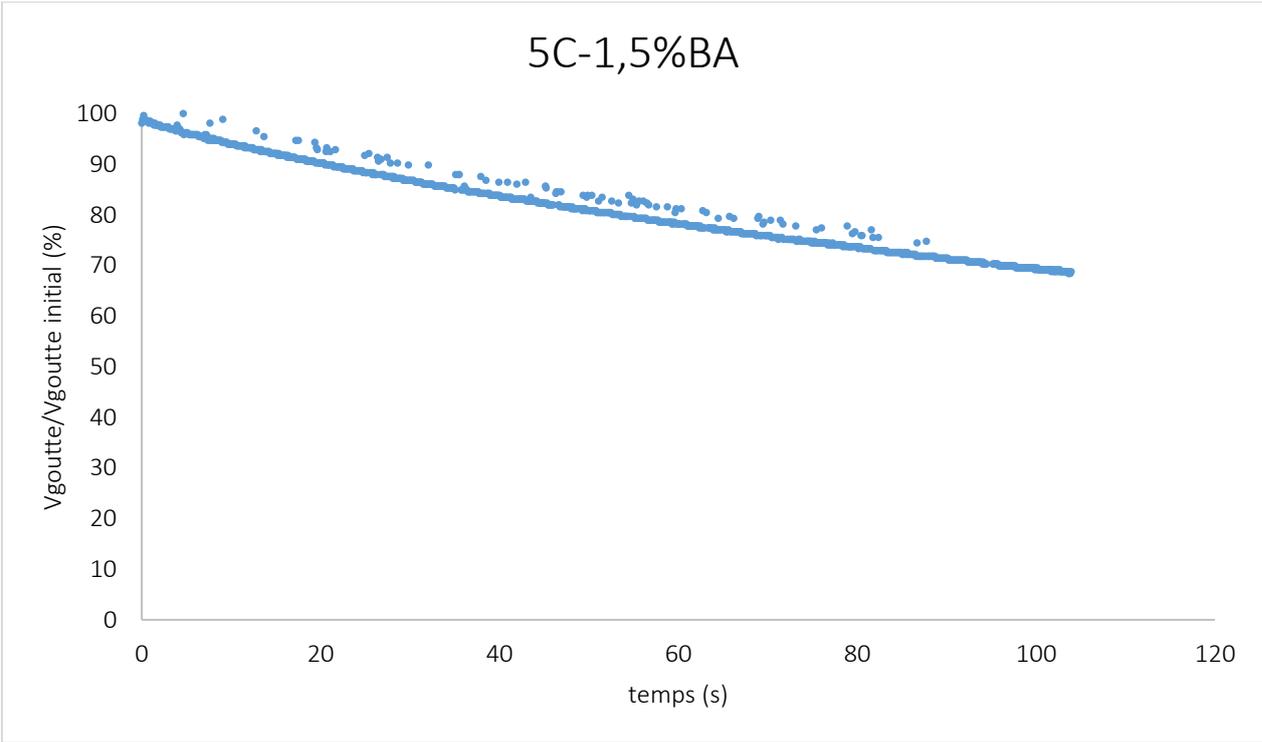
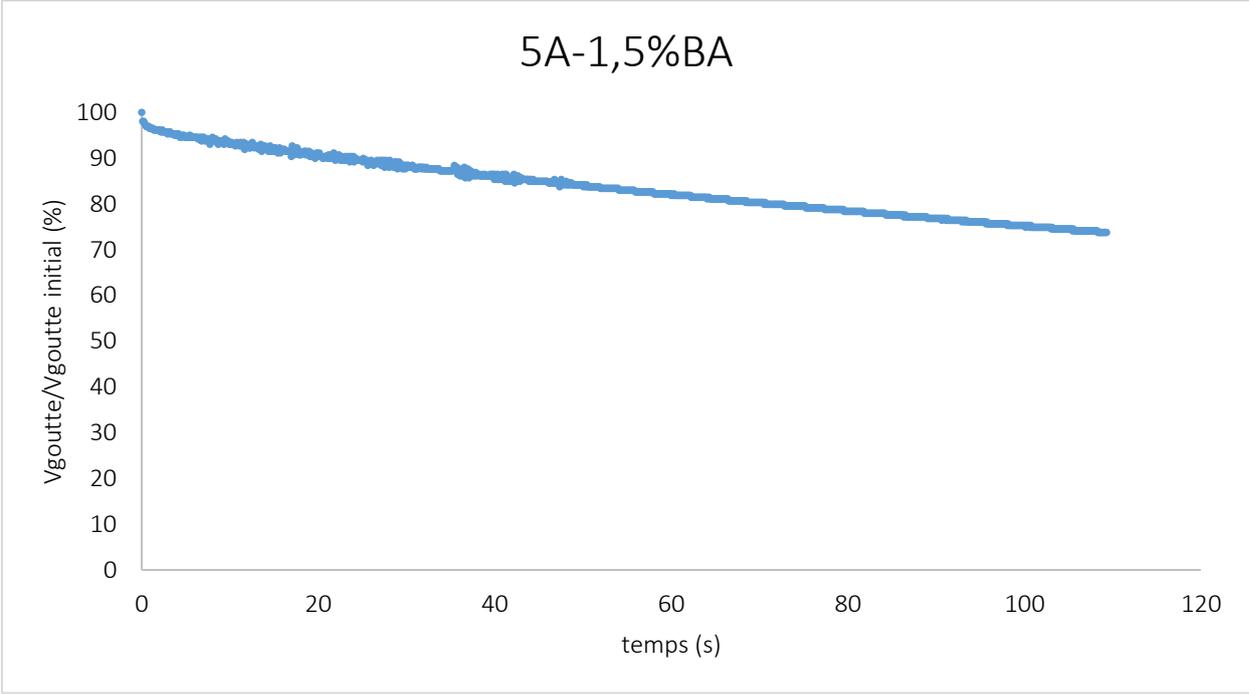


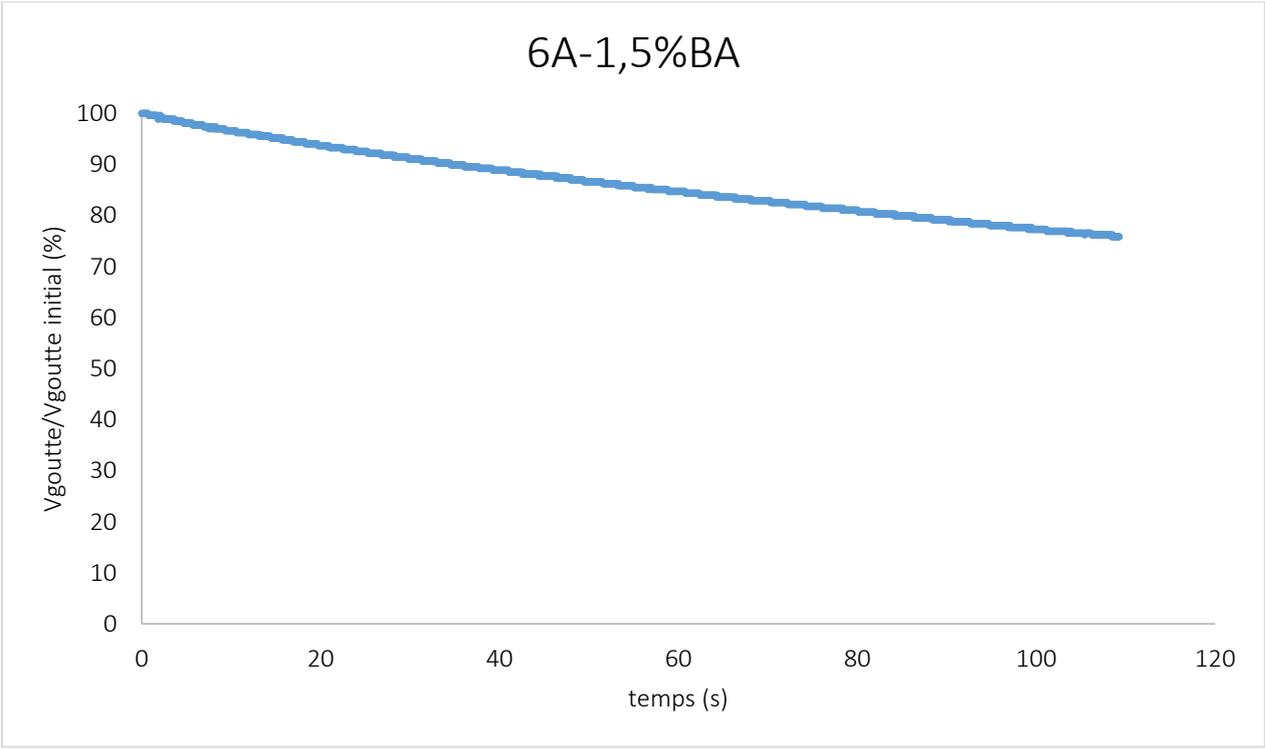
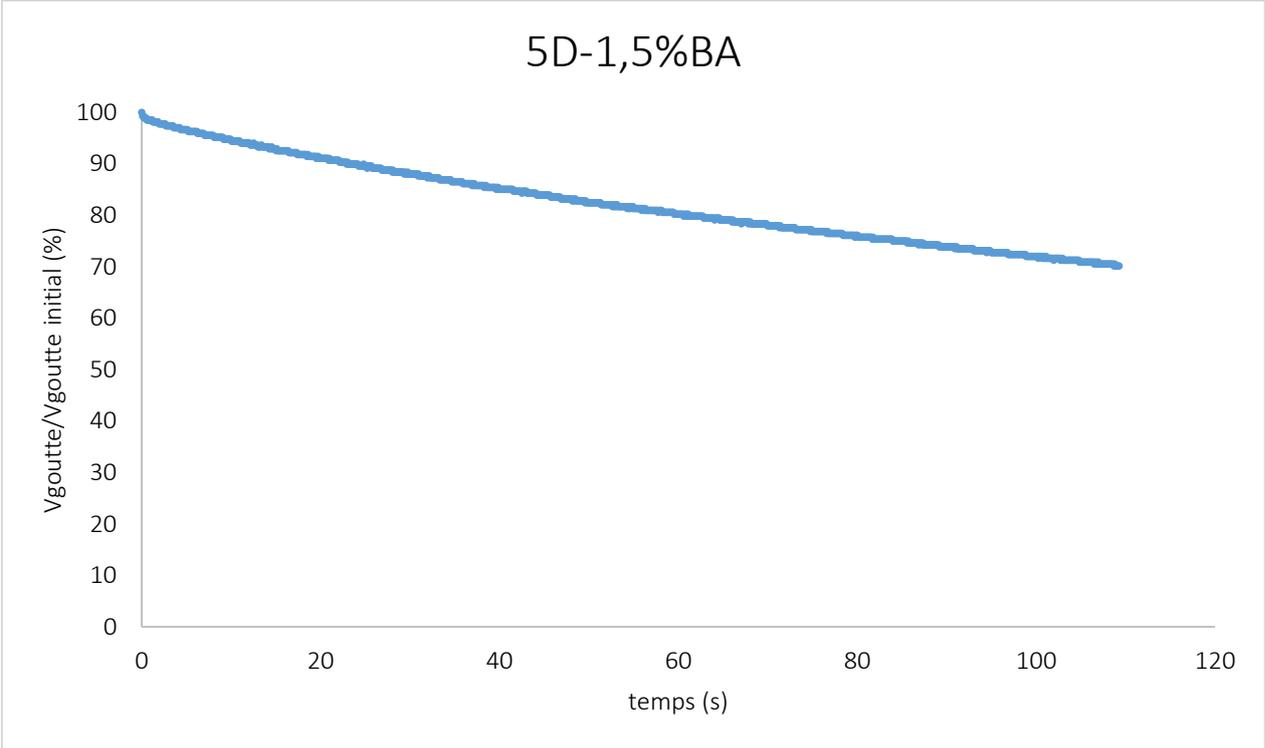
Courbes représentatives de l'évolution des angles de contact en fonction du temps de la goutte déposée avec 1,5% de bioadjuvant.

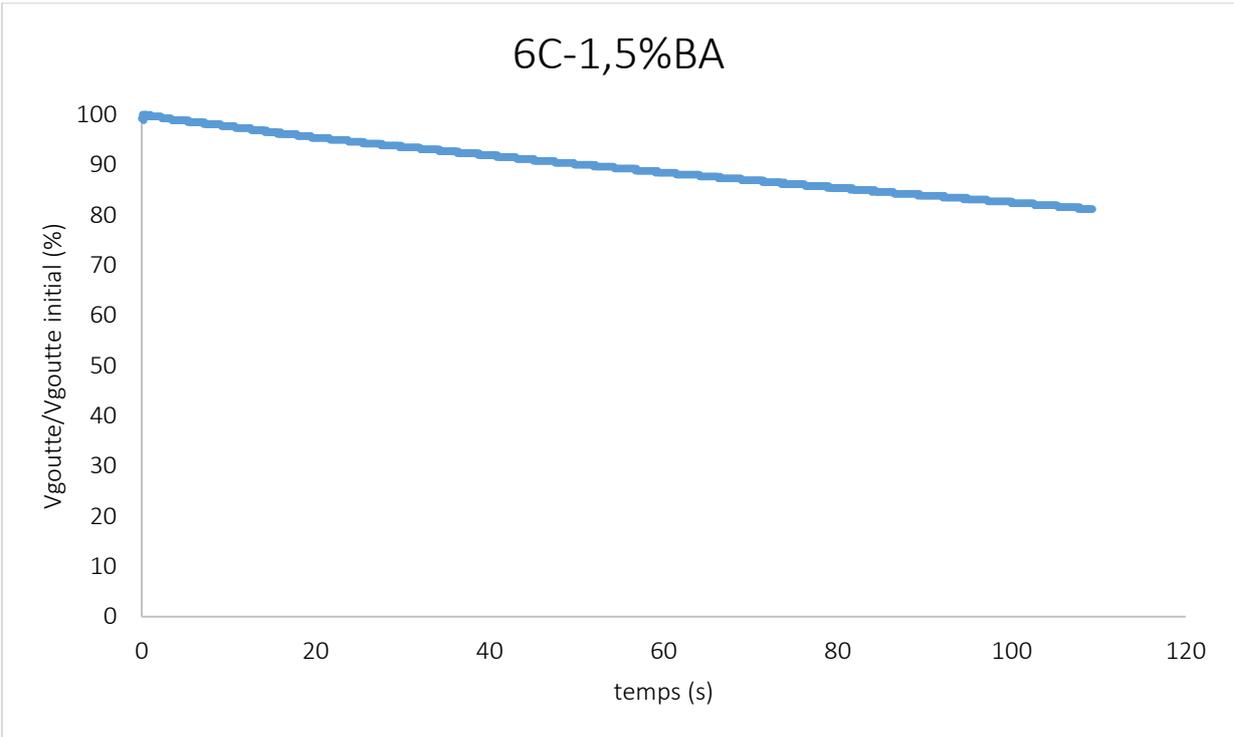
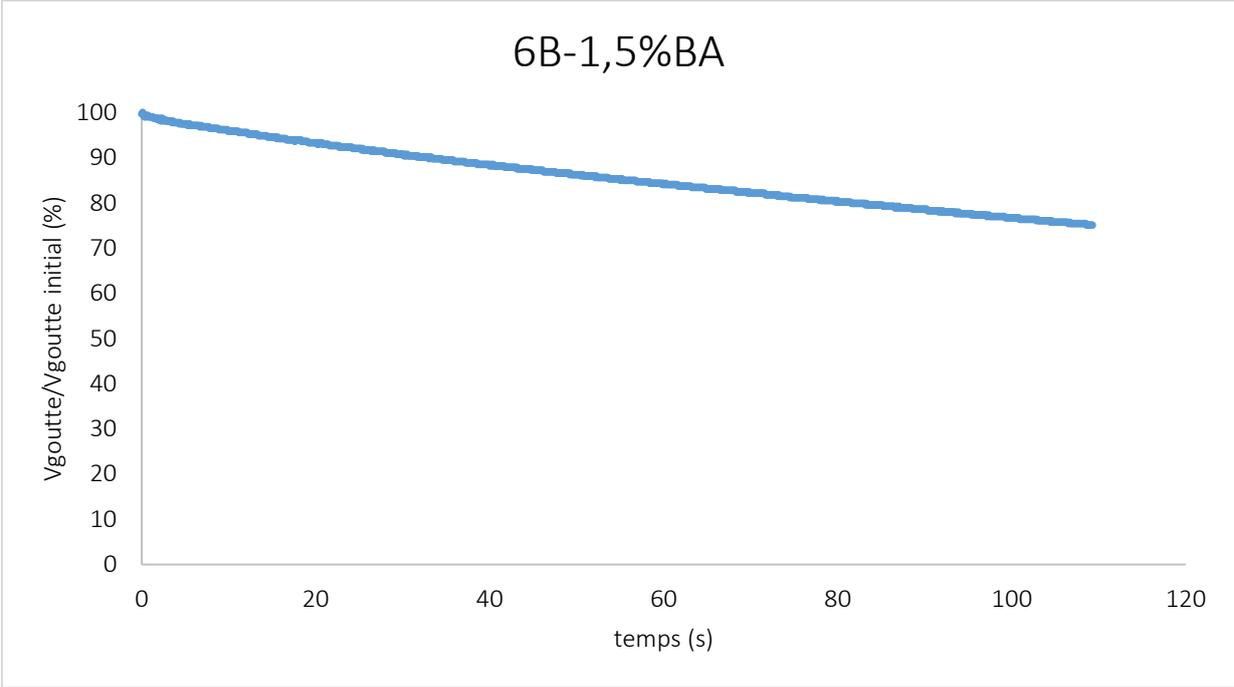


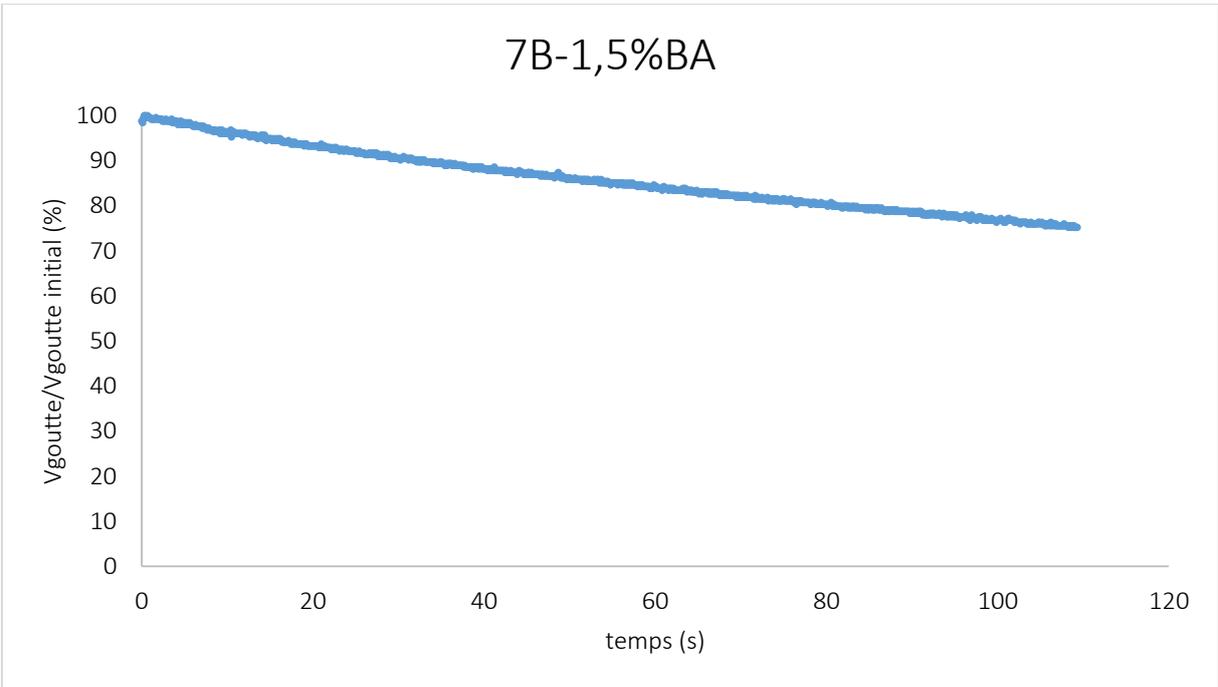
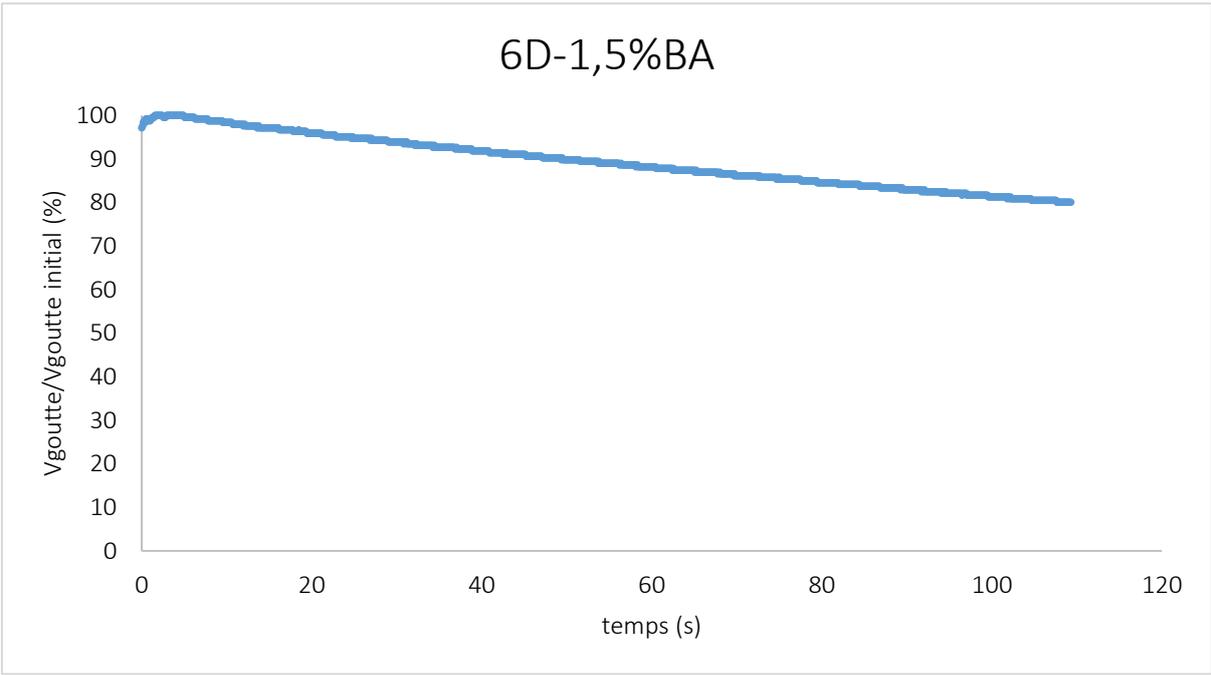












VI.b. Evolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte en fonction du temps

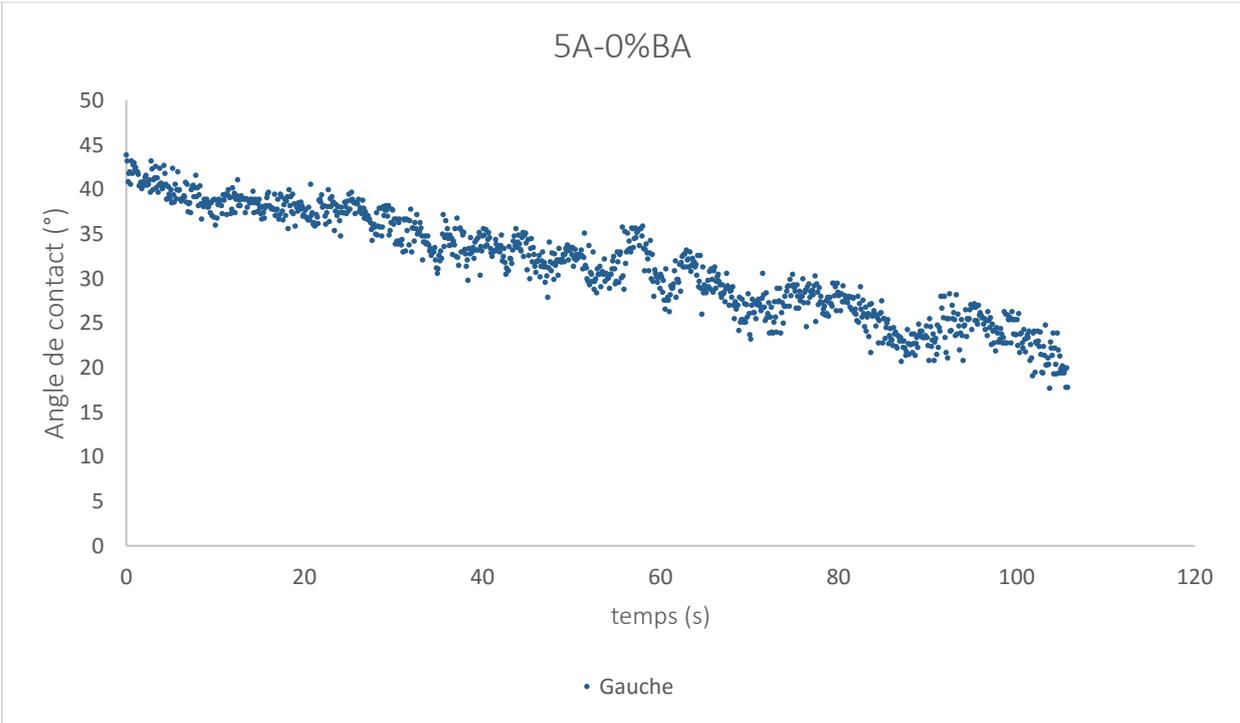
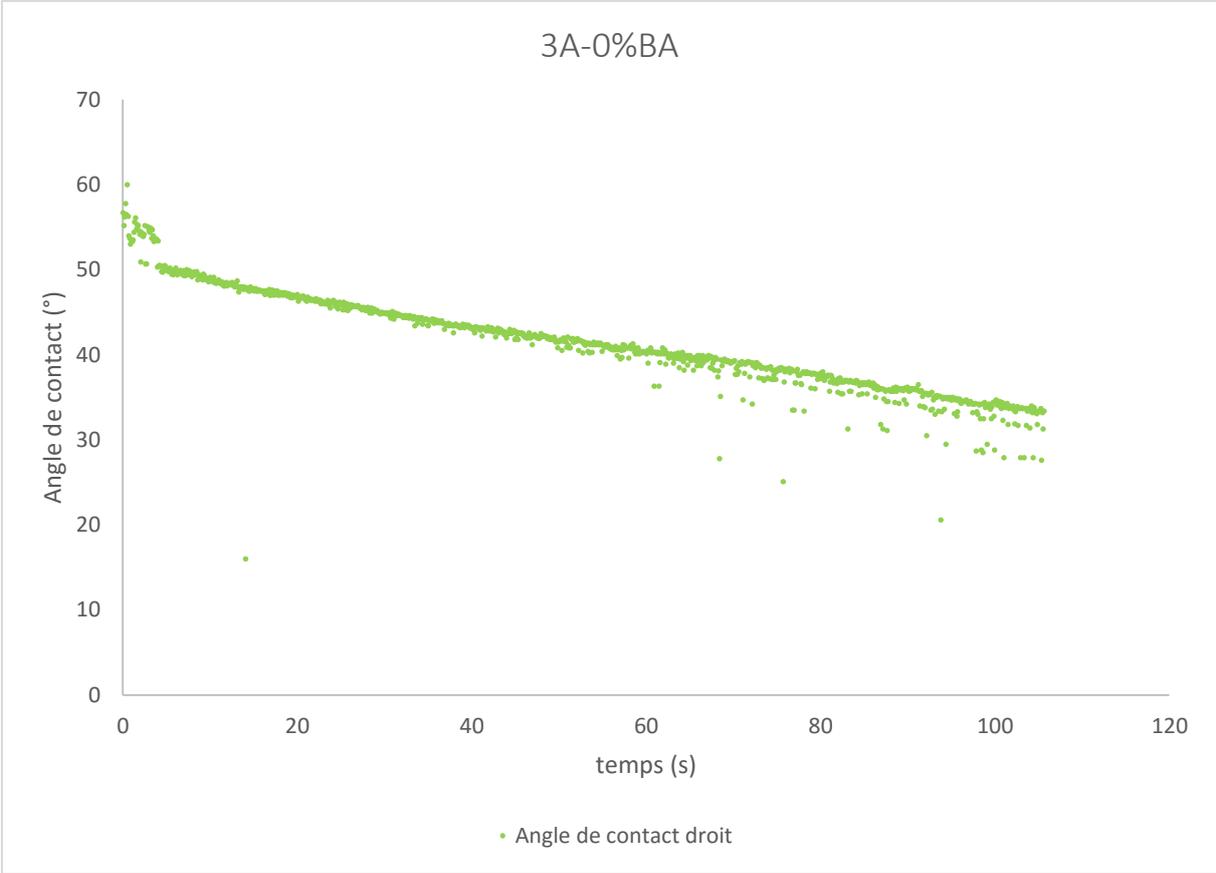
Angle de contact en fonction du temps

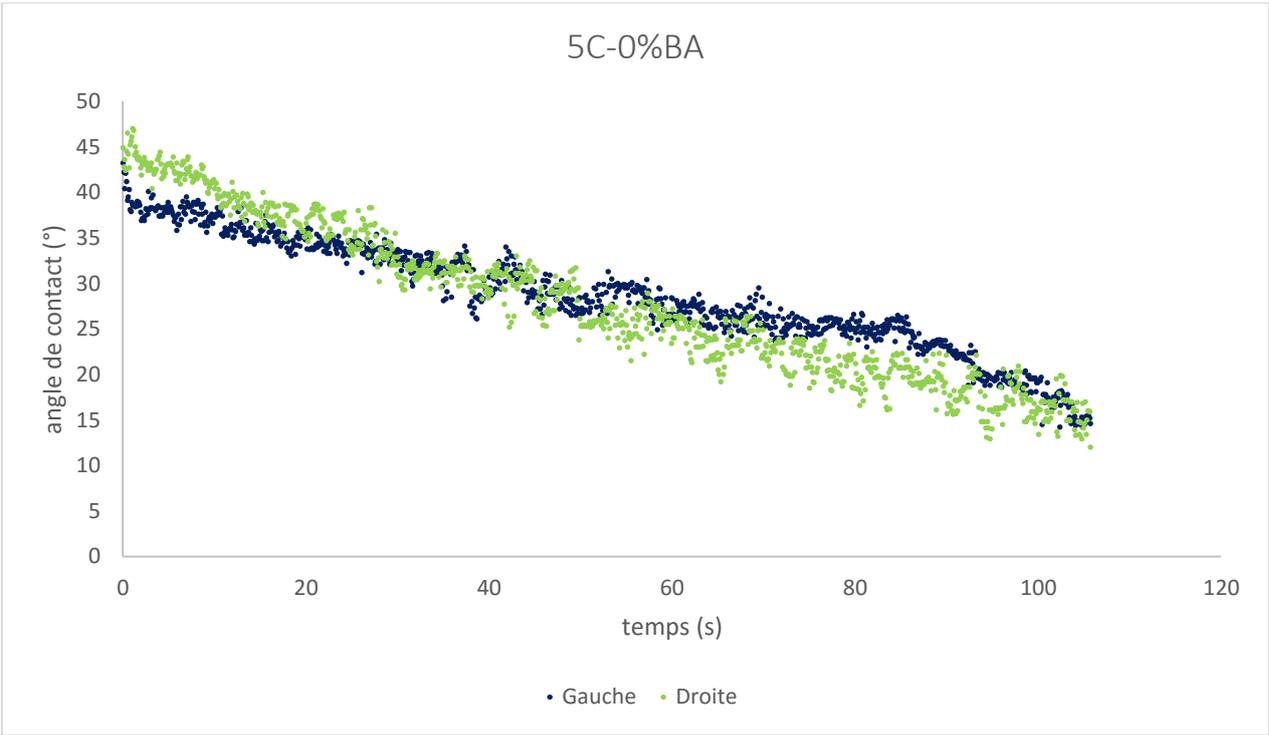
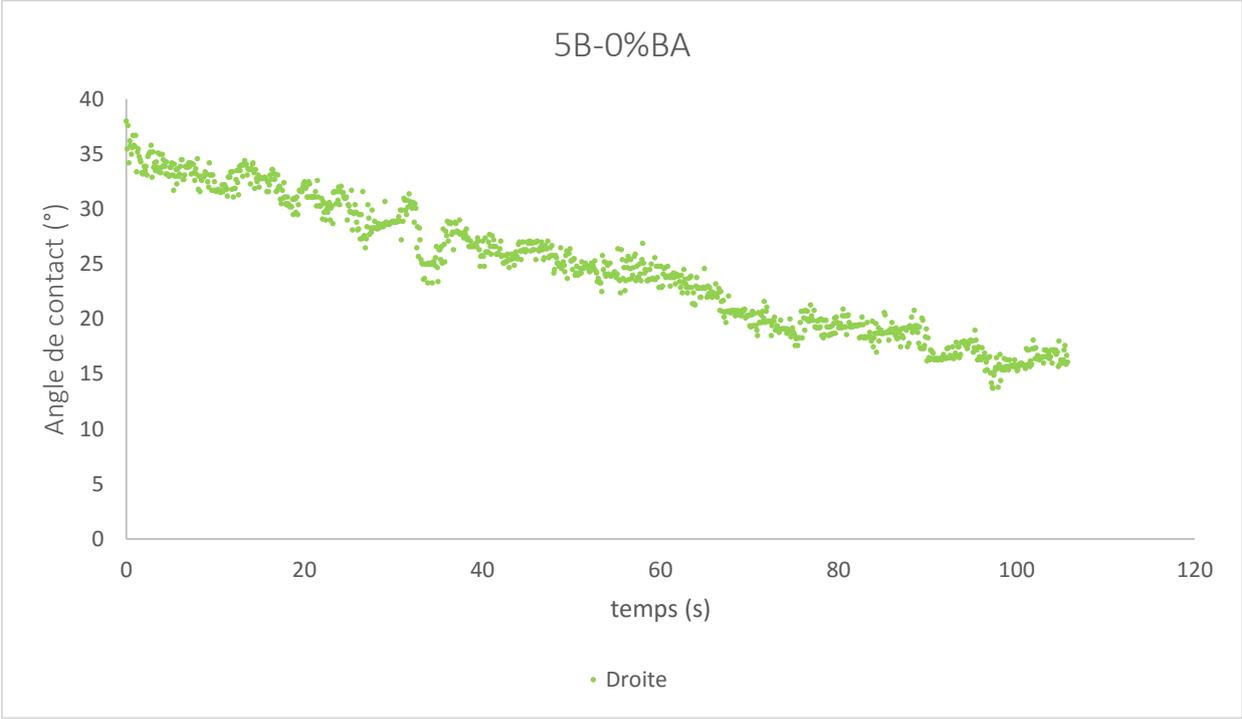
Pastilles de pâte de ciment sans bioadjuvant

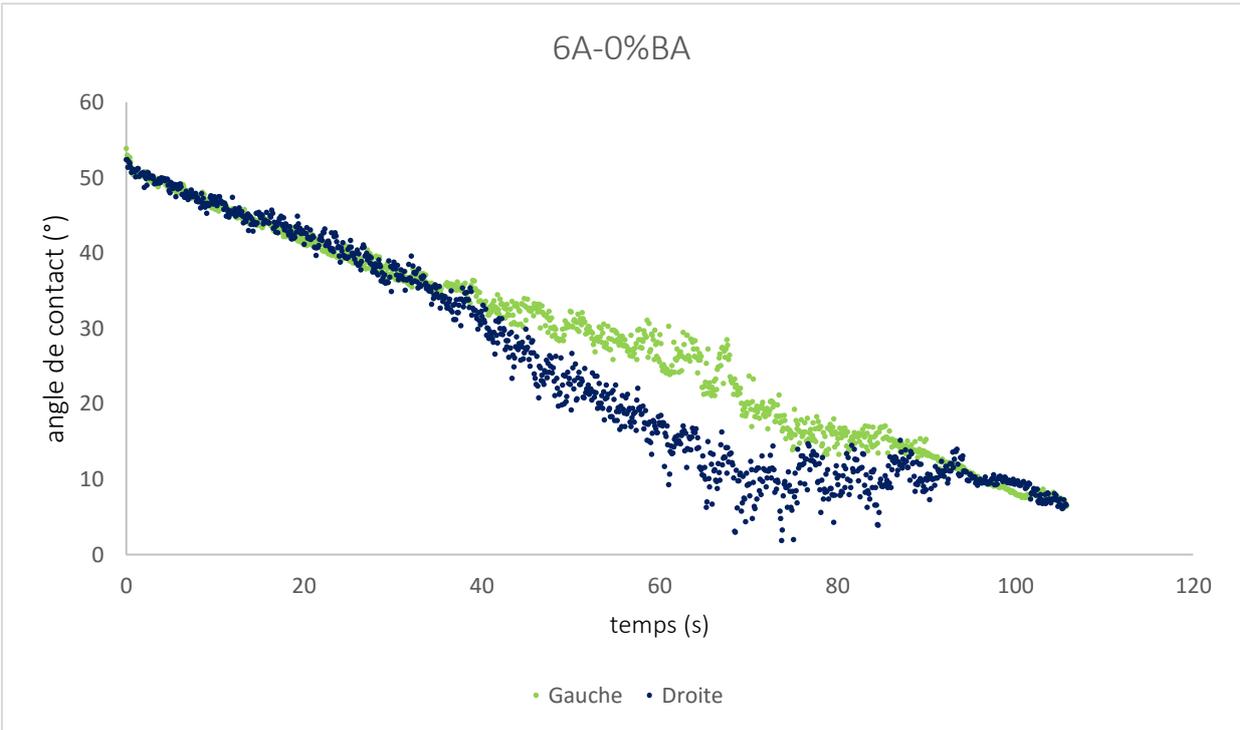
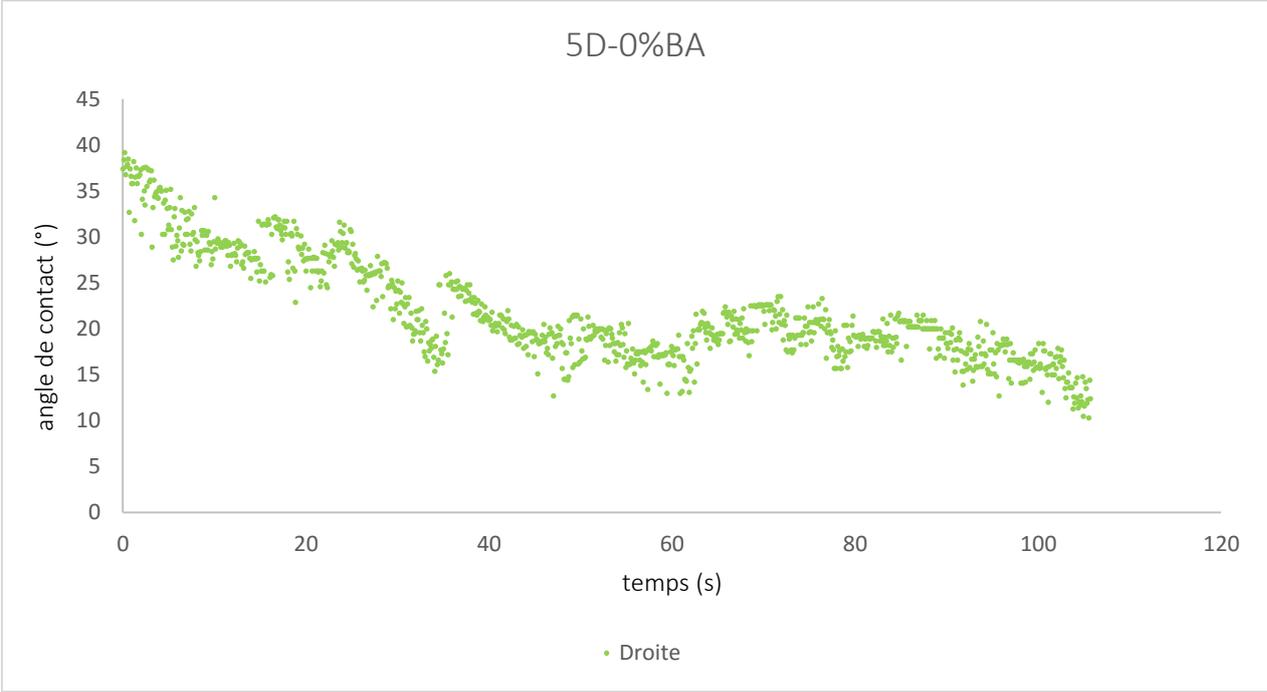
Pente et coefficient de détermination. Les valeurs grisées de pentes et de coefficient directeurs représentent les essais non retenus ( $R^2 < 0,9$ ).

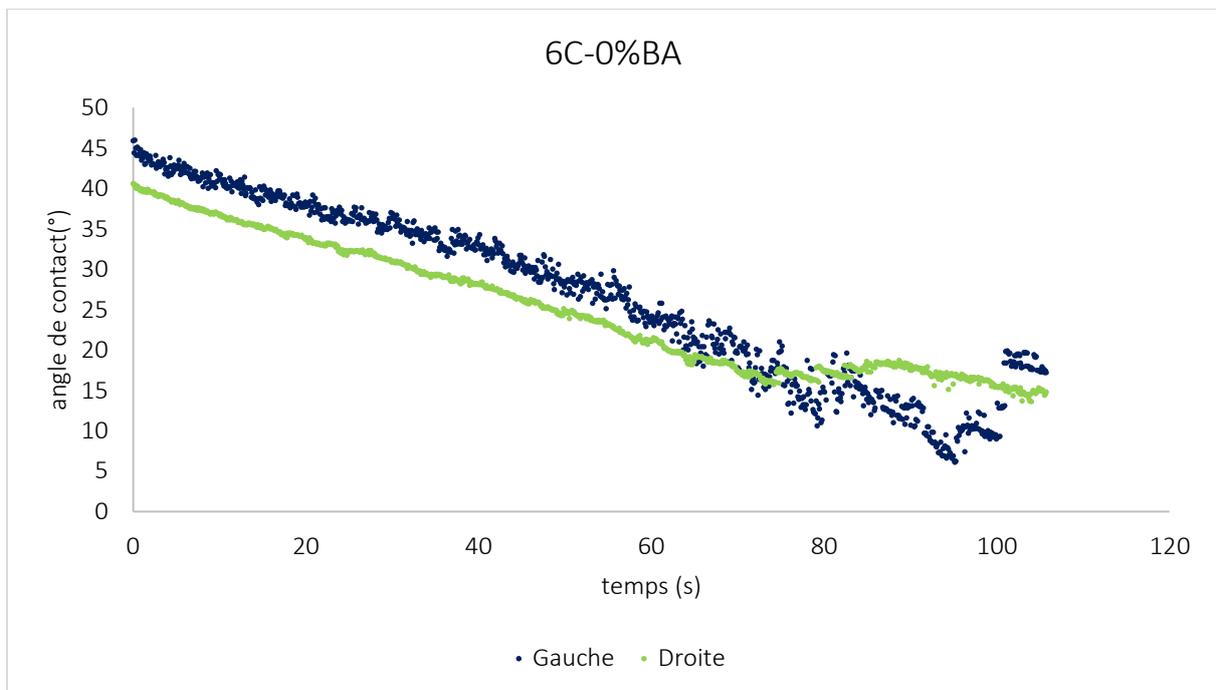
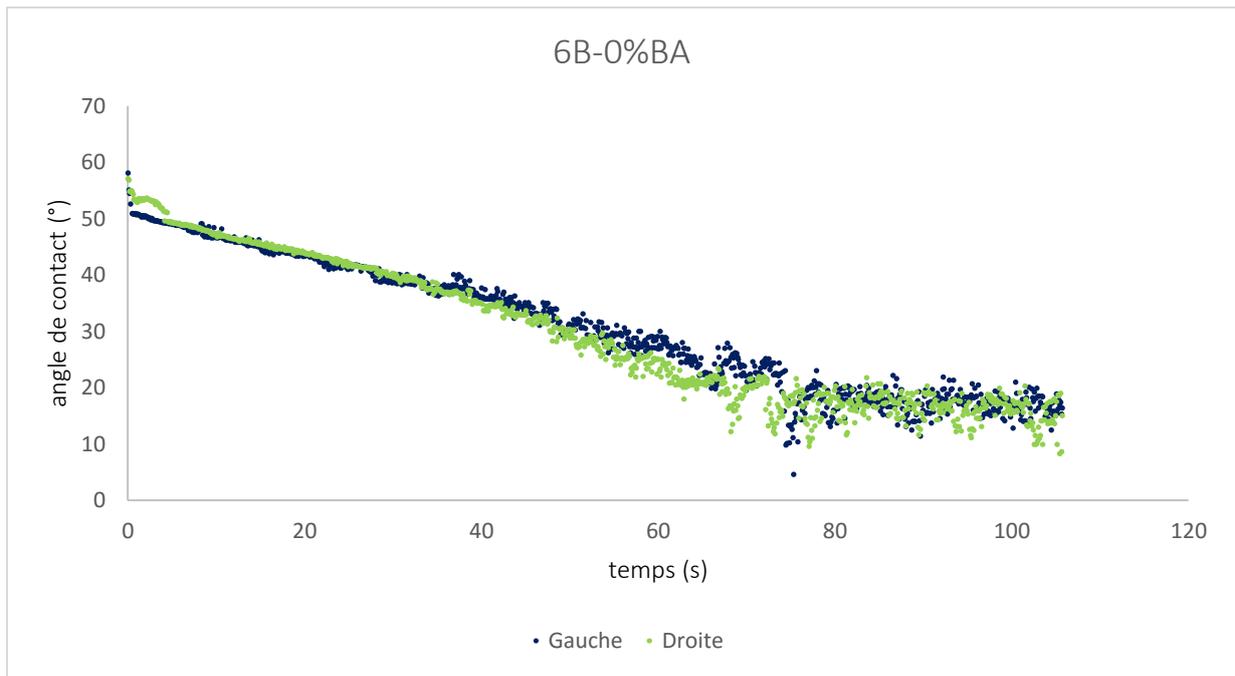
0%				
mesure	angle de contact GAUCHE		angle de contact DROITE	
	PENTE	R <sup>2</sup>	PENTE	R <sup>2</sup>
3A	-0,168	0,872	-0,177	0,910
3B	-0,083	0,180	-0,047	0,804
4A	0,491	0,110	0,521	0,126
4B	-0,113	0,787	-0,018	0,053
4C	-0,007	0,001	-0,069	0,099
5A	-0,184	0,915	-0,216	0,473
5B	-1,036	0,611	-0,188	0,960
5C	-0,191	0,937	-0,278	0,950
5D	-0,256	0,903	-0,151	0,672
6A	-0,466	0,919	-0,420	0,988
6B	-0,369	0,953	-0,397	0,940
6C	-0,341	0,937	-0,250	0,950
6D	-0,295	0,969	-0,353	0,969
7B	-0,325	0,971	-0,460	0,902
7C	0,137	0,563	0,123	0,019
7D	-0,250	0,822	-0,280	0,925
8A	-0,347	0,944	-0,389	0,955
8B	-0,181	0,854	-0,084	0,413
8C	-0,212	0,976	-0,218	0,981
8D	-0,175	0,456	-0,042	0,005

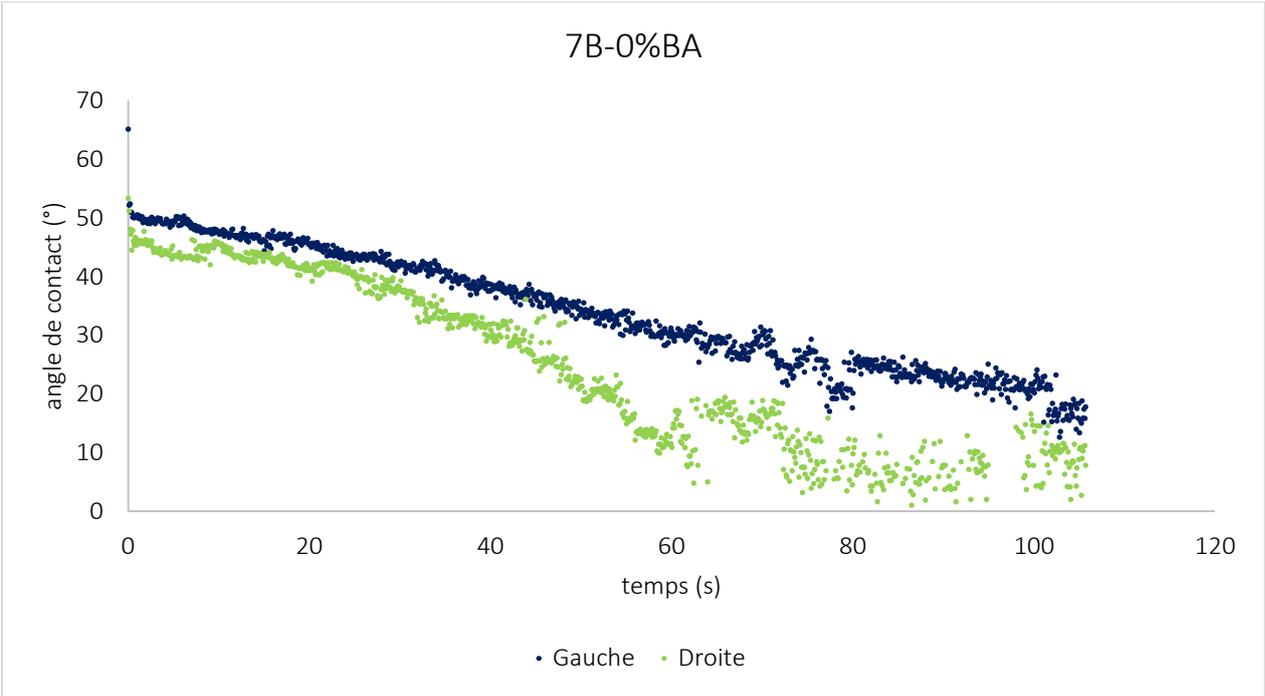
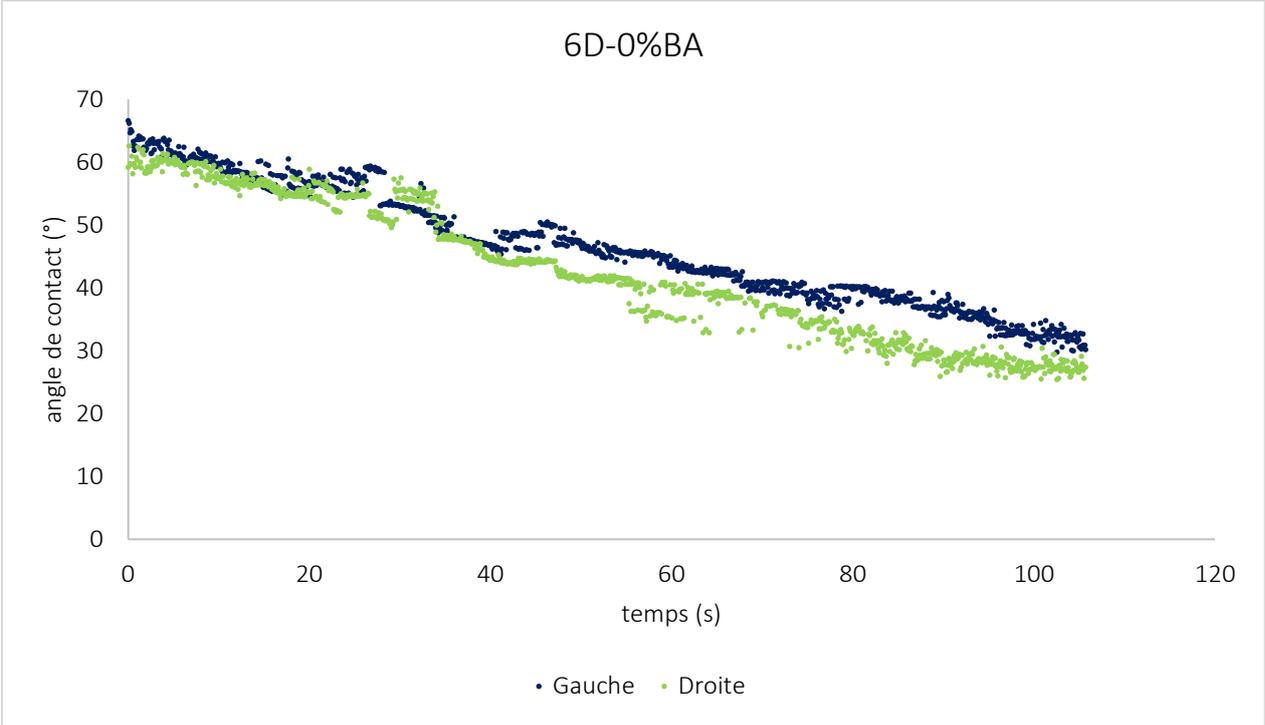
Courbes représentatives de l'évolution des angles de contact en fonction du temps de la goutte déposée sur pastille sans bioadjuvant

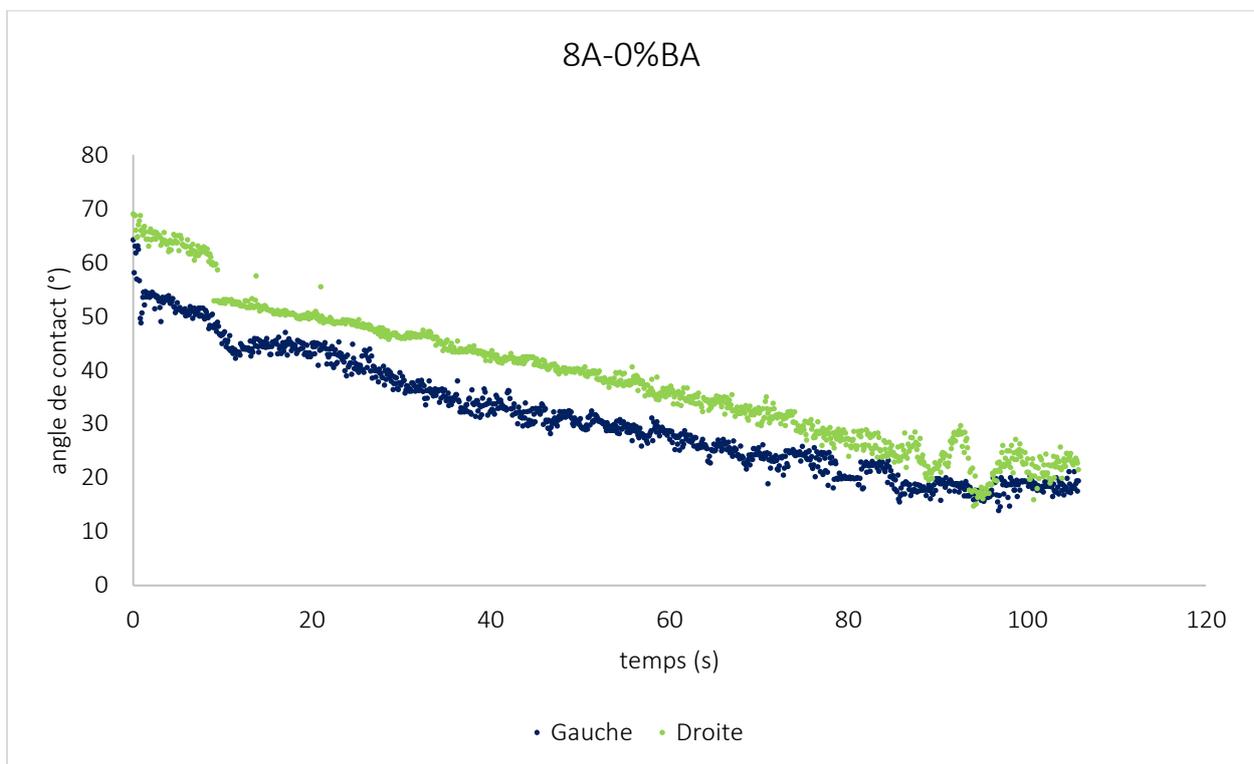
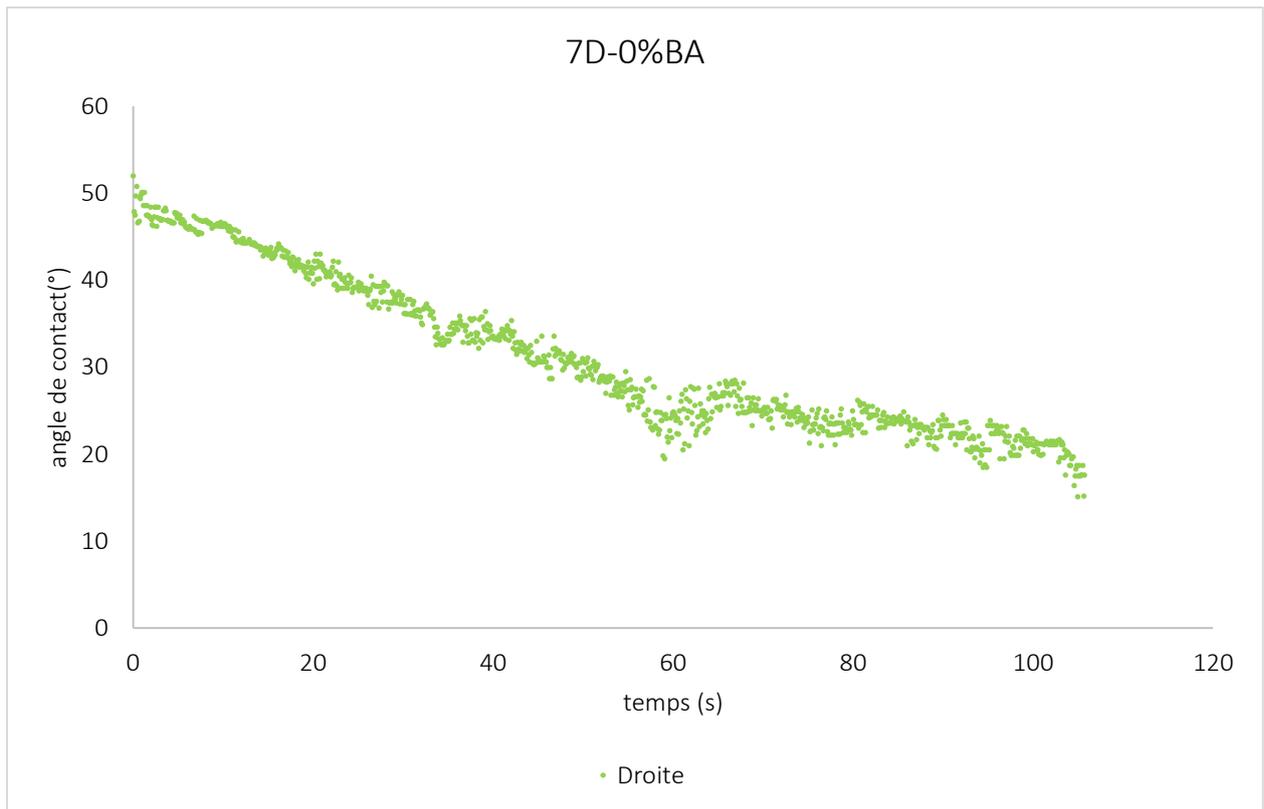


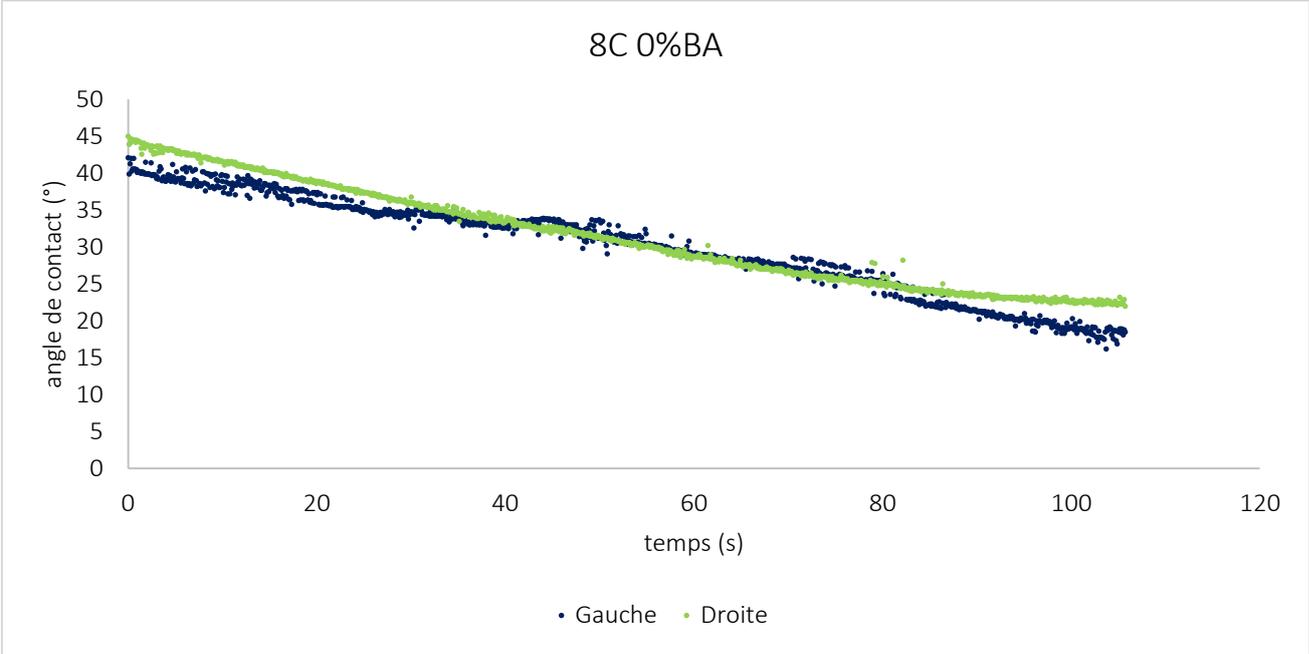










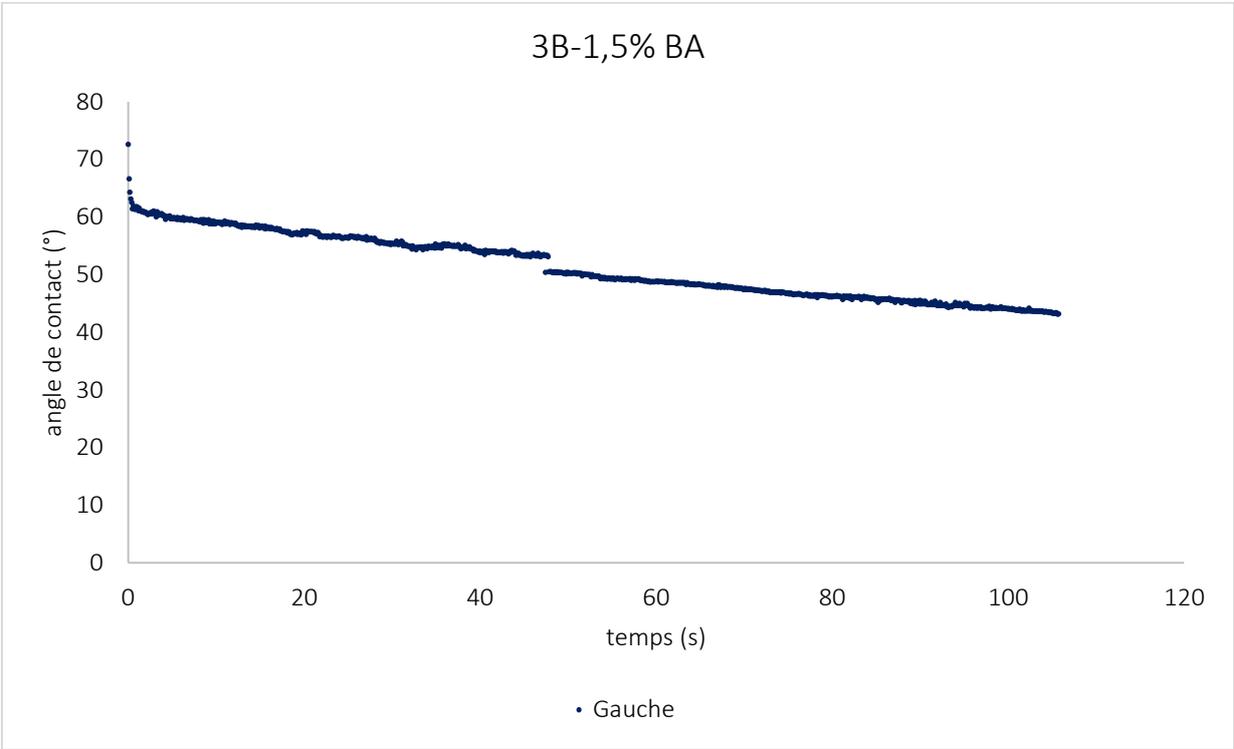
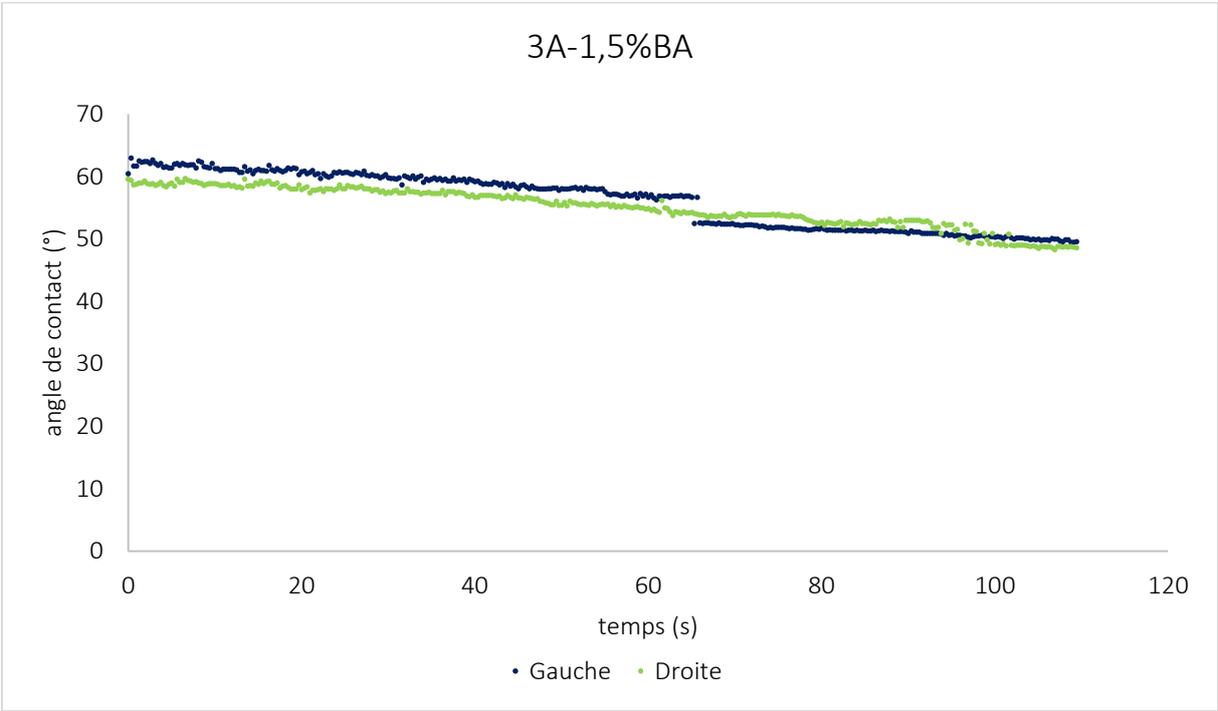


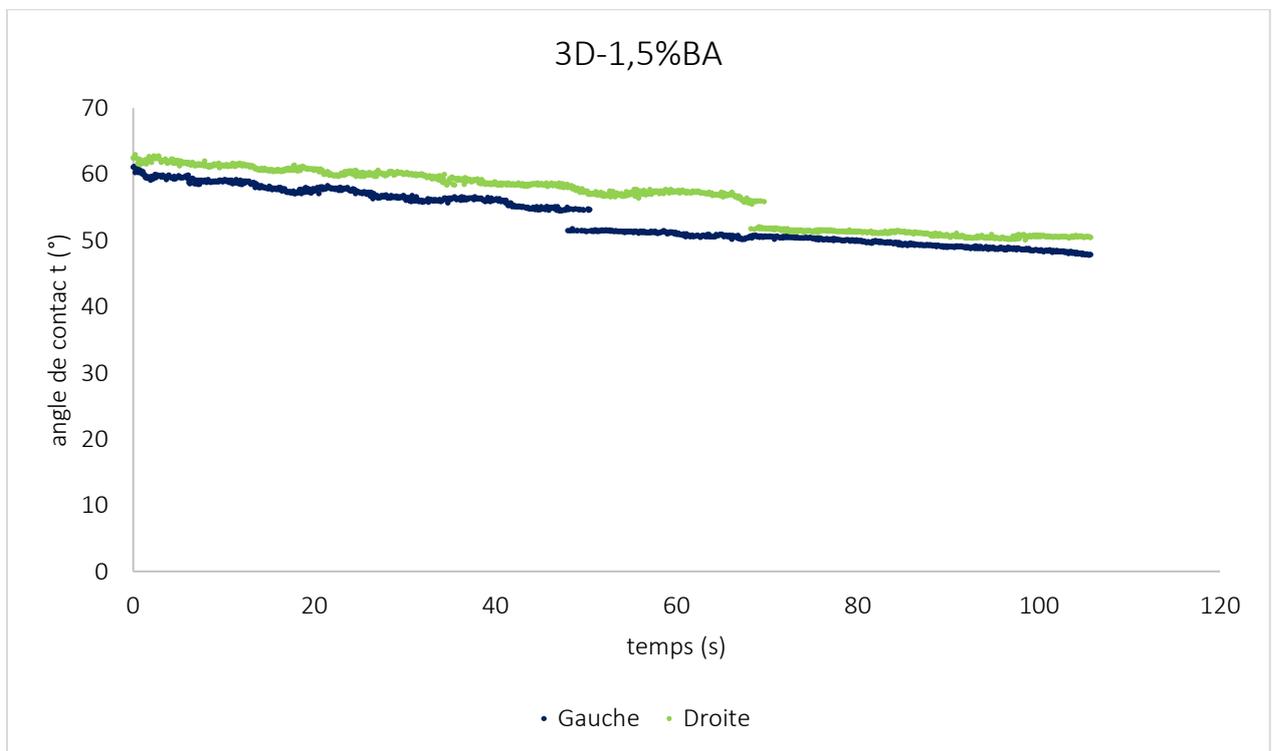
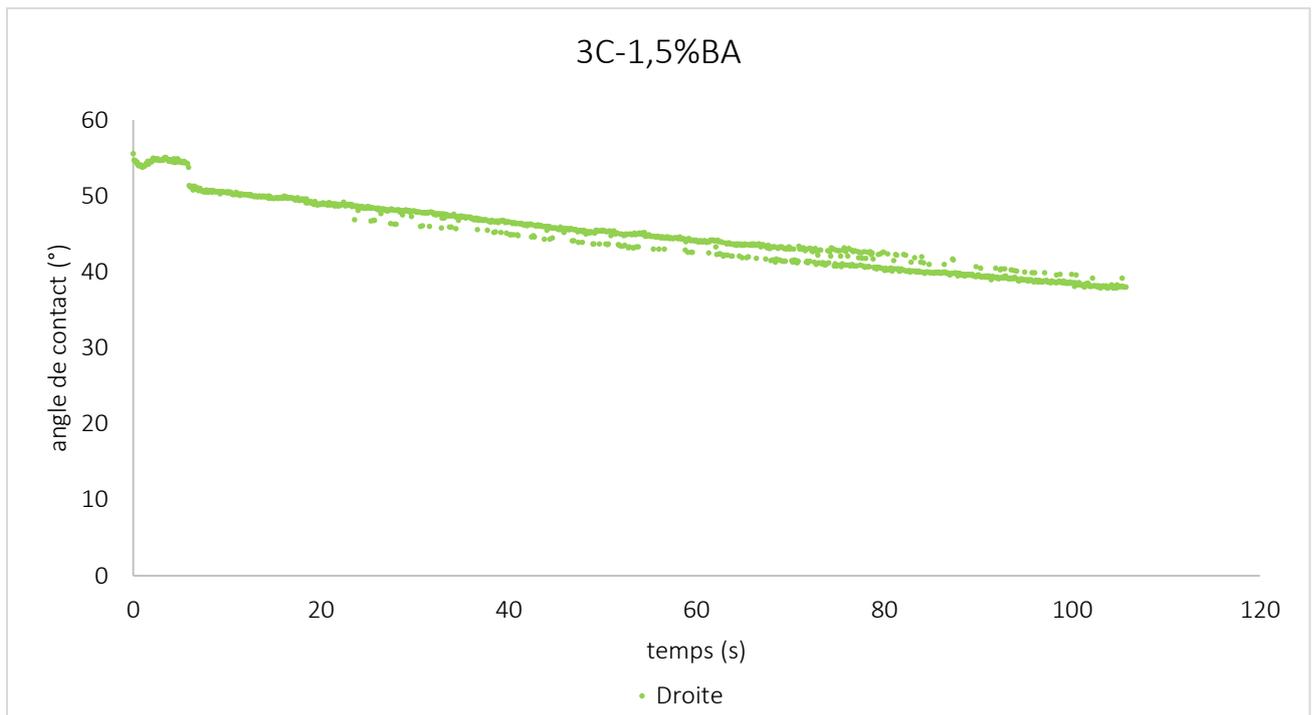
Pastilles de pâte de ciment avec 1,5% de bioadjuvant.

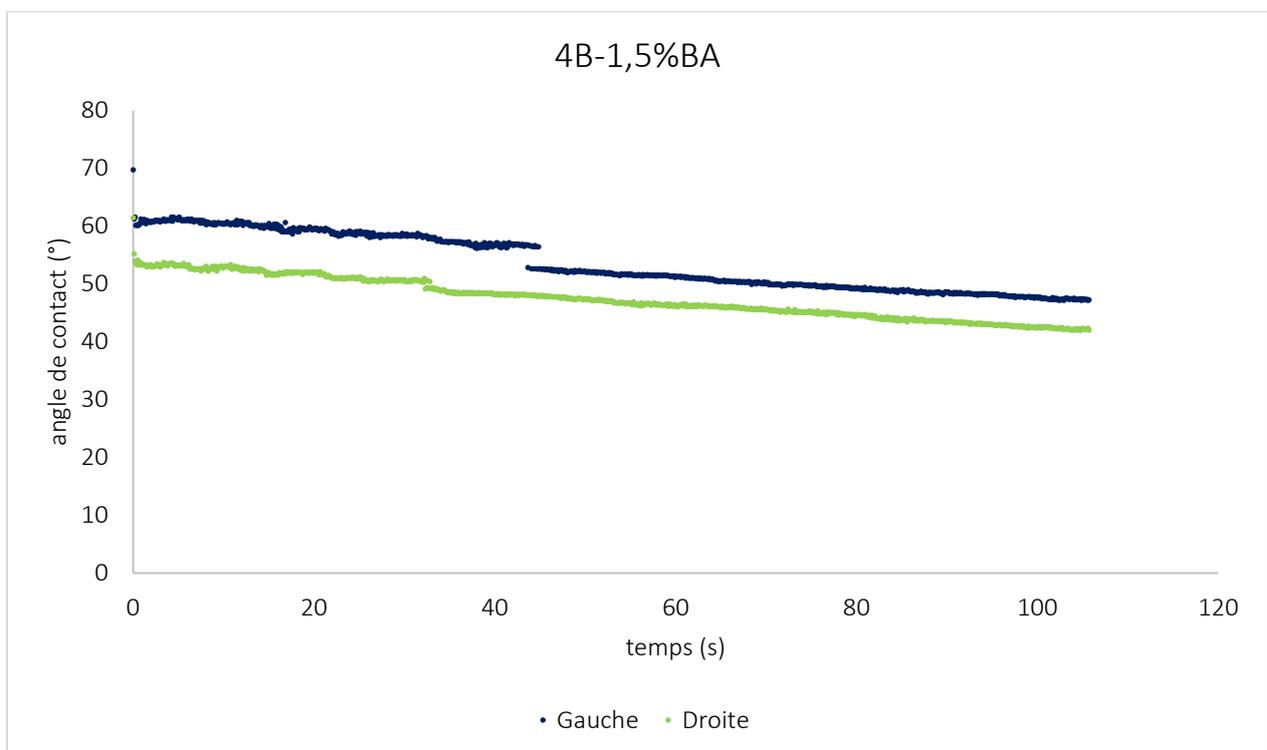
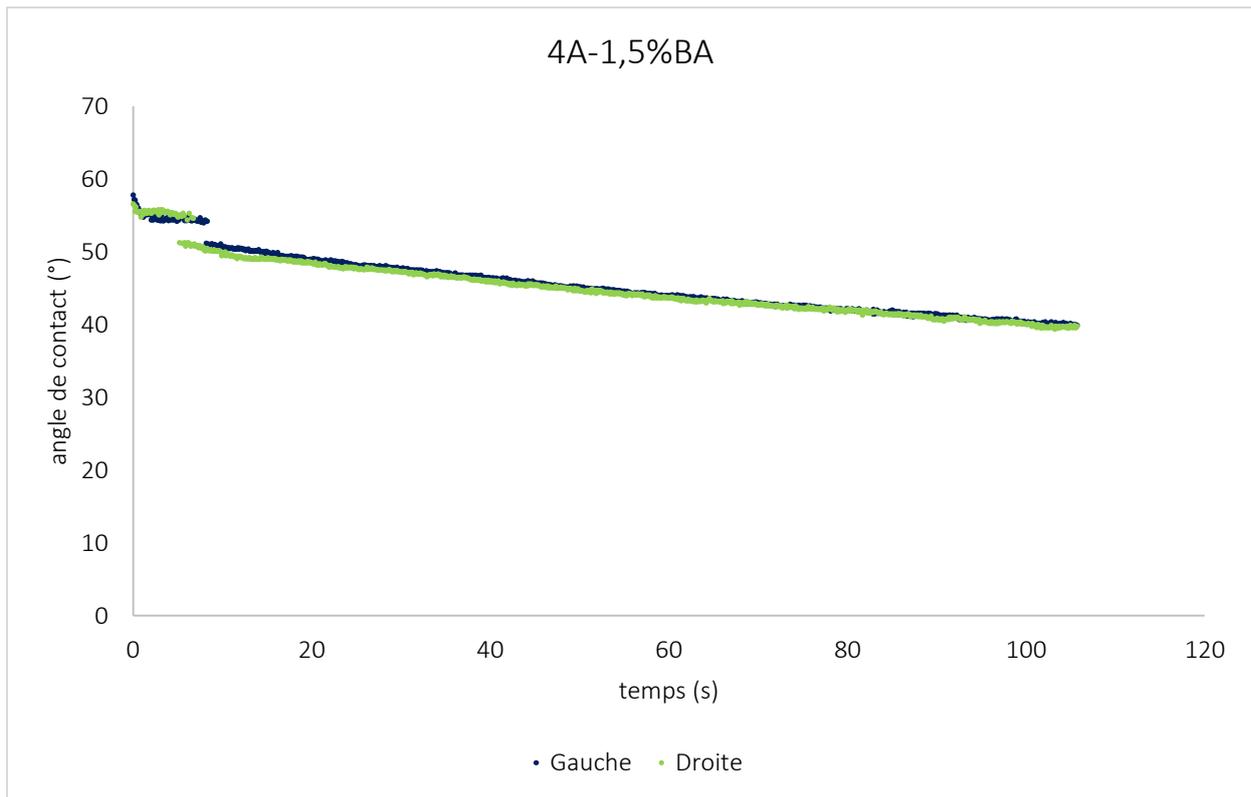
Pente et coefficient de détermination. Les valeurs grisées de pentes et de coefficient directeurs représentent les essais non retenus ( $R^2 < 0,9$ ).

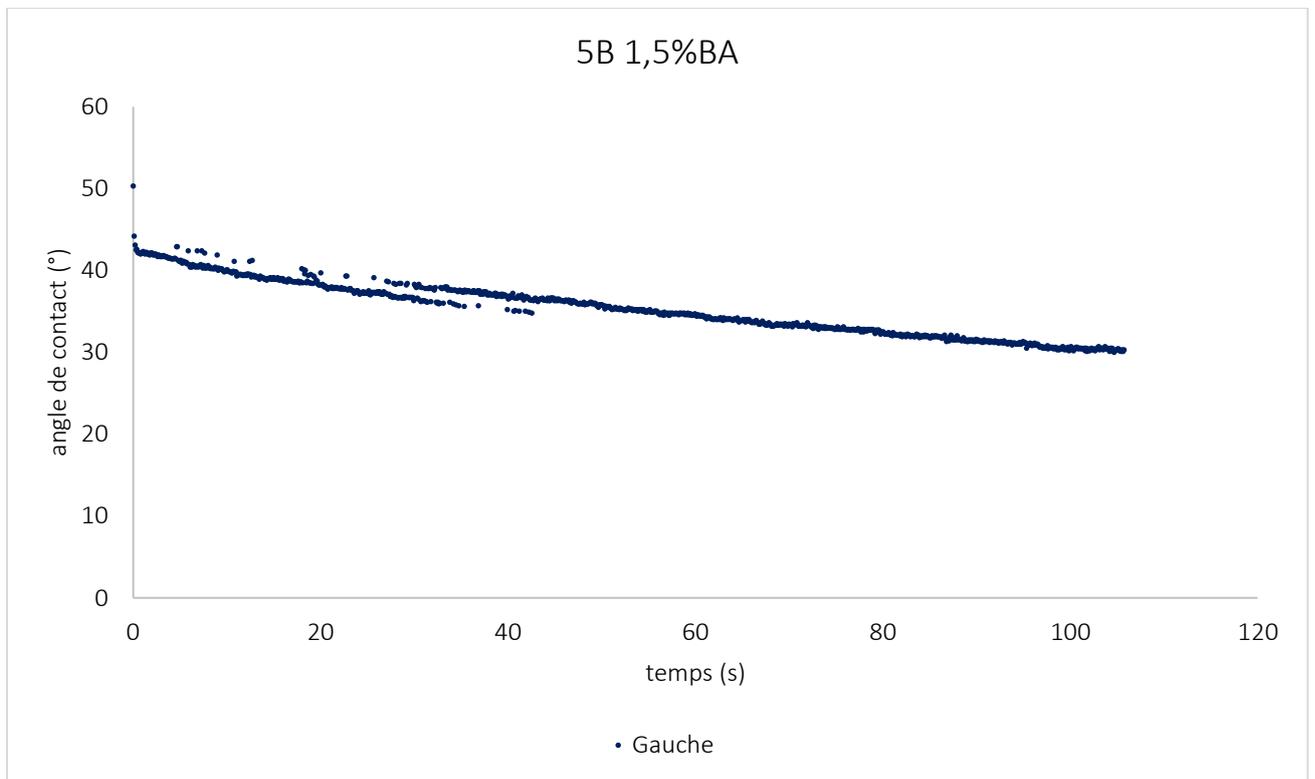
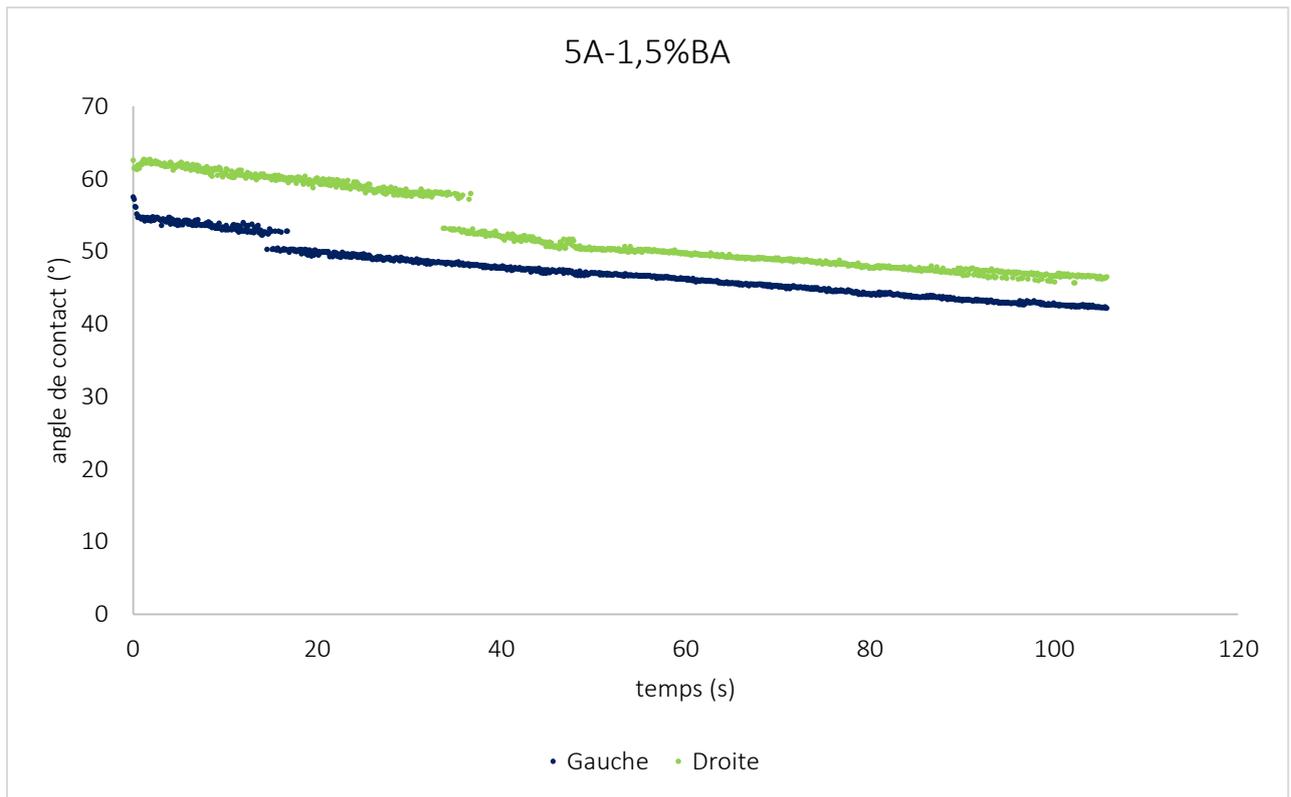
1,5%BA				
mesure	GAUCHE		DROITE	
	PENTE	R <sup>2</sup>	PENTE	R <sup>2</sup>
3A	-0,134	0,940	-0,095	0,943
3B	-0,177	0,972	-0,746	0,788
3C	-0,134	0,686	-0,142	0,959
3D	-0,123	0,949	-0,132	0,924
4A	-0,129	0,931	-0,123	0,914
4B	-0,153	0,945	-0,113	0,980
4C	-0,168	0,276	-0,250	0,100
4D	-0,101	0,880	-0,111	0,823
5A	-0,111	0,939	-0,169	0,903
5B	-0,107	0,965	-0,069	0,070
5C	-0,110	0,978	-0,111	0,479
5D	-0,105	0,991	-0,132	0,926
6A	-0,097	0,988	-0,111	0,930
6B	-0,074	0,984	-0,077	0,977
6C	-0,114	0,951	-0,080	0,859
6D	-0,106	0,867	-0,091	0,944
7A	-0,112	0,993	0,028	0,014
7B	-0,096	0,846	-0,080	0,966
7C	0,081	0,029	-0,137	0,951

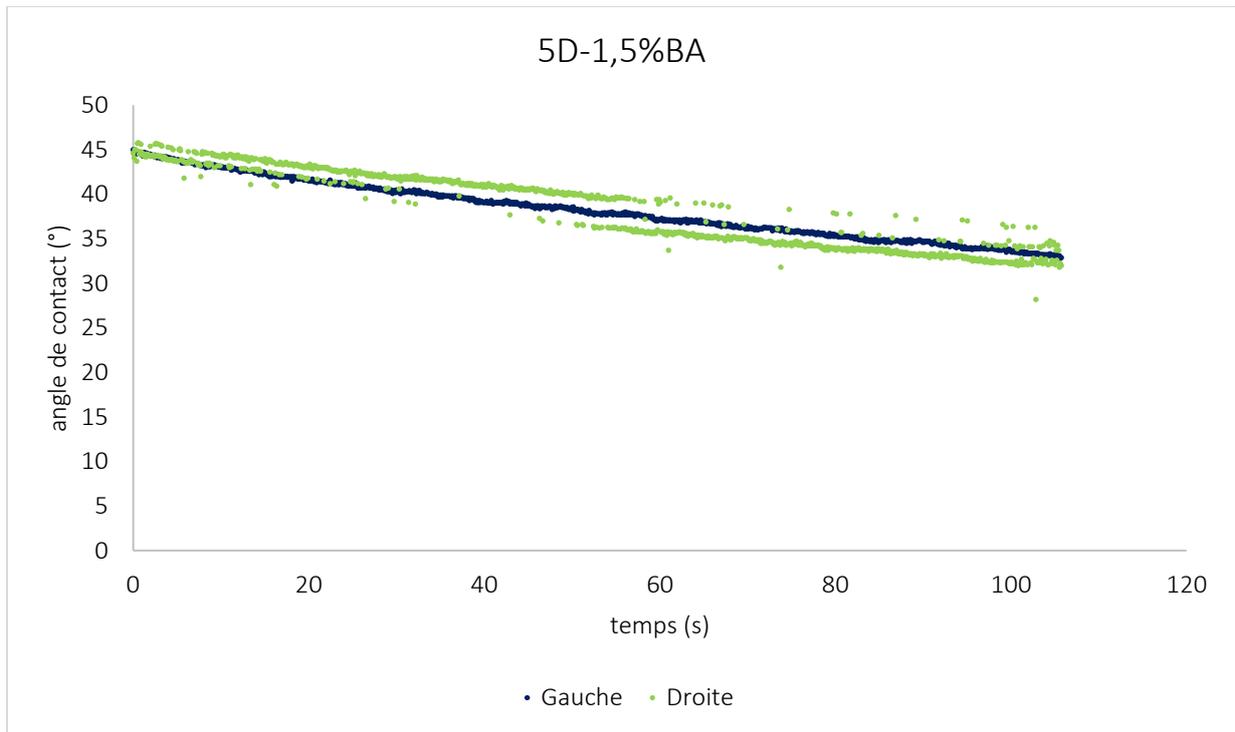
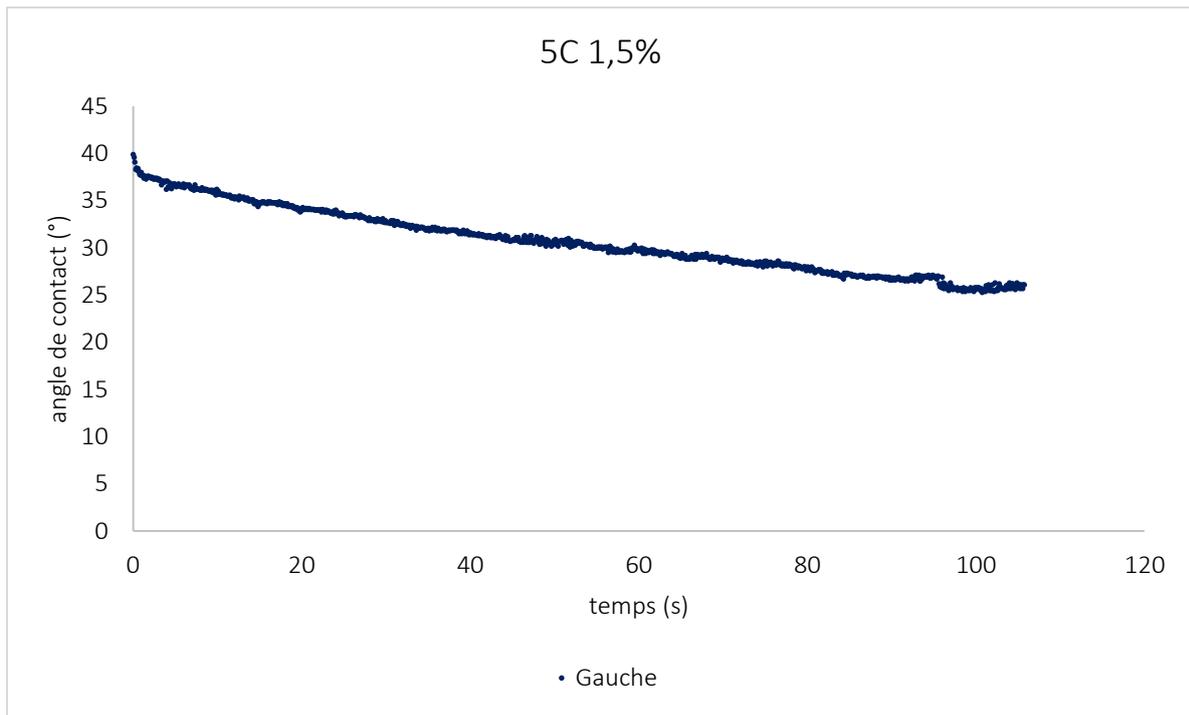
Courbes représentatives de l'évolution des angles de contact en fonction du temps de la goutte déposée sur pastille avec 1,5% de bioadjuvant

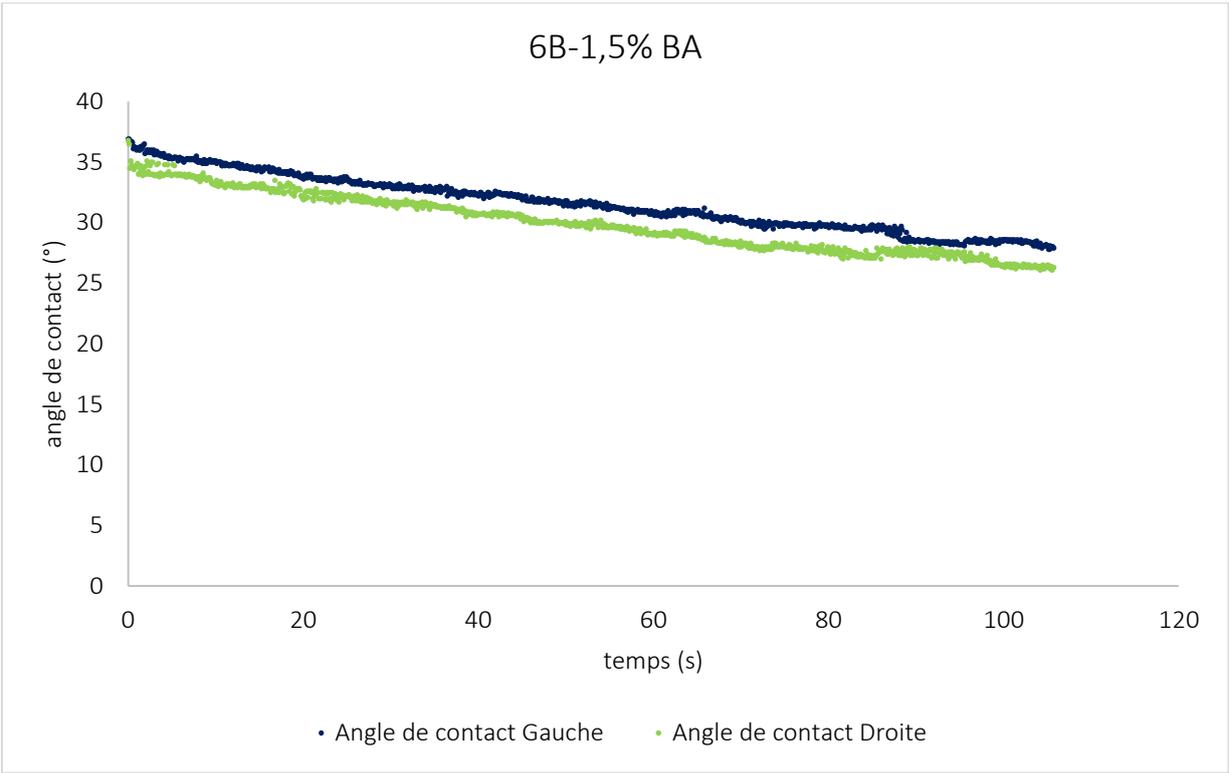
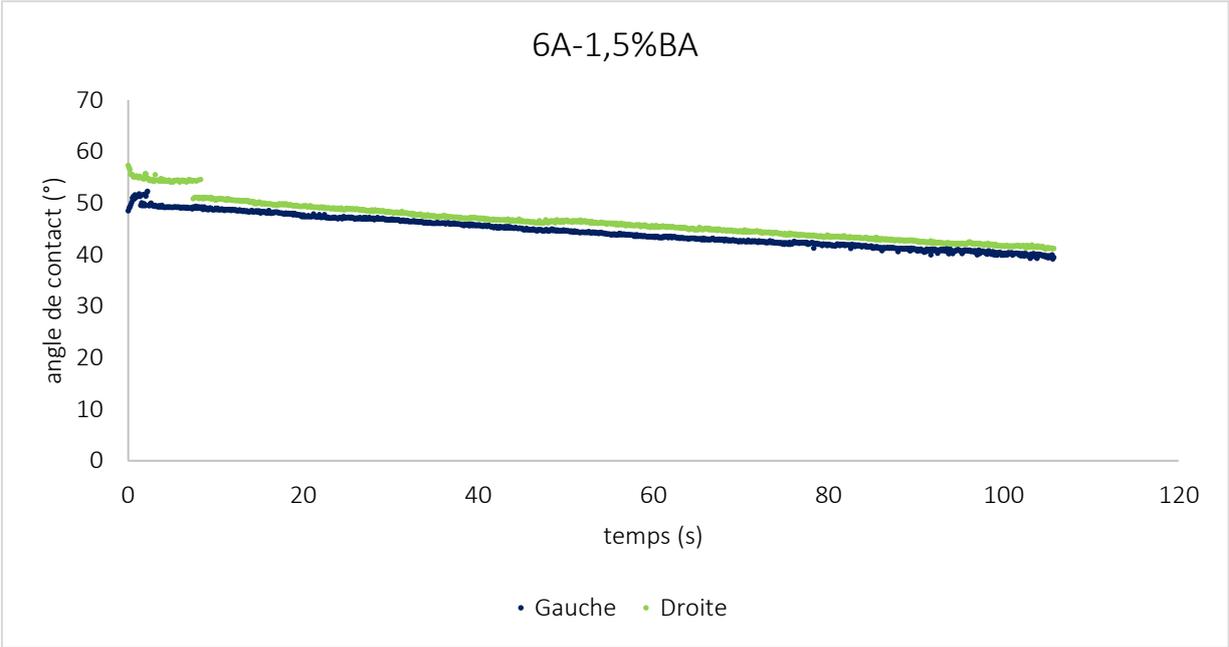


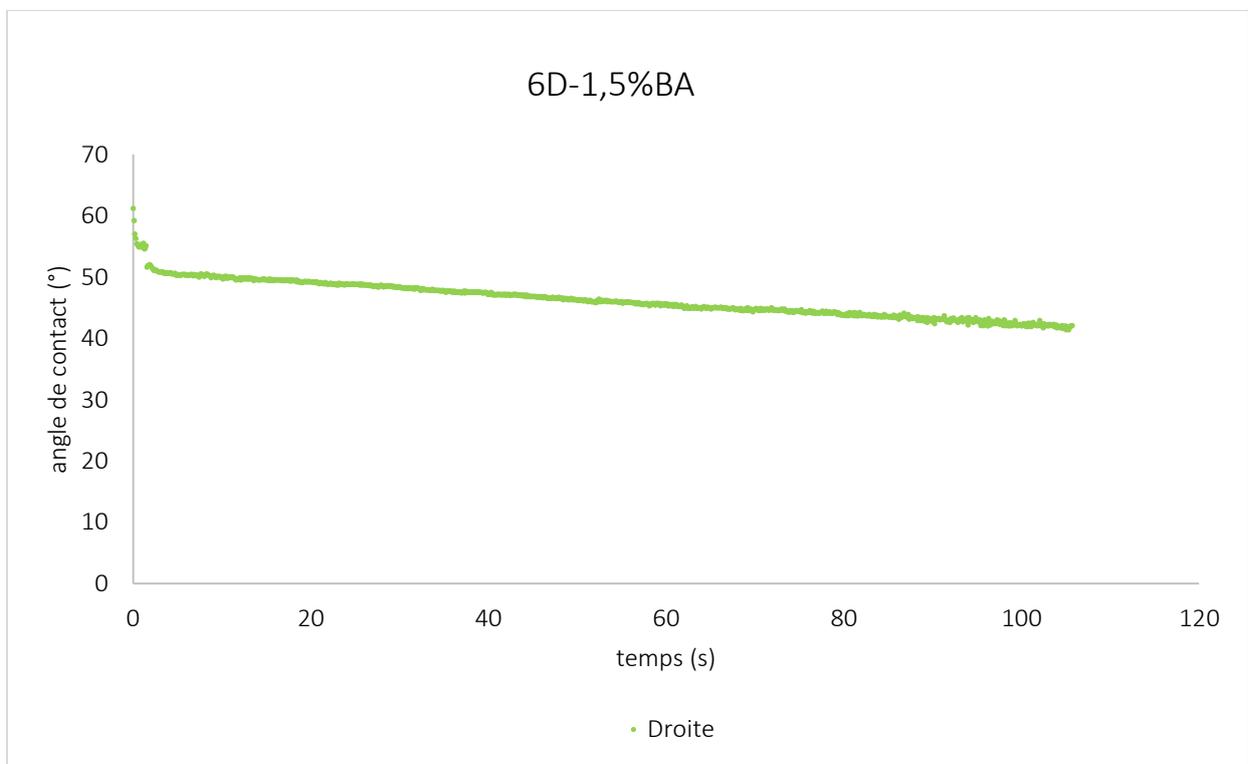
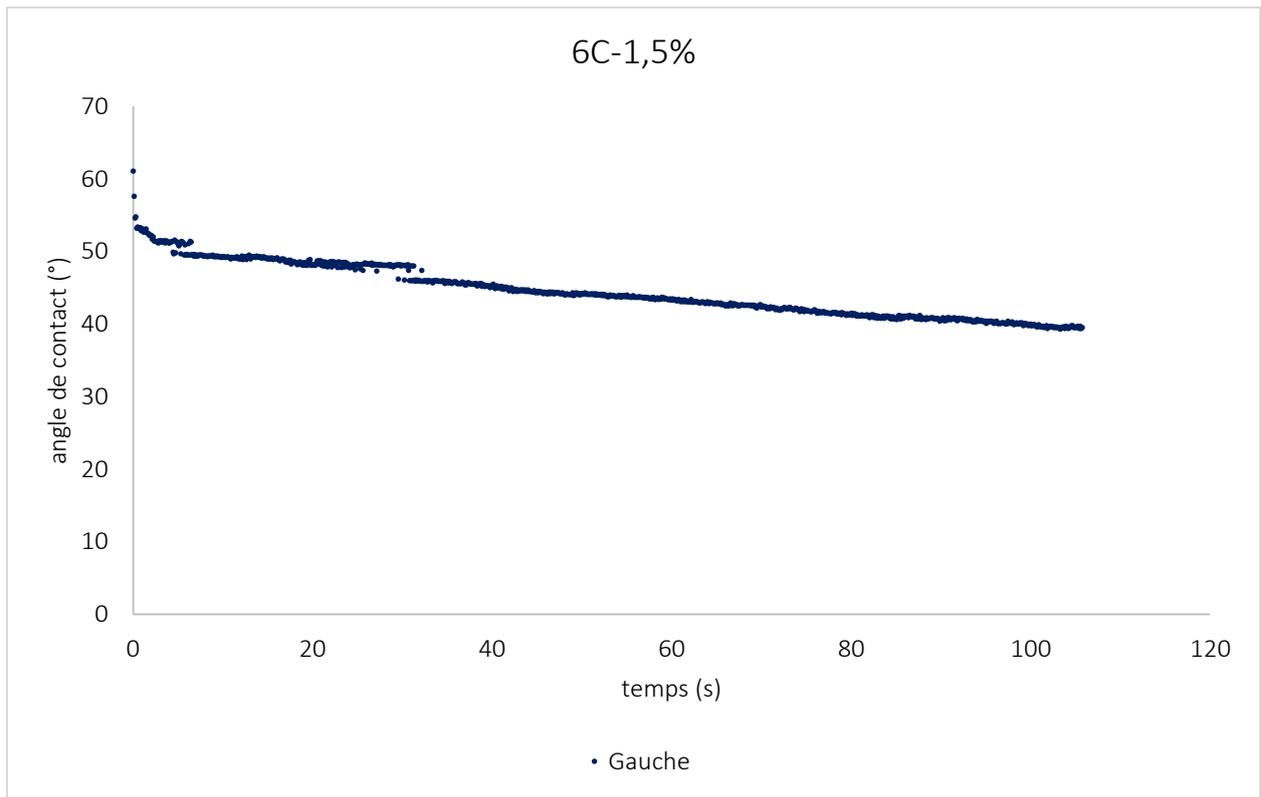


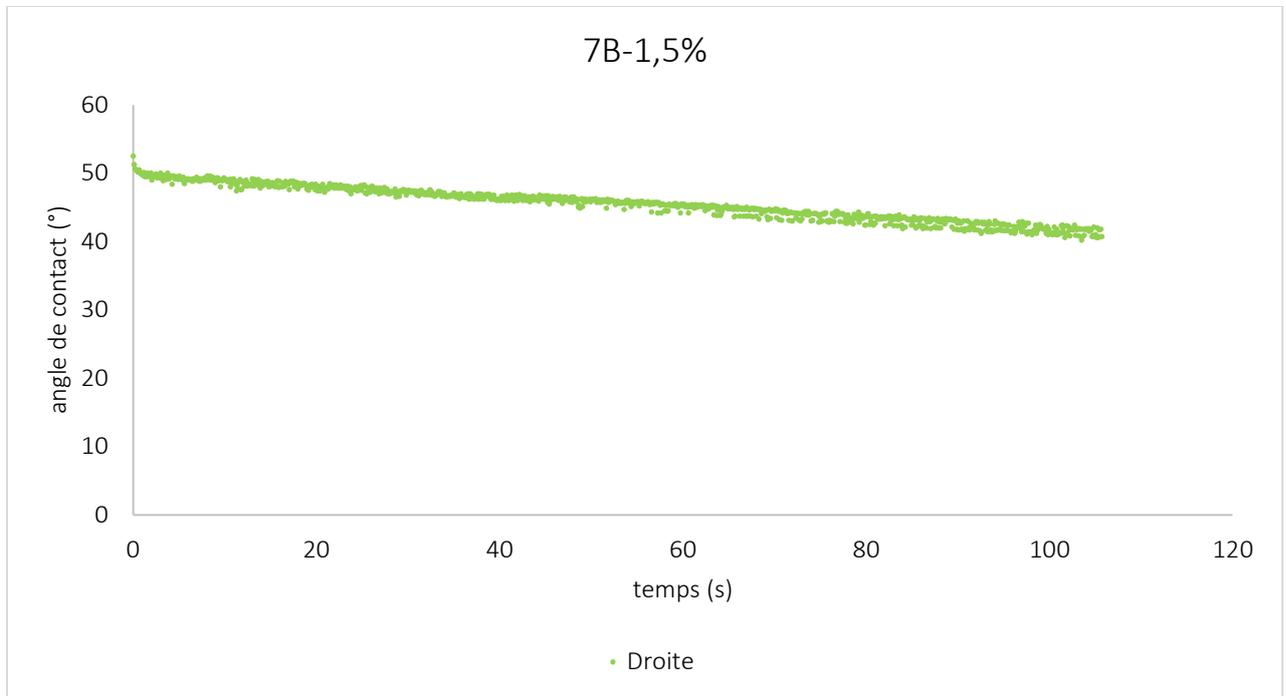
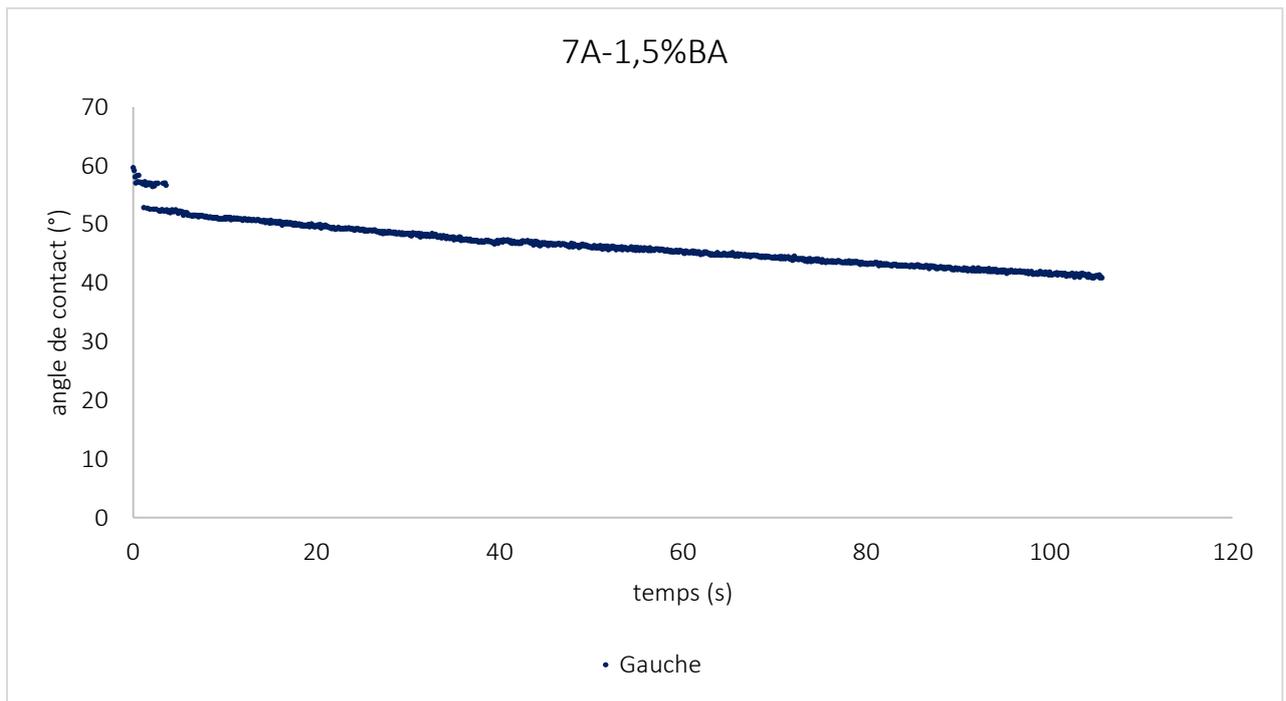


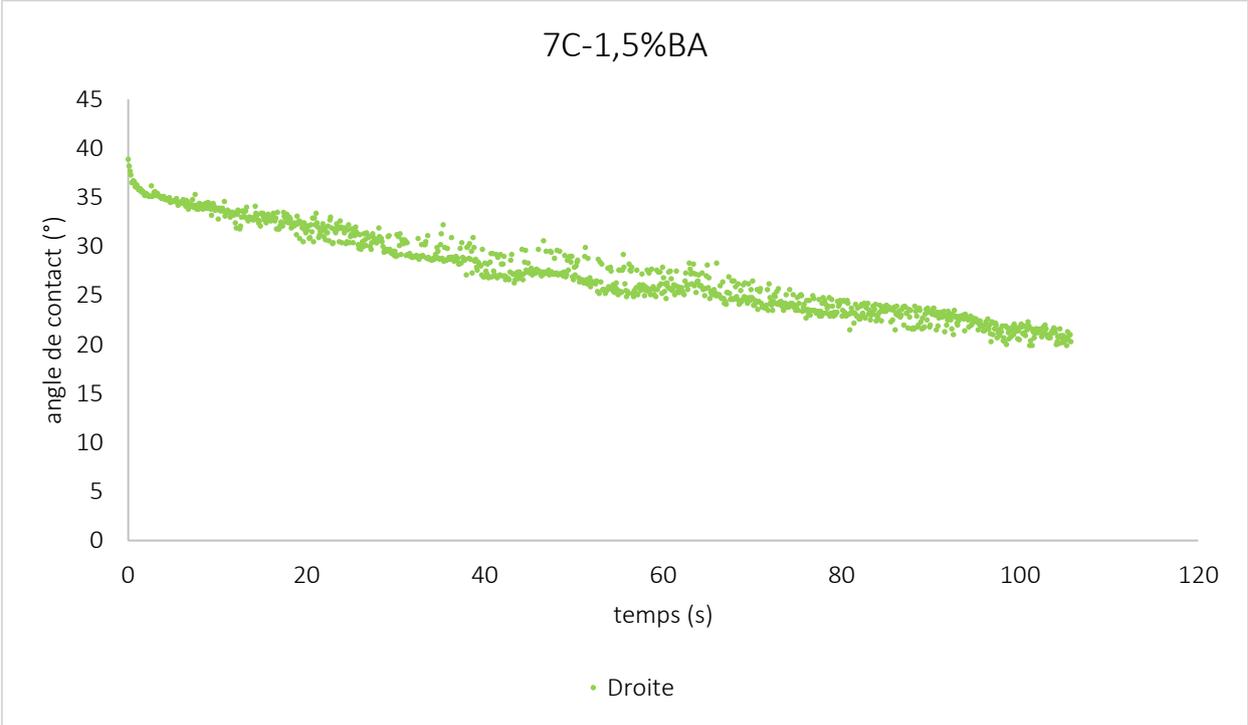




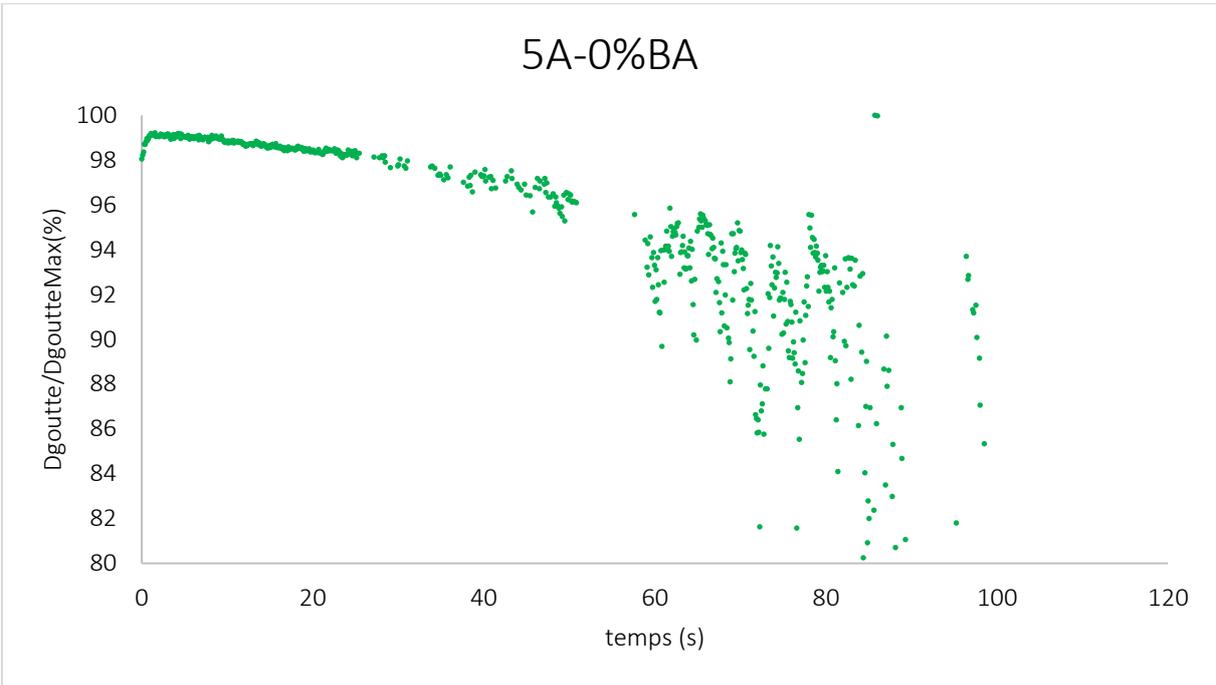
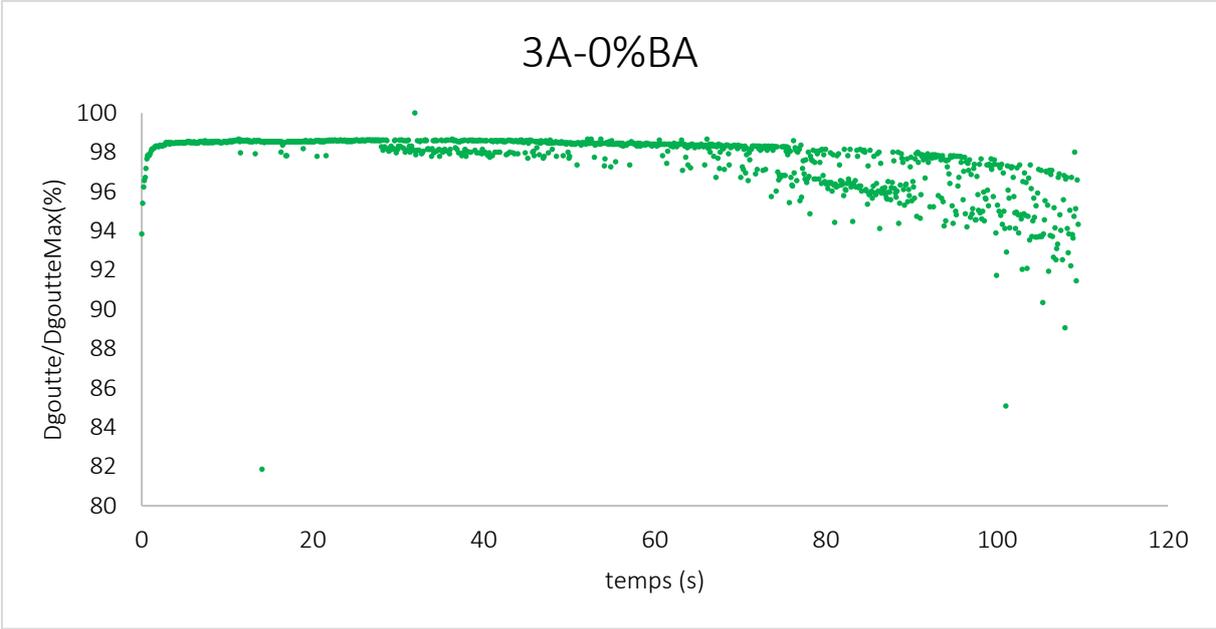


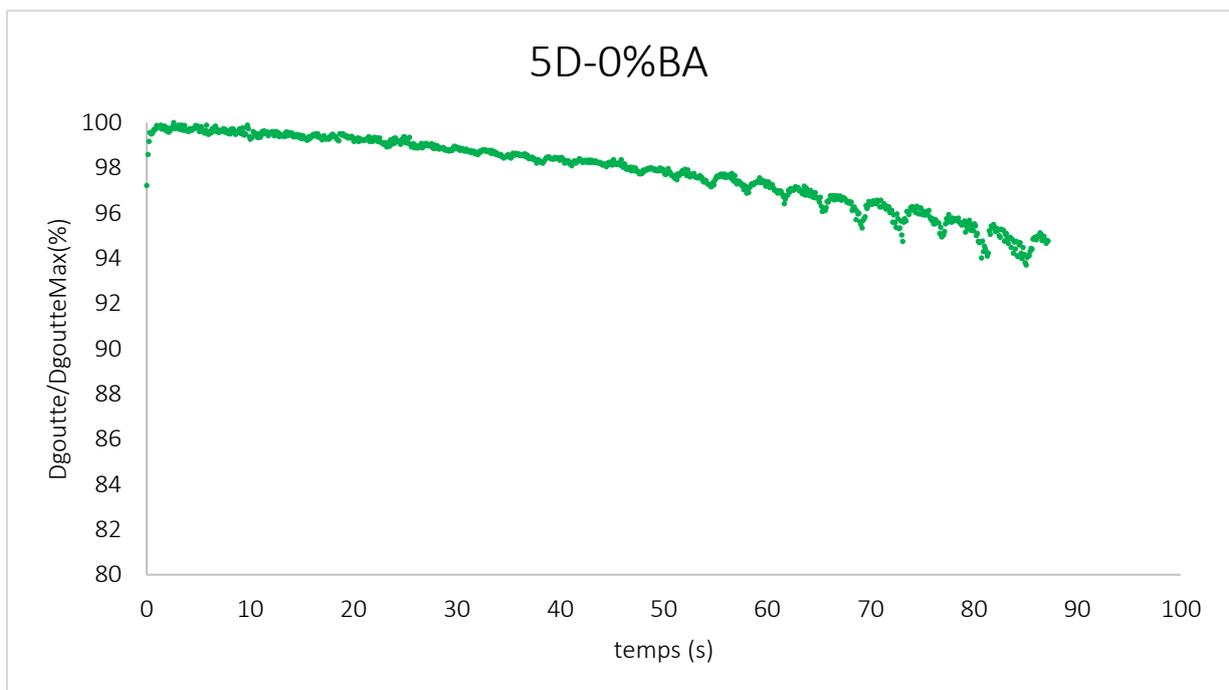
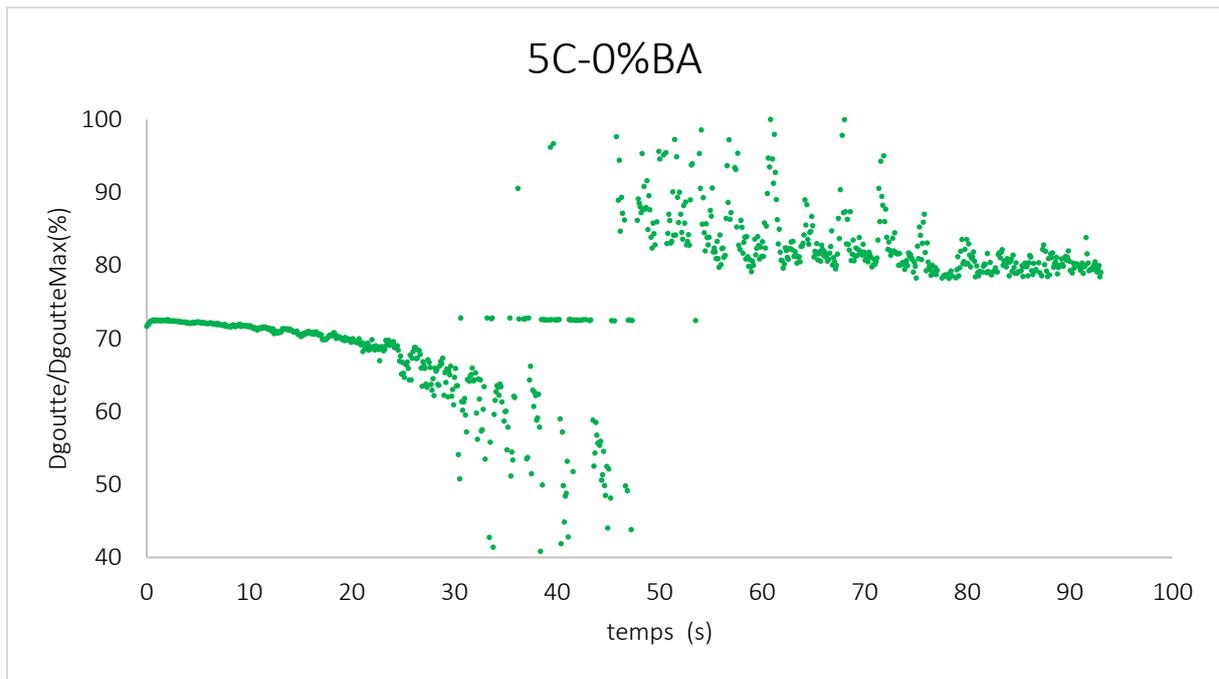


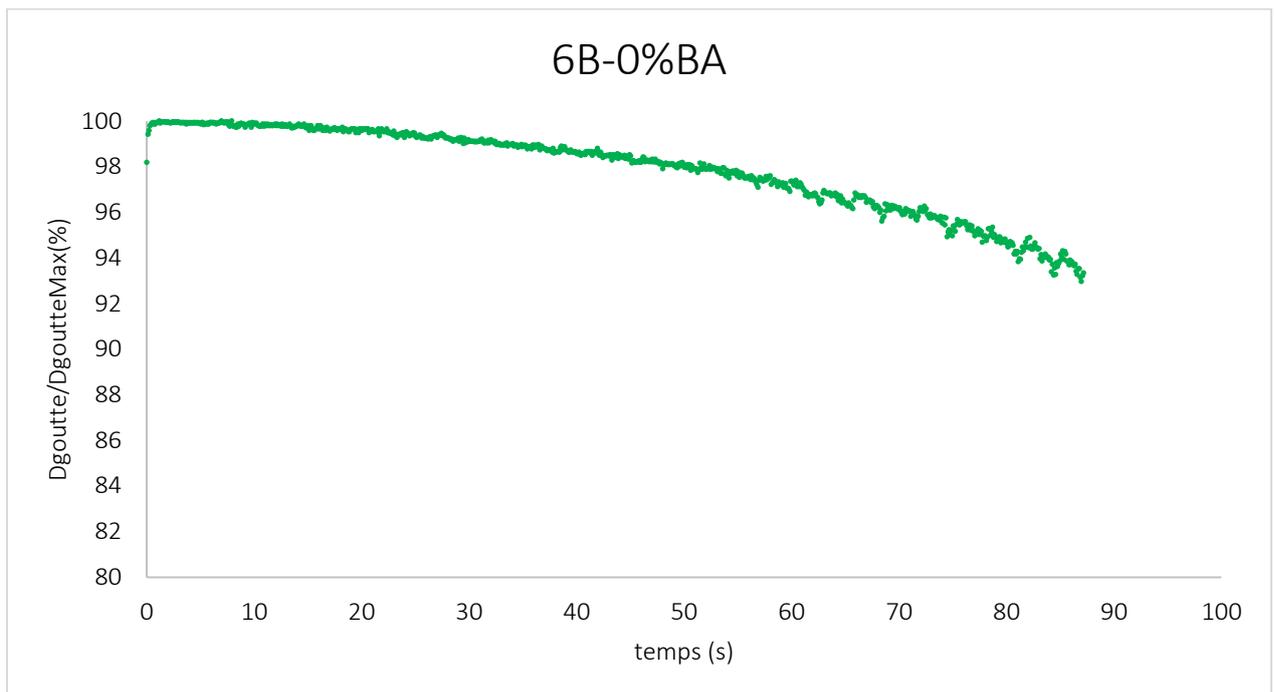
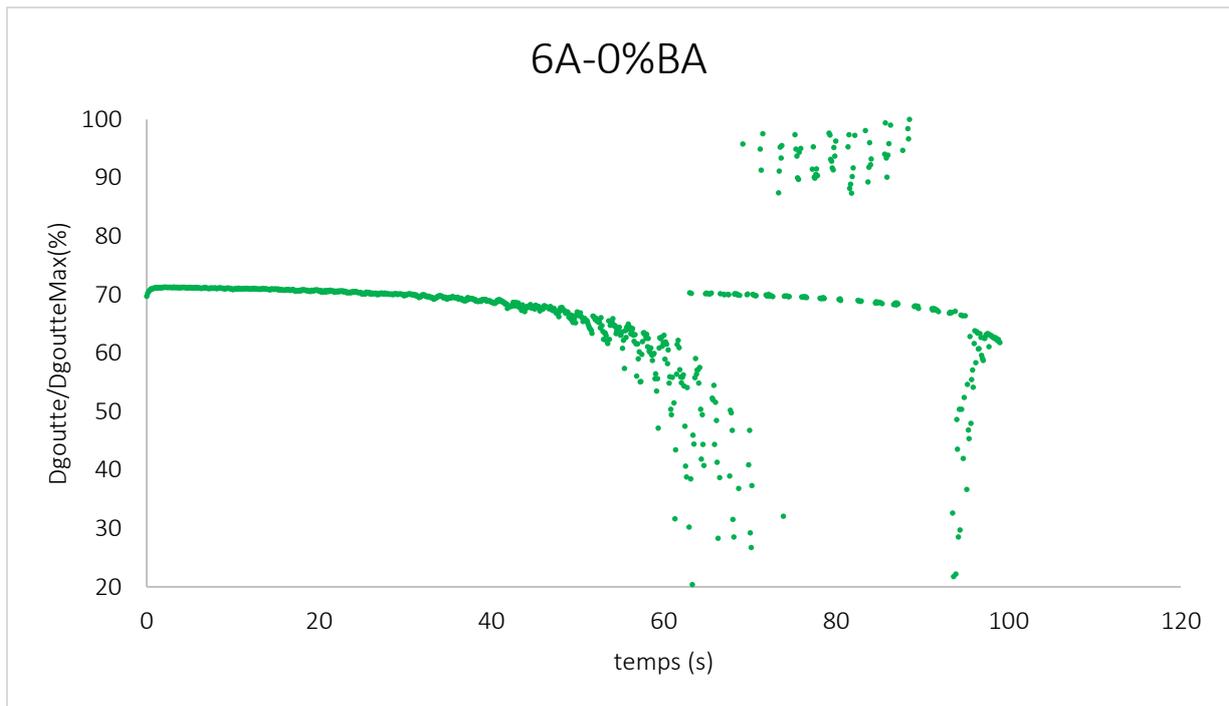


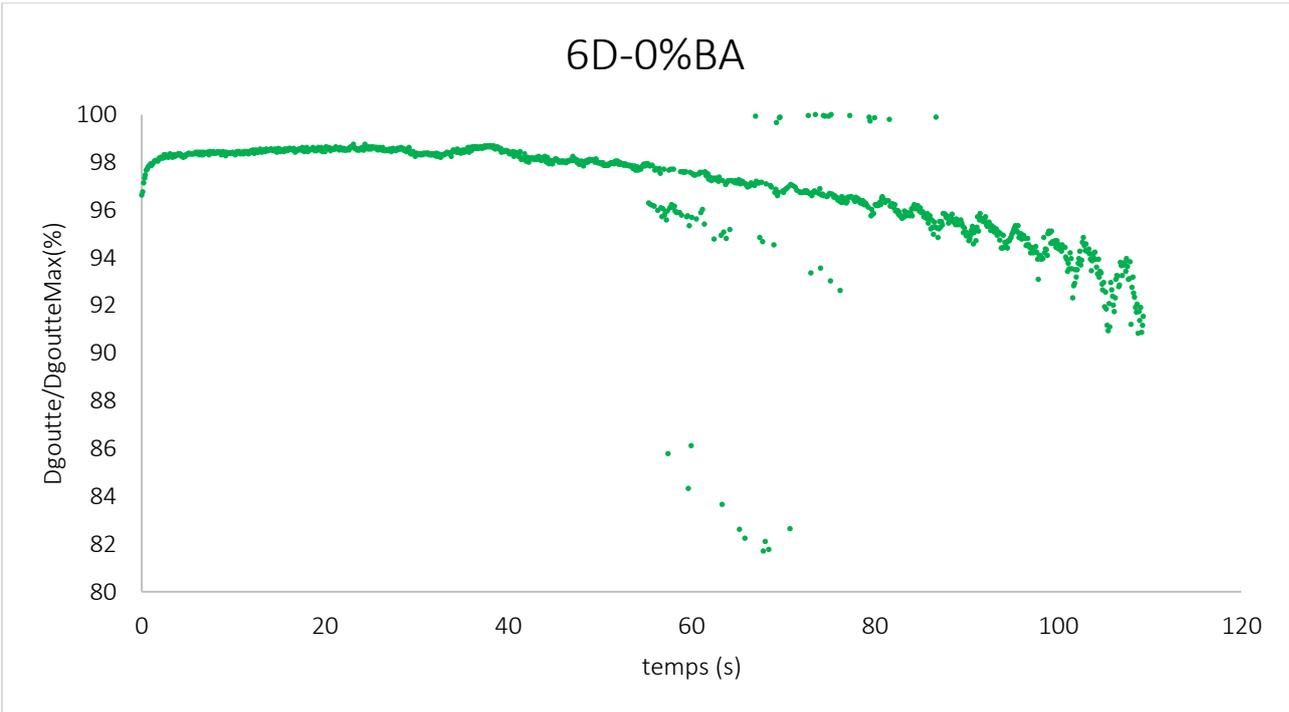
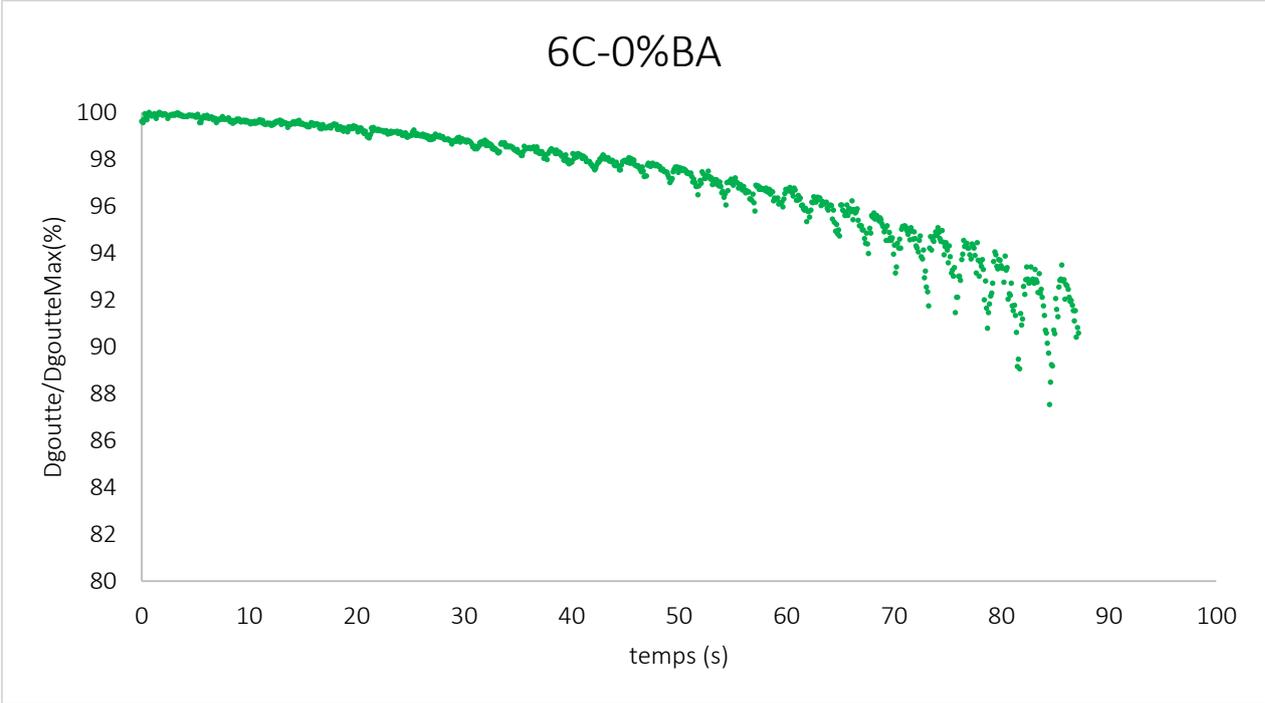


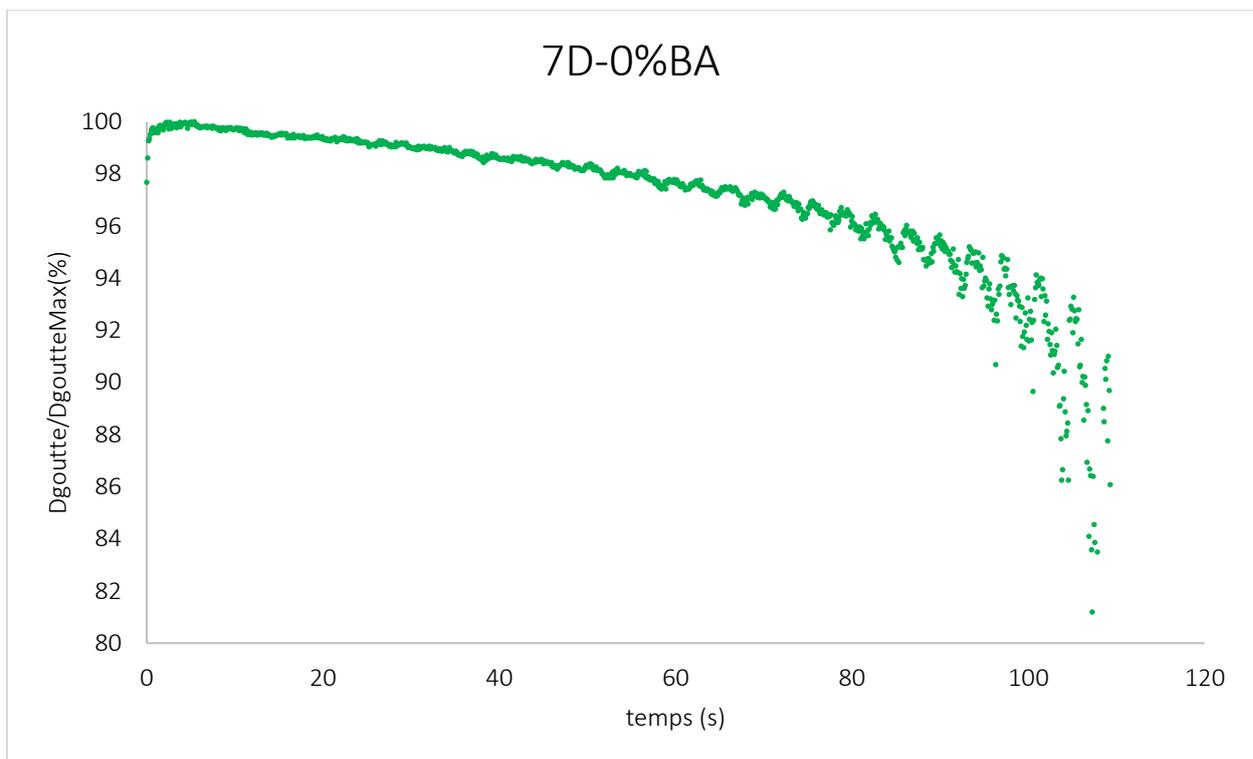
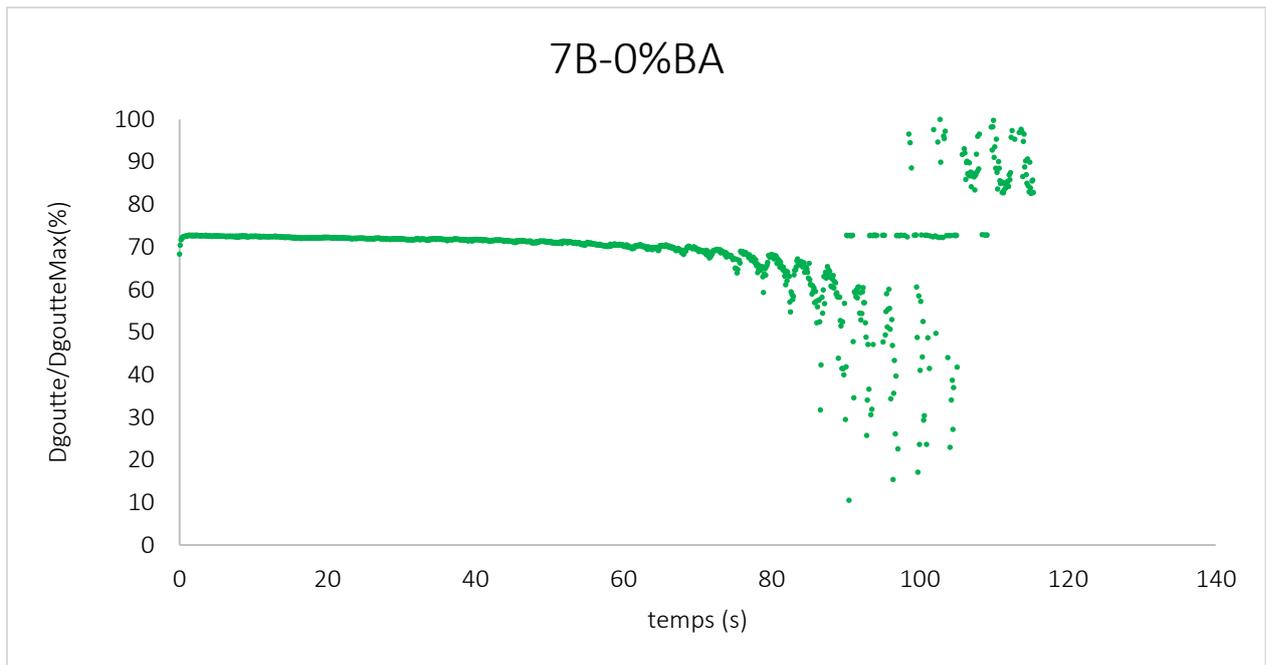
Courbes représentatives de l'évolution des diamètres des gouttés posées en fonction du temps pour les échantillons sans bioadjuvant

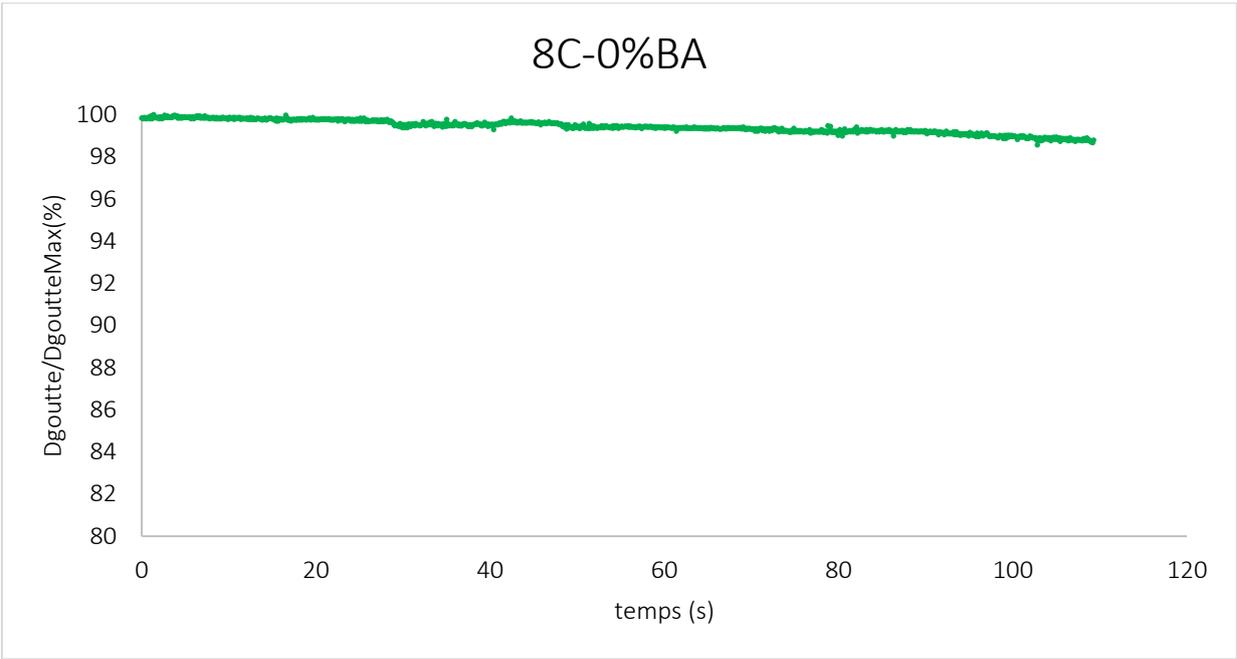
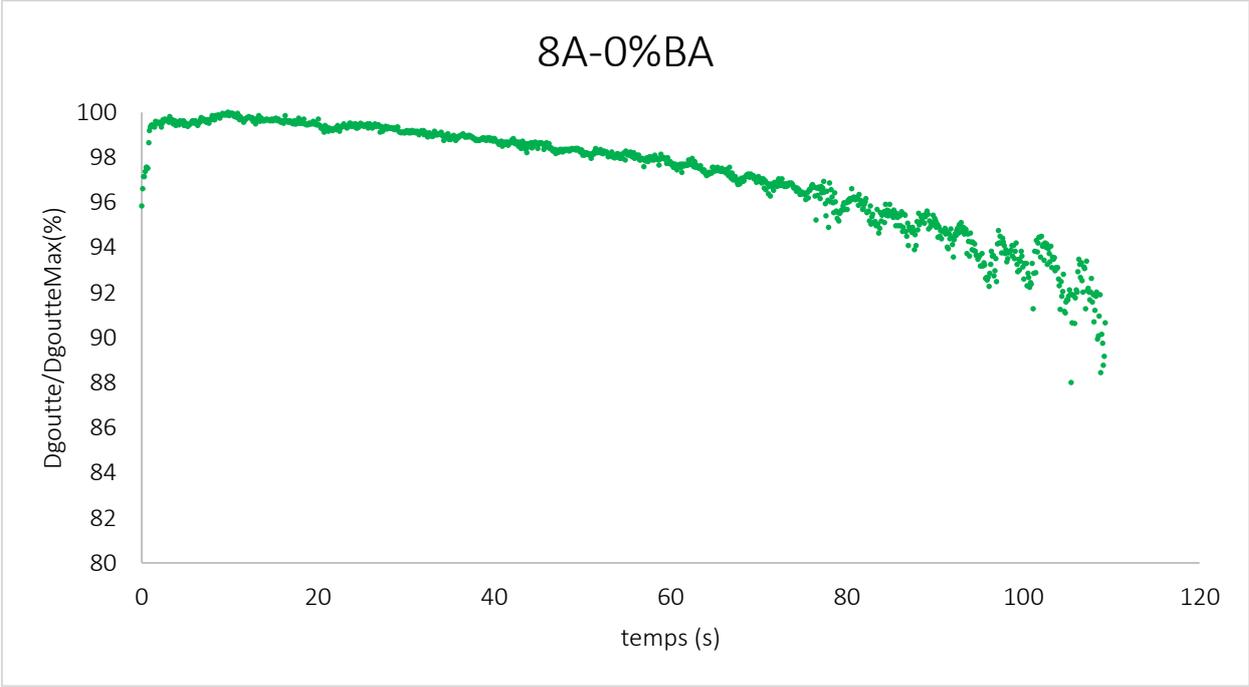




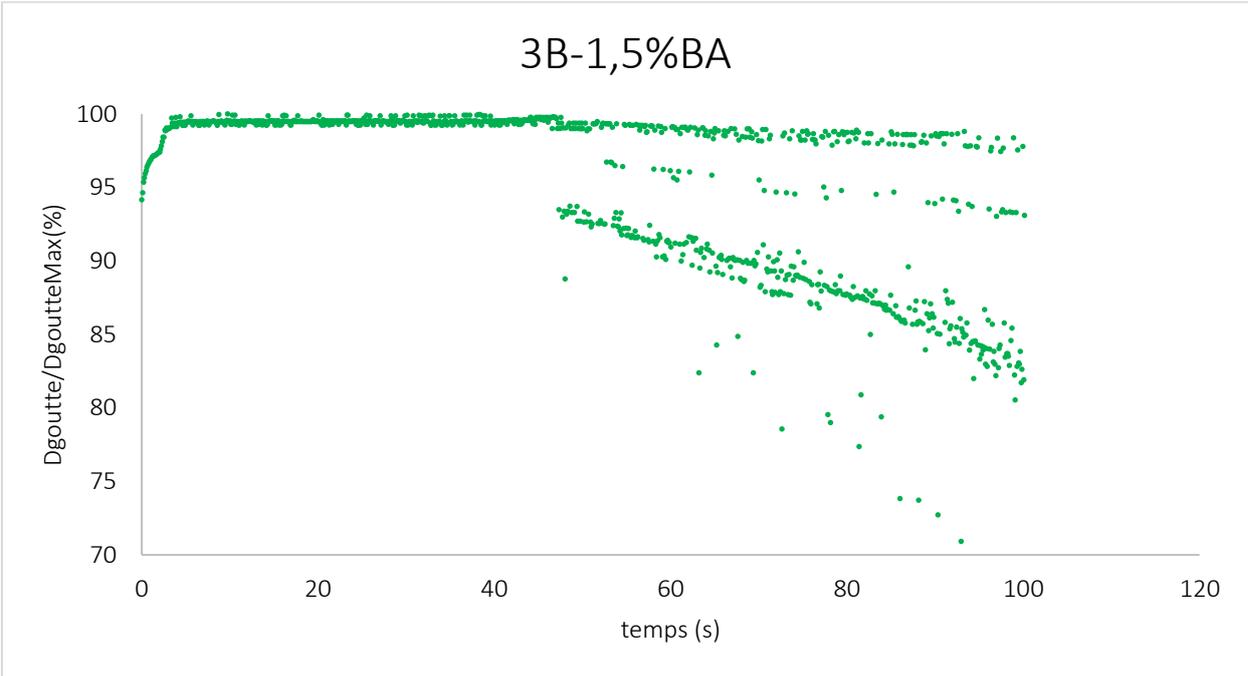
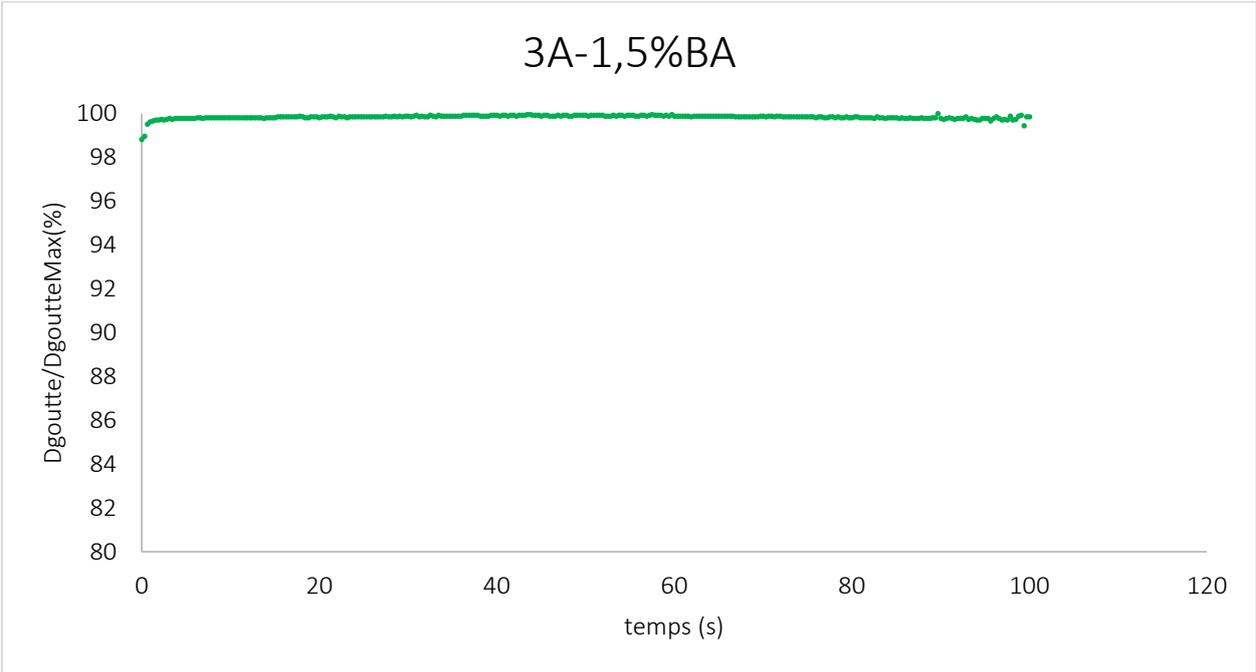


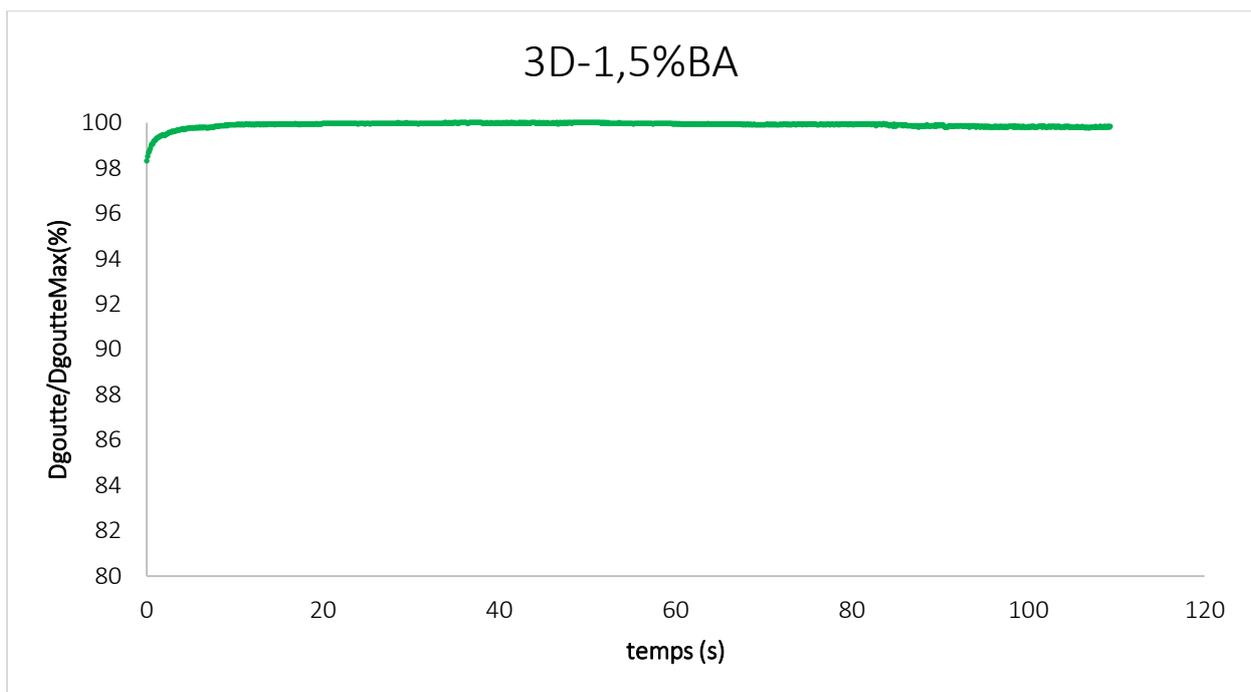
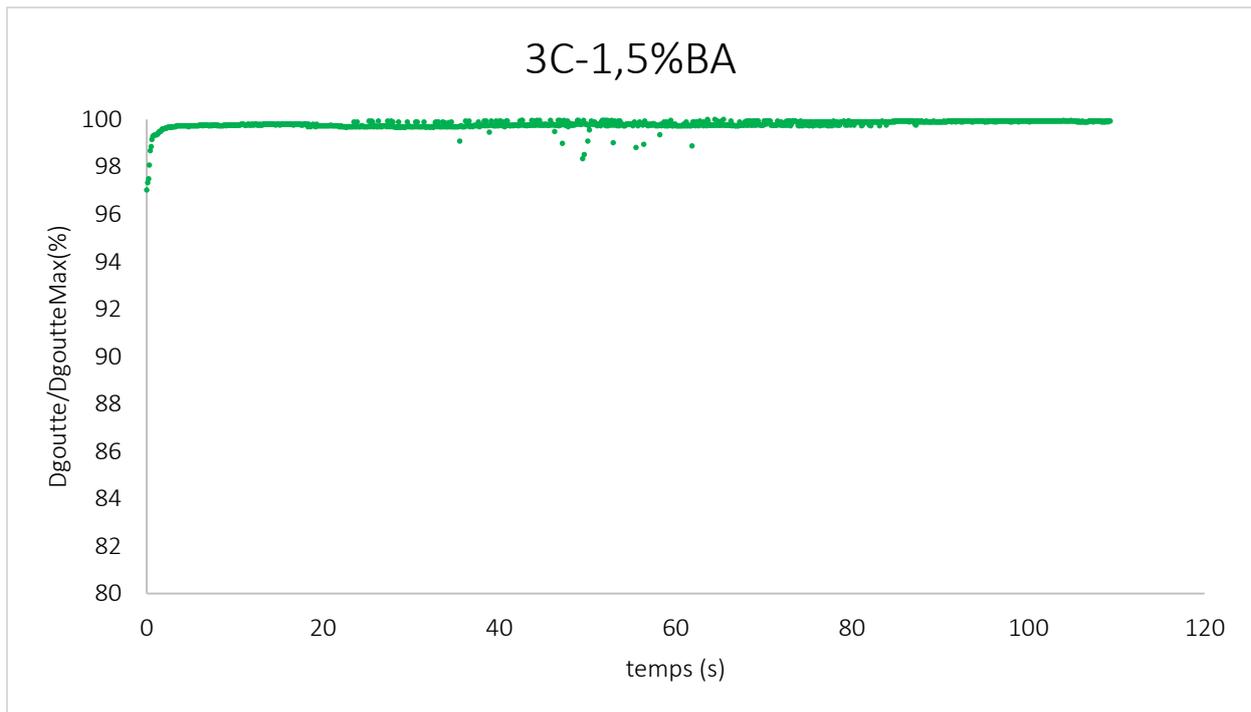


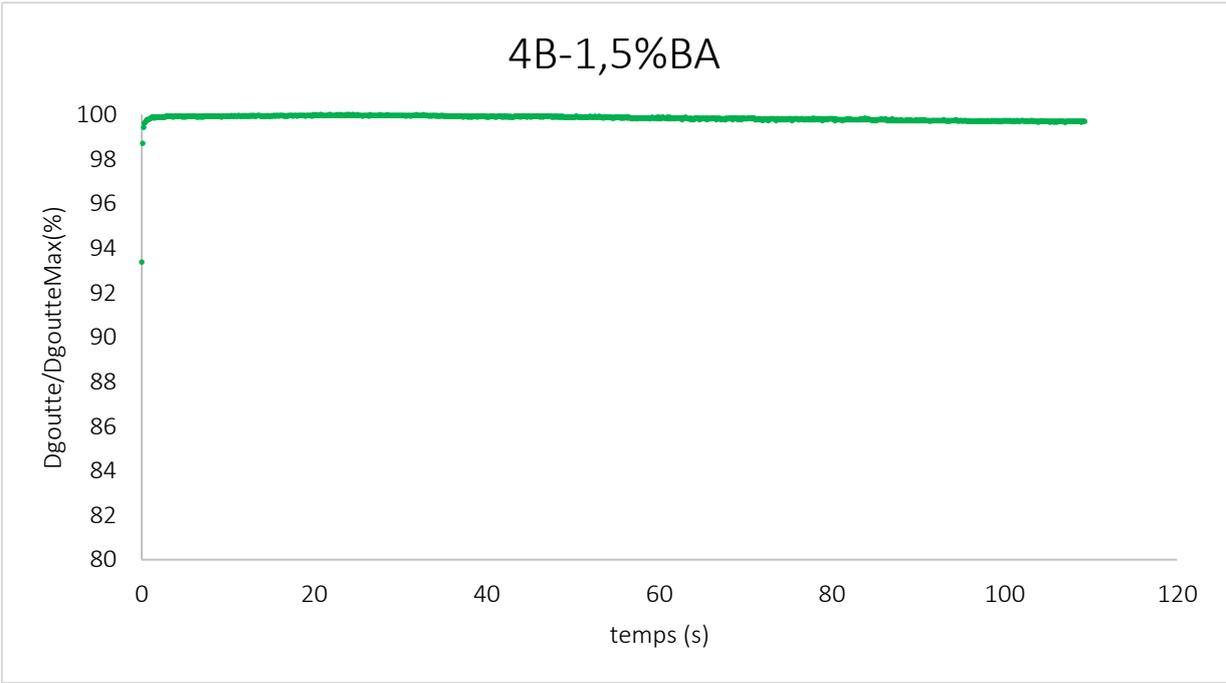
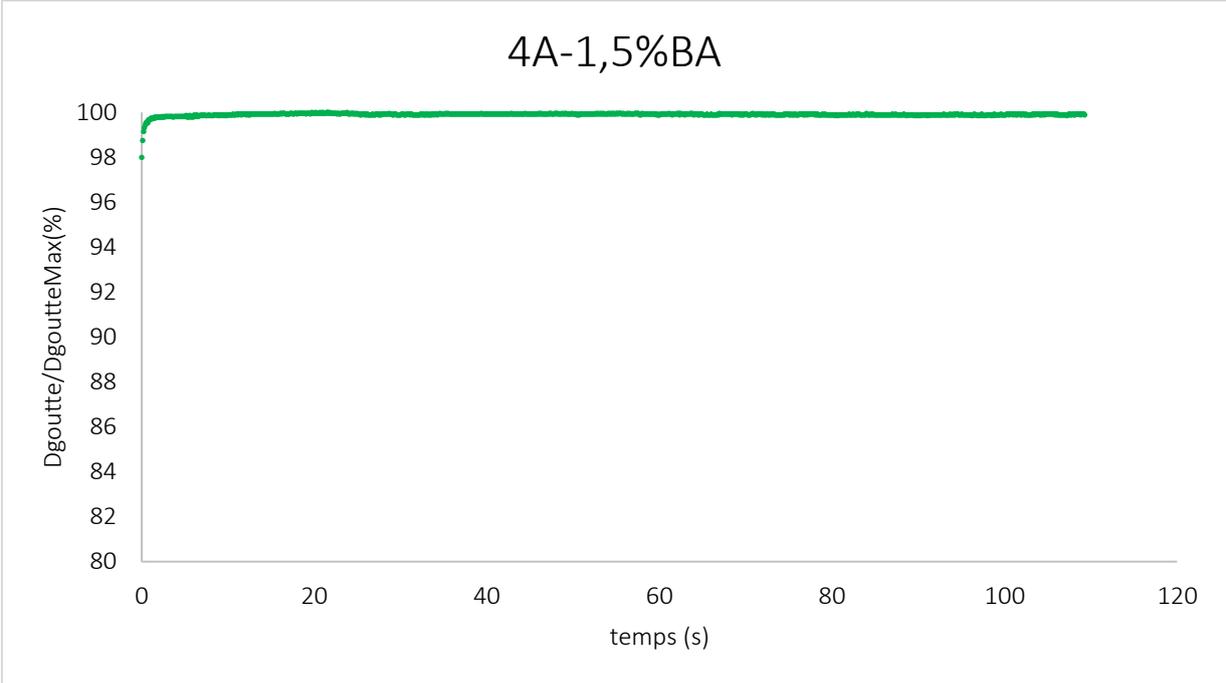


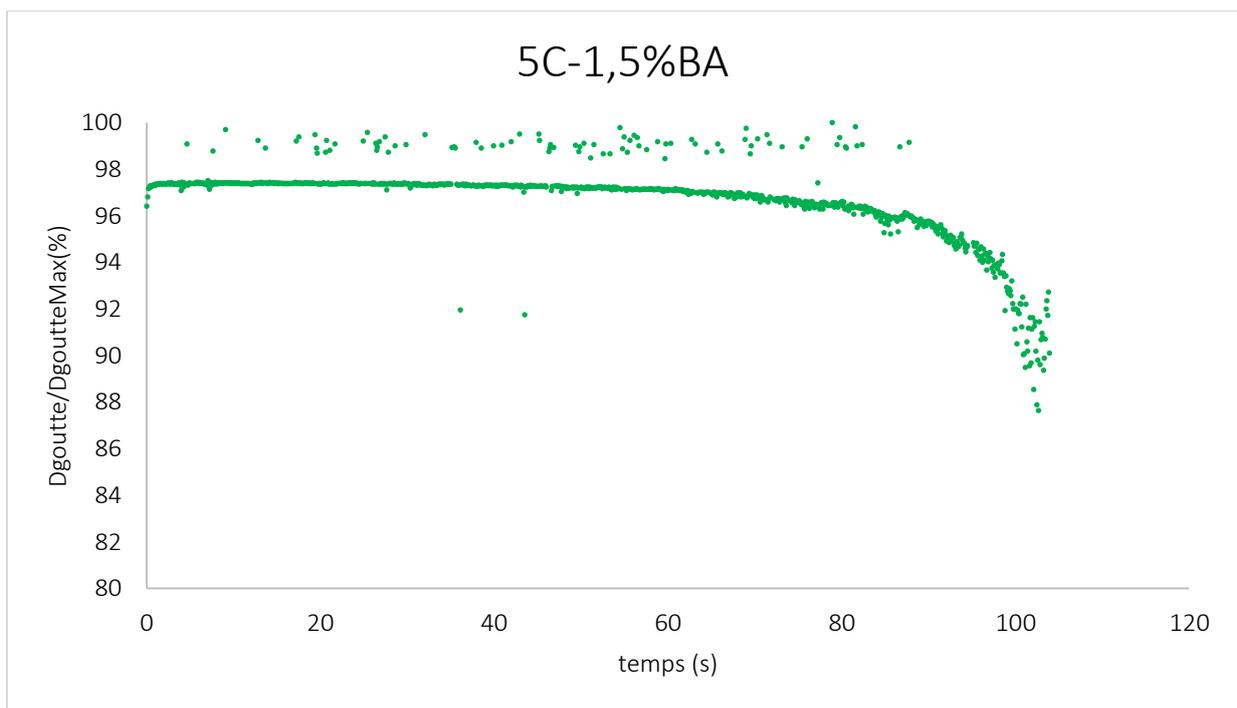
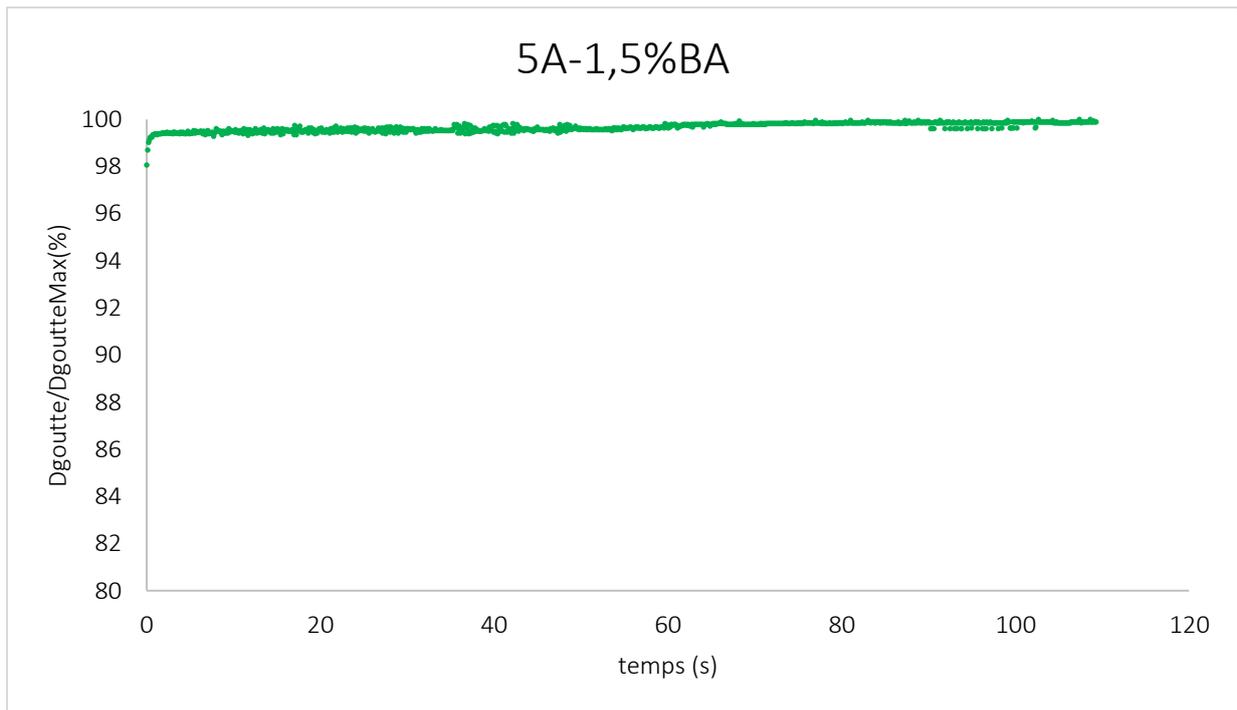


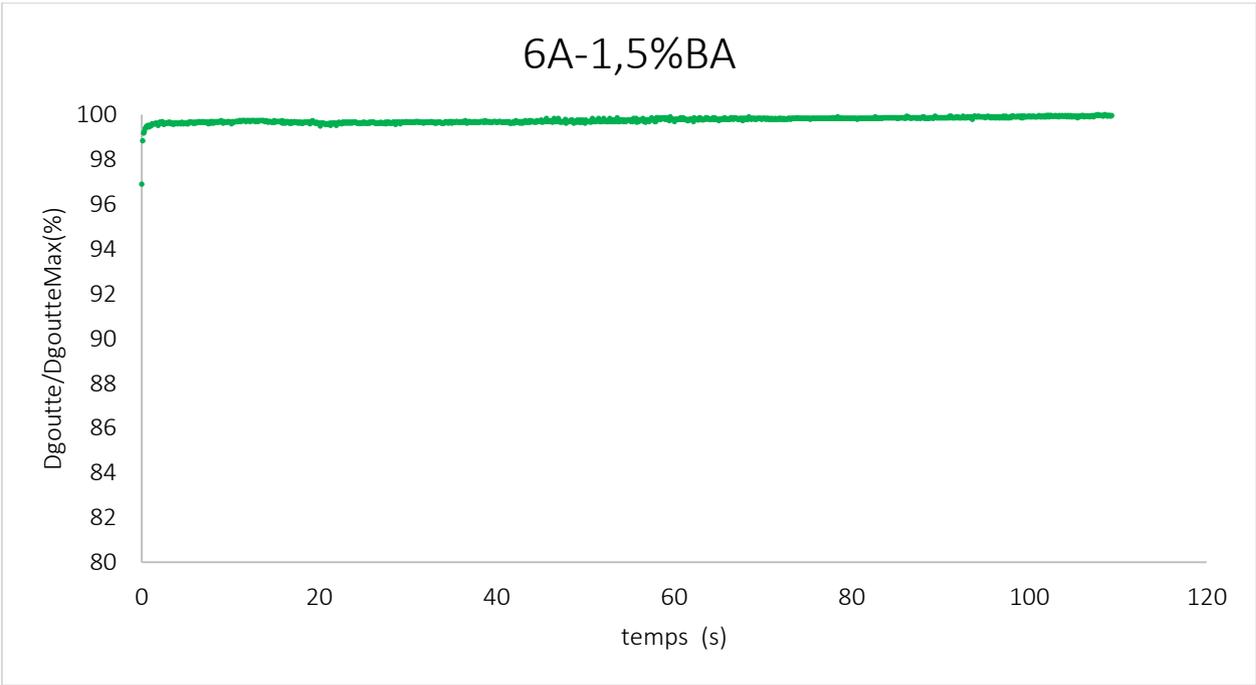
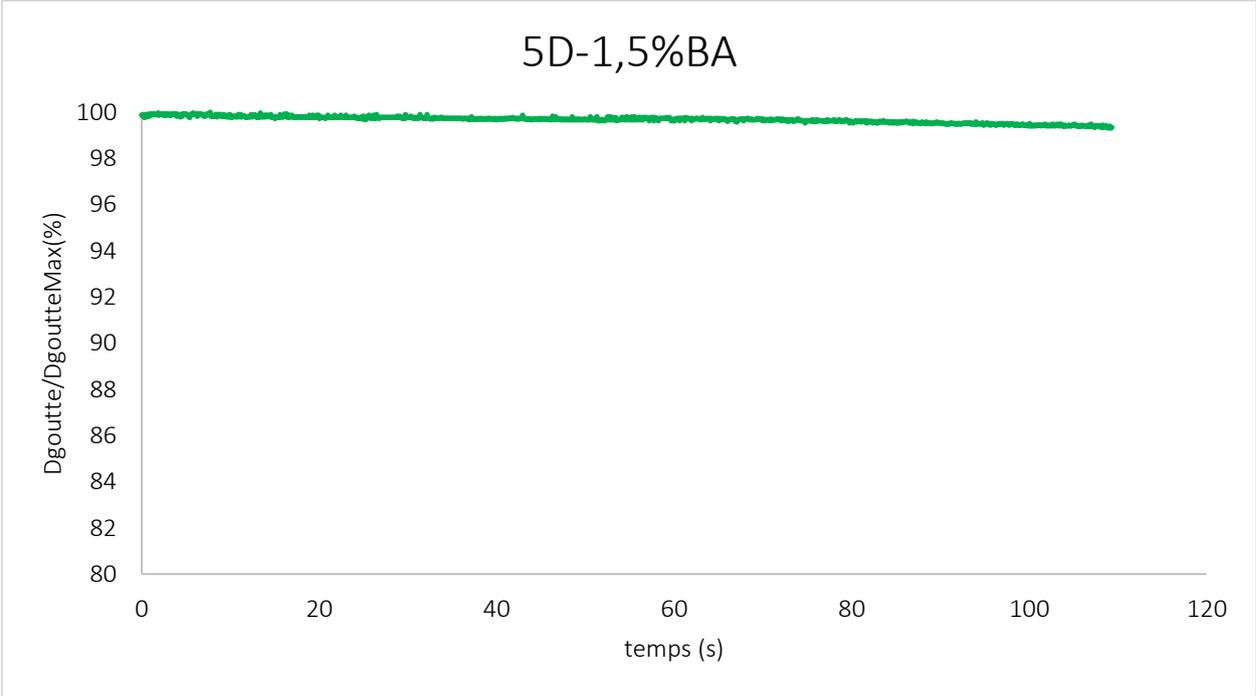
Courbes représentatives de l'évolution des diamètres des gouttés posées en fonction du temps pour les échantillons avec 1,5% de bioadjuvant

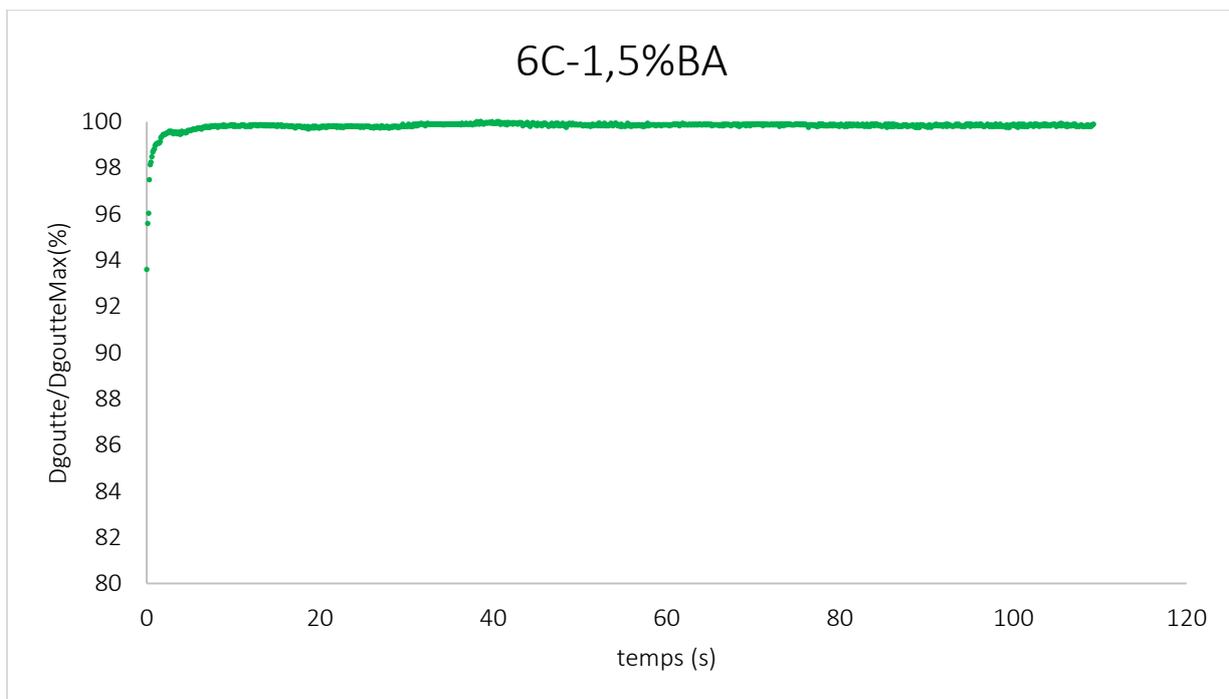
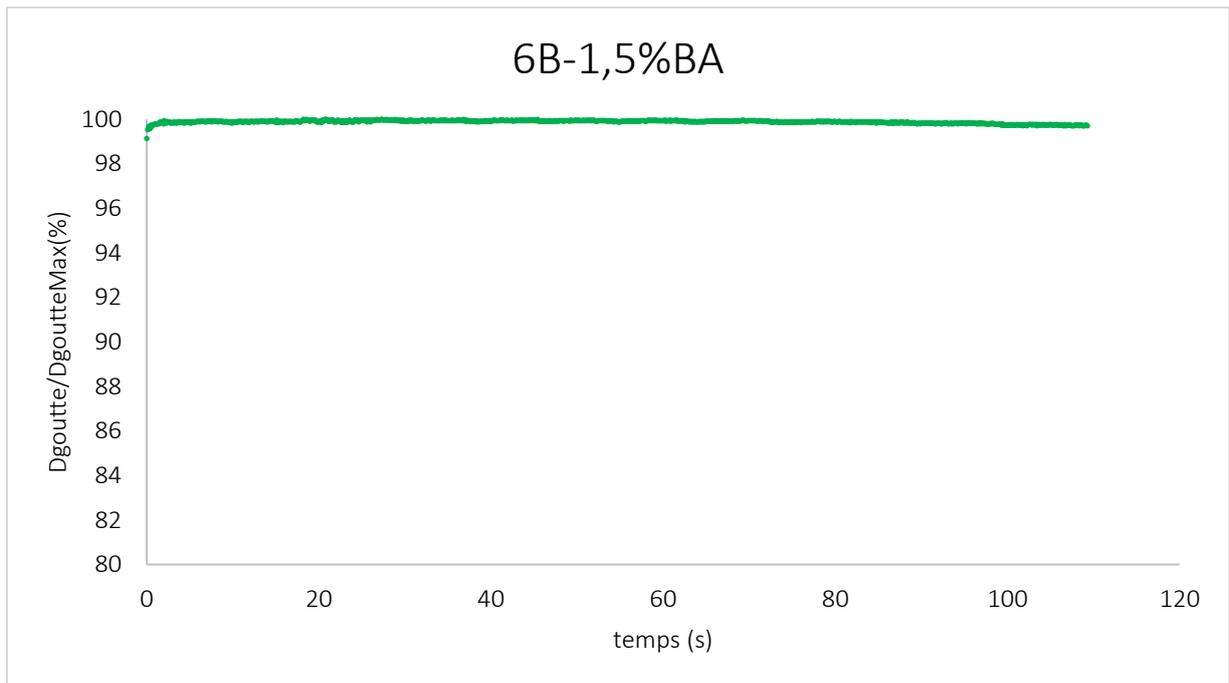


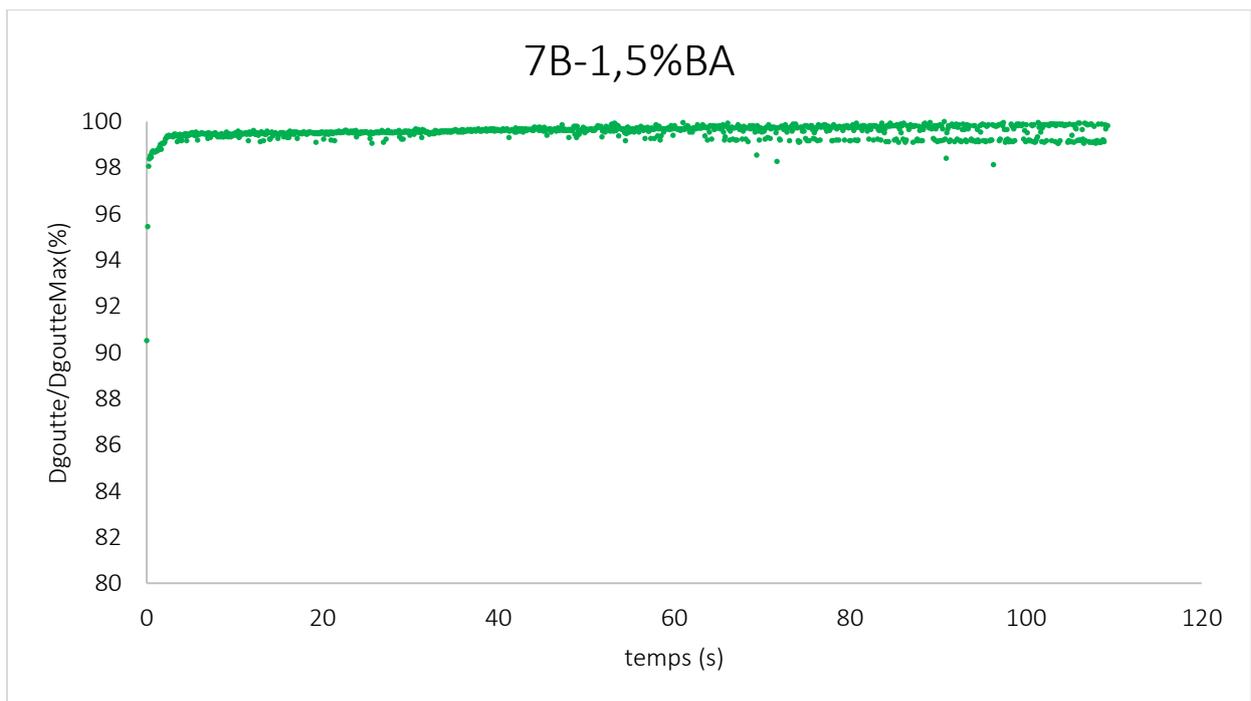
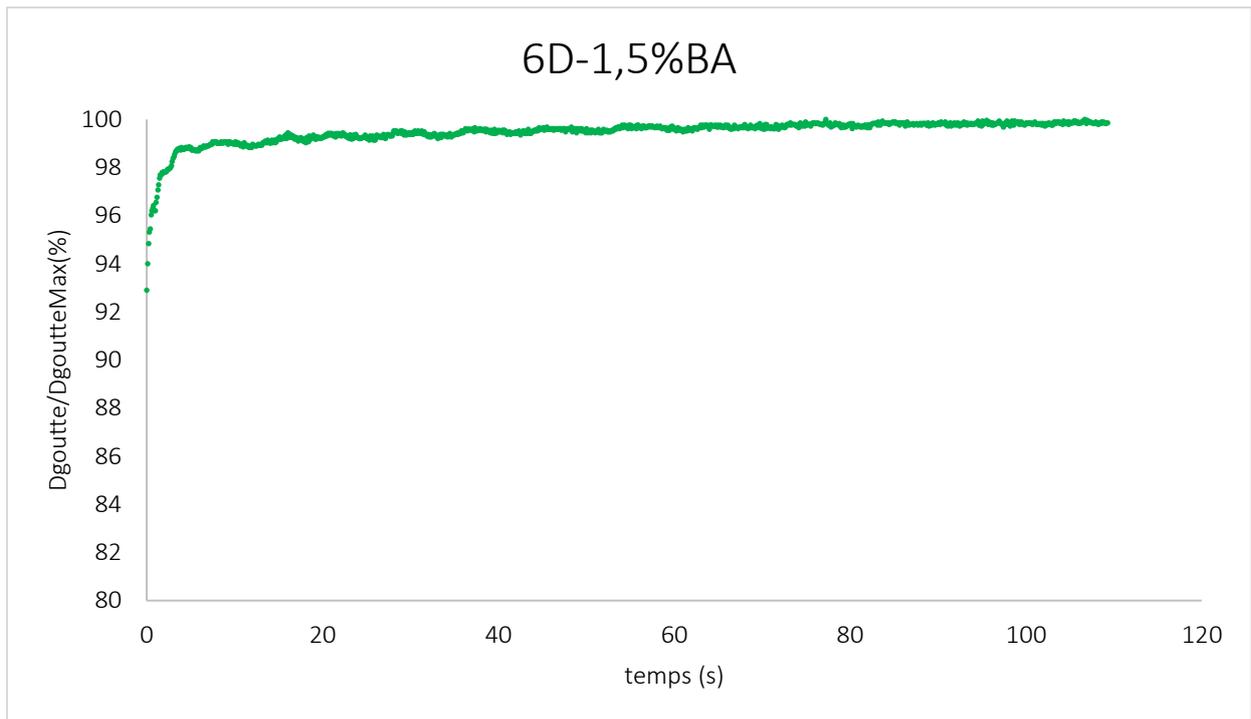






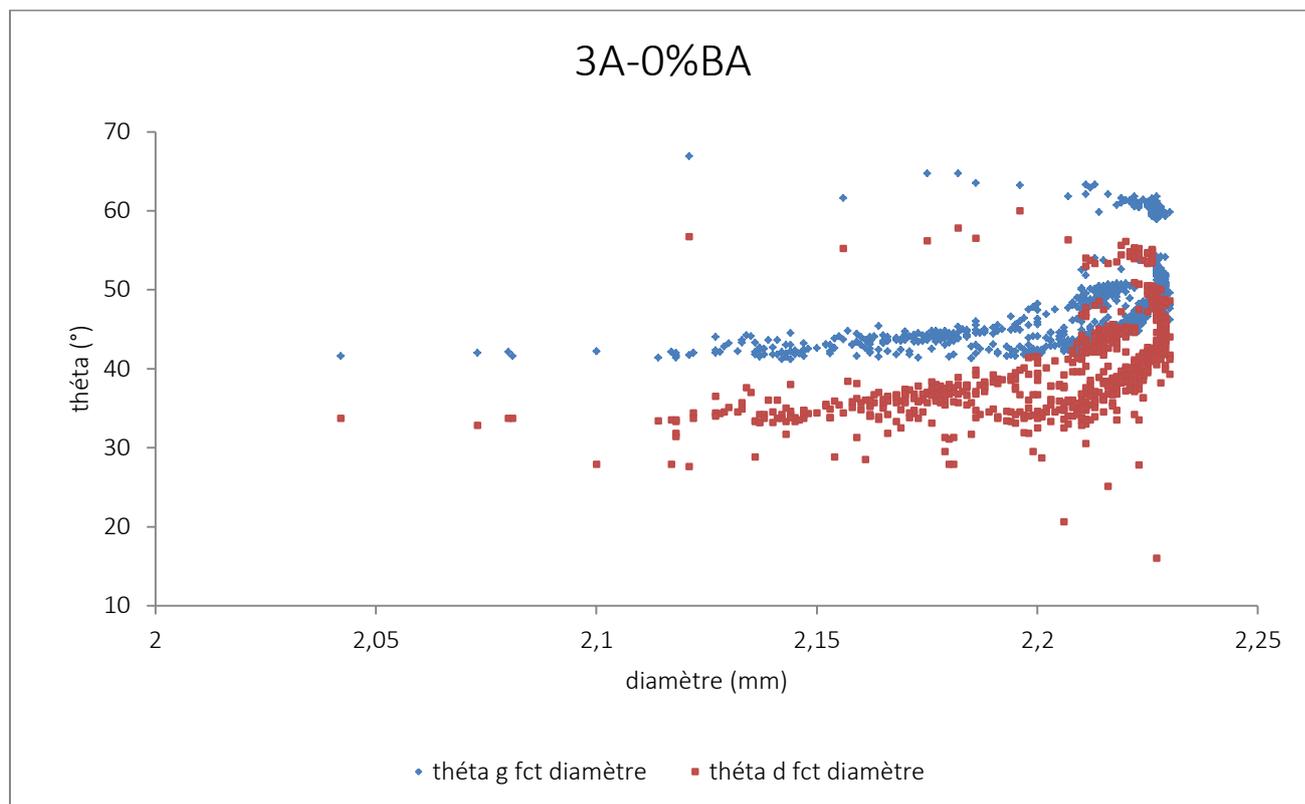


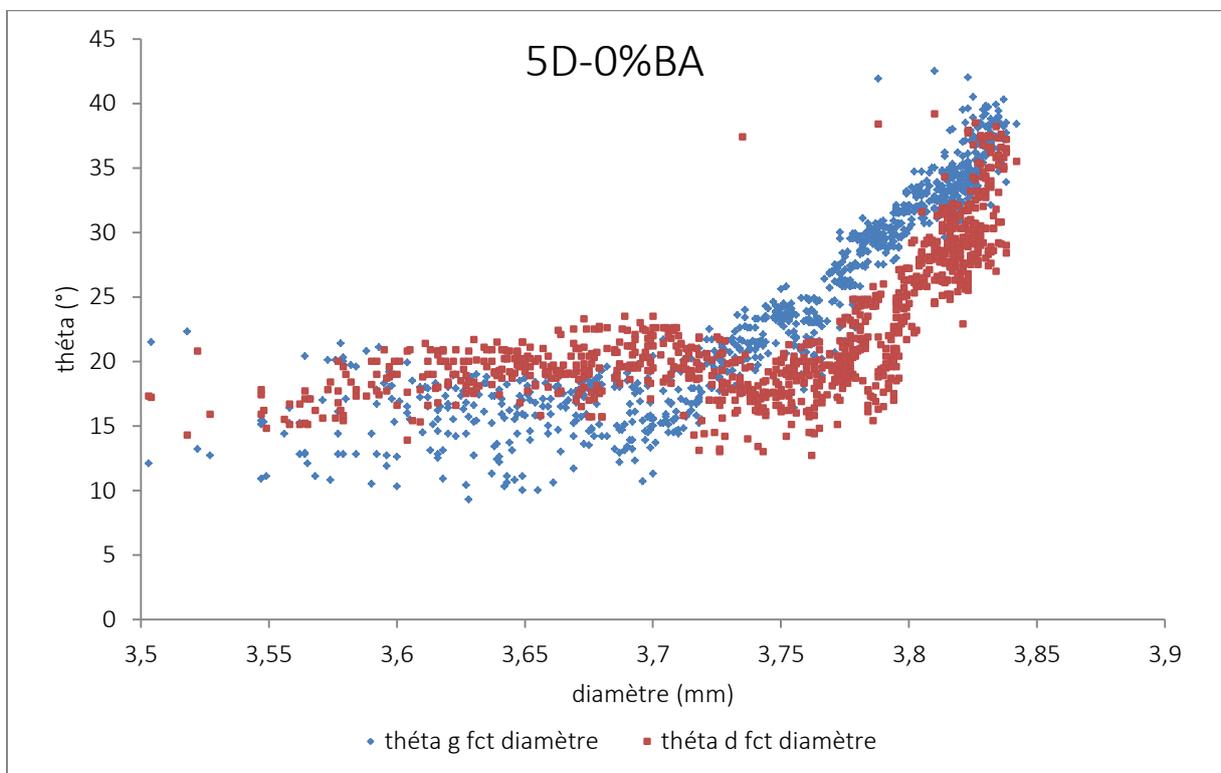
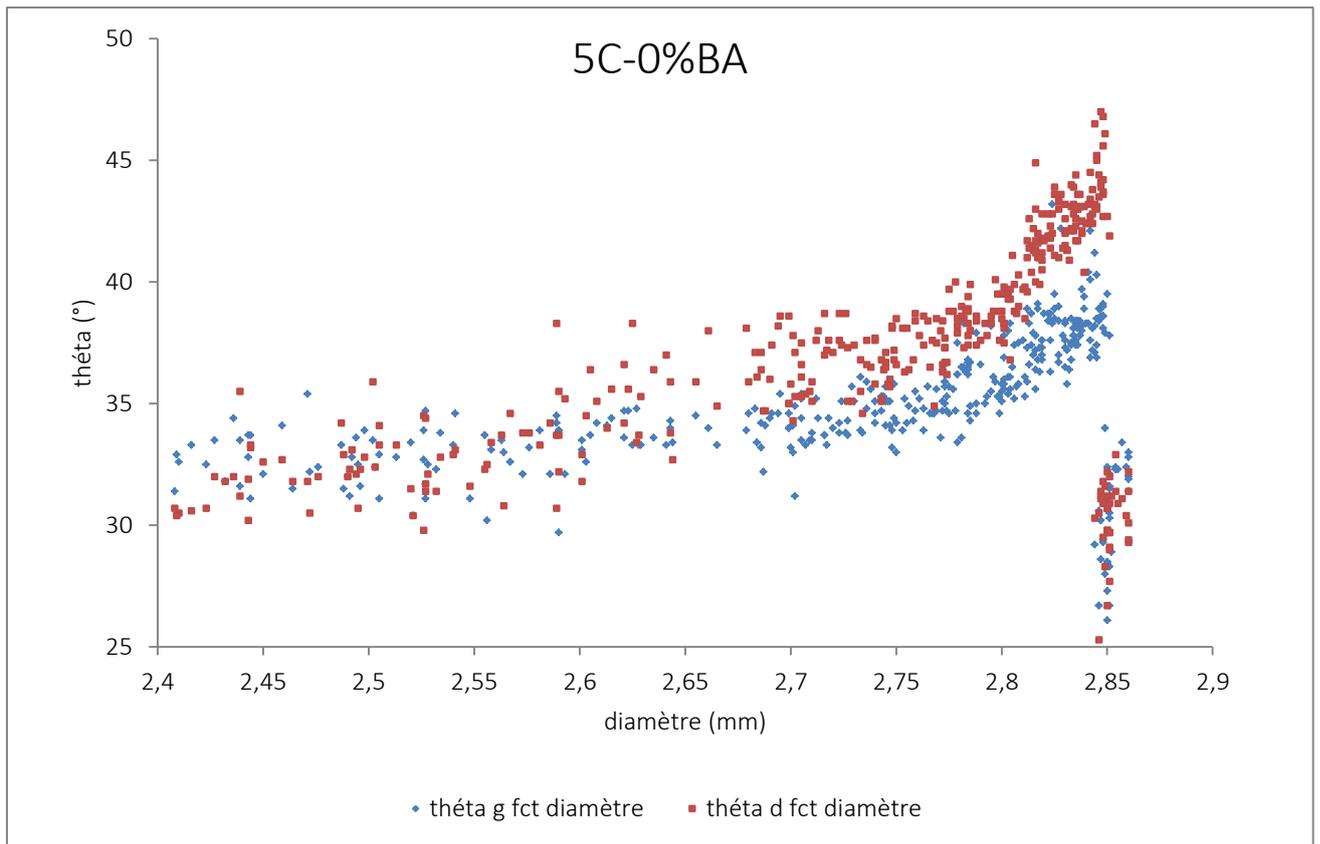


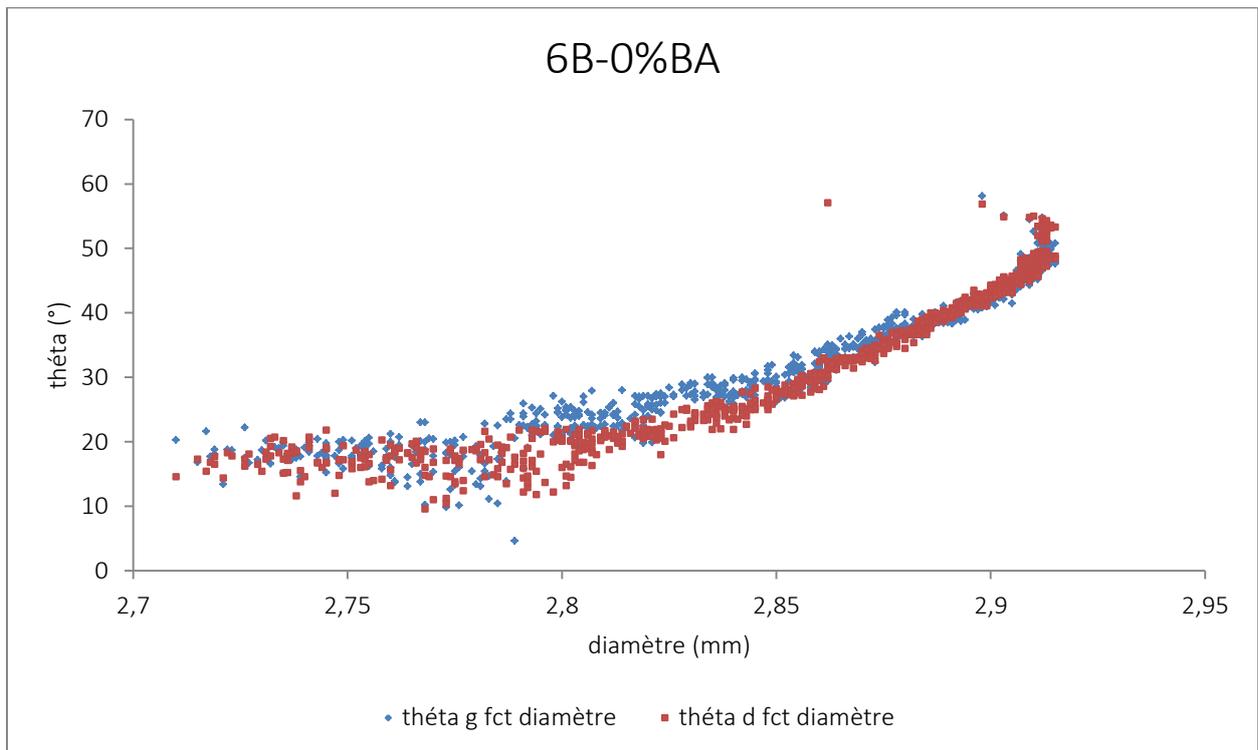
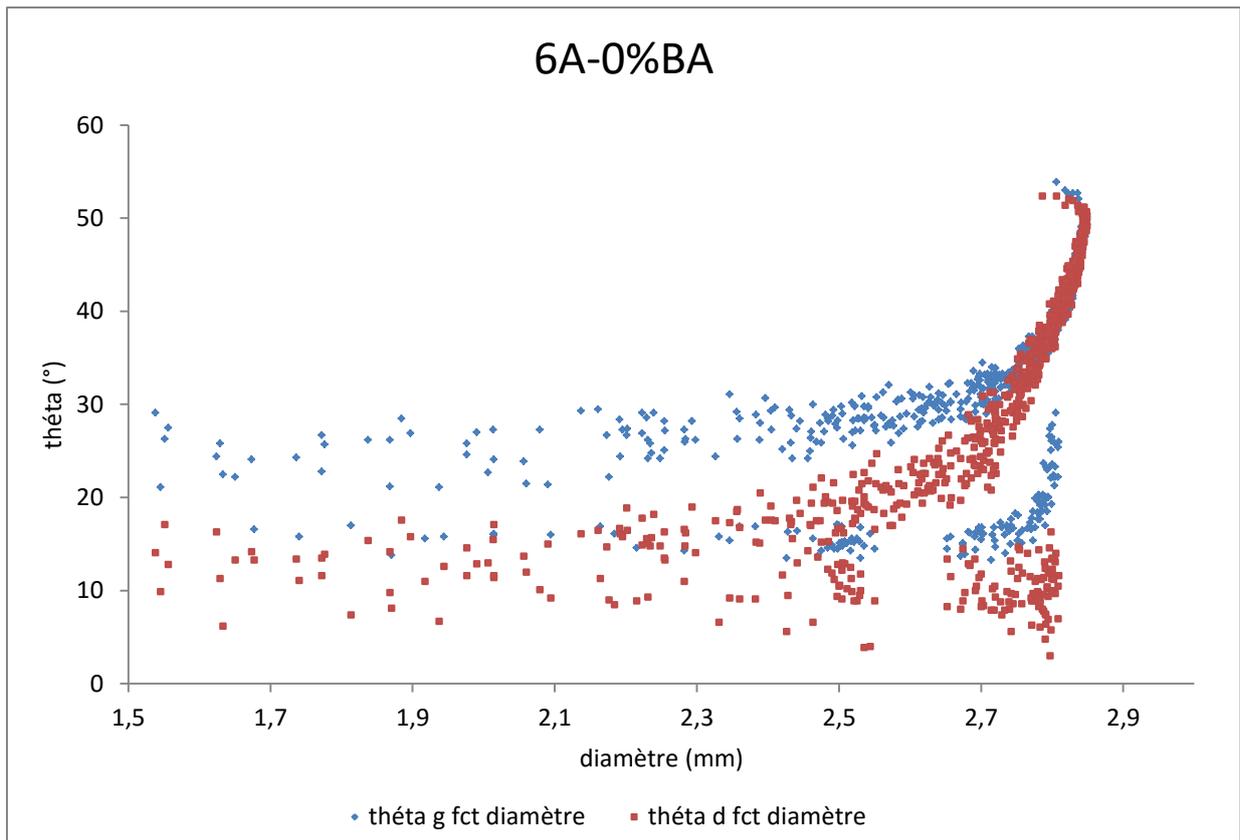


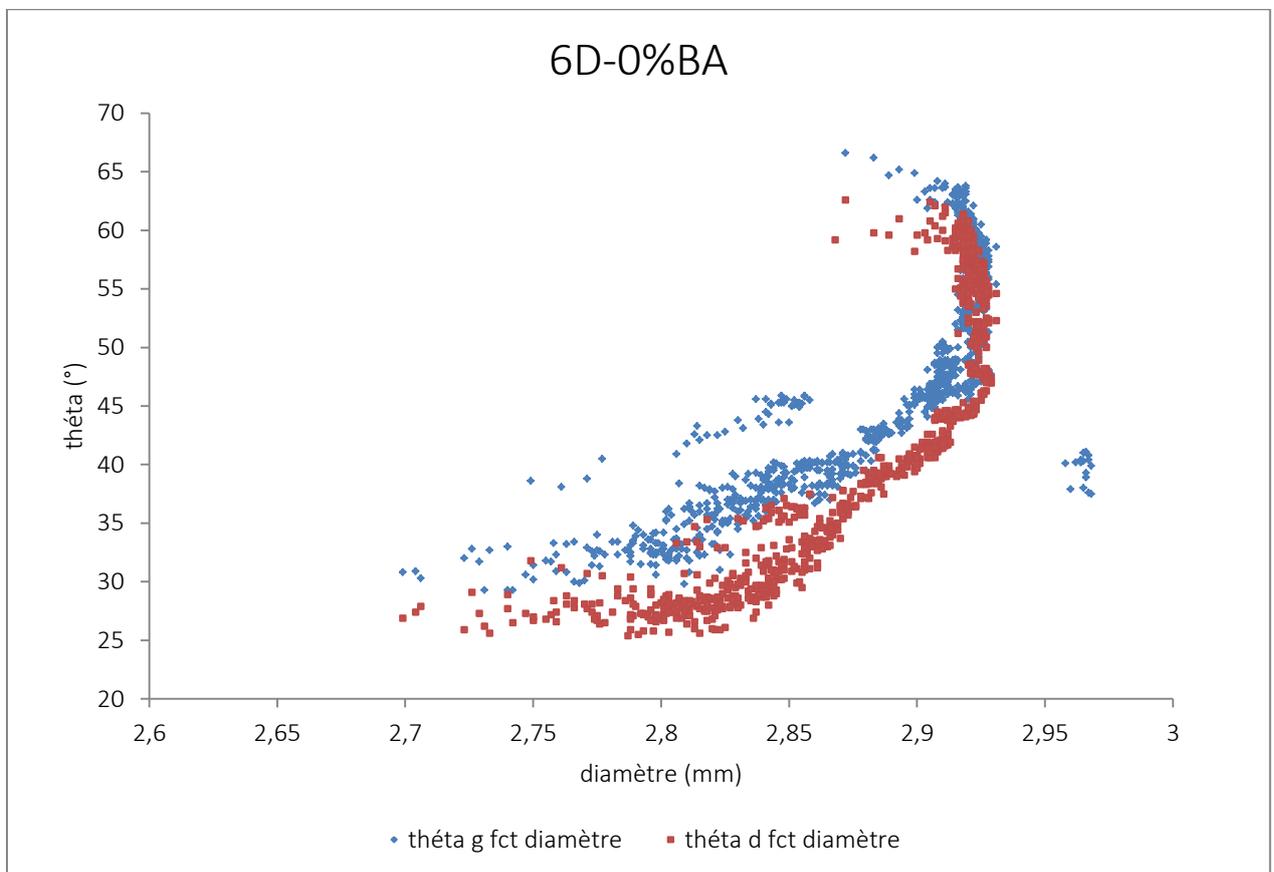
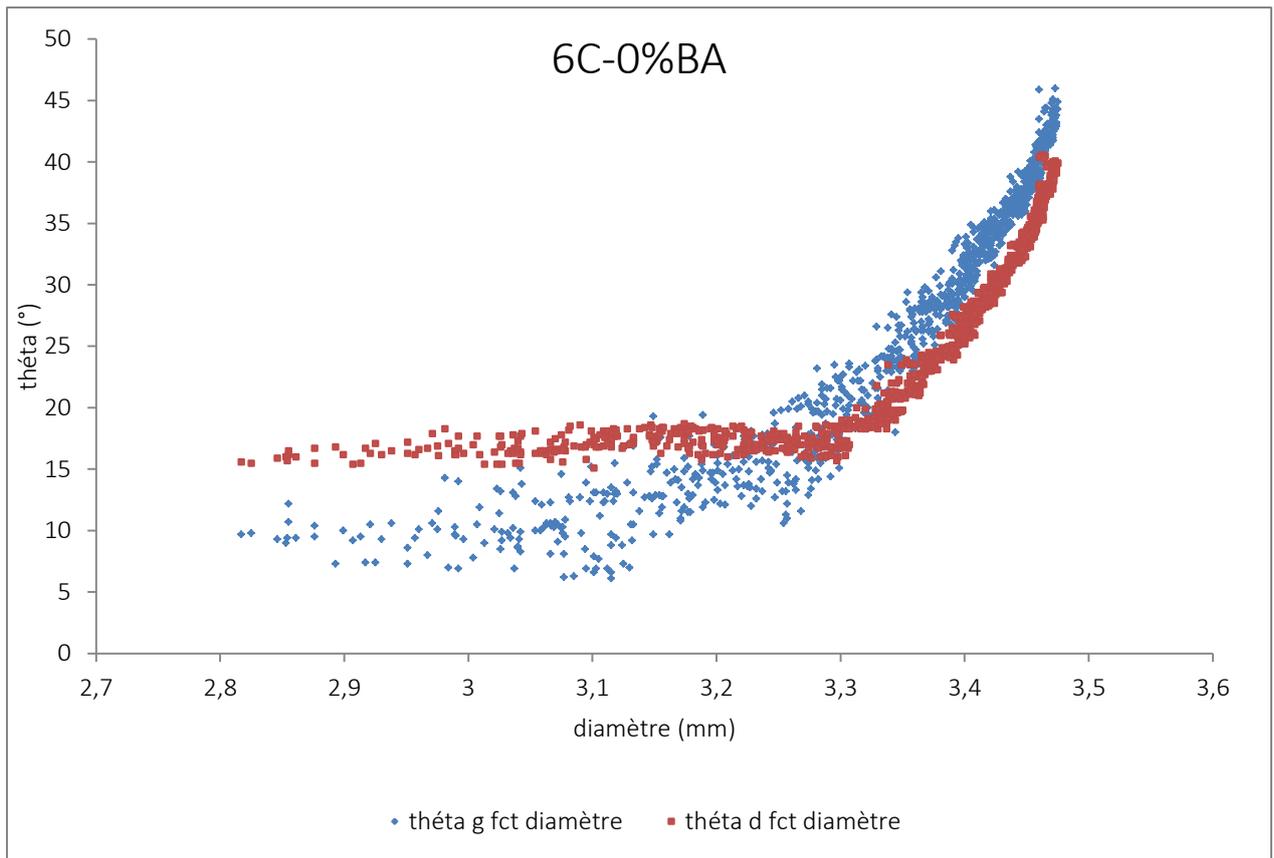
## VI.c. Evolution de l'angle de contact en fonction du diamètre de la goutte

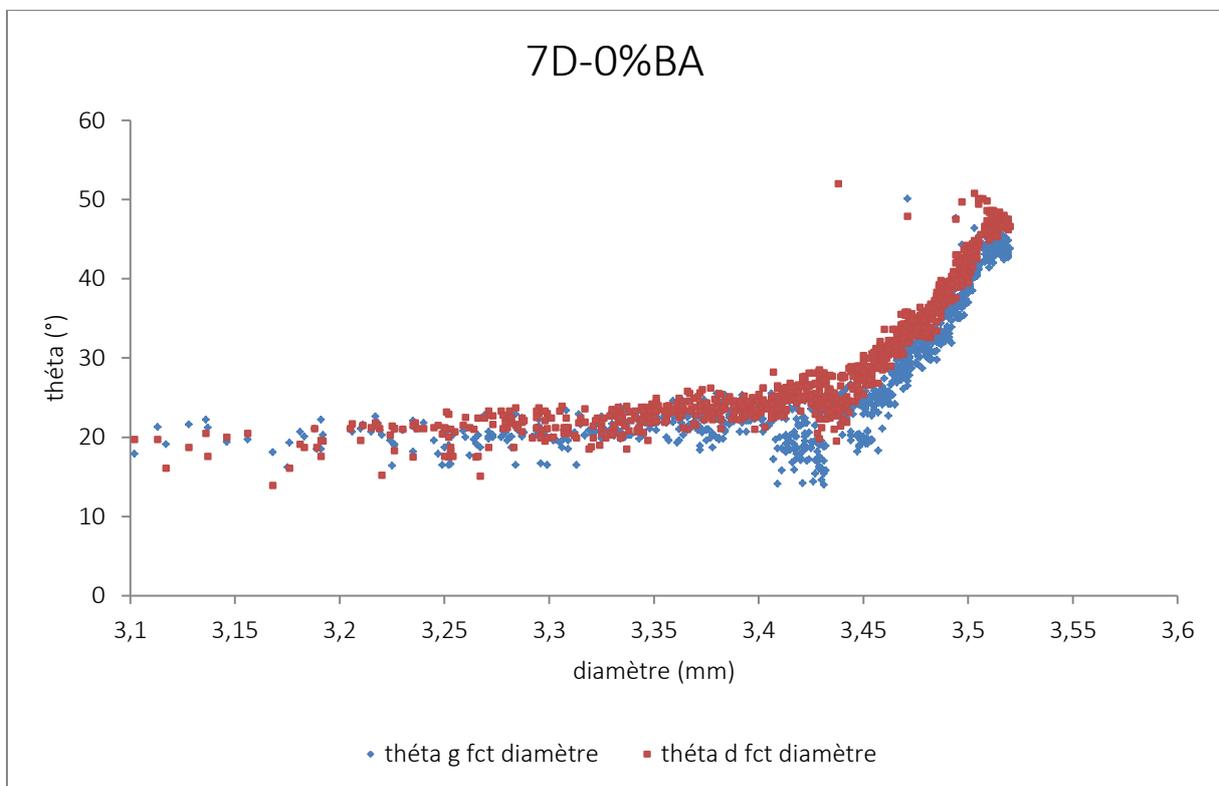
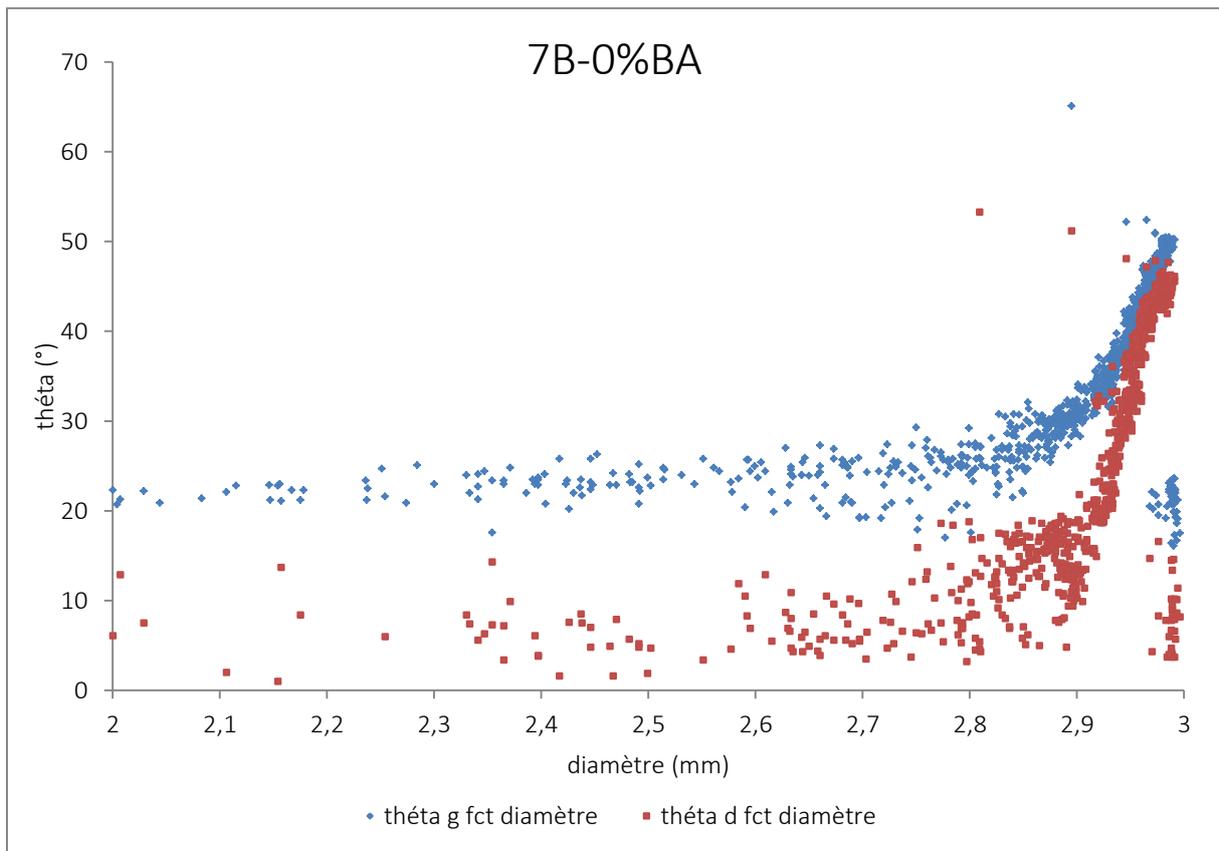
Courbes représentatives de l'évolution des angles de contact en fonction du diamètre de la goutte déposée sur des pastilles sans bioadjuvant.

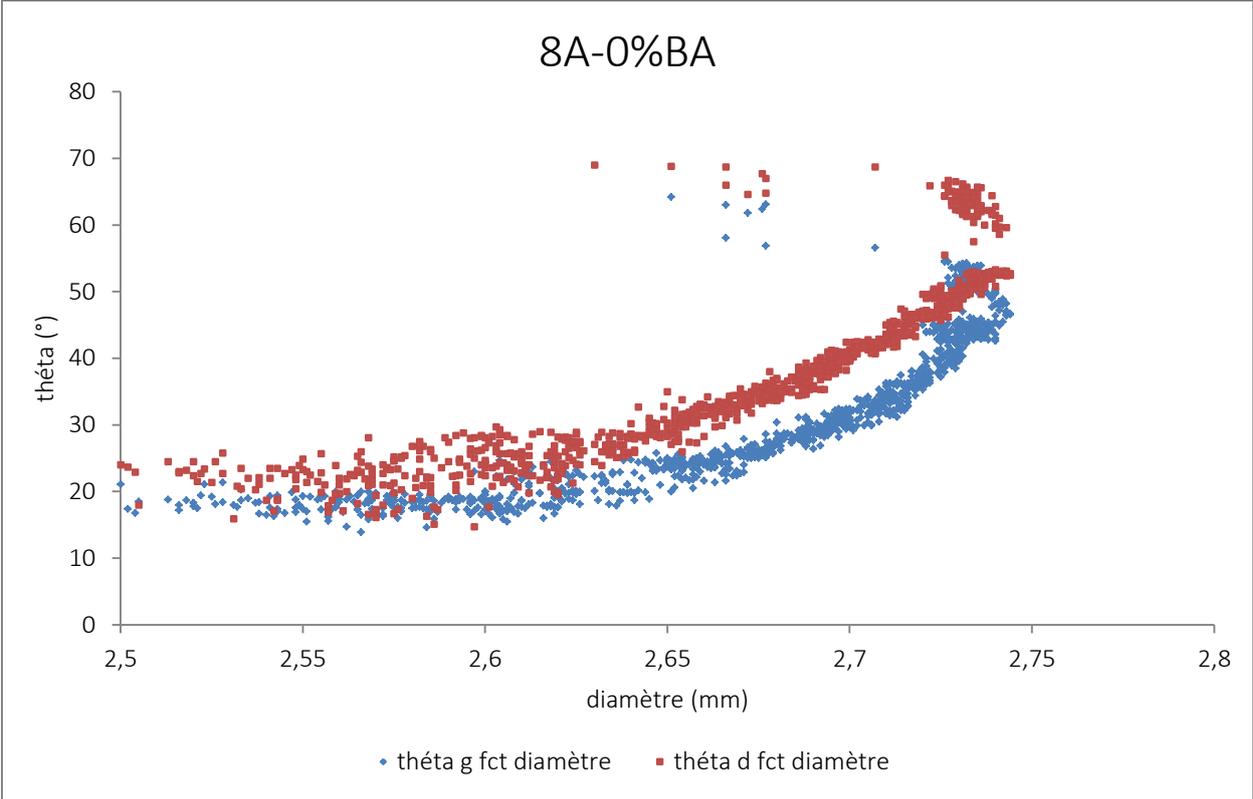












Courbes représentatives de l'évolution des angles de contact en fonction du diamètre de la goutte déposée sur des pastilles avec 1,5% de bioadjuvant.

