



**HAL**  
open science

# Composites mortier-polymère en couche mince : impact du séchage et de la colonisation microbienne

Lucy Travailleur

► **To cite this version:**

Lucy Travailleur. Composites mortier-polymère en couche mince : impact du séchage et de la colonisation microbienne. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : . tel-03012239

**HAL Id: tel-03012239**

**<https://theses.hal.science/tel-03012239>**

Submitted on 18 Nov 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université Paris-Est**

Spécialité : Structures et matériaux

Par

**Lucy TRAVAILLEUR**

École doctorale : SCIENCE, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

**Composites mortier-polymère en couche  
mince : impact du séchage et de la  
colonisation microbienne**

Soutenue le 30 octobre 2019 devant le jury constitué de :

M. Sofiane AMZIANE	Professeur des universités	Président du Jury
M. Antonin FABBRI	Chargé de recherche (HDR)	Rapporteur
M. Mohamed BOUTOUIL	Professeur	Rapporteur
M. Emmanuel KEITA	IPEF, docteur	Examineur
Mme Marielle GUEGUEN-MINERBE	Chargée de recherche	Examinatrice
M. Thierry CHAUSSADENT	Directeur de recherche	Directeur de thèse
M. Michaël BROUTIN	IDTPE, docteur	Invité
Mme Sandrine MARCEAU	Chargée de recherche	Invitée



# RÉSUMÉ

Les matériaux composites mortier-polymère sont largement utilisés dans l'industrie pour des applications de protection et/ou de réparation de surfaces en béton. En effet, l'ajout de polymère dans les formulations de mortier permet de modifier les propriétés de ces matériaux, en particulier en favorisant leur adhésion tout en réduisant leur perméabilité. Cependant, les études menées sur ces matériaux ne prennent pas en compte les conditions d'application rencontrées sur chantier. En effet, elles sont généralement réalisées sur des pièces massives, alors qu'en réalité ces matériaux sont appliqués en couche mince. En outre, sur chantier, les exigences qui concernent la cure des matériaux ne sont pas toujours appliquées, et des transferts d'eau par évaporation peuvent avoir lieu. Enfin, les études de durabilité ne tiennent pas compte des interactions possibles entre les matériaux et les micro-organismes, ce qui conduit à des dégradations qui restent bien souvent très modérées mais préjudiciables sur le plan esthétique.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier le comportement de composites mortier-polymère appliqués en couches minces, lorsqu'ils sont dans un environnement proche de ceux rencontrés sur chantier.

Pour cela, des études ont tout d'abord été réalisées afin de mieux comprendre les propriétés des composites mortier-polymère au jeune âge. Un effet retardateur de prise a été mis en évidence en ajoutant des polymères dans la formulation de pâtes de ciment. Il a été attribué partiellement à l'adsorption des particules de polymère à la surface des grains de ciment, mais surtout à la complexation des ions calcium de la solution interstitielle par les polymères qui sont alors hydrolysés. Ensuite, les composites mortier-polymère ont été exposés à un flux d'air pendant leur durcissement, afin de reproduire leur séchage à l'air libre quand les conditions de cure ne sont pas respectées. Les essais ont montré que la présence de polymère ne permet pas de limiter les pertes d'eau par évaporation. De plus, il a été mis en évidence l'influence de l'épaisseur des mortiers. En effet, pour une épaisseur de moins de 20 mm, il n'y a plus assez d'eau après 24 heures de séchage pour pouvoir assurer l'hydratation du ciment.

Dans une seconde partie, des études ont été menées sur les mortiers modifiés durcis afin d'évaluer leur résistance à la biocolonisation dans le cadre de leur utilisation pour la protection d'une façade de bâtiment d'une part, et d'une canalisation d'un réseau d'assainissement d'autre part. Dans le premier cas, les résultats montrent un effet du mode de cure, qui demande à être approfondis à travers une nouvelle campagne d'essais. De plus, la colonisation des mortiers a été fortement limitée par leur pH de surface qui était trop élevé même après trois mois. Ces essais permettent donc de préconiser l'application d'un prétraitement abiotique au préalable afin d'abaisser suffisamment le pH de surface des matériaux pour permettre le développement des micro-organismes. Dans le second cas, les résultats ont montré que les composites mortier-polymère ont un comportement similaire à des mortiers non modifiés formulés à base de CEM I. En effet, au bout de quatre mois d'essai, tous les mortiers présentent des profondeurs de détérioration de 0,5 à 1 mm. Ainsi donc, la présence de polymère ne permet pas de limiter la biodétérioration.

**Mots-clés : composites mortier-polymère ; couche mince ; séchage ; colonisation microbienne ; bioaltération ; biodétérioration**



# ABSTRACT

## **Polymer-modified mortars in thin layer: impact of drying and microbial colonisation**

Polymer-modified mortars are widely used as protection and/or repair materials. Indeed, the addition of polymer allows modifying the properties of materials especially by promoting their adhesion, while reducing their permeability. However, studies rarely take into account the actual conditions of application on worksite. Those studies are generally realised on massive materials whereas, in fact, polymer-modified mortars are applied into thin layers. In addition, on site, the requirements regarding materials curing are not always applied, and water transfers can occur. Finally, studies on material durability do not consider possible interactions between polymer-modified mortars and microorganisms, which lead to moderate yet aesthetically detrimental degradations.

Accordingly, the aim of this thesis is to study the behaviour of polymer-modified mortars applied into thin layers when they are exposed to worksite conditions.

To do so, studies were realised in order to understand better the properties of polymer-modified mortars at early age. Firstly, it was showed that polymers have a delaying effect on cement hydration. This effect was partially linked to the adsorption of polymer on cement grains, but mostly due to the complexation of calcium ions following polymer hydrolysis. Then, polymer-modified mortars were exposed to an air flow during hardening, in order to simulate their air drying when curing conditions are not respected. It was noted that polymers do not allow slowing down water evaporation. Besides, mortars with a thickness of less than 20 mm do not retain enough water to ensure cement hydration after 24 hours of drying.

Further studies were realised on hardened polymer-modified mortars in order to evaluate their resistance to biocolonisation in the case of their use as a protection material for façades and sewer systems. In the first case, results showed an influence of curing on the bioalteration of mortars, which needs to be verified in a new test campaign. Besides, the colonisation of mortars was limited by the high surface pH of the samples, even after three months. This study allowed recommending the necessity of an abiotic pre-treatment in order to reduce the surface pH to allow the growing of microorganisms. In the second case, results showed that polymer-modified mortars behaved the same way as neat Portland mortars. Indeed, after four months of conservation in the biodeterioration chamber, all mortars showed deterioration depths of 0.5 to 1 mm. Thus, the presence of polymers does not limit biodeterioration.

**Keywords: polymer-modified mortars; thin layer; drying; microbial colonisation; biofouling; biodeterioration**



## REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'IFSTTAR Marne-la-Vallée. Les résultats obtenus et présentés dans ce mémoire de thèse résultent du travail combiné d'une équipe formée autour de différents laboratoires du département Matériaux et Structure. Je souhaite donc remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'avancée de ce projet de recherche.

Tout d'abord, je souhaite remercier Loïc DIVET, directeur du laboratoire CPDM, de m'avoir accueilli et permis de réaliser cette thèse dans de si bonnes conditions.

J'ai eu la chance d'être très entourée lors de ces trois années. J'ai pu ainsi bénéficier des conseils et de l'expertise de chacun et j'en ressors grandie. Je remercie tout d'abord Thierry CHAUSSADENT, qui a dirigé ces travaux de thèse, pour sa disponibilité, sa réactivité et pour le temps accordé à la relecture de ce manuscrit. Je remercie également Emmanuel KEITA, qui a encadré plus particulièrement les travaux relatifs au séchage, pour ses conseils, ses nombreuses idées d'essais, et pour sa motivation. Je tiens aussi à remercier Marielle GUEGUEN-MINERBE pour m'avoir initié à la microbiologie (et je m'excuse pour le taux de mortalité élevé des micro-algues, je n'avais vraiment pas la main verte !). Je parlais de loin et malgré tout elle a su me transmettre toutes les connaissances nécessaires à la réalisation des essais de biocolonisation. Je la remercie pour sa gentillesse, sa bienveillance et sa patience, même quand les essais n'aboutissaient pas. Enfin, je voudrais remercier Sandrine MARCEAU, pour les nombreux conseils qu'elle m'a apporté tout au long de cette thèse, pour m'avoir transmis un peu de son sens de l'organisation et pour avoir su me motiver surtout dans les moments les plus difficiles. Je la remercie pour son implication sur ces travaux, et pour les nombreuses heures passées à relire mes chapitres (merci d'avoir su voir tous les doubles espaces que j'avais pu laisser).

Au-delà de l'encadrement, j'ai pu bénéficier de l'aide et des conseils de nombreuses personnes que je tiens également à remercier. Je pense tout particulièrement aux techniciens de CPDM, de FM2D, et de Navier qui ont aidé à la réalisation des essais. À ce titre, je remercie Issam NOUR qui m'a énormément aidé pour les essais de biodétérioration, et sans qui les dispositifs de bioaltération n'auraient probablement pas vu le jour. Je remercie Dinarzed DIAFI et Béatrice DESRUES pour les observations au MEB. Je remercie Julien VINCENT pour les essais couplés à l'ATG. Merci à Sandrine MOSCARDELLI, pour m'avoir formée à la DSC et à l'ATG. Je pense également à Jean-Daniel SIMITAMBE et Jean-François BOUTELOUP pour leur aide lors de la formulation des mortiers. Je remercie aussi Patrick BELIN pour son aide avec le tunnel de séchage, et pour le moule réalisé en impression 3D. Je remercie aussi Bruno ZITOUN, Philippe BONNOT et Franck LADOUCEUR pour leur bonne humeur et les débriefings GOT. Je tiens également à remercier les chercheurs que j'ai pu rencontrer et qui ont su m'aider lorsque j'avais des interrogations ou des doutes. Merci donc à Fabienne FARCAS pour avoir répondu avec patience et bienveillance à mes questions sur les polymères, à Laetitia VAN-SCHOORS pour sa gentillesse et ses encouragements, à Hela BESSAIES-BEY pour son aide sur l'analyseur de COT, à Teddy FEN-CHONG, Mickaël SAILLOT et Tony PONS. Merci également à Minh-Tan DO, de l'IFSTTAR Nantes, sans qui je n'aurais pas pu effectuer les mesures de rugosité.

J'ai une pensée particulière pour mes collègues et amis doctorants, sans qui ces trois années auraient assurément été bien plus difficiles. Merci donc aux désormais docteurs : Mehdi MEJDI, Guillaume

DELANNOY, Thomas CADU, Anaïs GRANDCLERC, Marion MEDEVIELLE, Jacques JABBOUR, Mike JABBOUR et Aiman YACOUB. Merci aux futurs docteurs : Julie LEWI, Amélie ARNOULT, Raphaël PELLET, Heriberto MARTINEZ, Janine DEOU, Oumayma AHMADAH et Badreddine EL-HADDAJI. Merci pour les moments de fou rire, les grandes discussions philosophiques, les pauses café et les apéros.

Enfin, un énorme merci à ma famille qui m'a encouragé, remotivé, et qui n'a jamais cessé de croire en moi. Ces dernières années ont compté parmi les plus difficiles et sans eux je sais que je n'y serais pas parvenu. Je remercie bien sûr ma maman pour tout ce qu'elle est et qu'elle m'apporte et pour m'avoir aidé à aller aussi loin (je sais combien ça t'a demandé mais ton sourire lors de la soutenance est la plus belle des récompenses). Je remercie aussi ma sœur Fanny (qui est aussi ma BFF je dois avouer) pour m'avoir encouragé à sa manière et écouté, ma grand-mère (qui devine toujours quand je ne vais pas trop bien), ma marraine, ma tatie Lili et ma cousine Jennyfer. Merci à Happy, pour son soutien, son amour et sa patience. Il a toujours su trouver les mots pour me permettre de me dépasser, surtout pendant les minutes précédant le début de la soutenance. Merci de croire en moi et en nous.

Je conclue ces remerciements avec une pensée émue pour ma tatie Nicole. Je n'oublierai jamais son enthousiasme quand je lui ai appris que j'entamais cette thèse. J'aurais aimé qu'elle puisse voir l'aboutissement de tous mes efforts... Je me console avec l'idée qu'où qu'elle soit elle est fière. Je lui dédie ce manuscrit.

# SOMMAIRE GÉNÉRAL

RÉSUMÉ.....	i
ABSTRACT.....	iii
REMERCIEMENTS.....	v
SOMMAIRE GÉNÉRAL.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xix
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
Introduction.....	9
I.1. Matériaux pour la protection et la réparation des surfaces en béton.....	9
I.1.1. Généralités sur la réparation et la protection d'ouvrages en béton.....	9
I.1.1.1. Concept de protection et de réparation des matériaux cimentaires.....	10
I.1.1.2. Formulation des matériaux de réparation et de protection.....	11
I.1.1.3. Conditions de mise en œuvre sur chantier.....	12
I.1.2. Propriétés et comportement des polymères.....	13
I.1.2.1. Généralités sur les latex et intérêt de leur utilisation.....	13
I.1.2.2. Stabilité des latex.....	13
I.1.2.3. Séchage des latex et formation de films continus de polymère.....	14
I.1.3. Comportement des composites mortier-polymère.....	16
I.1.3.1. Comportement à l'état frais et microstructure.....	16
I.1.3.2. Comportement au jeune âge : prise et transferts d'eau.....	18
I.1.3.3. Propriétés à l'état durci et vieillissement.....	21
I.2. Interaction entre les matériaux cimentaires et les organismes microbiologiques.....	25
I.2.1. Généralités sur les vieillissements d'origine biologique.....	25
I.2.1.1. Définitions.....	25
I.2.1.2. Les micro-organismes.....	26
I.2.1.3. Succession biologique et identification des micro-organismes pionniers dans le processus de biocolonisation.....	28
I.2.1.4. Processus de biocolonisation et facteurs influents.....	29
I.2.2. Interaction entre les micro-organismes pionniers et les matériaux cimentaires.....	32

I.2.2.1.	Rugosité et pH de surface.....	32
I.2.2.2.	Porosité.....	33
I.2.2.3.	Composition chimique.....	34
I.3.	Méthodes d'étude et de suivi de la biocolonisation des surfaces .....	35
I.3.1.	Dispositifs et conditions d'étude de la bioaltération .....	35
I.3.1.1.	Voie d'humidification par remontée capillaire .....	35
I.3.1.2.	Voie d'humidification par ruissellement .....	36
I.3.1.3.	Paramètres d'accélération des essais sur site.....	37
I.3.2.	Méthodes de suivi de la bioaltération.....	38
I.3.2.1.	Estimations visuelles et analyse d'images.....	38
I.3.2.2.	Colorimétrie.....	40
I.3.2.3.	Quantification de la biomasse .....	41
	Bilan et démarche expérimentale .....	41
	CHAPITRE II : MÉTHODES ET MATÉRIAUX D'ÉTUDE.....	45
	Introduction.....	47
II.1.	Techniques expérimentales.....	47
II.1.1.	Analyse chimique élémentaire (ICP-AES) .....	47
II.1.2.	Analyses thermogravimétriques (ATD-TG).....	48
II.1.3.	Spectrométrie infrarouge .....	48
II.1.4.	Calorimétrie isotherme .....	49
II.1.5.	Analyse du carbone organique total (COT) .....	50
II.1.6.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
II.1.7.	Analyses granulométriques .....	51
II.1.8.	Tensiométrie.....	51
II.1.9.	Calorimétrie différentielles à balayage (DSC).....	52
II.1.10.	Porosité accessible à l'eau.....	52
II.1.11.	Rugosité .....	53
II.2.	Présentation et caractérisation des composants minéraux.....	55
II.2.1.	Caractéristiques du sable .....	55
II.2.2.	Caractéristiques du ciment.....	55
II.2.2.1.	Présentation du ciment et de sa granulométrie .....	55
II.2.2.2.	Composition chimique et minéralogique du ciment.....	56
II.2.2.3.	Quantité d'eau théorique nécessaire à l'hydratation complète du ciment.....	57
II.3.	Choix des polymères .....	58

II.3.1.	Pureté des polymères.....	58
II.3.2.	Présentation des polymères sélectionnés.....	60
II.4.	Caractéristiques des latex .....	61
II.4.1.	Nature des polymères .....	61
II.4.2.	Teneur en polymère et masse volumique.....	62
II.4.3.	Distribution granulométrique .....	63
II.4.4.	Températures caractéristiques .....	63
II.4.4.1.	Température minimale de formation de films.....	64
II.4.4.2.	Température de transition vitreuse .....	66
II.4.4.3.	Température de dégradation .....	66
II.4.5.	Tension superficielle.....	67
II.4.6.	Synthèse .....	67
	Conclusions du chapitre II .....	69
	CHAPITRE III : HYDRATATION ET SÉCHAGE À L’AIR LIBRE DE COMPOSITES MORTIER-POLYMÈRE.....	71
	Introduction.....	73
III.1.	Hydratation de pâtes de ciment en présence de polymères .....	73
III.1.1.	Détail des formulations .....	74
III.1.2.	Suivi de l’hydratation des pâtes de ciment .....	74
III.1.2.1.	Protocole de mesure .....	74
III.1.2.2.	Hydratation des pâtes de ciment non modifiées .....	75
III.1.2.3.	Influence des polymères sur l’hydratation des pâtes de ciment .....	77
III.1.3.	Adsorption des polymères à la surface des grains de ciment.....	82
III.1.3.1.	Protocole d’étude.....	82
III.1.3.2.	Adsorption des polymères.....	84
III.1.4.	Composition minéralogique des pâtes de ciment.....	86
III.1.4.1.	Protocole d’étude.....	86
III.1.4.2.	Composition minéralogique de pâtes de ciment non modifiées .....	88
III.1.4.3.	Influence des polymères sur la composition minéralogique des pâtes de ciment ...	89
III.1.5.	Discussion sur l’influence des polymères sur l’hydratation des pâtes de ciment.....	93
III.2.	Séchage à l’air libre de composites mortier-polymère au jeune âge.....	94
III.2.1.	Dispositif d’essai .....	95
III.2.1.1.	Présentation du dispositif d’essai.....	95
III.2.1.2.	Homogénéité du séchage dans le tunnel .....	96
III.2.1.3.	Influence de l’épaisseur d’un échantillon sur son séchage .....	96

III.2.2.	Préparation des mortiers .....	97
III.2.2.1.	Formulation des mortiers.....	97
III.2.2.2.	Protocole de malaxage .....	98
III.2.2.3.	Choix des moules et répartition dans le tunnel de séchage .....	98
III.2.3.	Séchage à l'air libre de mortiers non modifiés.....	99
III.2.3.1.	Caractéristiques initiales des mortiers non modifiés .....	99
III.2.3.2.	Évolution de la masse des mortiers non modifiés au cours du temps.....	100
III.2.3.3.	Suivi du taux de séchage des mortiers non modifiés au cours du temps .....	102
III.2.4.	Séchage à l'air libre de composites mortier-polymère .....	105
III.2.4.1.	Caractéristiques initiales des composites mortier-polymère.....	105
III.2.4.2.	Suivi de la masse des composites mortier-polymère au cours du temps .....	109
III.2.4.3.	Suivi du taux de séchage des composites mortier-polymère au cours du temps...	111
III.2.5.	Discussion sur l'influence des polymères sur le séchage à l'air libre des mortiers.....	114
Conclusions du chapitre III .....		116
CHAPITRE IV : BIOCOLONISATION DE COMPOSITES MORTIER-POLYMÈRE .....		117
Introduction.....		119
IV.1.	Présentation et caractérisation des mortiers durcis .....	120
IV.1.1.	Détail des formulations et des cures appliquées .....	120
IV.1.2.	Teneur en eau des mortiers exposés à un flux d'air au jeune âge.....	122
IV.1.3.	État de surface des mortiers durcis.....	122
IV.1.3.1.	Bullage de surface .....	123
IV.1.3.2.	Rugosité de surface .....	124
IV.1.4.	Masse volumique et porosité à l'eau des mortiers durcis .....	129
IV.1.5.	Discussion sur l'influence des polymères sur les caractéristiques des mortiers durcis..	130
IV.2.	Bioaltération de composites mortier-polymère.....	131
IV.2.1.	Choix des micro-organismes et conditions de culture .....	131
IV.2.1.1.	Choix des micro-algues d'étude .....	132
IV.2.1.2.	Milieu nutritif et conditions de culture .....	133
IV.2.2.	Présentation des méthodes d'étude et de suivi de la bioaltération.....	134
IV.2.2.1.	Dispositif d'étude de la bioaltération par ruissellement.....	134
IV.2.2.2.	Dispositif d'étude de la bioaltération par remontée capillaire .....	135
IV.2.2.3.	Méthodes de suivi de la bioaltération.....	137
IV.2.3.	Bioaltération des mortiers par ruissellement .....	137
IV.2.3.1.	Évolution visuelle des mortiers .....	137

IV.2.3.2.	Évolution de la couleur des mortiers au cours du temps.....	138
IV.2.4.	Bioaltération des mortiers par remontée capillaire.....	139
IV.2.4.1.	Évolution visuelle des mortiers .....	140
IV.2.4.2.	Évolution de la couleur des mortiers au cours du temps.....	141
IV.2.5.	Discussion sur l'influence des polymères et du mode de cure sur la bioaltération des mortiers par des micro-algues .....	143
IV.3.	Biodétérioration de composites mortier-polymère.....	144
IV.3.1.	Processus de biodétérioration en présence d'H <sub>2</sub> S .....	144
IV.3.2.	Présentation des méthodes d'étude et de suivi de la biodétérioration .....	145
IV.3.2.1.	Dispositif d'étude de la biodétérioration simulant l'environnement d'un réseau d'assainissement .....	145
IV.3.2.2.	Matériaux et méthodes d'étude de la biodétérioration .....	146
IV.3.3.	Suivi qualitatif des mortiers dans le temps .....	148
IV.3.3.1.	Évolution de l'aspect visuel au cours de l'essai.....	148
IV.3.3.2.	Évolution du pH de surface des mortiers.....	151
IV.3.3.3.	Évolution des dimensions des mortiers .....	152
IV.3.4.	Suivi quantitatif de la biodétérioration dans le temps.....	152
IV.3.4.1.	Observations des fronts de détérioration .....	152
IV.3.4.2.	Observation au MEB et cartographies chimiques.....	154
IV.3.4.3.	Masse des mortiers .....	156
IV.3.5.	Discussion sur l'influence des polymères sur la biodétérioration des mortiers en présence d'hydrogène sulfuré .....	158
	Conclusions du chapitre IV .....	160
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....	161
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	167



## LISTE DES FIGURES

Figure 0.1 – Répartition par famille des ponts du réseau routier national [IDRR18].....	3
Figure 0.2 – Répartition de l'état des ponts des réseaux national et départemental, toute famille confondue [IDRR18] .....	3
Figure 0.3 – Exemple de développement biologique en façade, avec décollement du revêtement.....	4
Figure I.4 – Représentation schématique des interactions possibles après la mise en œuvre d'un matériau de protection/réparation.....	10
Figure I.5 – Principales causes de défauts et dégradation dans les constructions [COUR16a] .....	10
Figure I.6 – Principales causes des échecs des réparations en béton [COUR16a] .....	10
Figure I.7 – Facteurs influant sur la durabilité d'une réparation [MORG96] .....	11
Figure I.8 – Représentation schématique des systèmes de stabilisation [GOTO06] .....	14
Figure I.9 – Interdiffusion de particules de polystyrène à 180°C. (a) : 0min ; (b) : 8min ; (c) : 14min ; (d) : 20min ; (e) : 32min ; (f) : 41min ; (g) : 55min ; (h) : 69min ; (i) : 79min [ROSE80] .....	15
Figure I.10 – Représentation schématique des étapes de formation des films (adaptée de [GOTO06]) .....	16
Figure I.11 – Observation MEB d'un film de polymères acryliques en formation [ECKE94b].....	16
Figure I.12 – Influence des polymères sur la teneur en air de mortiers [OHAM95] .....	17
Figure I.13 – Hydratation du ciment en présence de polymères (modèle d'Ohama) [VANG05].....	18
Figure I.14 – Évolution des échanges d'eau dans le mortier [DETR84].....	19
Figure I.15 – Profils de teneur en eau dans l'épaisseur de mortiers sans (MA) et avec polymères (MB) [AMBA08] .....	19
Figure I.16 – Temps de début de prise de différents composites mortier-polymère (E/C=0,5) [MARC12] .....	21
Figure I.17 – Courbes de calorimétrie de mortiers contenant des polymères à base de styrène acrylate [KONG15].....	21
Figure I.18 – Évolution de la teneur en portlandite en fonction de la durée de cure [OLLI98] .....	21
Figure I.19 – Évolution de la distribution de la taille des pores en fonction du taux de polymères [ROZE05].....	22
Figure I.20 – Évolution de la pénétration des ions chlorure en fonction du taux de polymères [AGGA07].....	22
Figure I.21 – Évolution de l'adhérence en traction avec le taux de polymère pour différents polymères [AFRI95] .....	23
Figure I.22 – Influence des polymères sur la profondeur de carbonatation [AGGA07].....	24
Figure I.23 – Évolution sur le long terme de l'adhésion de composites mortier-polymère, exposition intérieure [SCHU01] .....	25
Figure I.24 – Évolution sur le long terme de l'adhésion de composites mortier-polymère, exposition extérieure [SCHU01].....	25

Figure I.25 – Bioaltération d’une façade [DALO15].....	26
Figure I.26 – Biodétérioration de la dalle d’une fosse à lisier [BERT04] .....	26
Figure I.27 – Biodétérioration d’un collecteur [COEC07] .....	26
Figure I.28 – Succession biologiques et conséquences dans le cas de monuments [DAKA12].....	28
Figure I.29 – Début de biofilm de lactobacilles .....	30
Figure I.30 – Zoom sur les lactobacilles du biofilm .....	30
Figure I.31 – Représentation schématique du processus de formation d’un biofilm.....	30
Figure I.32 – Salissures sous des joints de carreaux [BARB06b] .....	31
Figure I.33 – Influence de la rugosité de mortiers sur la colonisation par des micro-algues [TRAN12]	33
Figure I.34 – Influence de la composition minéralogique sur la bioaltération de mortiers [GROS15] .	34
Figure I.35 – Principe de l’essai accéléré de bioaltération par remontée capillaire [MART14].....	36
Figure I.36 – Dispositif d’étude de la bioaltération par remontée capillaire [DUBO00].....	36
Figure I.37 – Essais accéléré de bioaltération par ruissellement [DEMU09b] .....	37
Figure I.38 – Essais de bioaltération, cas d’une exposition <i>in-situ</i> [TRAN11] .....	38
Figure I.39 – Traitement d’une photo d’un mortier bioaltéré [GROS15].....	39
Figure I.40 – Évolution du taux de recouvrement de mortiers en fonction du temps d’exposition.....	39
Figure I.41 – Identification des temps caractéristiques de la bioaltération d’une surface [DALO15] ..	39
Figure I.42 – Espace de couleurs CIEL *a*b* .....	40
Figure I.43 – Variation de la luminosité L* et des paramètres a* et b* pour des mortiers testés en laboratoire et des mortiers exposés <i>in-situ</i> [TRAN14b] .....	40
Figure I.44 – Représentation schématique du positionnement de l’étude .....	42
Figure I.45 – Démarche expérimentale .....	43
Figure II.46 – Démarche expérimentales développées au chapitre II.....	47
Figure II.47 – Schéma de principe du fonctionnement de la calorimétrie isotherme [LOTH08] .....	49
Figure II.48 – Courbes typiques de l’évolution de (a) la puissance thermique, et (b) de la chaleur d’hydratation pour les ciments CEM I et CEM IV/B [LOTH08] .....	49
Figure II.49 – Identification des phases de l’hydratation d’un ciment par mesure de calorimétrie isotherme : réaction précoces (A), période d’induction (B), période d’accélération (C), période de décélération (D) [LOTH08].....	50
Figure II.50 – Dispositif expérimental pour la mesure de la tension interfaciale, adapté de [BERR15]	52
Figure II.51 – Système optique Alicona, modèle Infinite Focus .....	53
Figure II.52 – Représentation schématique du Ra, tirée de <a href="https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/2d_parameter/">https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/2d_parameter/</a> .....	54
Figure II.53 – Représentation schématique de Sa, tirée de <a href="https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter/">https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter/</a> .....	54
Figure II.54 – Représentation graphique de Vvc et Vvv .....	55
Figure II.55 – Courbe granulométrique du ciment.....	56
Figure II.56 – Évaluation de la pureté de polymères sous forme de poudre et de film séché à partir d’un latex.....	59

Figure II.57 – Spectre infrarouge du CM-230 ER .....	61
Figure II.58 – Spectre infrarouge du CM-330 .....	62
Figure II.59 – Courbes granulométriques des polymères .....	63
Figure II.60 – Courbes TG-DTG des polymères.....	66
Figure II.61 – Évolution de la tension superficielle avec la concentration en polymère.....	67
Figure III.62 – Démarche expérimentales suivie dans le chapitre III.....	73
Figure III.63 – Évolution du flux de chaleur de pâtes de ciment non modifiées au cours du temps ....	76
Figure III.64 – Comparaison entre la mesure du temps de début de prise (prisomètre Vicat) et le suivi du flux de chaleur (calorimètre isotherme) .....	76
Figure III.65 – Évolution de la chaleur d’hydratation de pâtes de ciment non modifiées au cours du temps.....	77
Figure III.66 – Évolution du flux de chaleur en présence de CM-230 ER .....	78
Figure III.67 – Évolution du flux de chaleur en présence de CM-330 .....	78
Figure III.68 – Comparaison entre la mesure du temps de début de prise et le suivi du flux de chaleur de pâtes de ciment avec du CM-230 ER (P/C=0,1).....	79
Figure III.69 – Comparaison entre la mesure du temps de début de prise et le suivi du flux de chaleur de pâtes de ciment avec du CM-330 (P/C=0,1).....	79
Figure III.70 – Temps de début de prise estimé pour les pâtes de ciment contenant des polymères .	79
Figure III.71 – Intensités associées au maximum des pics de flux de chaleurs des pâtes de ciment modifiées.....	80
Figure III.72 – Évolution de la chaleur d’hydratation en présence de CM-230 ER.....	81
Figure III.73 – Évolution de la chaleur d’hydratation en présence de CM-330.....	81
Figure III.74 – Chaleurs d’hydratation totales de pâtes de ciment incorporant du CM-230 ER ou du CM-330, pour différents P/C .....	82
Figure III.75 – Courbes d’étalonnage des deux latex .....	83
Figure III.76 – Quantité de polymères adsorbés sur les grains de ciment en fonction du taux de polymères.....	84
Figure III.77 – Courbes TG-DTG types d’un ciment Portland hydraté contenant 4% de calcaire en masse [LOTH08].....	87
Figure III.78 – Pertes de masse des pâtes de ciment non modifiées .....	88
Figure III.79 – Courbes dérivées (DTG) associées aux pertes de masse des pâtes de ciment non modifiées.....	88
Figure III.80 – Teneurs en CSH, CH, CaCO <sub>3</sub> , et en anhydres moyennes mesurées sur les pâtes de ciment non modifiées.....	88
Figure III.81 – Pertes de masse des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER.....	89
Figure III.82 – Pertes de masse des pâtes de ciment contenant du CM-330.....	89
Figure III.83 – Courbes DTG des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER.....	90
Figure III.84 – Courbes DTG des pâtes de ciment contenant du CM-330 .....	90
Figure III.85 – Composition minéralogique des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER .....	91

Figure III.86 – Composition minéralogique des pâtes de ciment contenant du CM-330 .....	91
Figure III.87 – Composition minéralogique réelle des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER .....	93
Figure III.88 – Composition minéralogique réelle des pâtes de ciment contenant du CM-330 .....	93
Figure III.89 – Représentation schématique d’une façade de bâtiment non isolée du milieu extérieur au jeune âge .....	95
Figure III.90 – Dispositif expérimental maintenant un flux d’air à débit constant .....	95
Figure III.91 – Influence de la position sur l’évaporation de l’eau au cours du temps .....	96
Figure III.92 – Masse d’eau surfacique initiale des mortiers non modifiés en fonction de leur épaisseur .....	99
Figure III.93 – Teneur en air des mortiers non modifiés en fonction de leur épaisseur .....	100
Figure III.94 – Masse d’eau évaporée par unité de surface au cours du temps pour des mortiers non modifiés ayant une épaisseur de (a) 2mm ; (b) 14mm et (c) 60mm.....	101
Figure III.95 – Masse d’eau évaporée en fonction de l’épaisseur des mortiers non modifiés .....	101
Figure III.96 – Ratio eau/ciment de mortiers non modifiés en fonction de leur épaisseur .....	102
Figure III.97 – Taux de séchage surfacique au cours du temps pour des mortiers non modifiés de 2mm d’épaisseur .....	103
Figure III.98 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers non modifiés de (a) 2mm ; (b) 14mm et (c) 60mm d’épaisseur.....	103
Figure III.99 – Détermination graphique du temps de séchage des mortiers.....	104
Figure III.100 – Temps de séchage de mortiers non modifiés exposés à un flux d’air au moment de la prise.....	105
Figure III.101 – Masse d’eau initiale des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-230 ER en fonction de l’épaisseur .....	108
Figure III.102 – Masse d’eau initiale des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-330 en fonction de l’épaisseur .....	108
Figure III.103 – Teneur en air des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-230 ER en fonction de l’épaisseur .....	109
Figure III.104 – Teneur en air des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-330 en fonction de l’épaisseur .....	109
Figure III.105 – Masse d’eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-230 ER ayant une épaisseur de 2 mm .....	109
Figure III.106 – Masse d’eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-330 ayant une épaisseur de 2 mm .....	109
Figure III.107 – Masse d’eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-230 ER ayant une épaisseur de 14 mm .....	110
Figure III.108 – Masse d’eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-330 ayant une épaisseur de 14 mm .....	110
Figure III.109 – Masse d’eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-230 ER ayant une épaisseur de 50 mm .....	110

Figure III.110 – Masse d’eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-330 ayant une épaisseur de 50 mm .....	110
Figure III.111 – Masse d’eau évaporée au bout de 24h d’essai (cas du CM-230 ER).....	111
Figure III.112 – Masse d’eau évaporée au bout de 24h d’essai (cas du CM-330).....	111
Figure III.113 – Ratio E/C lors du début de prise estimé (cas du CM-230 ER).....	111
Figure III.114 – Ratio E/C lors du début de prise estimé (cas du CM-330).....	111
Figure III.115 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-230 ER ayant une épaisseur de 2 mm .....	112
Figure III.116 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-330 ayant une épaisseur de 2 mm .....	112
Figure III.117 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-230 ER ayant une épaisseur de 14 mm .....	112
Figure III.118 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-330 ayant une épaisseur de 14 mm .....	112
Figure III.119 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-230 ER ayant une épaisseur de 50 mm .....	113
Figure III.120 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-330 ayant une épaisseur de 50 mm .....	113
Figure III.121 – Temps de séchage au cours du temps (cas du CM-230 ER) .....	113
Figure III.122 – Temps de séchage au cours du temps (cas du CM-330) .....	113
Figure IV.123 – Représentation schématique de la biocolonisation d’une façade de bâtiment.....	119
Figure IV.124 – Démarche expérimentale développée au chapitre IV .....	120
Figure IV.125 – Évolution du ratio E/C dans le cas d’un séchage contrôlé au jeune âge.....	122
Figure IV.126 – Observation du bullage de surface des échantillons (face en contact avec le fond du moule) .....	123
Figure IV.127 – Exemple de mise en évidence du bullage de surface d’un échantillon de composite mortier-polymère contenant du CM-230 ER : (a) échantillon initial ; (b) échantillon converti en niveau de gris .....	123
Figure IV.128 – Estimation du bullage de surface selon la formulation et le mode de cure .....	124
Figure IV.129 – Cartographie 3D de la rugosité de surface d’un mortier non modifié avant traitement .....	125
Figure IV.130 – Cartographie 3D de la rugosité de surface d’un mortier non modifié après rebouchage des trous.....	125
Figure IV.131 – Cartographie 3D de la rugosité de surface d’un mortier non modifié après suppression de la forme et redressement.....	125
Figure IV.132 – Cartographie 3D du mortier de référence avant traitement (cure sans séchage).....	126
Figure IV.133 – Vue du profil du mortier formulé avec du latex CM-330 (P/C=0,1, cure sans séchage) .....	126
Figure IV.134 – Cartographie 3D du composite mortier-polymère avec CM-330 avant traitement (cure sans séchage).....	126

Figure IV.135 – Facteur d’asymétrie des mortiers .....	128
Figure IV.136 – Surface développée des mortiers .....	128
Figure IV.137 – Somme du volume de vides du cœur et des vallées des mortiers.....	129
Figure IV.138 – Masses volumiques des mortiers durcis .....	129
Figure IV.139 – Porosités à l’eau des mortiers durcis .....	130
Figure IV.140 – Observation au microscope optique des cellules de <i>Klebsormidium flaccidum</i> [BARB06d] .....	132
Figure IV.141 – Observation au microscope optique des cellules de <i>Chlorella vulgaris</i> CCAP221/11b [CLEM12] .....	132
Figure IV.142 – Vue globale du dispositif de bioaltération par ruissellement .....	135
Figure IV.143 – Dispositif de bioaltération par ruissellement : vue des échantillons de mortiers durcis inclinés à 45° .....	135
Figure IV.144 – Schéma de principe du dispositif d’étude de bioaltération par remontée capillaire	136
Figure IV.145 – Dispositif de bioaltération par remontée capillaire en place dans l’enceinte .....	136
Figure IV.146 – Caractère hydrophobe de la surface des mortiers dont la cure comprend l’exposition à un flux d’air au jeune âge .....	136
Figure IV.147 – Représentation schématique de l’analyse par colorimétrie de la surface des échantillons .....	137
Figure IV.148 – Variation de a* (du vert au rouge) .....	139
Figure IV.149 – Variation de b* (du bleu au jaune).....	139
Figure IV.150 – Variation de la luminosité .....	139
Figure IV.151 – Évolution de la chromaticité des mortiers au contact d’une suspension de <i>Klebsormidium flaccidum</i> .....	142
Figure IV.152 – Évolution de la chromaticité des mortiers au contact d’une suspension de <i>Chlorella vulgaris</i> .....	143
Figure IV.153 – Mécanisme de biodétérioration de matériaux à base de ciment Portland .....	145
Figure IV.154 – Représentation schématique de l’essai de biodétérioration.....	146
Figure IV.155 – Sonicateur Vibracell 75041 (Fisher Bioblock Scientific) .....	148
Figure IV.156 – variations de longueur des échantillons au bout de 4 mois de conservation en cellule de biodétérioration .....	152
Figure IV.157 – Variations volumiques des échantillons au bout de 4 mois conservation en cellule de biodétérioration .....	152
Figure IV.158 – Profondeurs de détérioration selon les formulations.....	154
Figure IV.159 – Ratios surface détériorée/surface totale selon les formulations .....	154
Figure IV.160 – Évolution de la masse des mortiers au cours de leur biodétérioration.....	156
Figure IV.161 – Perte de masse globale après traitement aux ultrasons.....	157
Figure IV.162 – Comparaison de deux mortiers exposés 4 mois à l’H <sub>2</sub> S en présence de boues activées : (a) échantillon de mortier CM-230 ER ; (b) échantillon de mortier à base de ciment d’aluminates de calcium .....	159

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 – pH de plusieurs types de dispersions de polymères (Huddart G., 1983) .....	35
Tableau II.2 – Principaux paramètres de caractérisation de la rugosité .....	54
Tableau II.3 – Granulométrie du sable Palvadeau 0/2 (données fabriquant) .....	55
Tableau II.4 – Composition chimique et minéralogique du ciment .....	57
Tableau II.5 – Masse d’eau théorique nécessaire à l’hydratation complète des composants anhydres [CZER56] .....	57
Tableau II.6 – Quantité d’eau théorique nécessaire à l’hydratation complète du ciment .....	58
Tableau II.7 – Identification des quatre polymères dont la pureté est analysée .....	59
Tableau II.8 – Résidus à 1000°C pour tous les échantillons analysés .....	60
Tableau II.9 – Principales données fabriquant sur les polymères .....	60
Tableau II.10 – Teneur en polymère des latex et masse volumique des particules .....	62
Tableau II.11 – Étude de la capacité des polymères à former des films continus .....	65
Tableau II.12 – Températures de transition vitreuse des polymères .....	66
Tableau II.13 – Résidus à 1000°C pour tous les polymères issus des latex sélectionnés .....	67
Tableau II.14 – Récapitulatif des caractéristiques des latex d’étude .....	68
Tableau III.15 – Formulation de pâtes de ciment .....	74
Tableau III.16 – Capacités calorifiques par élément .....	75
Tableau III.17 – Quantités de sable introduites dans l’ampoule de référence pour 5g de pâte de ciment .....	75
Tableau III.18 – Chaleurs d’hydratation relevées dans la littérature par calorimétrie isotherme sur des pâtes de ciment non modifiées âgées de 48h .....	77
Tableau III.19 – Retards d’hydratation identifiés dans la littérature pour des matériaux cimentaires contenant des copolymères styrène-acrylate .....	80
Tableau III.20 – Masses volumiques et diamètres moyens des particules de ciment et de polymère, taux de recouvrement .....	85
Tableau III.21 – Pertes de masse associées à la dégradation du polymère et de la portlandite et teneurs en polymère dans les pâtes de ciment .....	91
Tableau III.22 – Perte de masse associée à la dégradation de l’acétate de calcium .....	92
Tableau III.23 – Pentas associées au séchage sur chacune des trois balances .....	96
Tableau III.24 – Masses de sable et d’eau selon l’épaisseur de l’échantillon .....	97
Tableau III.25 – Pentas associées au séchage d’échantillons de hauteur variable sur chacune des trois balances .....	97
Tableau III.26 – Formulation de mortiers .....	98
Tableau III.27 – Dimensions des moules utilisés selon l’épaisseur d’échantillon visée .....	98
Tableau III.28 – Répartition des échantillons suivant les 3 balances en fonction de leur épaisseur ....	99

Tableau III.29 – Masses volumique des composants des mortiers.....	100
Tableau III.30 – Observation de la consistance des mortiers selon la formulation .....	106
Tableau III.31 – Ratios polymère/eau associés à chaque P/C.....	107
Tableau III.32 – Comparaison entre temps de début de prise estimé et temps de séchage pour des mortiers de 50 mm d'épaisseur .....	114
Tableau IV.33 – Formulation des échantillons pour les essais de biocolonisation .....	121
Tableau IV.34 – Synthèse des conditions de cure des mortiers.....	121
Tableau IV.35 – Masse d'eau évaporée après 24h d'exposition au flux d'air.....	122
Tableau IV.36 – Cartographies 3D de la rugosité des mortiers.....	127
Tableau IV.37 – Hauteurs moyennes arithmétique et quadratique des mortiers.....	128
Tableau IV.38 – Chromaticité des suspensions de micro-algues sélectionnées .....	133
Tableau IV.39 – Composition des solutions mères du milieu B <sub>3N</sub> modifié .....	134
Tableau IV.40 – Évolution visuelle des mortiers lors de l'essai de ruissellement .....	138
Tableau IV.41 – Évolution visuelle des mortiers lors de l'essai de bioaltération par remontée capillaire, cas de la suspension de <i>Klebsormidium flaccidum</i> .....	140
Tableau IV.42 – Évolution visuelle des mortiers lors de l'essai de bioaltération par remontée capillaire, cas de la suspension de <i>Chlorella vulgaris</i> .....	141
Tableau IV.43 – Méthodes de suivi qualitatives.....	147
Tableau IV.44 – Méthodes de suivi quantitatives .....	147
Tableau IV.45 – Évolution de l'aspect visuel des échantillons de référence soumis à la biodétérioration .....	149
Tableau IV.46 – Évolution de l'aspect visuel des formulations avec CM-230 ER soumises à la biodétérioration .....	150
Tableau IV.47 – Évolution de l'aspect visuel des formulations avec CM-330 soumises à la biodétérioration .....	151
Tableau IV.48 – Évolution du pH de surface des échantillons lors de leur biodétérioration.....	152
Tableau IV.49 – Profil des échantillons après 4mois d'exposition à l'H <sub>2</sub> S, en présence de boues activées.....	153
Tableau IV.50 – Reconstitution des profils de mortiers au MEB.....	155
Tableau IV.51 – Cartographies de l'échantillon de référence .....	155
Tableau IV.52 – Échantillons avant et après traitement aux ultrasons.....	157
Tableau IV.53 – Caractéristiques principales des mortiers détériorés .....	158

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



## Introduction générale

Les matériaux cimentaires occupent une large place dans les domaines de la construction et des ouvrages d'art. À titre d'exemple, plus de la moitié des ponts du réseau routier national sont construits en béton (Figure 0.1). Toutefois, ces infrastructures sont vieillissantes, et nécessitent un investissement toujours croissant en vue de leur maintenance, voire de leur réhabilitation. Cette observation peut être faite dans différents domaines. Au niveau routier, près d'un tiers des ponts des réseaux national et départemental devaient faire l'objet de travaux d'entretien spécialisé ou de réparation en 2008 (Figure 0.2). De la même manière, dans le domaine du bâtiment, les ravalements de façades sont de plus en plus fréquents. En effet, en 2017, le Syndicat National des Mortiers Industriels estimait à plus de 65 millions de mètres carrés la surface totale de façades enduites en une année. Enfin, les canalisations de réseaux d'assainissement présentent des désordres de plus en plus fréquents, nécessitant une surveillance accrue voire des interventions spécifiques.

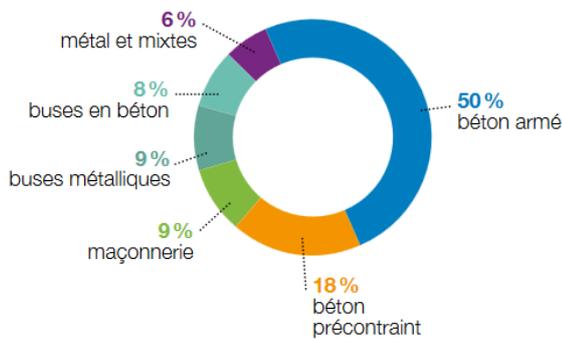
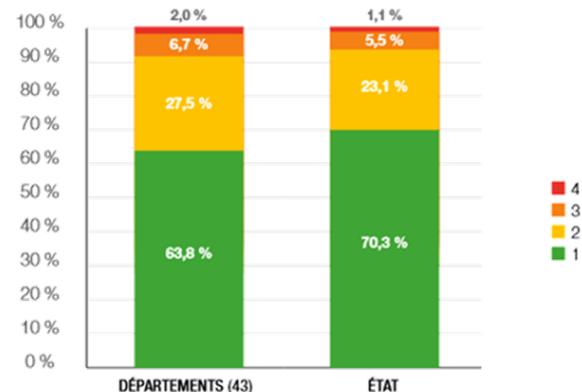


Figure 0.1 – Répartition par famille des ponts du réseau routier national [IDRR18]



NOTATION	DESCRIPTION
1	Ouvrage en bon état structurel
2	Ouvrage dont la structure présente des défauts nécessitant des travaux d'entretien spécialisé
3	Ouvrage dont la structure est altérée et qui nécessite des travaux de réparation
4	Ouvrage dont l'altération de la structure peut conduire à une réduction de la capacité portante à court terme

Figure 0.2 – Répartition de l'état des ponts des réseaux national et départemental, toute famille confondue [IDRR18]

Dans ce contexte, les maîtres d'ouvrage cherchent à mettre en œuvre des produits permettant d'assurer la protection des surfaces en béton et/ou de leur réparation dans le cas où elles seraient détériorées. Ces matériaux d'enveloppe, formulés spécifiquement pour répondre à ces nouvelles attentes, sont généralement des liants hydrauliques, parmi lesquels les matériaux composites mortier-polymère occupent une place importante. Il s'agit de mortiers auxquels sont incorporés des polymères dans des proportions variables suivant l'application visée. De tels matériaux sont de plus en plus fréquemment mis en œuvre pour des applications de protection et de réparation de surfaces en béton. En effet, la présence de polymère dans la microstructure des mortiers permet, par la formation d'une co-matrice polymère/ciment, d'obtenir des matériaux avec une résistance et une capacité d'adhésion élevées.

Toutefois, même si les industriels ont une bonne connaissance des propriétés intrinsèques de ces matériaux, la réalité des chantiers est souvent écartée lors de l'étude des composites mortier-polymère. Tout d'abord, les études menées sur ces matériaux sont effectuées sur des pièces

massives. Or, ces matériaux sont en réalité appliqués en couche mince, avec une épaisseur allant de quelques millimètres à quelques centimètres. De plus, la cure des mortiers une fois appliqués est indispensable pour assurer la formation d'une co-matrice polymère/ciment. Elle n'est pas toujours réalisée dans les conditions d'un chantier. De ce fait, le matériau est exposé aux conditions environnementales dès le jeune âge, ce qui peut occasionner son séchage important avant son durcissement. Ainsi, les propriétés des mortiers modifiés peuvent évoluer quand leur épaisseur varie. En outre, les études de durabilité réalisées en laboratoire se limitent à des indicateurs de résistance à la pénétration et la diffusion d'espèces chimiques agressives : porosité, résistivité, perméabilité au gaz, et pénétration des ions chlorure. Or, une rapide altération des matériaux cimentaires peut également être observée dès les premières années suivant leur mise en place du fait de l'interaction de ces matériaux avec les micro-organismes. C'est notamment le cas dans le cadre d'applications pour la protection de façades de bâtiments, ou encore dans les canalisations des réseaux d'assainissement. Dans ces conditions, des changements de couleur dus à la présence de micro-organismes en surface, ou encore un décollement du revêtement peuvent être observés (Figure 0.3). Cependant, ces interactions ne sont pour l'heure pas prises en compte lors des études menées sur les composites mortier-polymère.



**Figure 0.3 – Exemple de développement biologique en façade, avec décollement du revêtement**

L'objectif principal de cette thèse est de mieux comprendre l'influence des polymères sur le comportement de composites mortier-polymère dans le cadre d'une application en couche mince. Dans un premier temps, ces travaux portent sur le comportement au jeune âge des composites mortier-polymère appliqués en couche mince et exposés à un flux d'air sec. Ensuite, il s'agit d'étudier le comportement de ces matériaux à l'état durci dans le cadre d'interactions avec des micro-organismes. Les essais ont été réalisés en laboratoire, et les résultats sont présentés dans ce manuscrit, subdivisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des connaissances relatives aux composites mortier-polymères. Dans un premier temps, après avoir détaillé les éléments généraux relatifs à la formulation et aux conditions d'application des composites mortier-polymère, les

propriétés de ces matériaux sont mises en évidence de l'état frais à l'état durci. Dans un second temps, l'interaction entre matériaux cimentaires et micro-organismes est approfondie. Puis, les méthodes d'étude et de suivi des interactions matériaux/micro-organismes en laboratoire sont présentées. Enfin, ce chapitre se conclut par la présentation de la problématique d'étude développée dans la suite du manuscrit, ainsi que la démarche expérimentale suivie.

Le chapitre II est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes utilisés dans cette étude. Tout d'abord, les techniques expérimentales générales mises en œuvre de manière récurrente au cours de ces travaux sont présentées. Puis, les composants minéraux sélectionnés sont présentés et caractérisés. Les deux dernières parties de ce chapitre sont dédiées au choix et à la caractérisation des polymères.

Le chapitre III regroupe les études réalisées sur les composites mortier-polymère au jeune âge. Tout d'abord, les résultats relatifs à l'étude de l'hydratation des matériaux cimentaires en présence de polymère sont présentés. Ensuite, les composites mortier-polymère appliqués en couche mince sont exposés à un flux d'air sec. Leur séchage à l'air libre est alors analysé.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude de la biocolonisation des composites mortier-polymères à l'état durci. Ce chapitre s'ouvre sur la caractérisation des matériaux à l'état durci. Dans un second temps, la bioaltération de ces matériaux par des micro-algues est étudiée dans le cadre d'une utilisation pour des applications de protection et/ou réparation de façade de bâtiment. Enfin, une étude du comportement de ces matériaux dans le cadre d'une utilisation pour la protection de canalisations de réseaux d'assainissement est menée : la biodétérioration des composites mortier-polymère en présence d'hydrogène sulfuré et d'un consortium de micro-organismes présent dans les réseaux d'assainissement est alors suivie.



# CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

## Sommaire du chapitre I

---

Introduction du chapitre I .....	9
I.1. Matériaux pour la protection et la réparation des surfaces en béton.....	9
I.1.1. Généralités sur la réparation et la protection d'ouvrages en béton.....	9
I.1.2. Propriétés et comportement des polymères .....	13
I.1.3. Comportement des composites mortier-polymère .....	16
I.2. Interaction entre les matériaux cimentaires et les organismes microbiologiques .....	25
I.2.1. Généralités sur les vieillissements d'origine biologique .....	25
I.2.2. Interaction entre les micro-organismes pionniers et les matériaux cimentaires .....	32
I.3. Méthodes d'étude et de suivi de la biocolonisation des surfaces .....	35
I.3.1. Dispositifs et conditions d'étude de la bioaltération .....	35
I.3.2. Méthodes de suivi de la bioaltération.....	38
Bilan et démarche expérimentale .....	41



## **Introduction**

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une revue bibliographique, réalisée dans le but d'identifier les problématiques rencontrées lors de l'utilisation de matériaux cimentaires pour des applications de protection et de réparation des ouvrages et édifices en béton. Cette synthèse bibliographique s'organise en trois parties. Une première partie est dédiée à la présentation des matériaux composites mortier-polymère comme matériaux de protection et de réparation des ouvrages en béton. Cette partie rassemble les connaissances acquises sur le comportement de ces matériaux, depuis leur formulation jusqu'à leur mise en œuvre et l'évolution de leurs propriétés dans le temps. Dans une seconde partie, il s'agit de s'intéresser tout particulièrement à l'interaction des matériaux de protection et de réparation avec les micro-organismes présents dans leur environnement. En effet, les modifications esthétiques, voire structurelles non souhaitées engendrées par la présence de micro-organismes à la surface de ces matériaux constituent la première information visuelle de leur vieillissement. Ainsi, les informations permettant de mieux comprendre ce phénomène, et les données recueillies sur son impact sur les matériaux cimentaires sont recensées dans cette partie. La troisième partie décrit les principales méthodes d'étude de la biocolonisation des matériaux. Enfin, la synthèse de toutes les informations collectées est faite afin de dégager les axes principaux d'études qui seront suivis dans la suite de ce manuscrit. Cette dernière partie présente également l'organisation du manuscrit.

Il est intéressant de noter que cette synthèse bibliographique regroupe de différentes problématiques, souvent très éloignées les unes des autres. Le but a été de dégager des idées fortes permettant de mettre en place une étude complète tenant compte d'éléments jusqu'alors laissés de côté dans les études en laboratoire. C'est dans cette optique que des travaux de chercheurs travaillant dans différents domaines, parmi lesquels les matériaux, la chimie ou encore la microbiologie, ont été analysés et synthétisés.

### **I.1. Matériaux pour la protection et la réparation des surfaces en béton**

#### **I.1.1. Généralités sur la réparation et la protection d'ouvrages en béton**

Les matériaux pour la protection et la réparation de surfaces en béton sont mis en œuvre sur les substrats existants pour conserver ou rétablir leurs propriétés. Ainsi, dès leur application, des transferts d'eau ont lieu entre les matériaux et le substrat poreux d'une part (suction par le substrat), et le milieu extérieur d'autre part (évaporation) (Figure I.4). Il est donc important de comprendre le comportement de ce type de matériaux en lien avec les conditions environnementales. Dans cette optique, les paragraphes qui suivent s'intéressent tout d'abord aux caractéristiques (formulation et comportement) du matériau de réparation seul, puis à son comportement de l'état frais au jeune âge en tenant compte de la présence du support et des échanges possibles avec l'environnement extérieur.

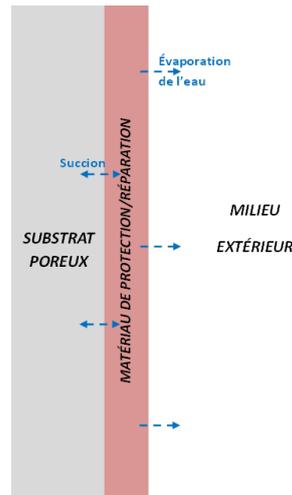


Figure I.4 – Représentation schématique des interactions possibles après la mise en œuvre d’un matériau de protection/réparation

### I.1.1.1. Concept de protection et de réparation des matériaux cimentaires

Le patrimoine d’ouvrages d’art est aujourd’hui vieillissant, avec notamment un certain nombre d’ouvrages qui atteignent leur fin de vie. Ainsi, de plus de plus, les matériaux qui les composent, en particulier les matériaux à base de ciment, subissent des dégradations. De ce fait, les problématiques de maintenance et de réparation occupent désormais une place centrale dans le domaine de l’ingénierie civile. La préoccupation première des ingénieurs est de réaliser une réparation qui soit durable. Pour ce faire, il est très vite apparu que la seule mise en place d’un système de réparation dont les propriétés sont proches de celles du substrat d’origine n’est pas toujours la meilleure démarche à adopter. En effet, dans le cas d’ouvrages très fortement dégradés, l’application de ce postulat semble bien mal indiquée ; comme le montre le graphique de la Figure I.5, une mauvaise qualité du béton et une non prise en compte de l’environnement auquel le matériau est soumis représentent plus de 50% des causes de dégradation. Il a été montré qu’une grande majorité des réparations sont des échecs au bout de cinq à dix ans seulement. Dans la moitié des cas, un mauvais choix de technique ou de matériau de réparation est à l’origine de ces échecs (Figure I.6).

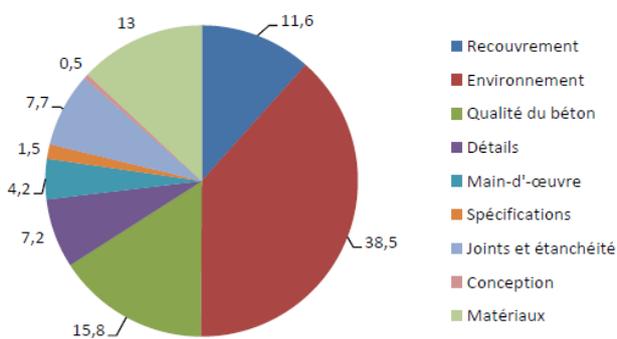


Figure I.5 – Principales causes de défauts et de dégradation dans les constructions [COUR16a]

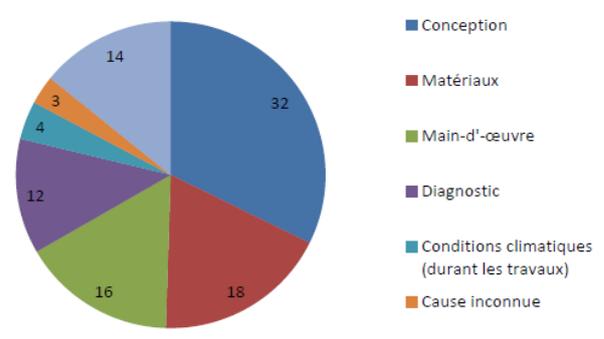


Figure I.6 – Principales causes des échecs des réparations en béton [COUR16a]

Dans les années 1990, de nombreux auteurs ont cherché à identifier les paramètres clés d’une réparation durable. Ils évoquent alors l’importance de la notion de compatibilité entre les matériaux

[COUR16b, DECT97, EMMO94, EMMO96, MORG96]. Emmons et Vaysburd [EMMO93] définissent la compatibilité comme étant « un équilibre des propriétés physiques, chimiques et électrochimiques et des dimensions entre un matériau de réparation et le substrat existant qui garantira que la réparation peut supporter toutes les sollicitations induites par les changements de volume et les effets chimiques et électrochimiques sans difficulté ni détérioration au cours d'une durée donnée ». Sur cette base, les principaux paramètres à prendre en compte dans le but de réaliser une réparation optimale ont été regroupés en vue d'une meilleure prise en compte de la compatibilité entre le matériau de réparation et le substrat existant. Outre les compatibilités chimique, électrochimique ou encore de perméabilité, l'importance de la compatibilité dimensionnelle entre les deux matériaux a été mise en évidence par ces auteurs (Figure I.7). Ainsi, de nouvelles exigences sont nées, afin d'obtenir des matériaux de réparation et de protection suffisamment souples pour pouvoir être compatibles avec le substrat existant.

Afin de répondre aux exigences posées par cette méthode, de nouveaux matériaux de réparation ont été développés. Plusieurs types de constituants chimiques sont ajoutés lors de la formulation de ces matériaux afin d'obtenir des propriétés spécifiques qui répondent aux attentes des maîtres d'ouvrage [NF1504-1] :

- Les additions : matériaux inorganiques finement broyés ;
- Les adjuvants : matériaux ajoutés lors du malaxage dans des quantités inférieures à 5% de la masse du ciment ;
- Les ajouts : produits autres que les additions et les adjuvants (plastifiants, accélérateurs de prise, retardateurs de prise, pigment, etc.).

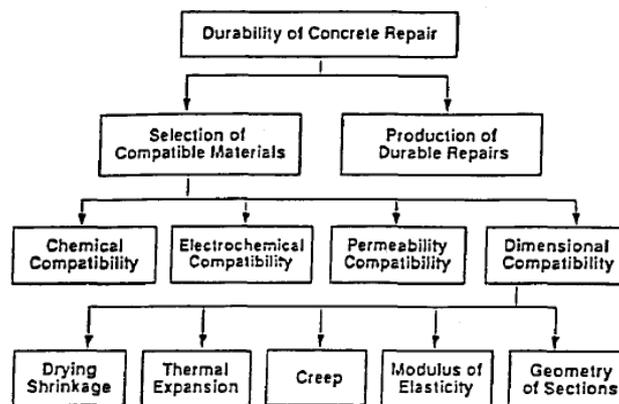


Figure I.7 – Facteurs influant sur la durabilité d'une réparation [MORG96]

### I.1.1.2. Formulation des matériaux de réparation et de protection

Une large variété de matériaux est disponible pour effectuer des opérations de réparation et de protection d'ouvrages à base de béton ou tout autre matériau cimentaire. De très nombreux systèmes consistent à incorporer aux mortiers des polymères, ceci permettant de modifier les propriétés intrinsèques des matériaux en profitant des propriétés des polymères. Dans ce contexte, différents types de polymères sont utilisés, et ce sous différentes formes :

- Les polymères solubles dans l'eau : généralement il s'agit de dérivés cellulosiques. Ajoutés en faibles proportions (ratio P/C n'excédant pas 3%), ils sont utilisés comme adjuvants essentiellement à des fins de modification de la rhéologie des mortiers, et pour leurs

propriétés rétentrices d'eau [BRUM11, OHAM98].

- Les latex : il s'agit de particules de polymères en suspension dans une phase aqueuse.
- Les polymères sous forme de poudre redispersible : il s'agit de latex qui sont séchés par atomisation ou pulvérisation afin d'obtenir des poudres. L'utilisation de polymère sous la forme de poudre redispersible permet l'élaboration de produits prêts à l'emploi au sein desquels tous les composants secs sont dosés et mélangés.

Dans le cadre d'applications de réparation ou de protection des surfaces en béton, les polymères sont en général introduits à la base de mortier dans des proportions variant entre 5% et 20% par rapport à la masse de ciment [OHAM95]. Ces matériaux sont, dans la suite de cette étude, désignés par le terme « composites mortier-polymère » au sens de la norme NF EN 1504 ; c'est-à-dire qu'il s'agit de « mortiers hydrauliques modifiés par ajout de polymères additifs en quantité suffisante pour lui conférer des propriétés spécifiques ». Les polymères jouent donc un rôle prépondérant dans les systèmes de protection et/ou de réparation des matériaux cimentaires.

### **I.1.1.3. Conditions de mise en œuvre sur chantier**

Les composites mortier-polymère sont le plus souvent mis en œuvre sur de faibles épaisseurs, généralement de l'ordre de quelques centimètres (et n'excédant pas 4cm), selon l'application ciblée. Du point de vue des normes et guides existants, peu de recommandations sont formulées quant aux conditions de mise en œuvre des composites mortier-polymère (préparation du support, conditions de température et d'humidité lors de la mise en œuvre, cure). De plus, lorsqu'elles existent, ces recommandations sont peu précises.

Relativement au support, il est recommandé d'enlever le béton endommagé, et de correctement nettoyer le support afin qu'il soit « exempt de poussières, de matériau décollé, de contaminants de surface, et de matières qui réduisent ou empêchent l'adhérence ou l'humidification par les matériaux de réparation » (tiré de NF EN 1504-1). Il est, de plus, recommandé que le support soit humidifié au préalable, en accord avec la notice technique fournie par le fabricant [LCPC96].

Relativement aux conditions climatiques, il est recommandé d'éviter une application lorsque les températures peuvent occasionner des phénomènes de gel (températures négatives). Il est également recommandé d'éviter une application « en plein soleil, par vent desséchant, ou lorsqu'il y a des risques de gel » [LCPC96, STRR08].

Enfin, relativement à la cure à appliquer, le guide publié par le LCPC et le SETRA [LCPC96] recommande « un traitement de cure efficace [...] pour éviter tout risque de dessiccation prématurée », assurée par le biais d'une « humidification permanente pendant quarante-huit heures ou l'utilisation d'une protection par feuille plastique parfaitement fixée ». Concernant la cure des produits de réparation et de protection, la norme NF EN 1504-10 [NF1504-10] renvoie quant à elle à la norme NF EN 13670 [NF13670]. Cette-dernière souligne qu'une cure naturelle n'est suffisante que lorsque « les conditions pendant toute la période requise pour la cure sont telles que le taux d'évaporation de la surface du béton est faible, par exemple dans le cas de brouillard, de pluie ou de forte humidité atmosphérique ». Dans le cas contraire, des méthodes de cure doivent être appliquées afin de permettre de « réduire le taux d'évaporation à la surface du béton, ou de maintenir celle-ci en état permanent d'humidité ». Parmi les méthodes de cure évoquées se trouvent :

- « La couverture du béton par des bâches étanches à la vapeur, fermées le long des joints et

- des arrêtes afin d'éviter la dessiccation par courants d'air ;
- La mise en place de bâches humides sur la surface et la protection de ces bâches contre le dessèchement ;
  - Le maintien de la surface du béton visiblement humide par l'apport d'une humidification appropriée ».

La durée de mise en place de ces méthodes de cure est évaluée en classant les matériaux par classe de cure (selon l'évolution des propriétés du béton dans la zone de surface). Ainsi, selon les températures, ces durées varient de 1 à 30 jours (cf. Annexe F de la norme NF EN 13670 [NF13670]).

Au vue du manque de précision dont font état les normes et guides de recommandation quant aux conditions permettant une bonne mise en œuvre des composites mortier-polymère, il peut sembler difficile de garantir sur chantier une application de ces matériaux permettant l'atteinte des performances requises.

### **I.1.2. Propriétés et comportement des polymères**

Dans la suite de cette étude, l'intérêt est porté sur les mortiers modifiés par ajout de polymères. Comme évoqué précédemment, ces matériaux sont fréquemment mis en œuvre à des fins de protection et/ou de réparation d'ouvrages d'art et de bâtiments. Afin de mieux comprendre le comportement de ces matériaux, il convient de s'intéresser dans un premier temps aux propriétés des polymères seuls, avant d'aborder le comportement de ces mortiers depuis leur élaboration (état frais) jusqu'à leur mise en place (état solide et vieillissement).

#### **I.1.2.1. Généralités sur les latex et intérêt de leur utilisation**

Pour la formulation de mortiers de réparation ou de protection, il est fréquent d'utiliser des latex synthétiques, issus d'une polymérisation en émulsion [KEDD10]. Les latex synthétiques sont des dispersions colloïdales de particules de polymères (i.e. des particules de polymères en suspension dans une phase aqueuse, généralement de l'eau). Les particules de polymères sont le plus souvent de taille nanométrique, avec des diamètres compris entre 100 et 500nm dans la plupart des cas. Les latex utilisés pour les applications de génie civil sont couramment synthétisés à partir d'une large gamme de monomères parmi lesquels on retrouve les acrylates, les styrènes, les vinyles acétates ou encore les éthylènes. Ces latex sont donc constitués de longues chaînes de monomères, contenant des atomes de carbone, d'hydrogène ou encore d'oxygène. Il est fréquent d'utiliser des latex composés de copolymères (e.g. styrène-acrylate, styrène-butadiène), voire de terpolymères.

L'intérêt de ces latex réside dans le fait qu'ils sont facilement manipulables (l'eau étant un solvant non toxique, et le mélange particules de polymère/eau étant peu visqueux), et permettent d'ajuster les propriétés finales du matériau en utilisant différents monomères.

#### **I.1.2.2. Stabilité des latex**

Différentes interactions existent entre les particules de polymère. En premier lieu, les interactions de types Van-der-Waals peuvent être citées. Ces forces attractives, qui ne sont significatives que lorsque les particules de polymère sont proches, sont dues à la différence de polarité entre les différentes phases. En second lieu, il existe entre les particules de polymère des interactions hydrophobes dues à

la présence de nombreux groupes apolaires dans les latex (e.g.  $\text{CH}_2$ ). En effet, lorsque ces groupements se rencontrent, l'eau qui les sépare est expulsée, ce qui conduit à une diminution de l'aire d'interface solide/liquide. Ces interactions entre particules colloïdales impliquent une diminution des énergies libres des interfaces liquide/liquide ou liquide/solide, favorisant ainsi l'agrégation des particules de polymère.

De ce fait, ces systèmes sont très instables et peuvent évoluer de manière à favoriser l'agglomération des particules et donc la formation de floccs. En vue d'un stockage et d'un transport avant utilisation, les latex synthétiques nécessitent donc d'être stabilisés. À ces fins, il est courant d'avoir recours à des tensioactifs (ou agents de surface). Il s'agit de molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent une tête polaire hydrophile, et une queue hydrophobe constituée d'une longue chaîne carbonée. La nature de la tête polaire détermine la classe du tensioactif [GILL04, PADG94, SING13] :

- Anionique : le tensioactif comporte des groupements chargés négativement tels que les sulfonates, les sulfates et les carboxylates.
- Cationique : le tensioactif comporte de longues chaînes hydrocarbonées avec des amines tertiaires ou quaternaires comme composé hydrophile.
- Amphotérique : le tensioactif comporte à la fois des groupes acides et basiques ; il peut donc libérer des ions positifs ou négatifs selon le pH du milieu.
- Non-ionique (ou polymérique) : le tensioactif comporte un groupement hydrophile non chargé.

Ces molécules sont utiles aussi bien lors du processus de synthèse des latex (stabilisation des monomères par un abaissement de la tension interfaciale, et formation de micelles qui servent de particules germes permettant l'initiation de la polymérisation), que pour la conservation de l'émulsion ou de la dispersion. De telles molécules ont alors la particularité de pouvoir s'adsorber aux interfaces, et s'auto-assembler ; elles nécessitent donc d'être stabilisées. Deux voies de stabilisation existent : la stabilisation électrostatique, et la stabilisation stérique (Figure I.8). Dans le premier cas, il s'agit d'obtenir des interactions répulsives via l'ajout de charges. La stabilisation stérique consiste quant à elle en l'introduction de longues chaînes de polymères solubles dans l'eau, et la création d'une barrière d'énergie par l'absorption du tensioactif à la surface des particules. Dans ce dernier cas, les polymères utilisés sont appelés colloïdes, et sont en général des alcools polyvinyliques ou des hydroxyéthylcellulose. Ces polymères ont un fort impact sur la viscosité du latex, et sont donc utilisés afin d'adapter les propriétés de rhéologie [GILL04].

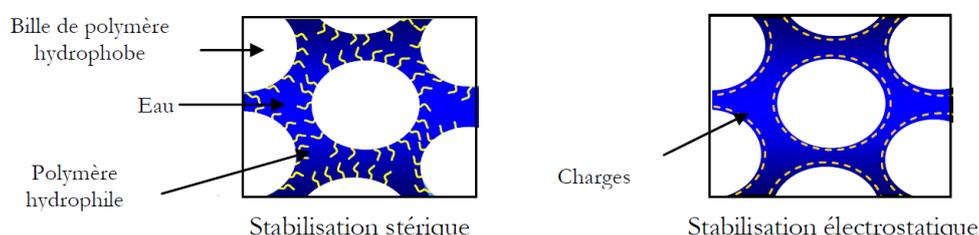
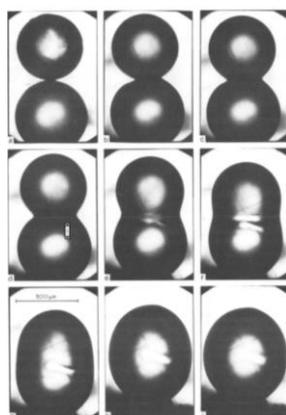


Figure I.8 – Représentation schématique des systèmes de stabilisation [GOTO06]

### I.1.2.3. Séchage des latex et formation de films continus de polymère

La température est un paramètre essentiel dans la mise en œuvre des polymères en général, et notamment pour ce qui concerne plus particulièrement les latex. En effet, lorsque la température de travail augmente au-dessus de la température de transition vitreuse (i.e. la température de transition

entre états vitreux et caoutchoutique, notée  $T_g$ ) du polymère en présence, leur viscosité diminue et les longues chaînes de molécules deviennent alors plus mobiles. Il convient de noter que la température de transition vitreuse est un paramètre dépendant de la structure moléculaire des chaînes, de leur longueur... S'agissant des latex, un autre paramètre est souvent utilisé par les auteurs : la température minimale de formation de films de polymères (TMFF). Cette température, souvent proche de la  $T_g$ , est définie comme étant la température minimale à laquelle les particules de polymère sont capables d'interdiffuser pour former des films continus et transparents [ECKE90, KEDD10, WINN97].



**Figure I.9 – Interdiffusion de particules de polystyrène à 180°C. (a) : 0min ; (b) : 8min ; (c) : 14min ; (d) : 20min ; (e) : 32min ; (f) : 41min ; (g) : 55min ; (h) : 69min ; (i) : 79min [ROSE80]**

Cette capacité qu'ont les particules de polymère à fusionner sous certaines conditions est connue de longue date. Les auteurs se sont attachés à étudier le phénomène de filmification des latex et à en décrire précisément les différentes étapes (Figure I.9) [ECKE90, ECKE94a, POEH75, VAND73]. Plus récemment, des articles sont parus, faisant la synthèse de l'ensemble des données collectées à ce sujet [KEDD10, STEW00]. Ces études donnent le détail de ce processus au travers de différentes étapes, illustrées par la Figure I.10. Tout d'abord, les particules de polymère sont dispersées dans la phase aqueuse (étape 0). Lorsque le latex est sujet à l'évaporation de sa phase aqueuse, les particules se rapprochent, entraînant ainsi une déstabilisation naturelle du système. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore, la fraction volumique de polymère augmente (étape 1). Les particules de polymère forment un empilement de sphère en contact qui peut être ordonné (fraction volumique maximale atteinte de 74%) ou désordonné (fraction volumique maximale atteinte de 64%). Lors de cette étape, la vitesse d'évaporation de l'eau est constante et égale à celle de l'eau pure. Cette étape s'achève lorsque les particules sont en contact de manière irréversible. À l'issue de cette étape, l'évaporation de l'eau restant dans les interstices est rendue plus difficile ; ainsi, la vitesse d'évaporation diminue (étape 2). À la fin de l'étape 2, et dans le cas où les conditions de température le permettent ( $T > TMFF$ ), les particules de polymère se déforment pour former des dodécaèdres comme en témoigne l'observation faite par Eckersley et Rudin au microscope électronique à balayage (Figure I.11) [ECKE94b]. Les particules commencent alors à coalescer, et l'eau restante s'évapore par diffusion. Enfin, dans la dernière étape (étape 3, Figure I.10), la vitesse d'évaporation de l'eau est quasiment constante. Les particules fusionnent jusqu'à former un film continu et homogène de polymères. Il convient néanmoins de noter que le séchage des latex s'effectue de manière hétérogène, ce qui rend le phénomène complexe [CHAR99, GERI99, HWA64].

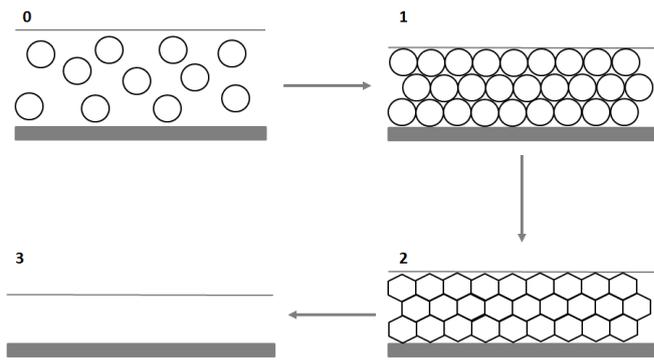


Figure I.10 – Représentation schématique des étapes de formation des films (adaptée de [GOTO06])

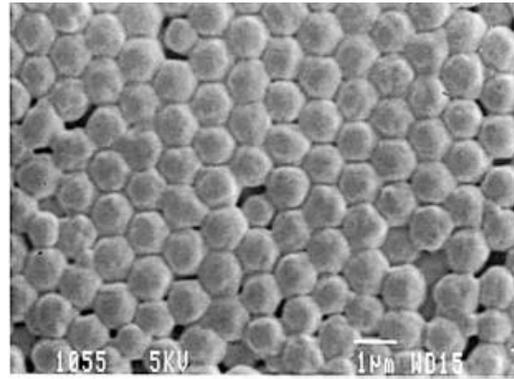


Figure I.11 – Observation MEB d'un film de polymères acryliques en formation [ECKE94b]

### I.1.3. Comportement des composites mortier-polymère

#### I.1.3.1. Comportement à l'état frais et microstructure

##### *Propriétés à l'état frais*

Dans les composites mortier-polymère, l'influence des polymères sur les propriétés du matériau se manifeste dès l'état frais. Du point de vue de la rhéologie, Goto [GOTO06] montre que de manière générale, une augmentation du seuil d'écoulement est observée en présence de polymères. De plus, la maniabilité du mélange (i.e. la facilité avec laquelle la pâte fraîche peut être mélangée) est modifiée sous les effets conjoints de l'air entraîné, de la présence des tensioactifs, et de l'effet roulement à billes associé aux particules de polymères (qui permettent de mieux disperser les particules) [JOLI98, OHAM95, UCHI92]. De ce fait, pour atteindre une consistance fixée, la quantité d'eau de gâchage nécessaire diminue avec l'augmentation du taux de polymères [BARL04, SAIJ95]. En conséquence, à ratio eau-ciment fixe, une formulation de mortier incorporant des polymères est plus fluide qu'une formulation de mortier non modifié.

Comme évoqué plus haut (chap. I.1.2.1), des tensioactifs sont utilisés pour émulsifier et stabiliser les polymères en solution aqueuse. Dans ce cas, certaines molécules des tensioactifs s'adsorbent à l'interface air/eau, conduisant ainsi à un abaissement de la tension de surface [FENE17]. Cet effet d'abaissement de la tension de surface est d'autant plus important que la concentration en tensioactif est importante, et ce jusqu'à l'atteinte d'une concentration seuil. Avec une tension de surface plus faible, l'énergie nécessaire à la création d'une interface air/eau est moins importante. En conséquence, la création et la stabilisation de mousse sont favorisées en présence de tensioactif [DU05]. Ainsi, l'incorporation de latex dans la formulation de mortiers, conduit en général à l'entraînement d'importantes quantités d'air (entre 5 et 20% pour les mortiers). Dans ses travaux, Ohama [OHAM95] montre que les quantités d'air entraîné dépendent non seulement de la nature du polymère, mais aussi du ratio massique polymère-ciment (Figure I.12). Enfin, ces variations diffèrent selon que les mortiers comparés sont formulés à écoulement constant, ou à ratio eau-ciment constant. Afin de limiter cet effet, des agents anti-mousses sont fréquemment incorporés aux mélanges [OHAM98, SU95].

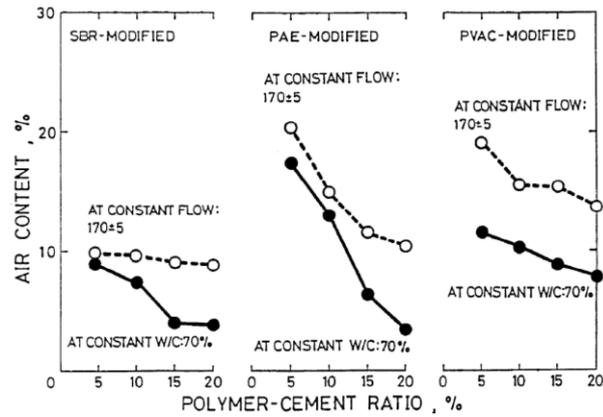


Figure I.12 – Influence des polymères sur la teneur en air de mortiers [OHAM95]

### **Formation de la microstructure et influence de la cure**

Lorsque le ciment et l'eau de gâchage entrent en contact, l'hydratation du ciment est amorcée, impliquant la consommation de cette eau. Dans le cas de mortiers contenant des polymères, cela permet également d'amorcer le processus de filmification des polymères (sous certaines conditions évoquées précédemment au chap. I.1.2.3). Ces deux processus, qui ont lieu simultanément, vont entraîner une modification de la prise des composites mortiers-polymères. De nombreux auteurs se sont intéressés au processus de formation des microstructures des composites mortiers-polymère. Ces études ont conduit à la mise en place d'un modèle théorique décrivant les différentes étapes de la formation de la microstructure de ces matériaux [OHAM98, PUTT99, SU96], complété plus récemment par les travaux de Van Gemert et al. [VANG05]. Un processus en quatre étapes, représenté par la Figure I.13, est proposé :

- Étape (a) : juste après la mise en contact du ciment avec l'eau, les particules de polymère sont dispersées dans la phase aqueuse tandis que le ciment s'apprête à s'hydrater.
- Étape (b) : tandis que le ciment poursuit son hydratation (formation de gel de ciment), une partie des polymères se fixe à la surface des particules de ciment et des granulats. Certaines particules de polymère coalescent et forment des films qui enrobent partiellement ou totalement les grains de ciment.
- Étape (c) : l'hydratation se poursuit toujours avec notamment la formation des hydrates qui se combinent aux polymères. La formation des films de polymères se poursuit sous certaines conditions de cure, bien qu'une partie des polymères reste isolée dans la matrice.
- Étape (d) : au fur et à mesure de l'appauvrissement en eau, les films de polymères se sont formés au sein des hydrates : une co-matrice polymère/ciment s'est formée.

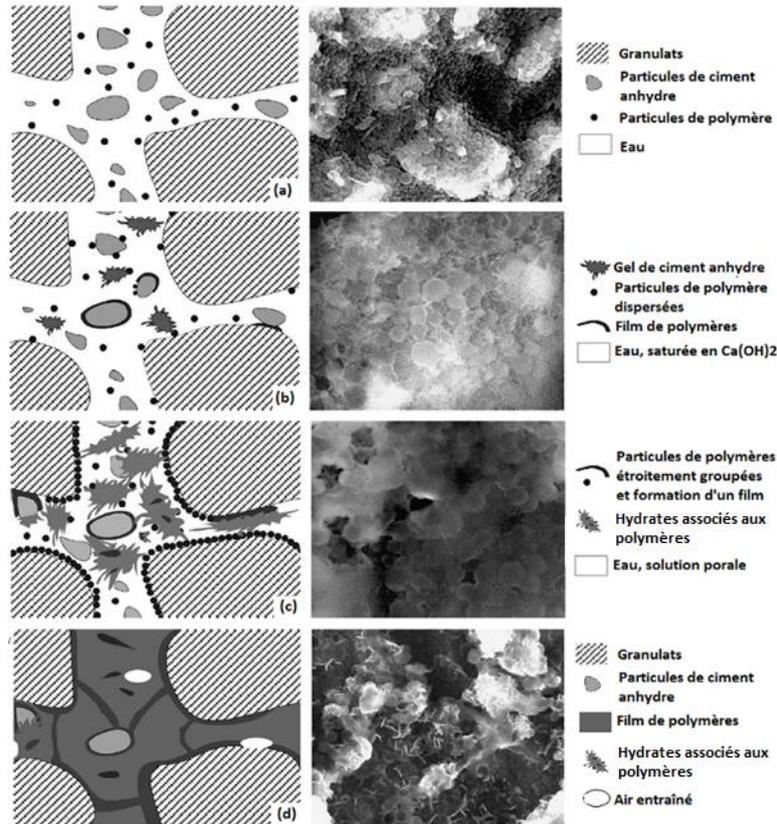


Figure I.13 – Hydratation du ciment en présence de polymères (modèle d’Ohama) [VANG05]

Ce modèle est largement admis par la majorité des auteurs [BEEL05, SAKA95] même si certains n’observent pas de formation de co-matrice polymère/ciment [BOUT07]. Des études plus récentes, ont repris ce modèle et l’ont adapté en tenant compte des réactions qui ont lieu entre le polymère et les hydrates, de la floculation et de la coagulation du polymère comme précurseur à la formation du film [TIAN13]. De plus, la qualité des films et la quantité de polymères nécessaire à la formation d’un film continu dépendent du type de polymères étudiés [AFRI95, AFRI03, OHAM95, PASC02]. Il convient en outre de souligner l’importance des conditions de cure. En effet, si la température joue un rôle important dans la capacité des polymères à former des films continus, la cure doit permettre l’évaporation de l’eau libre dans le matériau. De ce fait, une cure humide ne semble pas indiquée pour favoriser la formation de la co-matrice. Des études montrent que des cycles cure humide/cure sèche permettent à la fois l’hydratation du ciment, et la formation de films de polymères. De manière générale, une phase de conservation en atmosphère sèche est essentielle afin d’obtenir la filmification des polymères [AGGA07, HASS00, OHAM98, RAML12a, WANG05].

### I.1.3.2. Comportement au jeune âge : prise et transferts d’eau

#### *Transfert d’eau et influence de l’épaisseur*

Dès la mise en œuvre, la quantité d’eau présente dans les mortiers diminue par deux phénomènes : l’évaporation au contact de l’atmosphère, et la succion par le substrat poreux. Ces phénomènes interviennent en même temps que l’hydratation des matériaux, pouvant de ce fait occasionner une compétition pour la disponibilité en eau au jeune âge (i.e. lors des vingt-quatre premières heures suivant la mise en œuvre).

Lorsqu'un mortier est appliqué sur un substrat, des échanges d'eau plus ou moins importants interviennent selon la nature du support, comme le montre la Figure I.14, issue de l'étude de Détrichet et al. [DETR84]. Dans cette étude, un mortier avec un ratio E/C égal à 0,65 est mis en œuvre dans différentes conditions : (a) sur un substrat non poreux (SNP) et avec une évaporation négligeable ; (b) sur un substrat non poreux (SNP) avec une évaporation possible via la surface libre du mortier ; (c) sur un substrat poreux (SP) avec une évaporation possible via la surface libre du mortier. Dans le cas (a), la quantité d'eau présente reste constante et inférieure au ratio E/C initial du fait de la remontée de l'eau de ressuage à la face libre du mortier. Le cas (b) met en évidence l'influence d'une évaporation de l'eau, dont les effets sont visibles à partir de 6h après le malaxage du mortier. Cet effet se manifeste par une diminution significative de la teneur en eau (avec un E/C qui diminue de moitié au bout de deux jours de cure). Enfin, dans le cas (c), il est clair que durant les six premières heures suivant le malaxage, c'est le phénomène de succion qui prédomine. En effet, dans ce cas, une diminution significative de la quantité d'eau est visible dès le début de la cure et peut être attribuée à la succion par le substrat (par comparaison avec la courbe du cas (b)). La succion de l'eau par le substrat poreux se fait tant que les capillaires du mortier mis en place sont plus gros que ceux du support existant avec lequel il est en contact. À ce stade, la quantité d'eau a déjà diminué de moitié. Ensuite, le séchage se poursuit jusqu'à atteindre un plateau commun au cas (b).

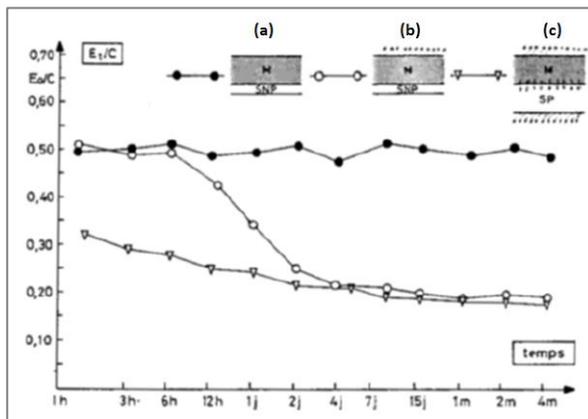


Figure I.14 – Évolution des échanges d'eau dans le mortier [DETR84]

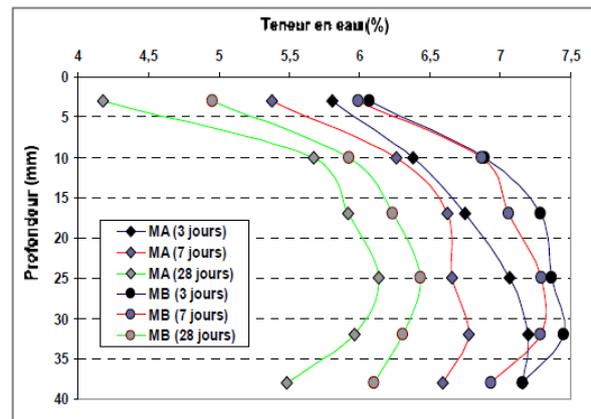


Figure I.15 – Profils de teneur en eau dans l'épaisseur de mortiers sans (MA) et avec polymères (MB) [AMBA08]

La prise en compte des phénomènes de dessiccation est indispensable dans la mesure où ils peuvent fortement gêner l'hydratation des matériaux cimentaires [AMBA09, KHELO2]. De plus, de récentes études ont mis en évidence un impact inégal de ces phénomènes selon l'épaisseur de l'échantillon. Par exemple, sur la Figure I.15 sont représentés les profils de teneur en eau dans des mortiers en fonction de la profondeur [AMBA08]. Ces résultats sont présentés pour des mortiers réalisés à base de ciment portland (MA) et des mortiers à base de ciment Portland auxquels de l'EVA en poudre est incorporé (MB). Ces échantillons ont les mêmes E/C de départ, et ont un séchage autorisé uniquement via la face supérieure. Cette étude permet de constater la présence de gradients de teneur en eau au sein des matériaux : un front de séchage existe et implique un impact plus important sur les profondeurs les plus faibles (10 premiers centimètres à partir de la surface de séchage). Cette observation est faite aussi bien dans les cas de mortiers non modifiés que dans les cas de composites mortier-polymère. Cela implique une hydratation plus faible du matériau au voisinage de la surface de séchage, et donc des différences de propriétés du matériau une fois durci

en fonction de la profondeur [AMBA09, KHEL98]).

Un deuxième constat peut être fait au regard des résultats présentés dans la Figure I.15 : la présence de polymère permet d'obtenir des teneurs en eau plus importantes que dans le cas d'un mortier non modifié, pour des échéances similaires. Cette observation fait écho à de nombreux travaux qui mettent en évidence une amélioration de la rétention d'eau dans les mortiers modifiés avec des polymères [AFRI95, CAPE05, OHAM98, SAIJ95]. Les auteurs expliquent cela par les propriétés hydrophobes des polymères, et la formation de films de polymères imperméables qui empêchent les départs d'eau.

### ***Prise et hydratation en présence de polymères***

Dans un composite mortier-polymère, l'hydratation du ciment et la formation de films de polymère ont lieu de manière simultanée. Aussi, la durée de prise de ces matériaux s'en trouve modifiée. De nombreuses études ont été réalisées à ce sujet, avec différentes méthodes. Deux d'entre elles sont présentées par la suite : la méthode du prisomètre Vicat, et le suivi par calorimétrie isotherme. Le suivi de la prise avec le prisomètre Vicat, mis en œuvre par Marceau et al. [MARC12] pour trois formulations de composites mortier-polymère, montre qu'en présence de polymère, le temps de début de prise est retardé, que ce retard s'accroît avec le taux de polymères, et que ce retard varie d'un polymère à l'autre (Figure I.16). Ce même résultat est observé par Kong et al. [KONG15] qui réalisent un suivi par calorimétrie isotherme de formulations contenant un copolymère styrène-butyl acrylate : retard de l'ordre de 3h avec un ajout de 12% de polymères, contre un retard d'environ 4h relevé par Marceau et al. [MARC12] pour un ajout de 10% de polymère SA (Figure I.17). Deux hypothèses sont retenues pour expliquer ces retards lors de la prise :

- L'adsorption des polymères à la surface des grains de ciment (étape (b) de la Figure I.13) qui engendre une restriction au niveau de l'accès à l'eau pour les grains de ciment et inhibe la croissance des hydrates.
- La complexation des polymères avec les ions calcium présents dans la solution interstitielle qui conduit à une diminution de la formation de portlandite et d'ettringite [GOTO06, LARB90, PLAN08, SU91]. Des études portant sur la complexation en présence de polymères ont permis de mettre en évidence que la présence de charges dans les systèmes de stabilisation renforce la complexation des polymères [GOTO06, KONG16, WINN07].

Le suivi par calorimétrie met également en évidence une diminution de l'intensité du pic de dégagement de chaleur avec l'augmentation du taux de polymères. Pour Kong et al. [KONG15], l'adsorption du polymère à la surface des grains de ciment est là encore à l'origine de ce phénomène (Figure I.17). Il montre enfin que plus le polymère est chargé en surface, plus il aura tendance à s'adsorber à la surface des grains de ciment ; ce qui est en accord avec les résultats de Winnefeld et al. [WINN07].

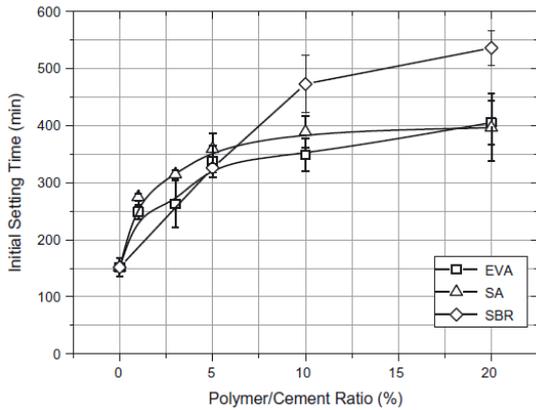


Figure I.16 – Temps de début de prise de différents composites mortier-polymère (E/C=0,5) [MARC12]

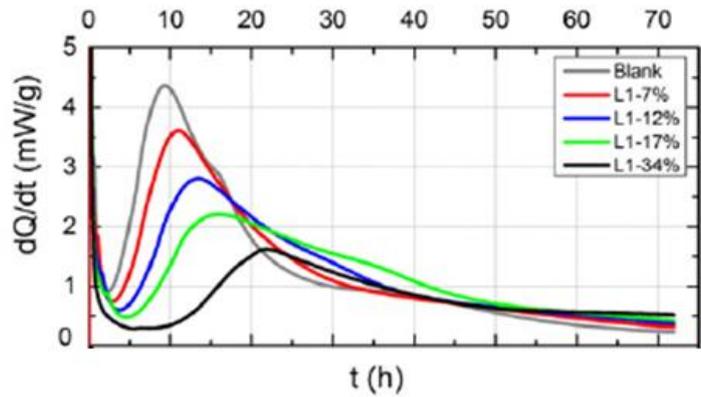


Figure I.17 – Courbes de calorimétrie de mortiers contenant des polymères à base de styrène acrylate [KONG15]

Ce retard de prise s'accompagne d'un ralentissement de la formation de portlandite, ce qui peut s'apparenter à une hydratation plus lente des composites mortier-polymère en comparaison d'un mortier ne contenant de polymères. Ce phénomène a notamment été observé par Ollitrault-Fichet et al. [OLLI98], qui ont comparé un mortier classique sans polymères (PFC) et un mortier contenant 10% en masse d'un polymère acrylique (PMC). Les deux mortiers ayant subi une cure à 23°C et 50% d'humidité, ils ont relevé la teneur en portlandite à plusieurs échéances (Figure I.18). Ils montrent que quelle que soit l'échéance, la quantité de portlandite formée en présence de polymères est plus faible que dans l'échantillon PFC. Ils expliquent cette observation par l'adsorption des polymères à la surface des grains de ciment, créant ainsi une membrane qui rend plus difficile l'accès à l'eau.

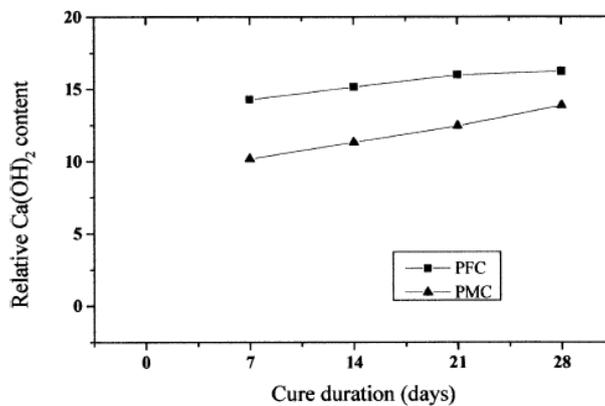


Figure I.18 – Évolution de la teneur en portlandite en fonction de la durée de cure [OLLI98]

### I.1.3.3. Propriétés à l'état durci et vieillissement

Pour l'étude des matériaux cimentaires, les propriétés généralement étudiées sont les propriétés mécaniques, la porosité et les indicateurs de durabilité tels que la perméabilité, et la résistance à la pénétration des ions chlorure. Les paragraphes qui suivent donnent les grandes lignes de l'influence des polymères sur ces propriétés, de même que l'évolution des propriétés des composites mortier-polymère dans le temps.

**Propriétés à l'état durci, paramètres de durabilité**

Du point de vue de la résistance mécanique, il est montré dans la littérature que l'influence de la présence de polymères n'est pas la même selon que les formulations ont été réalisées à consistance fixe ou à E/C fixe. En effet, comme évoqué précédemment (chap. I.1.3.1), à consistance constante une augmentation du taux de polymère induit une diminution de la quantité d'eau. En revanche, à ratio E/C constant un composite mortier-polymère est plus fluide qu'un mortier non modifié. De ce fait, dans le cas d'une formulation à consistance constante, les résistances en traction et en flexion augmentent avec le taux de polymère, tandis que la résistance en compression reste inchangée. Toutefois, dans le cas d'une formulation à E/C constant, la résistance en compression diminue fortement [BARL04, GOTO06, OHAM95, SAIJ95, SAKA95, SCHU01]. Ces évolutions étant directement liées à la présence de polymère, elles dépendent donc de la nature du polymère, du système de stabilisation ou encore des conditions de cure qui sont appliquées.

La présence de polymère permet de limiter l'accessibilité aux pores par la formation de films de polymère dans les porosités. Cet effet dépend de la quantité de polymères introduits initialement. Il apparaît, de plus, qu'en présence de polymères, la distribution de la taille des pores est décalée vers les petits pores [OLLI98, ROZE05, SHAK97, SILV01]. Rozenbaum et al. [ROZE05] ont retrouvé ce résultat sur des échantillons incorporant des latex SBR. Ils montrent qu'à ratio E/C fixé, la proportion de pores de grande taille tend à diminuer en faveur des petits pores (Figure I.19). Ceci est attribué à la présence des polymères qui remplissent les pores larges.

Les études sur le sujet s'accordent sur l'implication des polymères dans les faibles valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau, mais aussi à l'eau liquide recensées pour de tels matériaux [OHAM98, RAML12b, SAIJ95]. En effet, la présence de films de polymère dans la porosité des composites mortier-polymère a pour effet de ralentir la diffusion des espèces agressives [AMBA09, OHAM98, ROZE05]. Il en résulte que ces matériaux présentent une perméabilité plus faible et une plus grande résistance à la pénétration des ions chlorure que des mortiers exempts de polymères, comme l'ont observé Aggarwal et al. [AGGA07] sur des échantillons contenant des polymères acryliques, formulés à consistance constante. Après immersion pendant 7 jours dans une solution de chlorure de sodium à 2,5%, ils mettent en évidence que le front de pénétration des ions chlorure est réduit en présence de polymères, et que cette amélioration est fonction du taux de polymères (Figure I.20).

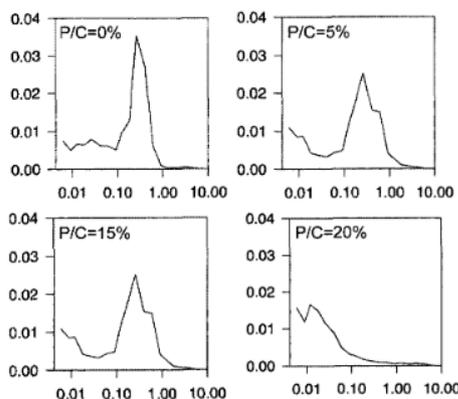


Figure I.19 – Évolution de la distribution de la taille des pores en fonction du taux de polymères [ROZE05]

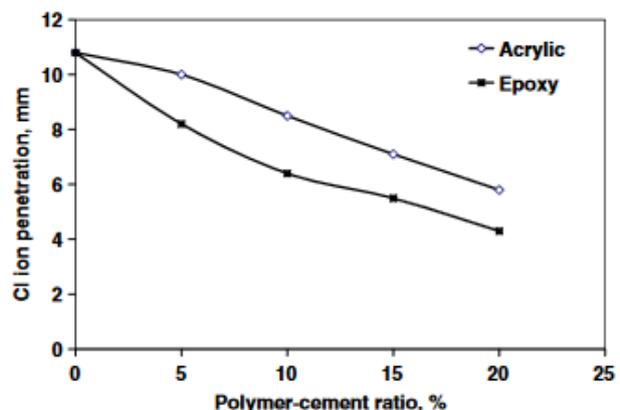


Figure I.20 – Évolution de la pénétration des ions chlorure en fonction du taux de polymères [AGGA07]

Du point de vue de l'adhérence des composites mortier-polymère sur un support en béton, les

résultats obtenus dépendent de la nature du polymère et du substrat. Des différences apparaissent également selon que l'on mesure l'adhésion en traction, en flexion ou en compression. Néanmoins, il semble que globalement les composites mortier-polymère présentent une adhésion en traction et en flexion améliorée par rapport à un mortier exempt de polymères [AFRI95, NICO08, OHAM98]. Cet effet est attribué par les auteurs aux excellentes propriétés d'adhésion des polymères seuls. Ainsi, plus la quantité de polymères est importante, plus l'adhésion augmente. Ce résultat est observé par Afridi et al. [AFRI95] pour une large gamme de mortiers incorporant des polymères en poudre, et formulés à consistance constante. Ils montrent une augmentation de l'adhésion en traction qui dépend également de la nature du polymère considéré, et un mode de rupture modifié avec l'ajout de polymères (Figure I.21).

De même, il apparaît que la présence de polymères retarde l'apparition de fissures. En effet, le pontage assuré par les films de polymères permet de limiter, voire d'inhiber, la microfissuration [AMBA08, NICO08, OHAM98].

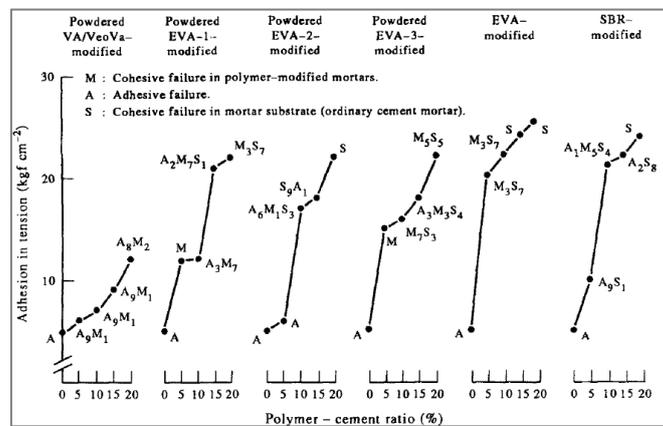


Figure I.21 – Évolution de l'adhérence en traction avec le taux de polymère pour différents polymères [AFRI95]

### Évolution des propriétés dans le temps, vieillissement

Le vieillissement d'un matériau est lié à la modification de ses propriétés dans le temps en fonction de son environnement. Le comportement à plus ou moins long terme des matériaux cimentaires est fonction d'une part de leur composition initiale, mais aussi des conditions de leur mise en œuvre.

Au jeune âge, les matériaux cimentaires (bétons, mortiers) sont très alcalins et présentent des pH de l'ordre 12-13. Sous l'effet du temps et en présence de dioxyde de carbone, le béton se carbonate : la portlandite de la matrice cimentaire réagit avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique en présence d'humidité. Cette réaction entraîne la formation de calcite, selon l'équation (I.1).



Ce phénomène conduit à une diminution du pH des matériaux concernés, jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 9,5. Cet abaissement de pH a pour conséquence principale de favoriser le développement de micro-organismes. Cette action biologique est plus largement étudiée dans la suite de cette synthèse bibliographique (chap. I.2.1.3).

Relativement à la susceptibilité des mortiers à la carbonatation, les études d'Aggarwal et al. [AGGA07], d'Ohama [OHAM87] et de Ramli et Tabassi [RAML12a] montrent que la présence de polymères conduit à une diminution des profondeurs de carbonatation observées notamment pour

des composites mortier-polymère acrylique. En particulier, dans leur étude, Aggarwal et al. [AGGA07] montrent dans le cas d'ajout de polymères acryliques que la profondeur de carbonatation décroît lorsque le taux de polymères augmente (Figure I.22). Ce résultat est obtenu sur des échantillons formulés à consistance constante, après 14 jours de carbonatation accélérée (maintien dans une chambre à 5% de CO<sub>2</sub>, 30°C et 60% d'humidité relative).

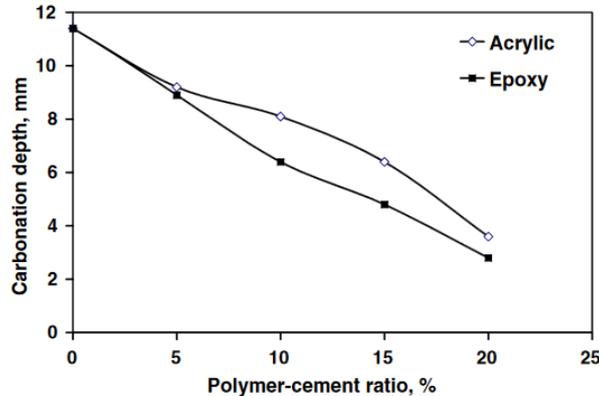


Figure I.22 – Influence des polymères sur la profondeur de carbonatation [AGGA07]

Schulze et al. [SCHU01] ont étudié l'évolution sur le long terme des performances de mortiers modifiés par ajout de polymères sous forme de poudre. Trois formulations à base de polymères ont été comparées à une formulation de mortier sans polymère : RE545Z (à base de polymère EVA), RI551Z (à base de terpolymère éthylène-vinylchlorure-vinylaurate) et LL512 (à base de polymère SA). Ces formulations ont été réalisées à ratio E/C constant. Dans cette étude, deux types de conditions d'exposition sont retenues : exposition intérieure (23°C, 50% d'humidité relative) et exposition extérieure (après sept jours en exposition intérieure, conservation des échantillons en extérieur, à Burghausen en Allemagne, orientation Sud, et inclinés à 45°). Dans cet essai, les mortiers sont appliqués sur une épaisseur de 10mm sur un bloc en béton, et un essai d'adhésion par traction est réalisé à différentes échéances. Les résultats obtenus montrent que, dans les deux cas d'exposition, les composites mortier-polymère ont une meilleure adhérence qu'un mortier non modifié, et que cette tendance se maintient sur le long terme (Figure I.23 et Figure I.24). Dans le cas d'une exposition intérieure, les auteurs montrent qu'un mortier ne contenant pas de polymère présente de faibles valeurs d'adhérence et mettent en cause l'évaporation de l'eau avant l'hydratation complète du ciment. Plus généralement, les auteurs montrent que les composites mortier-polymère ont des performances mécaniques qui restent stables sur le long terme. Ils montrent également que la morphologie de ces matériaux reste inchangée durant les dix ans qu'a duré cette étude. Les auteurs attribuent ces résultats au fait que les polymères agissent en synergie avec le liant hydraulique : le ciment apporte la stabilité mécanique tandis que les polymères jouent le rôle de renfort, notamment aux interfaces.

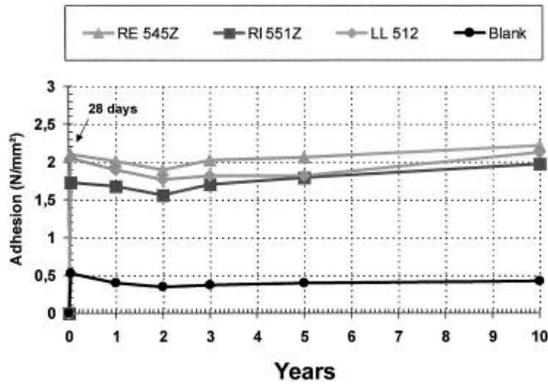


Figure I.23 – Évolution sur le long terme de l’adhésion de composites mortier-polymère, exposition intérieure [SCHU01]

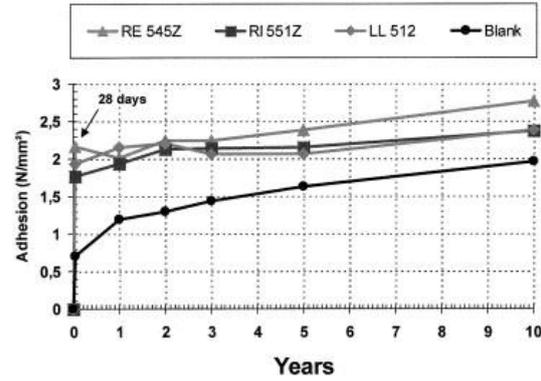


Figure I.24 – Évolution sur le long terme de l’adhésion de composites mortier-polymère, exposition extérieure [SCHU01]

## I.2. Interaction entre les matériaux cimentaires et les organismes microbiologiques

Durant toute sa vie, un matériau voit ses propriétés initiales changer en fonction des agressions qu’il subit : c’est le processus de vieillissement. Ce processus peut être d’origine chimique, physique, ou encore intervenir suite à l’interaction entre le matériau et des organismes biologiques. C’est cette dernière origine qui est développée dans la suite de cette étude.

### I.2.1. Généralités sur les vieillissements d’origine biologique

Le vieillissement d’origine biologique d’un matériau a lieu suite à l’interaction de ce matériau avec des êtres vivants de taille microscopique : les micro-organismes. Ce type d’interaction est rencontré dans de nombreux domaines (industrie pétrolière, installations portuaires, ouvrages de génie civil, etc.) et affecte les matériaux du patrimoine. Le vieillissement d’origine biologique touche tous types de matériaux, y compris les matériaux cimentaires [GAYL99]. Il arrive que ces interactions soient recherchées pour leur effet positif sur le matériau : c’est le cas par exemple pour des applications de bioprotection ou de bioconsolidation de matériaux [DEMU08, RAMA01]. Toutefois, dans la majorité des cas, ces interactions débouchent sur des changements non désirés et altèrent les propriétés du matériau. Dans ce contexte, les paragraphes qui suivent sont dédiés à la compréhension de trois mécanismes de vieillissement d’origine biologique : la bioaltération, la biodégradation et la biodétérioration.

#### I.2.1.1. Définitions

La bioaltération se présente généralement sous la forme de salissures, c’est-à-dire de développements biologiques à l’origine de tâches de couleur à la surface du matériau (Figure I.25). Cette biocolonisation conduit à l’altération esthétique des surfaces, et touche de nombreux ouvrages en pierres naturelles ou artificielles, bâtiments et ouvrages de génie civil.

La biodégradation est un processus de vieillissement issu d'une action directe des micro-organismes, qui puisent dans le matériau des éléments nutritifs nécessaires à leur croissance [JORF09]. Ce processus pouvant conduire à la décomposition du matériau, il est donc assimilé à une biotransformation ou une bioconversion de ce matériau.

Enfin, la biodétérioration est un processus de vieillissement impliquant un endommagement non désiré du matériau, pouvant mener à la ruine d'une structure (Figure I.26 et Figure I.27). Dans les cas de biodétérioration, l'endommagement de la structure résulte d'un ensemble d'agressions d'intensité variable et sur des durées plus ou moins élevées [BERT07, FRIT08] :

- Des attaques physiques par la pénétration d'hyphes<sup>1</sup> dans le matériau, au niveau des fissures ou des porosités, pouvant exercer des pressions internes [ORTE91].
- Des attaques chimiques par la production de substances acides (acides acétique, nitrique, ou encore sulfurique) [PERR84].



Figure I.25 – Bioaltération d'une façade [DALO15]



Figure I.26 – Biodétérioration de la dalle d'une fosse à lisier [BERT04]



Figure I.27 – Biodétérioration d'un collecteur [COEC07]

### I.2.1.2. Les micro-organismes

Les micro-organismes présents dans l'environnement sont très variés, et diffèrent de par leurs caractéristiques. Plusieurs groupes d'espèces sont recensés. Pour mieux comprendre l'origine des phénomènes résultant de l'interaction entre matériaux cimentaires et micro-organismes, il convient tout d'abord de s'intéresser à ces différents groupes d'espèces.

#### **Les bactéries et cyanobactéries**

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes<sup>2</sup>, dont la taille peut varier dans de larges proportions. Les bactéries ont un diamètre habituellement compris entre 0,5 et 2 $\mu$ m, même s'il est possible d'observer des bactéries de taille supérieure. Les bactéries sont des espèces ubiquistes [LOUT00, PERR84] qui peuvent appartenir à différents groupes nutritionnels. Parmi les bactéries autotrophes<sup>3</sup>, on retrouve notamment les bactéries sulfo-oxydantes et nitrifiantes [DAKA12]. Ces bactéries ayant des besoins nutritionnels et écologiques simples, elles se développent facilement sur les supports extérieurs, même si on peut également en retrouver dans des environnements tels que les réseaux d'assainissement (cas des bactéries sulfo-oxydantes).

<sup>1</sup> Hyphes : filaments microscopiques dont l'ensemble compose l'appareil végétatif d'un champignon.

<sup>2</sup> Procaryote : organisme dont la cellule est dépourvue de noyau.

<sup>3</sup> Autotrophe : organisme qui produit de la matière organique à partir de composés inorganiques tels que le CO<sub>2</sub> atmosphérique ou dissout.

Les cyanobactéries, micro-organismes phototrophes<sup>4</sup>, possèdent en plus des pigments photosynthétiques (notamment la chlorophylle) leur permettant de se protéger des radiations UV [CRIS03]. Elles ont donc la capacité de se développer à la surface de structures soumises à des cycles de séchage-réhydratation, et participent à la bioaltération de ces surfaces.

Parmi les bactéries hétérotrophes<sup>5</sup>, on retrouve principalement les bactéries sulfo-réductrices, qui se développent dans des environnements dont le microclimat est stable (température stable, humidité relative élevée). Ces bactéries sont associées à des processus de biodétérioration.

### ***Les micro-algues***

Les micro-algues sont des organismes unicellulaires eucaryotes<sup>6</sup> et autotrophes. Les micro-algues ont une taille qui varie entre 0,5µm et 1mm, et possèdent des pigments photosynthétiques (chlorophylle, caroténoïde, et phycobilines). Ainsi, au même titre que les cyanobactéries, les micro-algues utilisent la lumière comme source d'énergie pour fixer le dioxyde de carbone atmosphérique par réaction avec l'eau : c'est la photosynthèse. De plus, ces pigments photosynthétiques sont responsables des colorations observées sur les environnements tels que les façades de bâtiments, les ouvrages de génie civil, ou encore les roches. Des études ont permis de mettre en évidence la capacité des algues présentes dans les environnements aériens et terrestres à synthétiser des composés leur permettant de se protéger du rayonnement solaire. Cette particularité explique notamment leur forte présence sur les parois d'édifices, pourtant soumises à une forte exposition au soleil [KARS07]. Toutefois, cette habilité ne se retrouve pas chez les algues vertes présentes dans les sols.

### ***Les microchampignons***

Les microchampignons sont des organismes généralement pluricellulaires, eucaryotes et hétérotrophes vis-à-vis du carbone. Ce sont des espèces ubiquistes capables de se développer dans des conditions extrêmes [STER00]. On les retrouve sur une grande variété de substrats, parmi lesquels le bois, les métaux ou encore les pierres [DAKA12]. Les microchampignons sont souvent associés à des phénomènes de biodétérioration, et participent à la modification des propriétés des matériaux de différentes façons : lors de leur croissance, ils sécrètent des substances acides nocives pour les matériaux, et peuvent pénétrer le matériau par la croissance d'hyphes.

### ***Les lichens et les mousses***

Les lichens sont des organismes résultant en général de la symbiose entre une micro-algue et un microchampignon (ou dans les cas plus rare, entre une cyanobactérie et un microchampignon) [OKSA06]. La micro-algue fournit au microchampignon les matières organiques nécessaires à son développement, alors que le microchampignon fournit à la micro-algue l'humidité dont elle a besoin. Les lichens peuvent se développer sur une large gamme de substrats. Ils peuvent rester en surface ou pénétrer dans le matériau support, à travers les pores ou les fissures. Ils occasionnent ainsi des

---

<sup>4</sup> Phototrophe : organisme autotrophe qui utilise la lumière comme source d'énergie pour la synthèse de ses aliments.

<sup>5</sup> Hétérotrophe : organisme qui a besoin de matière organique préexistante pour fabriquer sa propre matière organique.

<sup>6</sup> Eucaryote : organisme dont les cellules possèdent un noyau entouré d'une enveloppe (le cytoplasme).

dommages structurels et physiques.

Les mousses sont classées parmi les végétaux inférieurs. Pour se développer, elles nécessitent la présence d'humus, une couche biologique établie depuis plusieurs années (notamment une couche de micro-algues mortes et de particules atmosphériques). Les mousses sont principalement associées à des dégradations esthétiques (salissures). Il est intéressant de noter que les mousses sont capables d'extraire les cations minéraux des pierres. Toutefois, leur implication dans les processus de biodétérioration sont négligeables [ALTI97].

### I.2.1.3. Succession biologique et identification des micro-organismes pionniers dans le processus de biocolonisation

Il est important de rappeler que la biocolonisation résulte de l'interaction entre un matériau, des micro-organismes et un milieu favorable au développement des espèces microbiennes. Parmi les micro-organismes précédemment cités, les organismes autotrophes et phototrophes (notamment les micro-algues et les cyanobactéries) sont considérés comme pionniers dans le processus de biocolonisation (Figure I.28). En effet, leur croissance nécessite principalement un apport en lumière (qui constitue leur apport énergétique) et en  $\text{CO}_2$ , présent dans l'atmosphère ou dissout dans l'eau. Leur présence est facilement identifiable puisque ces espèces occasionnent une bioaltération des surfaces sur lesquelles elles croissent. Ces espèces s'associent et cohabitent au sein de microenvironnements appelés biofilms, qui leur apportent une plus grande résistance aux conditions abiotiques (chap. I.2.1.4). La présence de cette biomasse rend par la suite possible l'implantation d'espèces hétérotrophes (microchampignons, bactéries hétérotrophes, ou associations de ces espèces) responsables de la biodétérioration des matériaux. Par suite, les lichens et les mousses, voire des végétaux supérieurs vont pouvoir adhérer à la communauté microbienne.

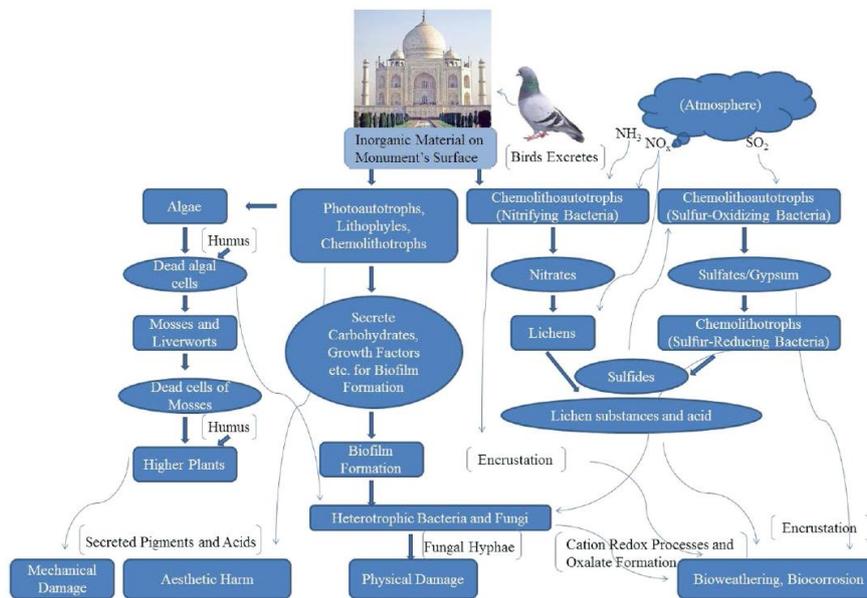


Figure I.28 – Succession biologiques et conséquences dans le cas de monuments [DAKA12]

Il apparaît que la bioaltération des matériaux est la première manifestation d'un vieillissement biologique non désiré. Dans la mesure où elle met en jeu des espèces aux besoins nutritionnels et écologiques simples, elle va impacter une large variété de structures. Dans ce contexte, seule la

bioaltération est développée dans la suite de cette étude. L'intérêt est donc porté sur les espèces associées à ce processus.

Concernant les espèces pionnières dans le processus de bioaltération des matériaux, des études récentes sur les parements en pierre et en béton ont permis de mettre en évidence la très forte prédominance des micro-algues en milieu tempéré [BARB06d, DUBO00, RIND04, TOMA00]. En particulier, Barberousse et al. [BARB06b], et Gaylarde et Gaylarde [GAYL05] montrent qu'en Europe, les micro-algues colonisent les substrats avant les cyanobactéries, faisant de ces espèces les véritables pionniers dans le processus de colonisation des façades en région tempérée. De plus, les différents auteurs ont mis en évidence la très forte présence de la micro-algue verte du genre *Klebsormidium* à divers endroits en Europe. D'autres espèces ont été largement relevées, parmi lesquelles se retrouvent les espèces du genre *Trebouxia*, *Chlorella* ou encore *Stichococcus*.

Les espèces responsables de la bioaltération des matériaux étant clairement identifiées, il convient désormais de mieux comprendre les différentes étapes de la biocolonisation des surfaces par les micro-algues et cyanobactéries.

#### **I.2.1.4. Processus de biocolonisation et facteurs influents**

##### ***Préconditionnement***

Pour que la communauté microbienne puisse s'établir sur un substrat, ce-dernier doit être favorable. En effet, dans le cas des matériaux cimentaires non carbonatés par exemple, le pH de surface se situe autour de 12-13, et est donc trop élevé pour pouvoir permettre le développement de micro-organismes. La capacité d'un matériau à permettre le développement microbien à sa surface est désignée par le terme de bioréceptivité [GUIL95a]. Pour qu'un matériau soit bioréceptif, un préconditionnement est souvent nécessaire. Il peut être biotique ou abiotique.

Dans le cas d'un préconditionnement biotique, l'action de certains micro-organismes, ou la décomposition de cellules peut conduire d'une part à la diminution locale du pH à la surface du matériau, permettant un développement microbien. D'autre part, cela peut constituer un apport organique en vue d'une biocolonisation.

Dans le cas d'un préconditionnement abiotique, c'est principalement le phénomène de carbonatation du matériau qui conduit à un abaissement de son pH de surface, rendant ainsi possible le développement microbien (chap.I.1.3.3). Enfin, un environnement fortement soumis à la pollution atmosphérique peut également favoriser le développement des communautés microbiennes. En effet, le dépôt des substances chimiques, selon la composition de celles-ci, peut favoriser la bioréceptivité du matériau et ainsi encourager la croissance des micro-organismes [GARR08].

##### ***Étapes de la formation du biofilm***

Lorsque la surface du matériau le permet, les micro-organismes cohabitent au sein de biofilms microbiens (Figure I.29 et Figure I.30). Le terme de biofilm désigne une communauté microbienne qui se caractérise par des cellules attachées à un support de manière irréversible et attachées entre elles, enveloppées dans une matrice de substances polymériques extracellulaires qu'elles ont produites [DONL02, FRIT08]. La matrice de substances exopolymériques est constituée à 80-95% d'eau. Les exopolymères sont majoritairement composés de polysaccharides et de protéines produites par les micro-organismes [BARB06c, SUTH01, TSUN03]. Ils représentent entre 70 et 98% de

la biomasse du biofilm, et occupent un volume voisin des 89% [JAHN98, PEBE98, ZHAN01]. Il convient enfin de noter que selon les espèces présentes, le biofilm peut être coloré (cas des salissures) ou transparent, du fait de la présence à la fois des substances exopolymériques et des pigments organiques colorés des micro-organismes [SCHE09].

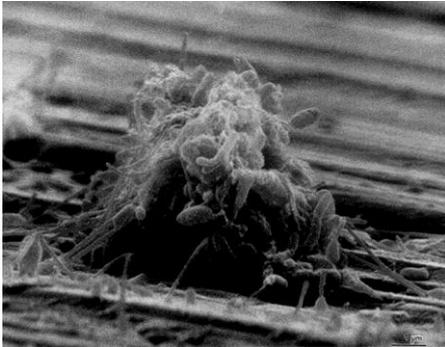


Figure I.29 – Début de biofilm de lactobacilles

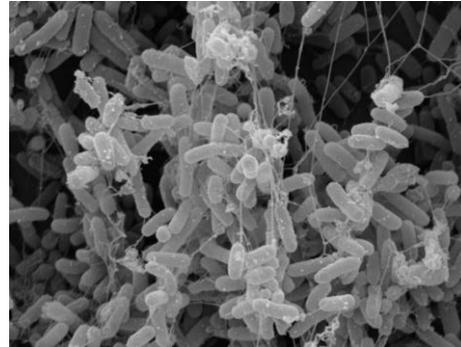


Figure I.30 – Zoom sur les lactobacilles du biofilm

La formation d'un biofilm est un processus qui suit plusieurs étapes (Figure I.31) [STOO02]. Tout d'abord, les micro-organismes sont transportés vers les surfaces bioréceptives et y adhèrent de manière réversible (étape 1). Ensuite, si des liaisons fortes peuvent être établies, cette adhésion devient irréversible (étape 2). Des micro-colonies se forment et un biofilm primaire est créé (étape 3) ; il se matérialise notamment par la formation d'une matrice exopolymérique (représentée en orange). Une étape de maturation du biofilm intervient ensuite (étape 4), jusqu'à l'atteinte d'une taille critique. Alors, certains micro-organismes sont dispersés (étape 5), et transportés vers de nouvelles surfaces où ils pourront former de nouveaux biofilms.

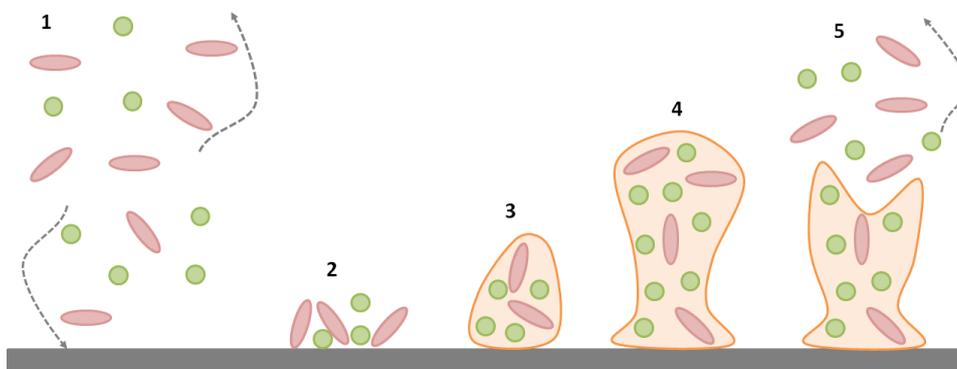


Figure I.31 – Représentation schématique du processus de formation d'un biofilm

### ***Facteurs influents***

Les biofilms peuvent adhérer et se développer sur toute surface bioréceptive (aquatique, terrestre ou aérienne). Leur épaisseur résulte de l'équilibre entre les micro-organismes accumulés à la surface du matériau et ceux qui se détachent du biofilm. Dans ce contexte, les paramètres environnementaux et architecturaux jouent un rôle sur le lieu d'implantation du biofilm et sur les espèces qui s'y établissent.

Ainsi, l'humidité est un paramètre de première importance pour le développement des micro-organismes [ARIN96, DUBO01]. Outre l'apport en eau, les sources d'humidité interviennent dans le transport des éléments nutritifs. Les biofilms se développent donc souvent le long des écoulements

d'eau de pluie ou dans les zones de stagnation d'eau (cavités, fissures débouchant à la surface), où se concentrent souvent disponibilité en eau et en éléments nutritifs.

La température et les flux rencontrés dans le milieu jouent un rôle déterminant dans la sélection des espèces présentes au sein du biofilm et sur le transport des micro-organismes vers les surfaces bioréceptives [DERU91, WARS00]. En effet, les variations de température impactent les échanges d'eau en asséchant ou non les matériaux. La température permet en outre de faire une sélection des espèces de micro-organismes, qui sont plus ou moins sensibles aux variations de température. Cela explique que les espèces sont différentes entre les régions polaires et les régions arides. Il convient de noter en revanche qu'en milieu tempéré, la température optimale pour le développement de la plupart des micro-organismes est comprise entre 15°C et 35°C. Les flux d'air et d'eau (écoulements, frottements ou encore turbulences) permettent le transport et la dispersion des micro-organismes jusqu'aux surfaces bioréceptives (étape 1 de la Figure I.31). Le vent a également une action desséchante et peut donc entraîner une diminution de la disponibilité en eau. L'équilibre entre ces trois facteurs favorise ou non le développement des biofilms, et a des conséquences sur la vitesse de colonisation : une température pas trop élevée et des conditions hygrométriques favorables favorisent le développement microbien et donc accélèrent les vitesses de colonisation.

Outre l'environnement géographique, certains aspects liés à la conception de l'ouvrage ou du bâtiment peuvent favoriser le développement de micro-organismes sur les parois [GENE05]. Tout d'abord, de nombreuses études réalisées sur les façades de bâtiments montrent que la colonisation des surfaces par les micro-organismes diffère selon l'orientation de la paroi concernée. Ainsi, en France, les façades les plus susceptibles d'être colonisées sont celles qui sont orientées vers l'ouest (la pluie venant de l'ouest en général, sauf dans la vallée du Rhône), et celles orientées vers le nord (qui sont moins ensoleillées, et donc plus humides) [BARB06a, PERR84]. Au-delà de l'orientation des façades, la présence de points singuliers peut également favoriser le développement biologique (Figure I.32). En effet, l'apparition de salissures est souvent constatée à la jonction de différents revêtements, au pied des murs (notamment dans les zones humides du fait des remontées capillaires et des phénomènes de rejaillissement de la pluie), dans les zones présentant des éléments plans retenant l'humidité (corniche, balcons) et au niveau de leur raccordement avec la façade [GENE05, PERR84].



Figure I.32 – Salissures sous des joints de carreaux [BARB06b]

## **I.2.2. Interaction entre les micro-organismes pionniers et les matériaux cimentaires**

Pour permettre le développement des micro-organismes pionniers, les matériaux cimentaires doivent être bioréceptifs. Dans ce contexte, les paramètres de surface (pH, rugosité) et la composition chimique des matériaux supports sont déterminants dans le processus de biocolonisation par les micro-algues et cyanobactéries. Bien qu'il n'y ait, à notre connaissance, aucune étude portant sur l'interaction entre les micro-algues et les composites mortier-polymère, il existe en revanche de nombreuses études sur l'interaction de ces micro-organismes avec des matériaux cimentaires classiques, conduisant à leur bioaltération.

### **I.2.2.1. Rugosité et pH de surface**

L'importance de l'état de surface du matériau a été évoquée dans le cas général d'une interaction avec des micro-organismes. Dans le cas de la bioaltération de matériaux cimentaires, les différents auteurs ont montré qu'une rugosité importante augmente les sites d'ancrage potentiels en fournissant de nombreuses aspérités. C'est aussi un paramètre aggravant en cas de biocolonisation d'un matériau. En effet, une rugosité importante favorise le dépôt de nutriments et de micro-organismes par l'augmentation de la surface de réaction entre le matériau et son milieu extérieur. Tout cela favorise donc le développement microbien, et augmente également la vitesse de colonisation [DUBO00, GUIL95b, TRAN13, TRAN14a].

Par exemple, Tran et al. [TRAN12] ont soumis des mortiers de rugosité différente à un essai de bioaltération par la micro-algue *Klebsormidium flaccidum*. La Figure I.33 présente les résultats obtenus pour deux rugosités données : la rugosité R1 qui correspond à une finition à la règle, et la rugosité R3 qui correspond à une finition à l'éponge. Il apparaît clairement que l'échantillon le plus rugueux est colonisé plus rapidement et de manière homogène (100% de la surface recouverte dès 11 jours), alors que l'échantillon le plus lisse présente un taux de surface colonisée de 80% à l'issue de 25 jours d'essai.

Pour permettre le développement de micro-organismes en surface, le matériau doit présenter un pH de surface qui soit inférieur ou de l'ordre de 9. Il a en effet été montré qu'un pH trop alcalin conduisait à ralentir la vitesse de colonisation, voire à inhiber le développement microbien [BARB06a, DALO15, GIOV13, TRAN14b]. Toutefois, des études menées avec la micro-algue *Klebsormidium flaccidum* ont montré qu'à des pH de 9,5, voire de 10, cette espèce est en mesure de se développer. Ce qui permet de conclure qu'une carbonatation des matériaux suffit à rendre la surface favorable à un développement microbien (chap. I.1.3.3) [LEWI04, ŠKAL06]. Dans ce contexte, il apparaît logique qu'un matériau carbonaté soit plus bioréceptif qu'un matériau non carbonaté.

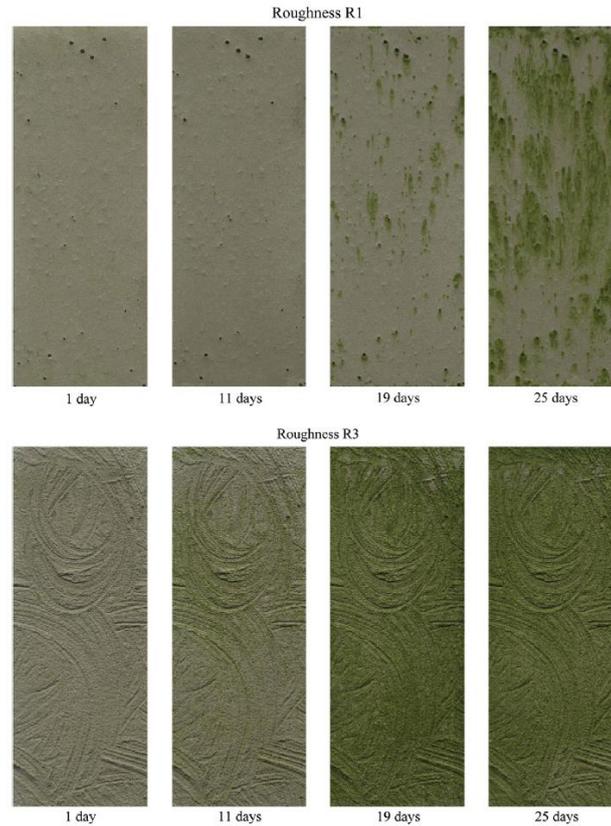


Figure I.33 – Influence de la rugosité de mortiers sur la colonisation par des micro-algues [TRAN12]

### I.2.2.2. Porosité

La porosité joue un rôle de première importance dans le processus de bioaltération dans la mesure où elle conditionne à la fois l'état de surface et la quantité d'eau potentiellement présente dans le matériau [DALO15]. Les porosités interconnectées (i.e. pores ouverts qui communiquent avec l'extérieur par au moins deux extrémités) facilitent la pénétration des micro-organismes au sein du matériau. Il en résulte que plus un matériau est poreux, plus la vitesse de dégradation de celui-ci est élevée, et donc plus le matériau est bioréceptif [DALO15, DUBO01, WARS00]. En revanche, dans les études de Dubosc [DUBO00] et de Tran [TRAN11], l'effet de la porosité, et notamment de la distribution de pores sur la croissance de micro-algues n'a pas pu être établi. Dans son étude, Tran [TRAN11] explique ces résultats par le fait que les échantillons étaient toujours dans un état presque saturé en eau, ce qui a empêché de mettre en évidence l'influence de la porosité des échantillons. C'est également le cas des échantillons testés par Dubosc [DUBO00], même si le dispositif était différent.

La porosité du matériau joue un rôle majeur dans la vitesse de colonisation. En effet, si la géométrie, la taille et la distribution autorisent la pénétration des micro-organismes au sein du matériau, cela peut conduire à une augmentation de la vitesse de colonisation. En outre, la porosité peut permettre de piéger de l'eau contenant d'éventuels nutriments essentiels pour le développement des micro-organismes. C'est notamment le cas des microchampignons, qui peuvent utiliser ces nutriments afin de développer des hyphes au sein du matériau. De plus, en cas de grande porosité de surface, les micro-organismes peuvent pénétrer plus profondément dans le matériau, et occasionner des dommages biophysiques [ARIN96, WARS00].

### I.2.2.3. Composition chimique

De nombreuses études, réalisées récemment, s'intéressent désormais à l'influence de la composition chimique des mortiers sur leur bioaltération. Ainsi, la bioréceptivité de formulations particulières de mortiers a pu être évaluée. À titre d'exemple, Manso et al. [MANS14b] ont cherché à déterminer une composition qui soit la plus bioréceptive possible. Ils ont ainsi mis en évidence la très forte bioréceptivité des mortiers à base de ciment phosphomagnésien, en comparaison à des mortiers formulés à base de ciment Portland. En effet, ils montrent notamment que les mortiers à base de ciment phosphomagnésien ont des pH qui favorisent la biocolonisation (entre 5,8 et 7). Grosseau et al. [GROS15] ont quant à eux testé la résistance à la bioaltération (par ruissellement d'une suspension *Klebsormidium flaccidum*) de mortiers à base de ciment aluminaté (CAC) et de ciment Portland (CEM). Les résultats montrent une meilleure résistance des mortiers à base de ciment aluminatés par rapport à des mortiers formulés avec du ciment Portland, avec un taux de colonisation à l'issue de 42 jours d'essai de 80% pour les mortiers CEM contre 65% pour les mortiers CAC (Figure I.34). Ces résultats ont été attribués à l'effet bactériostatique<sup>7</sup> des composés à base d'aluminaté.

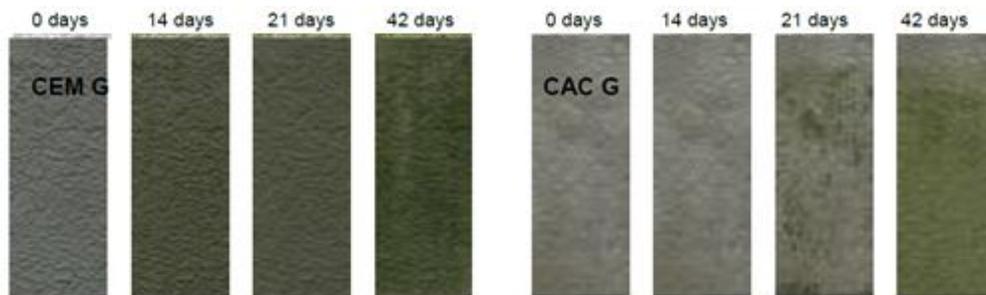


Figure I.34 – Influence de la composition minéralogique sur la bioaltération de mortiers [GROS15]

Enfin, dans le cas des composites mortier-polymère, on pourrait s'interroger sur l'influence de l'utilisation de polymère (voire la présence de tensioactifs dans les latex) sur la bioréceptivité des matériaux. En effet, les polymères présents dans les latex sont constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène ou encore d'oxygène (chap. I.1.2.1). Ainsi, ces polymères pourraient constituer une source de nutriments pour les micro-organismes, agissant de ce fait en faveur d'un développement microbien. En outre, des études réalisées sur les latex seuls montrent que le pH des dispersions et la présence d'une phase aqueuse conditionnent le degré de susceptibilité d'émulsions de polymères aux micro-organismes tels que les bactéries ou les microchampignons [GILL90].

<sup>7</sup> Effet bactériostatique : se dit d'une substance qui modère la croissance bactérienne, sans tuer la communauté.

Ainsi, il a été établi que les latex présentant un pH acide (EVA ou encore PVA, d'après le Tableau I.1) sont rarement susceptibles au développement microbien. En revanche, les émulsions de polymère ayant des pH alcalins (polymères acryliques ou encore émulsions de styrène-acrylate) sont fortement susceptibles d'être colonisées par des micro-organismes.

Tableau I.1 – pH de plusieurs types de dispersions de polymères (Huddart G., 1983)

Dispersion	pH acides (3,5-6,5)	pH alcalins (8,0-9,5)
Éthylène Vinyle Acétate	X	
Acétate de polyvinyle	X	
PVA/Acrylique	X	
PVA/Versatate	X	
Acrylique		X
Styrène acrylate		X
Styrène Butadiène		X

### I.3. Méthodes d'étude et de suivi de la biocolonisation des surfaces

La bioaltération des matériaux de construction peut intervenir quelques années seulement après la mise en service des ouvrages et est donc de première importance pour les constructeurs. Elle constitue l'une des premières manifestations d'un vieillissement biologique non désiré. Ainsi, de plus en plus d'études sont réalisées sur la capacité des matériaux de construction être colonisés par des micro-algues et des cyanobactéries. Ces méthodes d'étude sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

#### I.3.1. Dispositifs et conditions d'étude de la bioaltération

L'étude des interactions entre les matériaux cimentaires et les micro-organismes doit être réalisées à deux échelles expérimentales : en laboratoire, et sur site. Dans tous les cas, ces essais ont été optimisés au fil du temps afin d'accélérer les phénomènes et d'obtenir des observations dans des délais raisonnables, de l'ordre de deux à trois mois. Toutefois, il est indispensable que les essais réalisés soient représentatifs de la réalité. Ainsi, l'eau étant un facteur décisif dans la croissance de micro-algues et cyanobactéries, les différents essais en laboratoire visent à recréer les différents modes d'humidification rencontrés sur site. Dans la suite, les méthodes d'essais principalement mises en œuvre en laboratoire sont présentées, de même que les conditions permettant d'accélérer le processus d'encrassement dans le cadre des essais *in-situ*.

##### I.3.1.1. Voie d'humidification par remontée capillaire

L'objectif de cette méthode est de simuler le développement microbien ayant lieu dans des zones où

l'apport en eau intervient par remontée capillaire (c'est le cas au niveau de la base des édifices). Il est intéressant de noter que dans ce dispositif, le développement microbien est conditionné par la tension superficielle de l'eau, elle-même reliée à la taille des pores. Ainsi, cet essai est tout indiqué pour discriminer des formulations selon leur porosité et leur composition chimique.

Dans cet essai, les échantillons sont placés sur un lit de vermiculite, dans une boîte étanche. La vermiculite est préalablement humidifiée avec le milieu de culture, et permet ainsi de maintenir une humidité relative proche de 100% (Figure I.35 et Figure I.36). Les suspensions de micro-organismes sont alors répandues par spray, ou déposées à l'aide d'une pipette à la surface des échantillons préalablement carbonatés [DUBO00, ESCA07, OHS00]. L'inoculation par spray présente l'avantage d'assurer une inoculation homogène de la surface d'étude, mais rend difficile la quantification des quantités projetées. En revanche, une inoculation par dépôt à l'aide d'une pipette permet un contrôle strict des quantités de suspension répandues malgré une distribution moins homogène. Dans tous les cas, l'inoculation a lieu lorsque les espèces sont dans leur phase de croissance exponentielle, et ce afin de favoriser l'encrassement des surfaces. Enfin, les échantillons sont conservés à une température oscillant entre 21 et 23°C (proche d'une température optimale pour la croissance des espèces), et soumis à des cycles jours/nuit avec une photopériode de 12h/12h. Cet essai présente l'avantage d'être facile à mettre en place, et permet d'obtenir des résultats à l'issue de 15 à 30 jours d'essais [DUBO00, ESCA07].

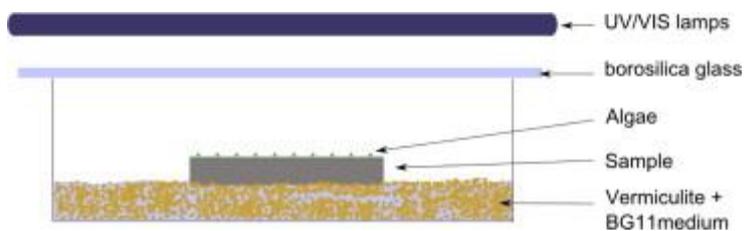


Figure I.35 – Principe de l'essai accéléré de bioaltération par remontée capillaire [MART14]



Figure I.36 – Dispositif d'étude de la bioaltération par remontée capillaire [DUBO00]

### I.3.1.2. Voie d'humidification par ruissellement

L'essai de bioaltération simulant une humidification par ruissellement d'eau est de loin le plus répandu, et le plus fréquemment mis en œuvre dans les études de bioaltération en laboratoire [BARB07, DALO14, DEMU09b, ESCA07, GOVI18, MANS14b, MARTI14, TRAN12]. Cet essai a pour objectif de recréer une humidification sur des parois d'une structure en cas d'écoulements d'eau sur les parements. Dans cet essai les échantillons sont placés dans une enceinte étanche, sur un support incliné à 45° afin de favoriser le dépôt et la colonisation par les micro-organismes (Figure I.37). Les échantillons sont disposés de manière à ce que l'eau ayant été en contact avec un échantillon ne vienne pas contaminer les autres échantillons. Les suspensions de micro-algue et/ou cyanobactéries (dont la concentration initiale en micro-organismes est connue) sont pompées et répandues grâce à un système d'arrosoir permettant de mettre en place des cycles de ruissellement d'une suspension de micro-organismes à la surface des échantillons [BARB07, DALO15, DUBO00, MANS14a, TRAN11].

Les études les plus récentes mettent en place un cycle d'arrosage de 90min toutes les 12h (pour un volume de suspension écoulé d'environ 20 à 26L.h<sup>-1</sup>). Enfin, les échantillons sont conservés à une température oscillant entre 21 et 26°C (proche d'une température optimale pour la croissance des espèces), et soumis à des cycles jours/nuit avec une photopériode de 12h/12h.

Cet essai permet d'obtenir des résultats rapidement (premiers recouvrements observés dès 1 mois d'essais, et obtentions de résultats discriminant à l'issue de 2 mois d'essais en moyenne). De manière générale, la mise en place de cet essai permet de discriminer différents échantillons selon leur porosité, leur rugosité ou encore leur composition chimique.

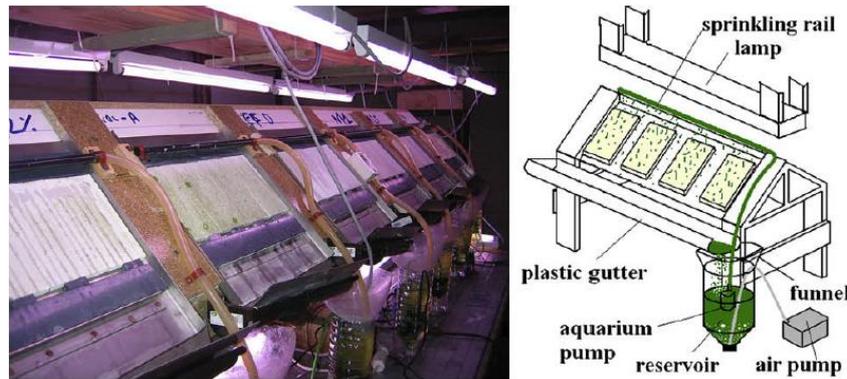


Figure I.37 – Essais accéléré de bioaltération par ruissellement [DEMU09b]

### I.3.1.3. Paramètres d'accélération des essais sur site

La mise en œuvre d'essais in-situ permet de comparer les vitesses de colonisations réelles à celles obtenues avec les essais accélérés. Même si les conditions cherchent à se rapprocher au maximum des conditions réelles (cas d'une façade de bâtiment par exemple), certains paramètres ont été optimisés au fil des études afin d'obtenir des résultats à des échéances raisonnables (de l'ordre de douze mois pour les premiers résultats). Ainsi, les échantillons qui étaient initialement placés verticalement [OHSH00], sont désormais disposés avec une inclinaison de 45°, ce qui permet d'accélérer le processus de colonisation [DALO15, MANS14a, TRAN11]. De plus, les échantillons sont orientés vers le Nord, qui est une orientation qui favorise les développements microbiens [GAYL11]. La première rangée d'échantillons est placée suffisamment en hauteur afin d'éviter les éclaboussures lors d'averses de pluie (à 1m du sol dans les cas de Tran [TRAN11] et de Dalod [DALO15]), et les rangs suivants sont positionnés de manière à éviter les contaminations d'un échantillon à l'autre lors des écoulements d'eau (Figure I.38).

Cet essai, en plus de permettre la mise en évidence des vitesses de colonisation réelles, permet également de révéler l'effet des conditions météorologiques sur l'encrassement des échantillons (taux de recouvrement selon les saisons notamment). Enfin, le dispositif tel que présenté permet d'obtenir des informations dès douze à quinze mois d'exposition.



Figure I.38 – Essais de bioaltération, cas d'une exposition *in-situ* [TRAN11]

### **I.3.2. Méthodes de suivi de la bioaltération**

Plusieurs méthodes, destructives ou non, existent pour le suivi de la bioaltération des matériaux [WELT05]. Elles sont le plus souvent combinées entre elles afin de tirer le maximum d'information sur la progression du développement microbien. Dans les paragraphes qui suivent, quelques méthodes, parmi les plus fréquemment mises en œuvre dans les études en laboratoire sont présentées.

#### **I.3.2.1. Estimations visuelles et analyse d'images**

Les estimations visuelles permettent d'établir une classification des échantillons suivant le développement ou non des micro-organismes à la surface des matériaux étudiés. Cette méthode, simple et rapide, est mise en œuvre de manière usuelle pour une étude préliminaire [DUBO00, OHS00]. Elle permet de classer les échantillons en fonction du recouvrement de surface : aucune salissure visible, croissance faible (recouvrement de moins de 10% de la surface totale), croissance moyenne (entre 10% et 25% de la surface totale recouverte), croissance importante (entre 25% et 50% de la surface totale recouverte), etc.

L'analyse d'images est une méthode non destructive permettant d'estimer l'aire de la surface de l'échantillon qui a été colonisée par les micro-organismes, à partir d'une photographie de cet échantillon [DEMU09b, ESCA03, GROS15]. L'image est ensuite traitée en décomposant l'image couleur en plusieurs zones de teintes similaires afin de séparer les zones de développement d'algues des zones non colonisées (Figure I.39). Cette méthode est aisément mise en œuvre en utilisant un logiciel de traitement d'image, en convertissant l'image en niveaux de gris.

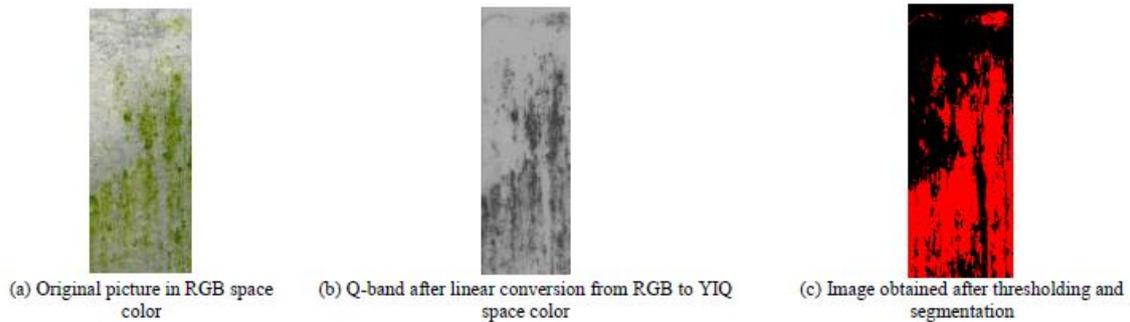


Figure I.39 – Traitement d’une photo d’un mortier bioaltéré [GROS15]

Elle fournit des indications sur le taux de recouvrement, qui est défini comme étant le ratio entre la surface colonisée et la surface totale de l’échantillon. Cette méthode, mise en œuvre par Grosseau et al. [GROS15] sur des échantillons formulés à base de ciment Portland (CEM) et de ciment aluminaté (CAC), a permis d’évaluer au cours du temps le taux d’encrassement des échantillons (Figure I.40), en plus des observation visuelles (Figure I.34). Pour ce faire, le calcul de la surface colonisée, et de la surface non colonisée est réalisé à l’aide du logiciel de traitement d’image. Ces informations permettent le calcul du taux de recouvrement ( $X$ ) défini par l’équation (I.2), où  $S_t^a$  désigne la surface d’échantillon colonisée par les micro-algues, et  $S$  désigne la surface totale de l’échantillon. Elle peut être couplée à un modèle physique, permettant ainsi de caractériser les mécanismes de colonisation [GOVI18, TRAN13].

$$X(t) = \frac{S_t^a}{S} \quad (I.2)$$

L’exploitation du taux de recouvrement permet également la détermination de trois durées caractéristiques de l’encrassement biologiques des échantillons : le temps de latence, le temps de demi-colonisation et le temps final [DALO15, TRAN11]. Le temps de latence ( $t_i$ ) désigne le temps nécessaire au recouvrement de 0,5% de la surface de l’échantillon ; le temps de demi-colonisation ( $t_{1/2}$ ) correspond à la durée de recouvrement de 50% de la surface de l’échantillon ; et le temps final ( $t_f$ ) correspond au temps limite asymptotique, lorsque le taux de recouvrement atteint un plateau (Figure I.41).

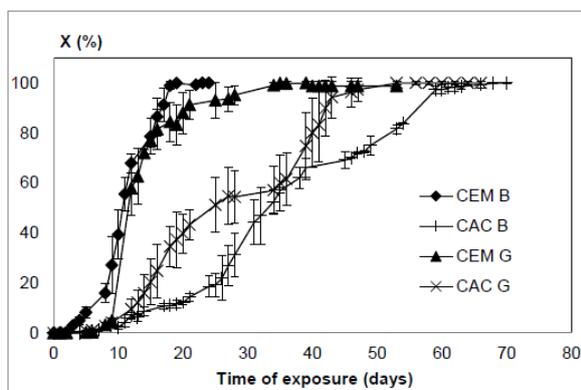


Figure I.40 – Évolution du taux de recouvrement de mortiers en fonction du temps d’exposition

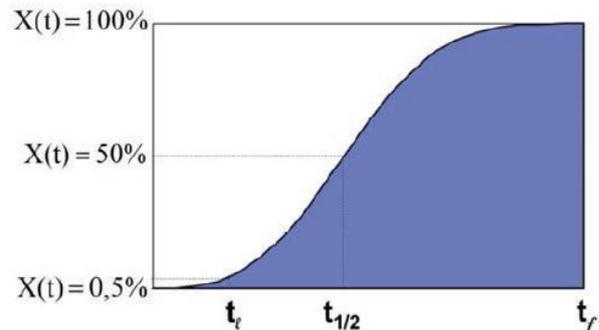


Figure I.41 – Identification des temps caractéristiques de la bioaltération d’une surface [DALO15]

### I.3.2.2. Colorimétrie

La colorimétrie est une méthode non destructive semi-quantitative, permettant de relier la quantité de micro-algues et/ou de cyanobactéries qui se sont développées en surface de l'échantillon au changement de couleur dans l'espace de couleurs CIEL\*a\*b\* (Figure I.42). Pour ce faire, l'évolution de trois paramètres est suivie : les paramètres a\* (variation du vert au rouge), b\* (variation du bleu au jaune) et L\* (variation de la luminosité). L'analyse par colorimétrie est souvent couplée à l'analyse d'images [DEMU09b, DUBO00, ESCA09]. Ainsi, Tran et al. [TRAN14b] qui ont pu mettre en évidence la diminution de la luminosité et la diminution du paramètre a\* (verdissement de l'échantillon) et relier ces changements de couleur à la biocolonisation de mortiers par des micro-algues (Figure I.43). Enfin, les analyses par colorimétrie permettent de calculer la différence totale de couleur, notée  $\Delta E$  [DEF11], calculée à partir des variations de luminosité ( $\Delta L^*$ ) et de chromaticité ( $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$ ) comme détaillé dans l'équation (I.3).

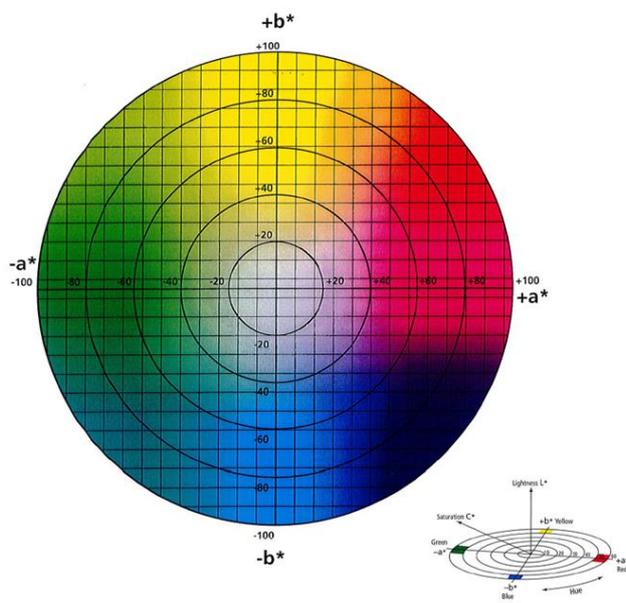


Figure I.42 – Espace de couleurs CIEL\*a\*b\*

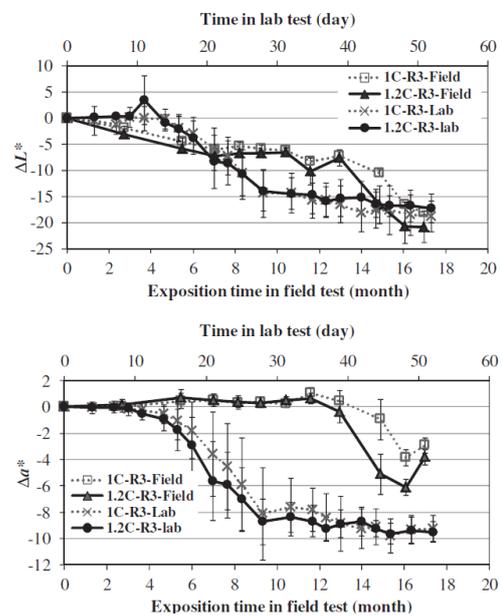


Figure I.43 – Variation de la luminosité  $L^*$  et des paramètres  $a^*$  et  $b^*$  pour des mortiers testés en laboratoire et des mortiers exposés *in-situ* [TRAN14b]

De précédentes études ont mis en évidence l'intérêt de suivre l'évolution de la réflectance dans le but d'évaluer la bioaltération à la surface de matériaux cimentaires [DEMU09b]. La réflectance est une mesure de l'absorption et de la réflexion pour chaque longueur d'onde pour un éclairage donné. Étant liée à la présence de pigments dans les micro-algues, plus la réflectance est faible à une longueur d'onde donnée, plus la lumière a été absorbée. Les auteurs ont observé que la colonisation des surfaces par des micro-algues entraîne une augmentation de l'absorption, et donc une diminution de la réflectance, et ce à toutes les longueurs d'ondes. Ce résultat est d'autant plus visible entre 400-500nm et autour de 655nm, qui sont les zones d'absorptions maximales des pigments présents dans les micro-algues (caroténoïde et surtout chlorophylle a). Ainsi, la formule (I.4) a été développée afin d'évaluer l'intensité d'encrassement, exprimée en pourcentage.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L * ^2 + \Delta a * ^2 + \Delta b * ^2} \quad (1.3)$$

$$\text{Intensité d'encrassement} = (\text{Réflectance}_{700nm} - \text{Réflectance}_{670nm})_t - (\text{Réflectance}_{700nm} - \text{Réflectance}_{670nm})_{t0} \quad (1.4)$$

### I.3.2.3. Quantification de la biomasse

Les méthodes de quantification de la biomasse sont des méthodes de suivi destructives. De manière générale, les biofilms présents à la surface du matériau d'étude sont prélevés. Leur composition est analysée au microscope, et la biomasse en présence est quantifiée. Cette quantification peut être faite simplement par pesée (estimation de la biomasse sèche). Il est également possible, dans le cas de micro-organismes photosynthétiques, d'évaluer la biomasse par la quantification de la chlorophylle a. Cette quantification consiste à extraire la chlorophylle a par de l'éthanol, et à la passer au spectrophotomètre, le pic à 665nm étant caractéristique de ce pigment photosynthétique. Cette méthode permet également d'obtenir des informations sur l'état de vitalité des micro-algues grâce à la mesure des phéopigments a (obtenus en dégradant la chlorophylle a), qui représentent le taux d'algues mortes [PRIE04, SAIZ90].

## Bilan et démarche expérimentale

Les composites mortier-polymère sont des matériaux qui sont de plus en plus utilisés dans le cadre d'opérations de réparation et/ou de protection des surfaces en béton. En effet, l'ajout de polymère permet d'optimiser les formulations pour obtenir des propriétés satisfaisantes tant au niveau de la résistance mécanique que des indicateurs de durabilité : augmentation de l'adhésion, ou encore diminution de la perméabilité de ces matériaux. Toutes ces études sont réalisées sur des échantillons massifs, d'une épaisseur minimale de 4 cm. Mais en pratique, les composites mortier-polymère sont mis en œuvre sur des épaisseurs plus faibles, n'excédant pas 3cm. Ces travaux sont réalisés avec des matériaux appliqués en couche fine, et dont l'épaisseur varie entre 2mm et 6cm (Figure I.44).

L'ajout de polymères dans les formulations de mortiers entraîne des temps de prise plus longs, avec des retards de plusieurs heures. Or, dans les normes et guides, peu de recommandations sont formulées quant aux conditions de mise en œuvre des composites mortier-polymère. De plus, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude évaluant l'influence d'un séchage important au très jeune âge sur l'hydratation des composites mortier-polymère. Ainsi, l'un des objectifs principaux de ces travaux est de déterminer, dans le cas d'échantillons de faible épaisseur, la répartition en eau entre l'hydratation du ciment et l'évaporation due uniquement à un séchage de ce matériau au jeune âge. Dans le cadre de cette thèse, les effets dus à la présence d'un substrat ne sont pas pris en compte (Figure I.44).

Dans ce chapitre, il a été vu que différents auteurs ont constaté une plus grande capacité rétentriche d'eau des mortiers incorporant des polymères par rapport aux mortiers n'en contenant pas. Cependant, ces observations sont réalisées sur des échantillons formulés à rapport eau/ciment fixe. Dans ce cas, si la part de polymère introduite est prise en compte, la quantité d'eau totale initialement présente dans l'échantillon de mortier-polymère est donc plus faible que dans un

échantillon ne contenant pas de polymère. Ainsi, dans ces travaux, les échantillons de composites mortier-polymère sont formulés en fixant non pas le ratio eau/ciment, mais bien la masse d'eau initialement introduite dans les échantillons.

Enfin, l'interaction entre les matériaux cimentaires et les micro-organismes peut conduire à la formation d'un biofilm microbien à la surface des échantillons (Figure I.44). La biocolonisation peut intervenir dès les premières années suivant la mise en œuvre des structures. Elle touche tout type de matériaux de construction (métaux ou encore matériaux cimentaires), et peut entraîner leur bioaltération, voire leur biodétérioration. Toutefois, aucune étude n'a pour l'heure été menée afin d'évaluer la bioréceptivité des composites mortier-polymères. Ces travaux visent donc à évaluer la susceptibilité de ces matériaux à la biocolonisation, et l'impact d'un séchage contrôlé au jeune âge.

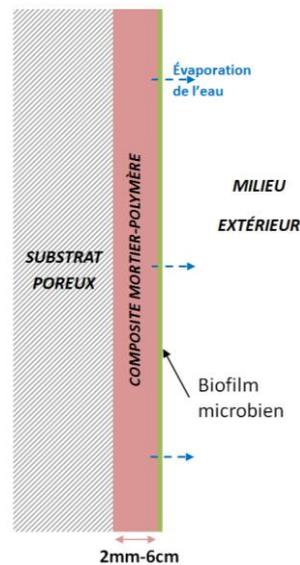


Figure I.44 – Représentation schématique du positionnement de l'étude

Pour répondre aux objectifs énoncés précédemment, cette étude suivra la démarche expérimentale présentée par la Figure I.45. Ainsi, la suite de ce manuscrit est divisée en trois chapitres. Dans le chapitre suivant (Chapitre II), le choix des matériaux d'étude sera justifié. Ces matériaux seront présentés et caractérisés. Enfin, les paramètres de formulations seront détaillés.

Le Chapitre III s'intéressera à la compétition pour l'eau présente au jeune âge entre l'hydratation du ciment et le séchage des échantillons. Dans ce chapitre, une première partie sera dédiée à l'étude de l'hydratation de pâtes de ciment incorporant des polymères. Dans une seconde partie l'attention sera portée sur le comportement d'échantillons de composites mortier-polymère soumis à un séchage contrôlé au très jeune âge, et à l'impact sur l'état d'hydratation des échantillons. Dans cette partie, l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sera également prise en compte.

Le Chapitre IV sera dédié à l'étude de la biocolonisation des composites mortiers-polymères à l'état durci. Il sera alors question de l'influence de la présence de polymères et d'un séchage contrôlé au jeune âge sur le phénomène de biocolonisation des surfaces des matériaux cimentaires. Dans ce chapitre la biocolonisation par deux types de micro-organismes sera étudiées : la biocolonisation par des micro-algues, simulant le cas d'une façade de bâtiment, et la biocolonisation en réseau d'assainissement.

Enfin, une conclusion générale sera faite sur l'ensemble de cette étude, et des perspectives d'étude

seront proposées.

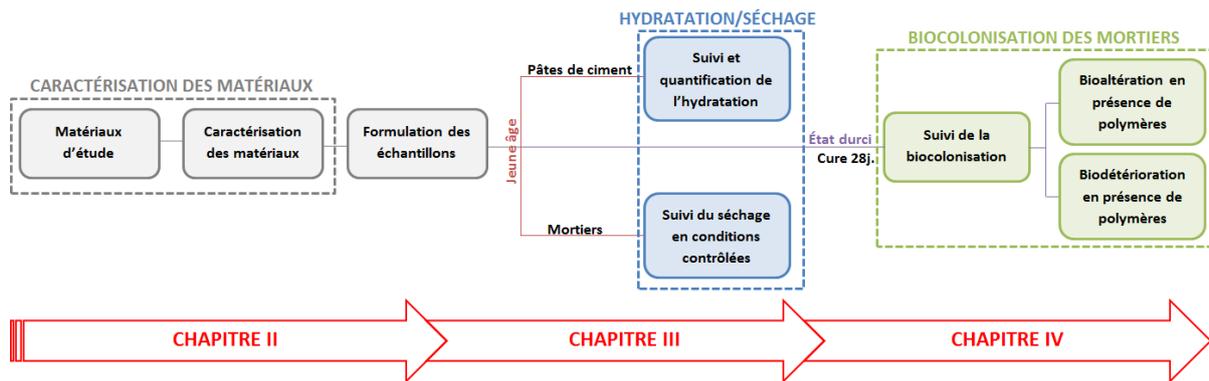


Figure I.45 – Démarche expérimentale



# CHAPITRE II : MÉTHODES ET MATÉRIAUX D'ÉTUDE

## Sommaire du chapitre II

---

Introduction.....	47
II.1. Techniques expérimentales.....	47
II.1.1. Analyse chimique élémentaire (ICP-AES) .....	47
II.1.2. Analyse thermogravimétriques (ATD-TG) .....	48
II.1.3. Spectrométrie infrarouge .....	48
II.1.4. Calorimétrie isotherme .....	49
II.1.5. Analyse du carbone organique total (COT) .....	50
II.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
II.1.7. Analyses granulométriques .....	51
II.1.8. Tensiométrie.....	51
II.1.9. Calorimétrie différentielles à balayage (DSC).....	52
II.1.10. Porosité accessible à l'eau.....	52
II.1.11. Rugosité .....	53
II.2. Présentation et caractérisation des composants minéraux.....	55
II.2.1. Caractéristiques du sable .....	55
II.2.2. Caractéristiques du ciment.....	55
II.3. Choix des polymères .....	58
II.3.1. Pureté des polymères.....	58
II.3.2. Présentation des polymères sélectionnés.....	60
II.4. Caractéristiques des latex .....	61
II.4.1. Nature des polymères .....	61
II.4.2. Teneur en polymère et masse volumique.....	62
II.4.3. Distribution granulométrique .....	63
II.4.4. Températures caractéristiques .....	63
II.4.5. Tension superficielle.....	67
II.4.6. Synthèse .....	67
Conclusions du chapitre II .....	69



## Introduction

La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence les principales caractéristiques connues des matériaux composites mortier-polymère, ainsi que les verrous scientifiques qui subsistent. À l'issue du chapitre I, un projet d'étude a été défini (Figure II.46).

Pour rappel, les composites mortier-polymère sont un mélange de ciment, de sable et d'eau auquel sont incorporés des polymères. Afin de mener à bien cette étude, il convient tout d'abord de sélectionner et de caractériser les matériaux d'étude. Ce chapitre a donc pour objet de présenter les techniques de caractérisation générales mises en œuvre dans cette étude, mais surtout de présenter les caractéristiques du sable, du ciment et des polymères qui seront utilisés pour la formulation des mortiers.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des techniques expérimentales générales mises en œuvre dans de ces travaux. Dans une deuxième partie, les caractéristiques des composants minéraux, à savoir le liant hydraulique et le sable, sont détaillées. Une troisième partie est consacrée au choix des polymères d'étude. Enfin, les polymères retenus pour ces travaux sont caractérisés dans une quatrième partie.

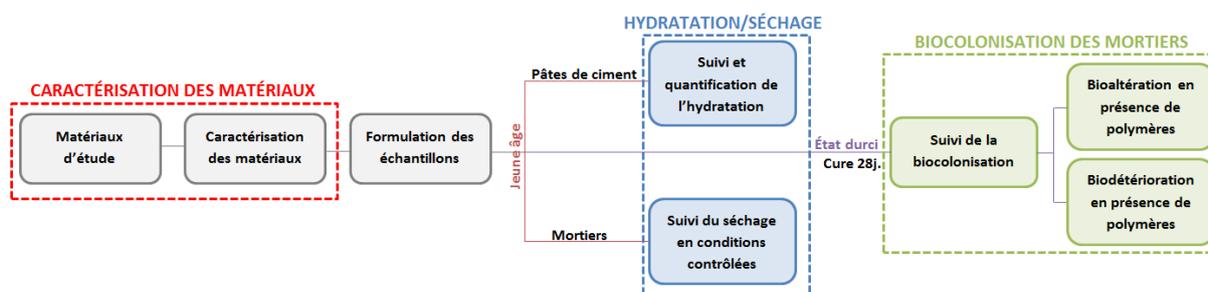


Figure II.46 – Démarche expérimentales développées au chapitre II

## II.1. Techniques expérimentales

Cette première partie est dédiée à la présentation des techniques expérimentales mises en œuvre à différentes étapes de l'étude. Ces techniques sont en effet utilisées pour caractériser les matériaux avant formulation des pâtes de ciment et des mortiers. Elles sont également utilisées pour l'étude des pâtes de ciment et mortiers. Des techniques plus spécifiques sont également mises en œuvre ponctuellement dans ces travaux. Elles sont alors présentées dans le chapitre correspondant.

### II.1.1. Analyse chimique élémentaire (ICP-AES)

L'analyse chimique élémentaire est réalisée par spectrométrie d'émission atomique par couplage inductif plasma (ICP-AES). Cette technique est basée sur la variation d'énergie existant lors d'une transition électronique. Au préalable, l'échantillon est dissout par attaque acide. Cette solution est injectée dans le plasma sous forme d'aérosol par un gaz d'argon. L'échantillon subi alors des changements d'état : il est atomisé, puis ionisé. Or, les électrons d'un atome excité (ionisé) émettent

un photon lorsqu'il repasse à l'état fondamental. Ce rayonnement émis sous forme d'énergie est caractéristique de l'élément. Ainsi, l'intensité émise par l'élément est détectée, analysée, et comparée à l'intensité émise par le même élément contenu dans un échantillon étalon analysé dans les mêmes conditions. Les résultats de cette analyse sont exprimés en teneur en oxydes. La composition des phases du ciment est alors déduite par application de la formule de bogue du ciment.

Dans le cadre des travaux de thèse, les analyses chimiques élémentaires sont réalisées sur un spectromètre d'émission atomique Ultima 2000 de Jobin-Yvon. Le matériau à analyser est dissout dans une solution d'acide nitrique au 1/50<sup>ème</sup>.

### **II.1.2. Analyses thermogravimétriques (ATD-TG)**

Les analyses thermogravimétriques sont un ensemble de techniques permettant de mesurer l'évolution de grandeurs physiques ou chimiques d'un matériau en fonction de la température, du temps ou encore de l'atmosphère. Ces techniques sont employées afin de mettre en évidence des phénomènes de transition de phase, l'identification des phases cristallines ou amorphes à l'origine de phénomènes endothermiques ou exothermiques à des températures caractéristiques, la quantification de phases telles que les C-S-H, la portlandite (qui traduisent l'hydratation des matériaux cimentaires) ou encore les carbonates de calcium, et la dégradation de polymères.

Les analyses thermogravimétriques sont des analyses thermiques qui permettent de suivre les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme de température déterminé, dans une atmosphère contrôlée. Ces variations de masse (TG) sont alors exprimées en pourcentage de la masse initiale de l'échantillon dans le creuset, et tracées en fonction du temps ou de la température. Lors de l'interprétation des résultats, la courbe dérivée de la perte de masse par rapport à la température (DTG) est souvent reportée afin de faciliter l'identification des différentes réactions chimiques ayant conduit aux pertes observées sur la courbe de perte de masse (TG). Les courbes de TG et DTG permettent alors de quantifier les différentes pertes ou reprises de masses observées au cours de l'essai. L'analyse thermique différentielle (signal ATD) est obtenue en soumettant un échantillon à analyser et une référence thermiquement inerte à un même programme de température. Cette analyse permet alors de mesurer de la différence de température entre l'échantillon étudié et la référence, provoquée par toute modification physique et/ou chimique de l'échantillon analysé. Ce signal apporte donc des informations sur le caractère endothermique ou exothermique des réactions.

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées avec un appareil Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Elles sont réalisées en atmosphère contrôlée, avec différents types de gaz (air, azote, ou argon). Les échantillons sont placés dans un creuset en platine taré et calciné. Ils sont alors soumis à une rampe de température allant de 35°C à 1200°C à une vitesse de 10°C/min.

### **II.1.3. Spectrométrie infrarouge**

La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule, et d'identifier ainsi les différents groupements moléculaires. Pour ce faire, un échantillon à analyser est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde de l'infrarouge (4000 – 400 cm<sup>-1</sup>). L'absorption de ce rayonnement par le

matériau permet d'obtenir des informations sur les différents groupements chimiques caractéristiques du matériau d'étude. En effet, la fréquence à laquelle a lieu l'absorption du rayonnement est dépendante de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement.

Dans le cadre de cette étude, les analyses sont réalisées sur les films de polymères obtenus après séchage à 30°C. Pour les analyses, un spectromètre Nicolet 380 FT-IR, piloté par ordinateur est utilisé en mode transmittance (ATR).

### II.1.4. Calorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme est une technique qui permet de quantifier la cinétique d'hydratation du ciment par la mesure du flux de chaleur produit par un échantillon de pâte de ciment ou de mortier. Cette méthode, illustrée par la Figure II.47, met en œuvre dans un environnement thermiquement régulé un échantillon (S) et une référence thermiquement inerte (R) ayant la même capacité calorifique que l'échantillon à analyser. Un capteur de flux de chaleur mesure alors la chaleur dégagée ( $q$ ). Il en ressort une différence entre les signaux relatifs à l'échantillon et à la référence.

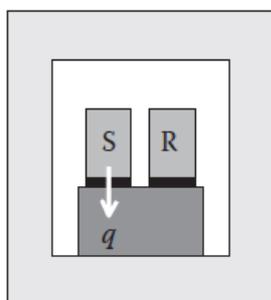


Figure II.47 – Schéma de principe du fonctionnement de la calorimétrie isotherme [LOTH08]

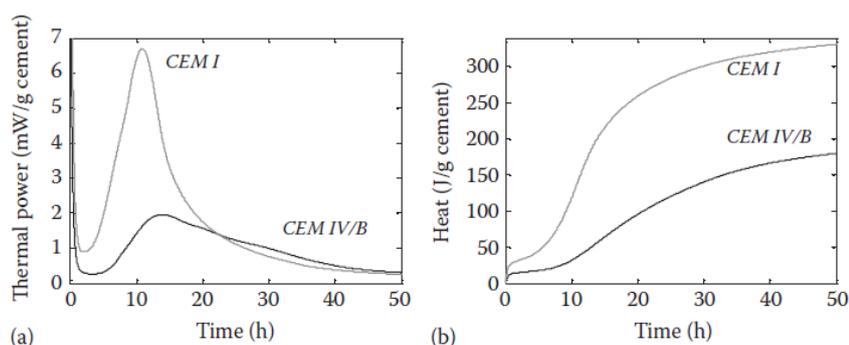


Figure II.48 – Courbes typiques de l'évolution de (a) la puissance thermique, et (b) de la chaleur d'hydratation pour les ciments CEM I et CEM IV/B [LOTH08]

La calorimétrie isotherme permet d'obtenir deux types de courbes : la courbe de flux de chaleur en fonction du temps (Figure II.48a), et la courbe de chaleur d'hydratation en fonction du temps, obtenue par intégration du flux (Figure II.48b). Cette dernière traduit l'évolution de la chaleur cumulée dégagée au cours du temps, et peut être utilisée pour évaluer le degré d'hydratation des matériaux. La première courbe permet d'identifier les différentes phases de l'hydratation du ciment (Figure II.49) : réactions précoces (A), période d'induction (B), phase d'accélération (C), phase de décélération (D). Il a de plus été mis en évidence que la prise des matériaux cimentaires a lieu durant la phase d'accélération, le pic de flux de chaleur représentant la fin de la prise [JANS12, MEHT06, NEVI11, TAYL97]. L'évolution de la chaleur d'hydratation donne des indications sur la quantité de chaleur dégagée au cours de chacune des phases précédemment identifiées.

Dans le cadre de cette étude, les essais sont réalisés sur des pâtes de ciment modifiées par ajout de polymère. Ces analyses sont effectuées sur le microcalorimètre TA-Instrument TAM-air, équilibré au préalable à une température de 25°C. L'échantillon de référence est constitué de sable de Fontainebleau.

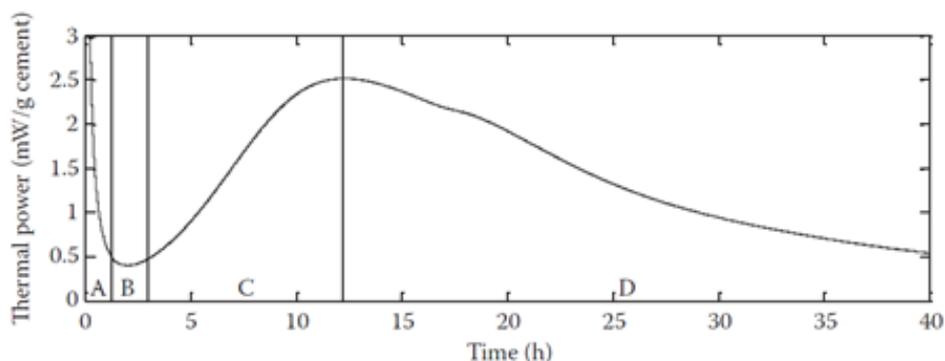


Figure II.49 – Identification des phases de l'hydratation d'un ciment par mesure de calorimétrie isotherme : réaction précoces (A), période d'induction (B), période d'accélération (C), période de décélération (D) [LOTH08]

### II.1.5. Analyse du carbone organique total (COT)

La capacité de polymères à s'adsorber à la surface de grains de ciment est évaluée par mesure du carbone organique total. La technique mise en œuvre permet la mesure des quantités de carbone inorganique et de carbone total contenues dans la solution testée. Ainsi, le carbone organique total résulte de la soustraction de ces deux éléments. Les analyses sont réalisées sur un analyseur Shimadzu TOC-Vcsh, sous air synthétique à 150 mL/min. Les mesures sont effectuées sur des solutions, à raison de dix injections de 50 $\mu$ L, permettant d'obtenir une valeur moyenne. Les données sont traitées à l'aide du logiciel TOC-V Sample Table Editor, version 2.0. À l'issue des analyses, l'appareil transmet un signal exprimé en fonction de la durée d'analyse, dont il mesure l'aire. C'est ce signal qui est exploité par la suite car représentatif du carbone total détecté lors de l'analyse de l'échantillon. Dans le cadre de ces travaux, deux étalons sont réalisés avant d'effectuer l'analyse des pâtes de ciment modifiées par ajout de polymères.

Tout d'abord, l'appareil est étalonné de manière à corrélérer la concentration de polymère avec la quantité de carbone organique total qu'ils contiennent. Pour ce faire, la quantité de carbone organique total est mesurée sur des solutions de polymères avant le contact avec les particules de ciment. Cette opération est répétée pour différents teneurs en polymère. Ainsi, une courbe d'étalonnage est obtenue, permettant d'avoir une équation reliant l'aire extraite par l'appareil à la concentration en polymères.

Ensuite, l'appareil est étalonné en mesurant la quantité de carbone organique total contenu dans les solutions interstitielle de pâtes de ciment non modifiées (exemptes de polymères). Cette mesure permet de déterminer la quantité de carbone organique total dû, par exemple, à la présence agents de mouture ajoutés lors de la production du ciment anhydre.

Les pâtes de ciment modifiées par ajout de polymère sont analysées. À la valeur de l'aire du signal obtenue est retranchée l'aire associée à l'analyse de la pâte de ciment non modifiée, et est ajoutée l'aire associée à une analyse effectuée sur de l'eau distillée. L'aire résultante permet de déterminer la concentration de polymère restant en solution après contact avec le ciment, en utilisant l'équation déterminée au cours du premier étalonnage. Cette valeur est retranchée à la concentration initiale en polymère afin d'obtenir la concentration de polymères adsorbés à la surface des grains de ciment.

### **II.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est une technique qui se base sur l'interaction électrons/matière afin de reconstituer des images prises à la surface de matériaux solides. Pour ce faire, la surface des échantillons à analyser est bombardée par un faisceau d'électrons transmis par un filament de tungstène. Ces électrons vont alors interagir avec la surface du matériau. Il en résulte soit une émission d'électrons secondaires de faible énergie provenant des couches superficielles proches de la surface, soit une rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident. Le premier cas donne des informations sur la topographie de l'échantillon analysé. Le second cas, réalisé sur échantillons enrobés et polis, permet l'observation de la répartition élémentaire des composés de l'échantillon. Le faisceau d'électrons balaye la surface à analyser, ce qui permet de reconstituer la surface à l'issue des analyses.

Dans le cadre de cette étude, les observations au MEB sont effectuées à l'aide d'un microscope Quanta 400 sous vide partiel.

### **II.1.7. Analyses granulométriques**

Deux méthodes d'analyses granulométriques sont utilisées dans ces travaux : la granulométrie laser, et la diffusion dynamique de la lumière. Le choix de l'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes se fait suivant la taille des particules à analyser.

La granulométrie laser est une technique qui consiste à soumettre des particules dispersées dans une phase aqueuse à un rayonnement laser. L'appareil mesure les variations angulaires de l'intensité de lumière diffusée lorsque l'échantillon est traversé par le faisceau. Cette technique permet de déterminer la granulométrie de particules dont la taille peut varier de 0,1 $\mu$ m à 1mm. Dans le cadre de cette étude, les particules de matériau à analyser sont dispersées dans de l'eau distillée et traitées par le granulomètre Malvern Mastersizer 3000E.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet de déterminer la taille de particules dispersées dans une phase aqueuse. La suspension de particule est soumise à un faisceau lumineux. L'appareil mesure alors l'intensité de la lumière diffusée par les particules. Cette technique est adaptée à la détermination de la taille de particules sur une plage de mesure allant de 0,3 nm à 10  $\mu$ m. Les analyses granulométriques par DLS sont réalisées sur un appareil Malvern Zetasizer Nano-S.

### **II.1.8. Tensiométrie**

La tension superficielle des matériaux est déterminée à l'aide d'un tensiomètre, en appliquant la méthode de la goutte pendante. Cette technique est basée sur un couplage entre une analyse de profil et un bilan des forces réalisé sur une goutte, et permettant de remonter à la tension de surface via l'équation de Young-Laplace. Cette équation exprime la différence de pression entre les deux interfaces ( $\Delta P$ ) comme étant proportionnelle à la courbure moyenne, avec un coefficient de proportionnalité égal à la tension de surface  $\gamma$  (équation (II.5)). En tenant compte du fait qu'au sommet de la goutte (aussi appelé apex) les rayons de courbures principaux  $1/R_1$  et  $1/R_2$  sont égaux, cette équation peut être réécrite sous la forme présentée en (II.6), puis résolue numériquement en se plaçant dans un système de coordonnées curvilignes ayant l'apex pour origine. Dans cette dernière équation,  $\Delta p$  représente la différence entre la masse volumique du fluide dans la goutte et la masse volumique du fluide extérieur,  $z$  la distance de la base de la goutte à l'apex, et  $g$

l'accélération de la pesanteur.

$$\Delta P = \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{II.5})$$

$$\gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2 \cdot \gamma}{R_0} - \Delta \rho \cdot g \cdot z \quad (\text{II.6})$$

Le dispositif expérimental nécessaire à la mise en œuvre de la méthode de la goutte pendante est construit autour d'une seringue droite à l'extrémité de laquelle est formée la goutte liquide (Figure II.50). Cette goutte est éclairée par une source lumineuse blanche afin de former une image très contrastée sur la caméra. Cette image est ensuite traitée à l'aide d'un logiciel d'acquisition et de traitement d'image. Dans le cadre de cette étude, les essais de tensiométrie ont été réalisés sur le tensiomètre Tracker de Teclis Scientific, avec la méthode de la goutte pendante. Cet appareil permet également de contrôler le volume de la goutte analysée dans la mesure où la seringue est motorisée. Tous les essais de ces travaux sont réalisés à  $22,2^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C}$ .

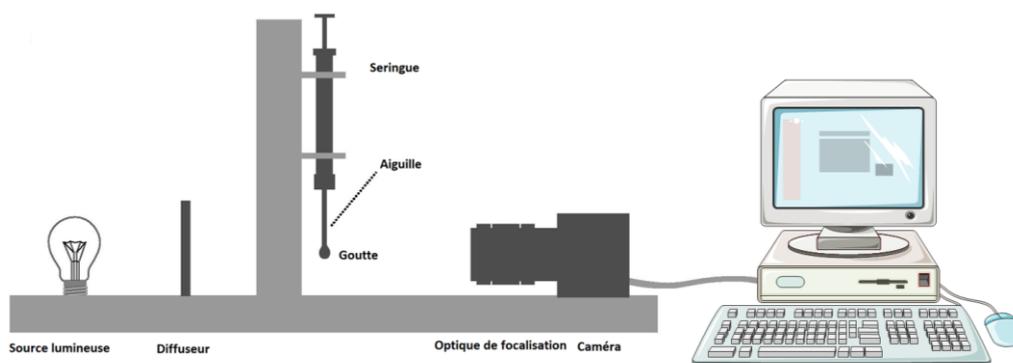


Figure II.50 – Dispositif expérimental pour la mesure de la tension interfaciale, adapté de [BERR15]

### II.1.9. Calorimétrie différentielles à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique permettant d'identifier et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau. Pour ce faire, un échantillon à analyser, et un échantillon de référence inerte sont soumis à un programme de températures dans une atmosphère contrôlée. L'appareil détermine alors la quantité d'énergie qu'il faut apporter au matériau analysé afin que sa température reste identique à celle de la référence.

Dans le cadre de ces travaux, les analyses de DSC sont réalisées sur les films de polymères obtenus après séchage à  $30^\circ\text{C}$  des dispersions. Pour cette étude, 18 mg environ de films de polymère sont introduits dans le creuset. Les échantillons sont soumis à deux rampes allant de  $-50^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ , à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous atmosphère inerte (azote à  $50\text{mL}/\text{min}$ ). Ces analyses sont réalisées avec un appareil TA Instrument DSC Q100 relié à un générateur de froid mécanique et piloté par ordinateur.

### II.1.10. Porosité accessible à l'eau

La porosité d'échantillons de mortiers durcis est déterminée par porosimétrie accessible à l'eau, selon la norme NF P18-459 [NFP18-459]. Les échantillons sont placés dans une cuve, dans laquelle le

vide est réalisé jusqu'à atteindre une pression inférieure à 5 mbar. Ce vide est maintenu durant  $4h \pm 30min$ . Puis, les échantillons sont saturés en eau sous vide et maintenus dans ces conditions durant  $44h \pm 1h$ . À l'issue de cette période d'immersion, deux pesées sont réalisées : une pesée hydrostatique ( $m_{eau}$ ), et une pesée dans l'air ( $m_{air}$ ). Enfin, les échantillons sont séchés à  $105^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ , jusqu'à équilibre (perte de masse inférieure à 0,05 % en 24h). Une dernière pesée est alors effectuée : il s'agit de la masse  $m_{sec}$ . Ainsi, la masse volumique apparente  $\rho_{app}$  et la porosité à l'eau  $\Phi_w$  des échantillons sont déterminées respectivement par l'équation (II.7), et l'équation (II.8).

$$\rho_{app} = \frac{m_{sec}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (II.7)$$

$$\Phi_w = \frac{m_{air} - m_{sec}}{m_{air} - m_{eau}} \times 100 \quad (II.8)$$

### II.1.11. Rugosité

La rugosité de surface d'échantillons de mortiers durcis est déterminée avec un système de mesure 3D optique sans contact basé sur le principe de la variation focale (Alicona Infinite Focus, illustré en Figure II.51). Une source de lumière blanche émet de la lumière qui est réfléchiée selon la topographie de l'échantillon. Tous les rayons renvoyés vers l'objectif sont alors groupés dans le système optique et collectés par un capteur sensible à la lumière. Ce système optique est déplacé verticalement le long de l'axe optique alors qu'il réalise l'acquisition des données de surface, afin de permettre une détection complète de la surface sur toute sa profondeur. Ces données sont ensuite traduites en informations 3D en couleurs réelles grâce à un algorithme qui analyse la variation de netteté le long de l'axe vertical. Les cartographies 3D sont alors réalisées avec le système autofocus, qui permet d'obtenir une amplitude de mesure importante tout en maintenant une bonne résolution.

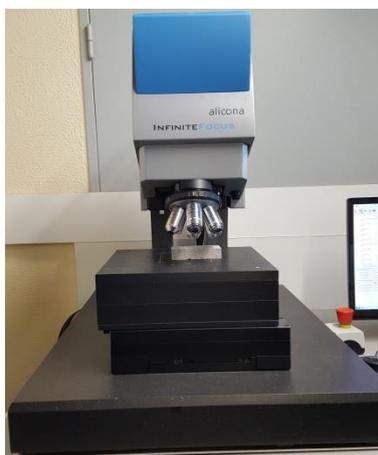
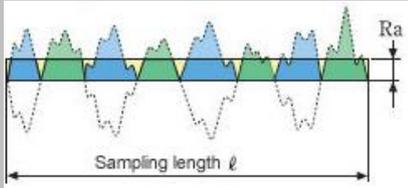
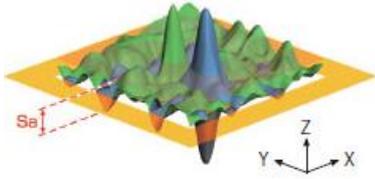
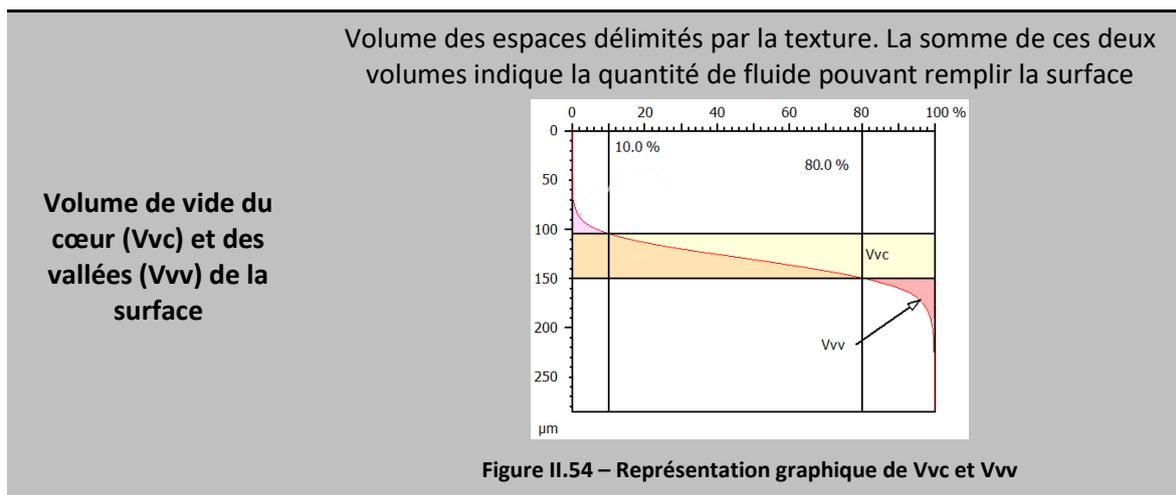


Figure II.51 – Système optique Alicona, modèle Infinite Focus

Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel MountainsMaps Universal, version 7. À l'issue de ce traitement, des paramètres de hauteur, de forme ou encore de volume peuvent être extraits. Les principaux paramètres observés sont le paramètre de profil  $Ra$ , les paramètres de surface  $Sa$ ,  $Sdr$ ,  $Ssk$ , et les paramètres de volume  $Vvv$  et  $Vvc$  (Tableau II.2). Deux autres paramètres peuvent être parfois utilisés :  $Rq$ , et  $Sq$ . Ils sont le pendant des paramètres  $Ra$  et  $Sa$ , sauf qu'au lieu d'être exprimés en termes de moyenne arithmétiques, il s'agit de moyennes quadratiques.

Tableau II.2 – Principaux paramètres de caractérisation de la rugosité

Paramètres	Définition
<b>Rugosité moyenne arithmétique du profil (Ra)</b>	<p>Paramètre 2D défini sur une longueur de base et utilisé comme évaluation globale de l'amplitude de la rugosité du profil</p> $Ra = \frac{1}{l} \cdot \int_l  Z(x)  \cdot dx \quad (II.9)$  <p>Figure II.52 – Représentation schématique du Ra, tirée de <a href="https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/2d_parameter/">https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/2d_parameter/</a></p>
<b>Hauteur arithmétique moyenne (Sa)</b>	<p>Extension du paramètre Ra à une surface en 3D</p> $Sa = \frac{1}{A} \cdot \iint_A  Z(x, y)  \cdot dx \cdot dy \quad (II.10)$  <p>Figure II.53 – Représentation schématique de Sa, tirée de <a href="https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter/">https://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter/</a></p>
<b>Rapport de surface interfaciale développée (Sdr)</b>	<p>La surface développée donne des informations sur la complexité de la surface. Le paramètre Sdr est exprimé comme le ratio entre la surface additionnelle qui contribue à la texture et la surface support. Un Sdr proche de 0% indique une surface parfaitement plate</p> $Sdr = \frac{1}{A} \cdot \left( \iint_A \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right)^2} - 1 \right) \cdot dx \cdot dy \right) \quad (II.11)$
<b>Facteur d'asymétrie (Ssk)</b>	<p>Facteur d'asymétrie de la distribution des hauteurs. Le signe du paramètre Ssk traduit la prédominance de pics (Ssk&gt;0) ou de vallées (Ssk&lt;0) de la surface</p> $Ssk = \frac{1}{Sq^3} \cdot \frac{1}{A} \cdot \iint_A (Z(x, y))^3 \cdot dx \cdot dy \quad (II.12)$



## II.2. Présentation et caractérisation des composants minéraux

### II.2.1. Caractéristiques du sable

Le sable sélectionné pour cette étude est le sable 0/2 Décor Enduit – Les Douèmes, fourni par les sablières Palvadeau Challan. Il s'agit d'un sable jaune d'origine alluvionnaire, concassé et lavé, de masse volumique égale à  $2,64 \text{ g/cm}^3$ . Ce sable est de classe granulaire 0/2 (Tableau II.3).

Tableau II.3 – Granulométrie du sable Palvadeau 0/2 (données fabriquant)

Dimensions (mm)	Passant cumulé (%)
0,063	$1,1 \pm 0,03$
0,125	$12 \pm 4,1$
0,25	$24 \pm 2,0$
0,5	$42 \pm 4,9$
1	$64 \pm 7,1$
2	$89 \pm 2,0$
2,8	$97 \pm 1,4$
4	100

### II.2.2. Caractéristiques du ciment

#### II.2.2.1. Présentation du ciment et de sa granulométrie

Le choix de ciment s'est porté sur un ciment Portland de type CEM I 52,5 N – SR 3 (2) CE PM-CP2 NF produit sur le site de Lagerdorf par Lafarge, certifié conforme NF EN 197-1 [NF197-1], NF P15-317 [NFP15-317], et NF P15-318 [NFP15-318]. Ce type de ciment est généralement utilisé pour la confection de composites mortier-polymère [DIMM05]. D'après les données fabriquant, ce ciment a

une masse volumique égale à  $3,15 \text{ g/cm}^3$ , et une surface spécifique de Blaine de  $4330 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

La distribution granulométrique du ciment est déterminée par analyse au granulomètre laser. Les résultats obtenus montrent que le ciment sélectionné présente des grains dont la taille varie entre  $0,5 \mu\text{m}$  et près de  $80 \mu\text{m}$  (Figure II.55). Ces analyses permettent également de préciser que le ciment sélectionné a un diamètre médian ( $d_{50}$ ) de  $11,4 \mu\text{m}$ .

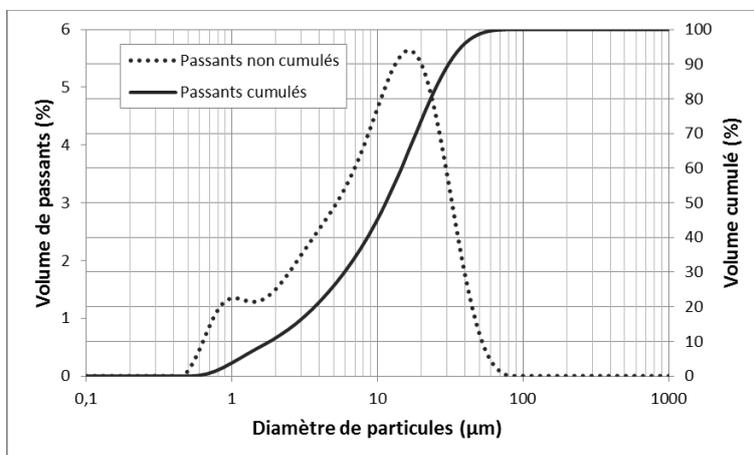


Figure II.55 – Courbe granulométrique du ciment

### II.2.2.2. Composition chimique et minéralogique du ciment

La composition chimique et minéralogique du ciment a été déterminée par ICP-AES (Tableau II.4). Les analyses réalisées permettent de préciser la teneur de chaque oxyde dans le ciment choisi. En appliquant la formule de Bogue du ciment, il est possible d'exprimer la teneur des principales phases du ciment. Il est intéressant de noter que le ciment choisi est à faible teneur en  $C_3A$ . En effet, le  $C_3A$  est une phase qui réagit très rapidement (responsable du phénomène de prise flash), avec un fort dégagement de chaleur [NEVI11]. Or, il est important dans cette étude de bien comprendre l'effet des polymères sur la prise et l'hydratation des matériaux composites. Dans ce contexte, l'utilisation d'un ciment à faible teneur en  $C_3A$  permet de favoriser uniquement la formation de C-S-H et de portlandite à l'issue de l'hydratation. De plus, le ciment a une faible teneur en carbonate.

Tableau II.4 – Composition chimique et minéralogique du ciment

Oxydes	Teneur en oxyde (%)	Phases du ciment	Teneur en phase (%)
CaO	61,89	C <sub>3</sub> S	65,47
SiO <sub>2</sub>	19,08	C <sub>2</sub> S	5,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18	C <sub>4</sub> AF	12,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,63	C <sub>3</sub> A	2,56
K <sub>2</sub> O	2,73	Gypse	5,25
Na <sub>2</sub> O	0,27	Carbonates	0,48
MgO	0,72		
SO <sub>3</sub>	2,44		
TiO <sub>2</sub>	0,22		
MnO	0,05		
Résidu insoluble	2,13		
Perte au feu	2,25		
<b>Total (%)</b>	<b>99,59</b>		

### II.2.2.3. Quantité d'eau théorique nécessaire à l'hydratation complète du ciment

La quantité d'eau et l'état d'hydratation sont des paramètres primordiaux pour la compréhension du séchage des matériaux d'étude. Il semble donc intéressant de déterminer une valeur estimant la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment. La quantité d'eau théoriquement consommée pour l'hydratation de 1 g de ciment est calculée à partir de la composition chimique du ciment anhydre. Pour ce faire, les quantités d'eau nécessaires à l'hydratation complète des différents constituants du ciment sont prises en compte, en accord avec les travaux de Czernin [CZER56] et du LCPC [BARO02a] (Tableau II.5).

Tableau II.5 – Masse d'eau théorique nécessaire à l'hydratation complète des composants anhydres [CZER56]

Composants anhydres	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète (g/g, composant)
C <sub>3</sub> S	0,24
C <sub>2</sub> S	0,21
C <sub>3</sub> A	0,40
C <sub>4</sub> AF	0,37

En se basant sur la composition chimique du ciment sélectionné (Tableau II.4), la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation d'un gramme de ciment anhydre peut être exprimée (Tableau II.6). Il en résulte donc qu'un ratio massique eau/ciment de 0,23 est théoriquement nécessaire pour obtenir une hydratation complète du ciment.

Tableau II.6 – Quantité d'eau théorique nécessaire à l'hydratation complète du ciment

Composants anhydres	Teneur (%)	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète (g/g,ciment anhydre)
C <sub>3</sub> S	65,47	0,16
C <sub>2</sub> S	5,31	0,01
C <sub>3</sub> A	2,56	0,01
C <sub>4</sub> AF	12,70	0,05
<b>Quantité d'eau nécessaire à l'hydratation de 1g de ciment anhydre</b>		<b>0,23 g</b>

### II.3. Choix des polymères

Les polymères utilisés pour des applications de protection et/ou de réparation des surfaces en béton peuvent être de différente nature (chap. I.1.1.2), et se présenter sous différentes formes: latex (dispersion colloïdale de polymères) ou encore poudres redispersibles (latex séchés par atomisation ou pulvérisation). Les paragraphes qui suivent présentent la démarche adoptée afin de sélectionner les polymères dans le cadre de cette étude, et leurs propriétés.

La première étape de la sélection des polymères d'étude consiste à choisir entre polymères sous forme de poudre et polymères sous forme de latex. L'objectif de ces travaux étant d'étudier l'influence des polymères sur l'hydratation, le séchage contrôlé ou encore la biocolonisation de mortiers, il est préférable de travailler avec des échantillons les plus purs possible. Ainsi, une étude préliminaire visant à sélectionner la forme sous laquelle les polymères sont le plus purs possible est conduite.

Le second critère de choix des polymères de cette étude porte sur leur nature. Dans le cadre d'applications de génie civil, les monomères les plus fréquemment utilisés pour la formulation de latex sont les acrylates, les styrènes, les vinyles acétate ou encore les éthylènes (chap. I.1.2.1).

Enfin, il est indispensable de sélectionner des polymères capables de former des films continus à température ambiante. En effet, la formation d'une co-matrice polymère-ciment de bonne qualité est garante de l'atteinte de propriétés souhaitées (chap. I.1.3.3).

Dans les paragraphes qui suivent, les essais de caractérisation ont été réalisés sur au moins trois échantillons afin d'évaluer la répétabilité. Les résultats chiffrés présentés sont alors la moyenne de tous les résultats obtenus.

#### II.3.1. Pureté des polymères

Une étude préliminaire sur la pureté des polymères en fonction de leur forme solide ou liquide a été réalisée au moyen d'une analyse thermogravimétrique (ATD-TG). En effet, au cours de cette analyse thermique, les échantillons sont dégradés. La température de dégradation des composés ainsi que la présence éventuelle de résidus permet alors d'évaluer la pureté des polymères analysés.

Quatre types de polymères différents sont caractérisés dans le cadre de cette étude préliminaire.

Deux d'entre eux sont initialement sous forme de poudre redispersible, et ont été utilisés dans le cadre de l'étude de Ngassam [NGAS13]. Les deux autres se présentent sous forme de latex, avec une teneur en polymère de l'ordre de 50%, d'après les données fournies par le fabricant. Les polymères sous forme de poudre sont redispersés dans de l'eau distillée de manière à avoir une teneur en polymère de 50 %. Dans les quatre cas, les polymères sont ensuite séchés à température ambiante (20-25°C) afin d'obtenir des films continus. 70 mg de films sont prélevés, et analysés sous balayage d'argon.

Tableau II.7 – Identification des quatre polymères dont la pureté est analysée

Identification	Nature du polymère	Forme du polymère
<b>Poudre a</b>	Copolymère styrène-acrylate	Poudre redispersible
<b>Poudre b</b>	Copolymère éthylène vinyle acétate	Poudre redispersible
<b>Latex a</b>	Copolymère styrène-acrylate	Latex
<b>Latex b</b>	Polymère acrylique	Latex

La perte de masse relative à la dégradation des échantillons en fonction de la température sont présentées sur la Figure II.56. Dans le cas des polymères sous forme de poudre redispersible, deux pics de dégradation apparaissent : le premier se situant autour de 400°C, et le second autour de 800°C. Le premier pic est caractéristique de la dégradation des polymères [LIDE03, OHAM95]. Le second est caractéristique de la dégradation de carbonates de calcium. En revanche, dans le cas des latex, un seul pic de dégradation apparaît autour de 400°C. Ainsi, seuls des polymères sont en présence dans les latex, ce qui n'est pas le cas des poudres redispersibles.

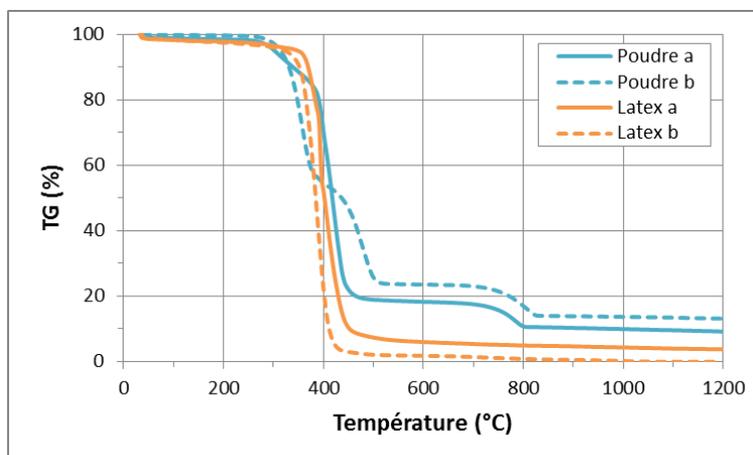


Figure II.56 – Évaluation de la pureté de polymères sous forme de poudre et de film séché à partir d'un latex

De plus, des différences peuvent être observées entre poudres redispersibles et latex en comparant les résidus à 1000°C (Tableau II.8). En effet, les polymères sous forme de poudre redispersible peuvent contenir entre 10 % et 14 % de composés autres que les polymères ou les carbonates de calcium, ce qui concorde avec les valeurs trouvées par Ngassam [NGAS13] pour les mêmes polymères. Dans le cas des latex, la part de composés non dégradés est inférieure à 5 %. Il en résulte que la part de composés inconnus est plus faible dans le cas des latex que dans le cas des poudres redispersibles. Les latex sont donc retenus pour ces travaux.

Tableau II.8 – Résidus à 1000°C pour tous les échantillons analysés

Échantillons	Poudre a	Poudre b	Latex a	Latex b
Résidu à 1000°C (%)	10,0	13,7	4,4	0,2

### II.3.2. Présentation des polymères sélectionnés

Dans cette étude, deux latex sont étudiés, tous deux formulés à partir d'acrylates. Ces deux latex, fournis par Dow Chemical, sont le PRIMAL CM-230 ER, et le latex PRIMAL CM-330. Dans la suite de ces travaux, ils sont désignés par CM-230 ER et CM-330 respectivement.

Le CM-230 ER est une émulsion de polymères styrène acrylique, principalement utilisée à des fins de modification de ciment, notamment pour des applications de collage de carreaux en céramique.

Le CM-330 est une émulsion de polymères acryliques, spécialement conçue à des fins de modification de compositions à base de ciment. Les principales applications évoquées par le fournisseur pour ce dernier latex comprennent la réparation et le resurfaçage, la formulation de coulis de ciment et la réparation d'autoroutes et de tabliers de ponts.

Peu de données relatives aux polymères sélectionnés sont fournies par le fabricant (Tableau II.9). Ils ont tous deux l'aspect d'un liquide blanc laiteux, et ont des densités proches. Une information importante recensée dans ce tableau concerne les températures minimales de formation de film (TMFF). En effet, il s'agit de la température minimale à laquelle les particules de polymères sont capables d'interdiffuser pour former des films continus. On peut noter que les polymères sélectionnés ont des TMFF différentes : 19°C pour le CM-230 ER, contre 10°C pour le CM-330. Toutefois, le fabricant ne précise pas comment, ni dans quelles conditions ces températures ont été déterminées.

Tableau II.9 – Principales données fabricant sur les polymères

Polymères	Aspect	Densité du latex (g/cm <sup>3</sup> )	TMFF (°C)
CM-230 ER	Liquide blanc laiteux	1,04	+19
CM-330	Liquide blanc laiteux	1,06	+10

Ainsi, des essais ont été réalisés en laboratoire afin de valider les données fournies par le fabricant. Des essais complémentaires ont également été effectués afin d'en savoir plus sur les polymères sélectionnés.

## II.4. Caractéristiques des latex

### II.4.1. Nature des polymères

La nature des polymères est déterminée par spectroscopie infrarouge sur films de polymères obtenus après séchage à 30°C des latex. Les spectres obtenus après analyse en infrarouge permettent d'identifier les principaux groupements chimiques des polymères. Sur le spectre du film réalisé à partir du latex CM-230 ER (Figure II.57) apparaissent des pics caractéristiques du styrène et des acrylates. En effet, le cycle aromatique du styrène peut être identifié autour de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Les groupements associés à l'ester apparaissent à 1732, 1159 et 1029  $\text{cm}^{-1}$ . Ce latex est donc bien un copolymère styrène-acrylate.

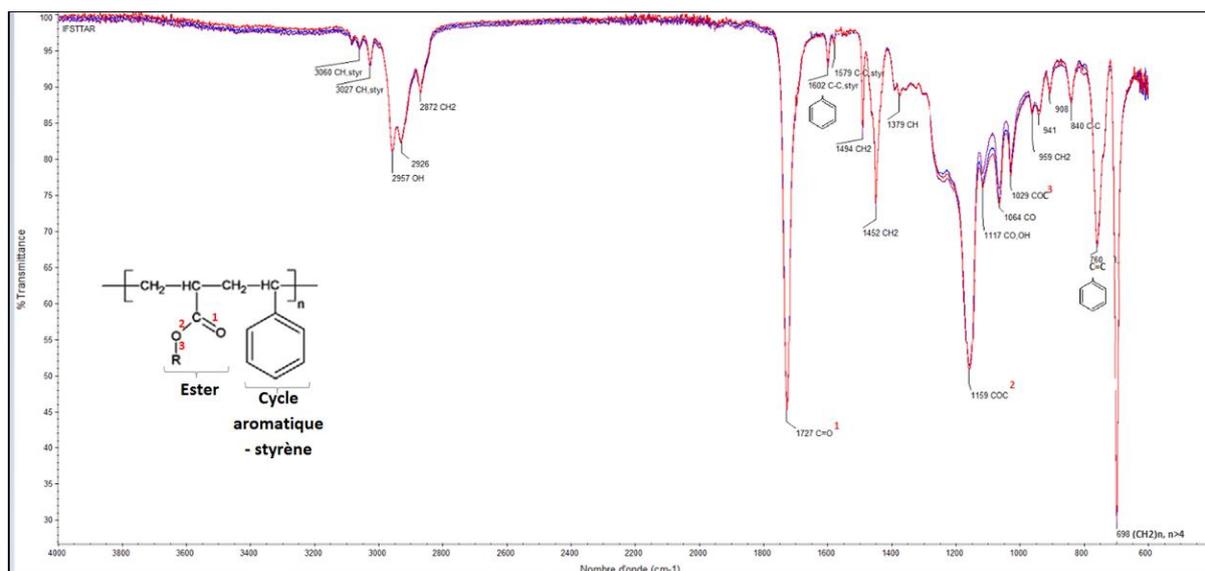


Figure II.57 – Spectre infrarouge du CM-230 ER

Le spectre infrarouge obtenu à partir des films de polymère de CM-330 (Figure II.58), permet de distinguer les pics correspondant aux acrylates (ester), notamment à 1727, 1160 et 1024  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ce cas, aucun pic relatif au styrène n'est identifié, notamment autour de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui confirme qu'il s'agit d'un polymère purement acrylique.

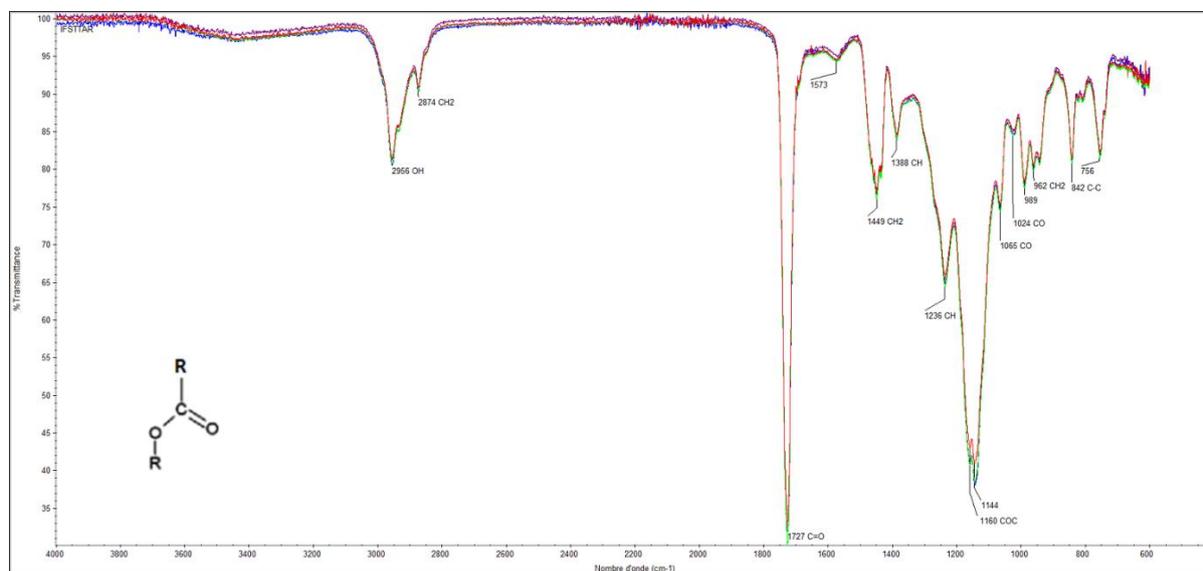


Figure II.58 – Spectre infrarouge du CM-330

## II.4.2. Teneur en polymère et masse volumique

Les latex étant des particules de polymères en suspension dans une phase aqueuse, la teneur en polymère des latex est donc une donnée importante à connaître, notamment pour établir les formulations de pâtes de ciment ou de mortiers. En effet, dans le cadre de ces travaux, la quantité initiale d'eau dans les échantillons soumis à un séchage contrôlé est fixe. Ainsi, il est important au moment de la formulation, de prendre en compte la part d'eau présente dans les latex. La teneur en polymère est donc déterminée en mettant une masse connue de latex dans un récipient et en laissant s'évaporer la phase aqueuse à température ambiante (environ 20°C). Le ratio entre la masse finale (obtenue lorsque la perte de masse entre deux pesées réalisées à 24h d'intervalle est inférieure à 0,05 %) et la masse initialement introduite constitue la teneur en polymère des latex.

Les résultats obtenus montrent que les deux latex ont une teneur en polymère d'environ 50 % (Tableau II.10).

Tableau II.10 – Teneur en polymère des latex et masse volumique des particules

Latex	Teneur en polymère (%)	Masse volumique des particules ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
CM-230 ER	50 ± 2 %	1,07 $\text{g}/\text{cm}^3$
CM-330	49 ± 1 %	1,13 $\text{g}/\text{cm}^3$

La masse volumique des polymères est un autre paramètre essentiel pour la suite de cette étude. En effet, cette donnée est utilisée pour le calcul des formulations. Or, la fiche technique des latex n'indique que la densité de la dispersion. Dans le cadre de cette étude, la masse volumique des

particules de polymère contenues dans les latex sont déterminées. Cette valeur est utilisée par la suite pour les calculs des formulations. Connaissant la teneur en polymère  $x$ , et la masse volumique des latex  $d$ , la masse volumique des particules de polymère est déduite via la formule (II.13).

$$\rho_P = \frac{x \cdot d}{1 + d \cdot (x - 1)} \quad (\text{II.13})$$

Les résultats montrent que les particules de polymère des deux latex sélectionnés ont une masse volumique du même ordre de grandeur, de l'ordre d' $1 \text{ g/cm}^3$ .

### II.4.3. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des particules de polymère dans les latex est déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cette analyse est menée sur le produit commercial dilué avec de l'eau distillée. Cette méthode permet à la fois de caractériser la distribution de tailles de particules, mais aussi de déterminer le diamètre médian ( $d_{50}$ ) des particules de polymère en suspension.

Les résultats montrent que les deux latex ont une distribution de taille de particules monomodale (Figure II.59). Une telle distribution peut confirmer la pureté des latex sélectionnés. Le latex CM-230 ER a une distribution plus étendue, avec des diamètres de particules allant de 106 nm à 459 nm. Dans le cas du latex CM-330, le diamètre minimal des particules de polymère est de 142 nm. Il est également intéressant de noter que le latex CM-330 a un diamètre médian plus important : 255 nm contre 220 nm pour le CM-230 ER.

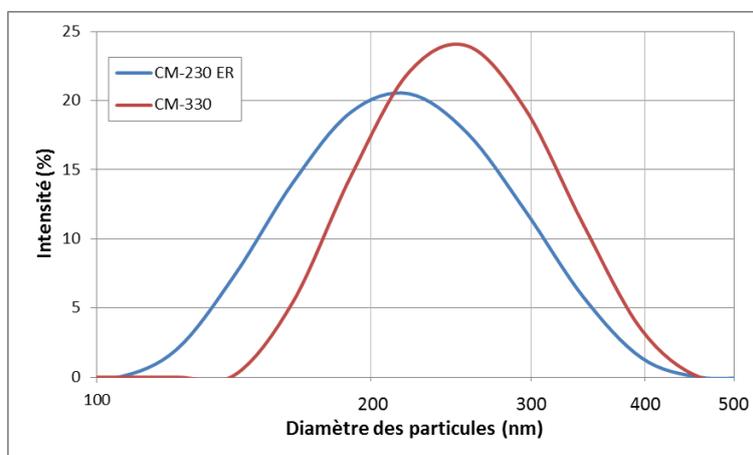


Figure II.59 – Courbes granulométriques des polymères

### II.4.4. Températures caractéristiques

Trois températures sont caractéristiques des polymères : la température minimale de formation de films de polymère (TMFF), la température de transition vitreuse et la température de dégradation du polymère.

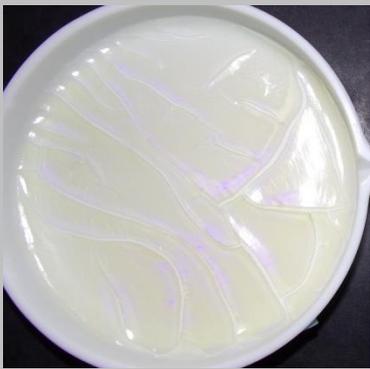
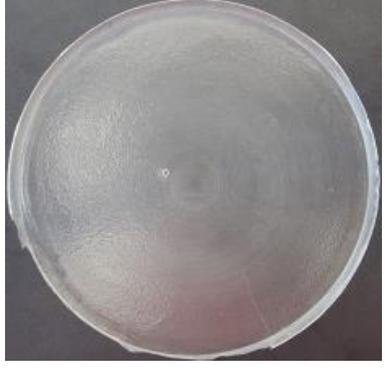
#### **II.4.4.1. Température minimale de formation de films**

Les données fabriquant précisent les TMFF des polymères, sans préciser la méthode ni les conditions de détermination de ces valeurs (Tableau II.9). La capacité des polymères à former des films continus après évaporation de la phase aqueuse a donc été évaluée sous plusieurs conditions de températures (entre 2°C et 30°C), dans le but de préciser la TMFF des polymères choisis. Pour ce faire, 20 g de produit commercial sont placés dans une coupelle en téflon de 10 cm de diamètre, et 1,5 cm de hauteur. Les latex sont ensuite mis à sécher à la température fixée, jusqu'à masse constante après deux pesées à un intervalle de 24h. Il est important de rappeler qu'un film de polymère de bonne qualité est continu, homogène et transparent.

Le latex CM-230 ER a une TMFF de 19°C d'après les données fabriquant. Ainsi, les essais de filmification pour ce latex ont été réalisés entre 13°C et 29°C. Les résultats montrent que ce latex est incapable de former un film continu en-dessous de 15°C (Tableau II.11). En effet, pour de telles températures, les films sont craquelés. Pour une température avoisinant les 20°C, une fracture principale apparaît, même si certaines zones du film sont continues. Cette température constitue donc une limite. En revanche, à 25°C, les particules ont correctement fusionné, et il en résulte un film continu, homogène et transparent. Un effet de bord peut néanmoins être observé. Pour des températures supérieures, de l'ordre de 30°C, le film obtenu est continu et présente une bonne qualité avec des effets de bords réduits et une homogénéité du film. Ainsi, le latex CM-230 ER a une TMFF qui se situe entre 20°C et 25°C.

Selon les données fournisseur, le latex CM-330 a une TMFF de 10°C. Les essais ont donc été réalisés entre 2,5°C et 20°C. Les résultats montrent que pour une température avoisinant 2,5°C, ce film est opaque et craquelé (Tableau II.11). Autour de 10°C, un film continu de polymère se forme. En revanche, ce film est friable et a tendance à se craqueler lorsqu'il est manipulé. De plus, une part importante de ce film est opaque, ce qui traduit une mauvaise qualité du film. Autour de 13°C, le film est continu et souple. En revanche, ce film est opaque par endroit. De plus, lors de la manipulation, ce film se craquelle dans les zones. À 20°C, le film obtenu présente d'excellentes qualités. Il est continu, homogène et transparent, ce qui signifie que les particules de polymère ont correctement coalescé. Ainsi, la TMFF du latex CM-330 se situe entre 13°C et 20°C.

Tableau II.11 – Étude de la capacité des polymères à former des films continus

CM-230 ER	CM-330
 $T = 13,3 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$	 $T = 2,5 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$
 $T = 19,9 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$	 $T = 9,1 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$
 $T = 25,4 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	 $T = 13,3 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$
 $T = 28,6 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$	 $T = 19,9 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$

#### II.4.4.2. Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse n'est pas précisée par le fabricant. Cette température a donc été déterminée au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Pour ce faire, les latex ont été séchés à 30°C. Les films de polymères obtenus ont ensuite été analysés par DSC. Les résultats de cet essai montrent que les deux polymères sélectionnés ont des Tg négatives (Tableau II.12). Dans les deux cas, les polymères se trouvent donc à l'état caoutchoutique à température ambiante.

Tableau II.12 – Températures de transition vitreuse des polymères

Latex	Tg (°C)
CM-230 ER	-6,2 ± 0,7
CM-330	-1,8 ± 0,2

#### II.4.4.3. Température de dégradation

La température de dégradation des polymères est déterminée au moyen d'une analyse thermogravimétrique (ATD-TG). Les essais sont réalisés sur des films de polymères obtenus par séchage des latex à 30°C. Les essais sont réalisés en atmosphère contrôlée, sous balayage d'argon. Pour cette étude, en plus de la courbe de perte de masse (TG), l'allure de la courbe dérivée de la perte de masse (DTG) est analysée. En effet, les pics apparaissant sur cette courbe sont représentatifs d'une réaction chimique conduisant à la dégradation d'un composant.

Les courbes obtenues pour les deux polymères montrent un unique pic de dégradation autour de 400°C (Figure II.60). Cette première information permet de confirmer la pureté des latex sélectionnés. Toutefois, des différences apparaissent sur les courbes de DTG. En effet, dans le cas du polymère CM-230 ER, un épaulement peut être distingué. Cet épaulement est représentatif de la dégradation d'un copolymère, dans ce cas le styrène-acrylate. En revanche, dans le cas du polymère CM-330 le pic de dégradation est unique. Ce qui concorde avec le fait qu'il ne s'agit pas d'un copolymère. Enfin, en se basant sur les courbes de DTG, il apparaît que le polymère CM-230 ER se dégrade dans l'intervalle de température allant de 335°C à 470°C, tandis que le polymère CM-330 se dégrade entre 287°C et 447°C.

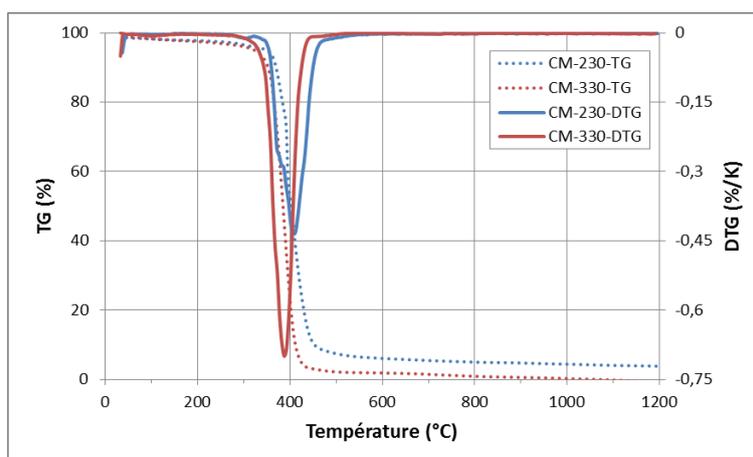


Figure II.60 – Courbes TG-DTG des polymères

À partir des résultats précédents, il est possible de déterminer pour chaque latex les résidus à

1000°C, résultant de la présence d'additif et/ou de cendres dans les latex (Tableau II.13). Les données montrent que dans le cas du polymère issu du latex commercial CM-330 les additifs sont plus faibles que dans le cas du polymère issu du latex CM-230 ER.

Tableau II.13 – Résidus à 1000°C pour tous les polymères issus des latex sélectionnés

Échantillons	CM-230 ER	CM-330
Résidu à 1000°C (%)	4,4	0,2

### II.4.5. Tension superficielle

L'influence de la concentration en polymères sur la tension de surface est analysée. Pour ce faire, la tension superficielle des latex est déterminée par tensiométrie en appliquant la méthode de la goutte pendante.

La tension superficielle de l'eau distillée à température ambiante (environ 20-25°C) est de 71,00 mN/m [MYER99]. Or, les résultats obtenus montrent que dans les deux cas, en présence de polymère, cette tension superficielle est réduite (Figure II.61). Les courbes, tracées en échelle logarithmique, permettent d'observer des différences de comportement entre les deux polymères. En effet, le début de chute de la tension superficielle intervient plus tôt dans le cas du latex CM-330 : dès une teneur en polymère de 0,05 %, contre 0,5 % dans le cas du latex CM-230 ER. Cette chute se poursuit ensuite avant de se stabiliser pour une teneur en polymère de 25 % dans les deux cas.

Une dernière différence peut être observée entre les deux polymères. En effet, dans le cas du CM-230 ER, la tension superficielle se stabilise autour de 45 mN/m. Dans le cas du CM-330, la tension superficielle se stabilise autour de 39 mN/m.

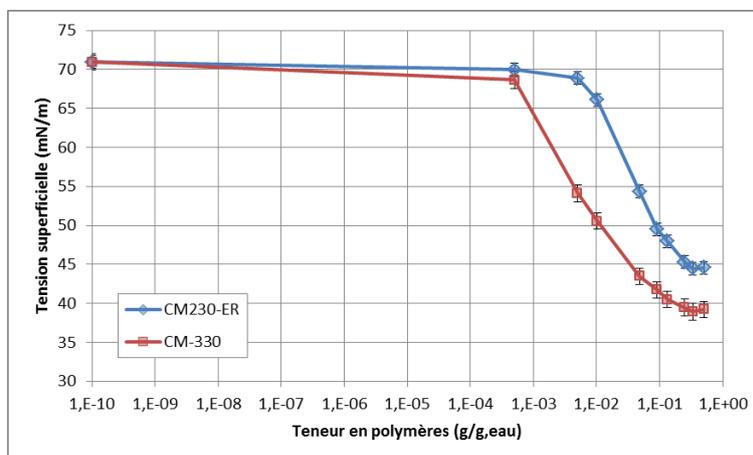


Figure II.61 – Évolution de la tension superficielle avec la concentration en polymère

### II.4.6. Synthèse

Les deux latex choisis sont tous deux constitués d'environ 50% de polymères en suspension dans une phase aqueuse (Tableau II.14). Les masses volumiques des polymères sont proches. Dans les deux cas, les particules de polymère ont des diamètres moyens de l'ordre de 200nm. Toutefois, le latex CM-230 ER a des particules de plus petites tailles : diamètre minimal de l'ordre de la centaine de nanomètres, contre près de 150nm dans le cas du latex CM-330.

Les deux latex ont des températures de transition vitreuse mesurées sont négatives. Ainsi, les polymères d'étude sont toujours dans un état caoutchoutique à température ambiante. Toutefois, le copolymère styrène-acrylate (CM-230 ER) a une Tg qui est plus basse que celle du polymère acrylique CM-330. Cette observation peut engendrer des conséquences, notamment en hiver, où le CM-330 pourrait avoir une mobilité réduite. En revanche, les TMFF des deux polymères diffèrent. Ainsi, dans le cas du latex CM-230 ER, la TMFF se situe entre 20°C et 25°C. En revanche, les polymères du latex CM-330 sont capables d'interdiffuser pour des températures plus basses : entre 13°C et 20°C.

Dans les deux cas, les polymères se dégradent entre 300°C et 500°C. Cette gamme de température de dégradation concorde avec les températures de dégradation présentées dans la littérature. En effet, la majorité des polymères couramment employés pour des applications de protection et de réparation d'ouvrages en béton ont des températures de dégradation qui se situent autour de 400°C [LIDE03, OHAM95].

Enfin, il a été montré qu'en présence de polymères, la tension de surface des suspensions est réduite. Cette réduction croît avec la concentration en polymères, jusqu'à l'atteinte d'une teneur critique en polymère pour laquelle la tension de surface se stabilise. Cette réduction de la tension de surface peut avoir des conséquences sur la formation de bulle car elle conduit à une réduction de l'énergie nécessaire à la formation d'une interface air/eau [DU05]. Il est intéressant de noter que les deux polymères ont un comportement distinct (Tableau II.14). En effet, dans le cas du latex CM-330, l'effet du polymère sur la tension de surface intervient plus tôt que dans le cas du CM-230 ER (dès 0,05% de polymère, contre 0,5% pour le CM-230 ER). De plus, le CM-330 conduit à des valeurs finales de tensions superficielles plus faibles que celles atteintes en cas d'ajout de CM-230 ER.

Tableau II.14 – Récapitulatif des caractéristiques des latex d'étude

Propriétés	CM-230 ER	CM-330
Teneur en polymère (%)	50 ± 2	49 ± 1
Masse volumique des polymères (g/cm <sup>3</sup> )	1,07	1,13
Diamètre moyen d <sub>50</sub> (nm)	220	255
Tg (°C)	-6,2 ± 0,7	-1,8 ± 0,2
TMFF (°C)	20-25	13-20
Température de dégradation (°C)	335-470	287-447
Tension de surface minimale (mN/m)	45	39

## Conclusions du chapitre II

Dans ce chapitre, une première partie a été dédiée à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans ces travaux.

Dans une seconde partie, les composants minéraux ont été caractérisés. Le choix du ciment s'est porté sur un ciment Portland, dont l'usage est courant pour la formulation de composites mortier-polymère. Le ciment choisi est à faible teneur en  $C_3A$ , afin de s'affranchir du phénomène de prise flash. Un sable de granulométrie 0/2 mm a également été retenu.

Dans une troisième partie, une étude préliminaire a été menée afin de sélectionner les polymères utilisés pour ces travaux. Trois critères ont été retenus afin de faire ce choix : la pureté des polymères, leur nature et leur capacité à former des films continus à température ambiante. Ainsi, deux latex acryliques ont été sélectionnés : le latex CM-230 ER et le latex CM-330. Ces deux latex sont utilisés, d'après les données fournisseur, à des fins de modification de compositions à base de ciment.

Ces latex ont ensuite été caractérisés dans une quatrième partie. Les deux latex retenus dans le cadre de cette étude ont tous les deux une température de transition vitreuse est négative, ce qui leur permet d'être à l'état caoutchoutique à température ambiante. Il a également été mis en évidence que ces deux polymères se dégradent autour de 400°C, c'est-à-dire dans la plage de température de dégradation de la portlandite. L'une des principales différences entre ces deux polymères réside dans leur température minimale de formation de films. En effet, le latex CM-330 a une TMFF qui se situe entre 13°C et 20°C, tandis que le latex CM-230 ER a une TMFF comprise entre 20°C et 25°C. Enfin, les polymères engendrent une diminution de la tension superficielle des solutions dans lesquelles ils sont en suspension. Concernant ce paramètre, les deux polymères agissent différemment : le latex CM-330 agit plus rapidement sur la tension superficielle que le latex CM-230 ER. De plus, atteinte la phase de stabilisation, la tension superficielle en présence de CM-330 est plus faible que dans le cas du CM-230 ER.

Les différences observées entre les latex sélectionnés, notamment concernant la température minimale de formation de films et la tension superficielle, laissent présager que des différences pourront être observées entre les mortiers formulés avec l'un ou l'autre de ces latex.



# CHAPITRE III : HYDRATATION ET SÉCHAGE À L'AIR LIBRE DE COMPOSITES MORTIER- POLYMÈRE

## Sommaire du chapitre III

---

Introduction.....	73
III.1. Hydratation de pâtes de ciment en présence de polymères .....	73
III.1.1. Détail des formulations .....	74
III.1.2. Suivi de l'hydratation des pâtes de ciment .....	74
III.1.3. Adsorption des polymères à la surface des grains de ciment .....	82
III.1.4. Composition minéralogique des pâtes de ciment.....	86
III.1.5. Discussion sur l'influence des polymères sur l'hydratation des pâtes de ciment.....	93
III.2. Séchage à l'air libre de composites mortier-polymère au jeune âge.....	94
III.2.1. Dispositif d'essai .....	95
III.2.2. Préparation des mortiers .....	97
III.2.3. Séchage à l'air libre de mortiers non modifiés.....	99
III.2.4. Séchage à l'air libre de composites mortier-polymère .....	105
III.2.5. Discussion sur l'influence des polymères sur le séchage à l'air libre des mortiers.....	114
Conclusions du chapitre III .....	116



## Introduction

L'un des objectifs de cette thèse est d'étudier le comportement de composites mortier-polymère appliqués en couche mince pour des travaux de protection et/ou de réparation de surfaces en béton. Dans ce contexte, pour pouvoir assurer l'hydratation du ciment, et donc des performances optimales des mortiers de réparation, il est nécessaire d'humidifier le support au préalable, et de poser une bâche une fois le matériau mis en place. Dans le cas contraire, des échanges d'eau peuvent avoir lieu entre le matériau et son support, ou entre le matériau et le milieu extérieur. Or, il a été vu dans le chapitre précédent que ces conditions n'étaient pas toujours appliquées sur chantier. Les performances des mortiers peuvent donc être plus faibles qu'attendu.

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés des composites mortier-polymère appliqués en couche mince avec des échanges possibles avec le milieu extérieur. Pour cela, les matériaux sont exposés à un flux d'air pendant leur séchage, et les effets de succion par un béton support sont négligés. Pour mener à bien cette étude, deux phénomènes complémentaires sont étudiés : l'hydratation du ciment en présence de polymères d'une part, et le séchage des composites mortier-polymère exposés à un flux d'air en conditions contrôlées d'autre part. Dans toutes les formulations étudiées dans ce chapitre, le ratio massique eau/(ciment+polymère) est maintenu constant et égal à 0,4. Différents ratios polymère/ciment sont étudiés : 0 (matériau non modifié utilisé comme référence) ; 0,01 ; 0,05 ; 0,1 et 0,4.

Ce chapitre est donc divisé en deux parties (Figure III.62). Dans un premier temps, une étude est menée sur des pâtes de ciment contenant des polymères pour permettre de mieux comprendre l'influence des polymères sur l'hydratation du ciment. Par la suite, des mortiers sont formulés et exposés à un flux d'air sec durant vingt-quatre heures, correspondant au jeune âge des matériaux. Cela permettra alors d'évaluer l'influence des polymères sur la cinétique d'évaporation de l'eau au jeune âge.

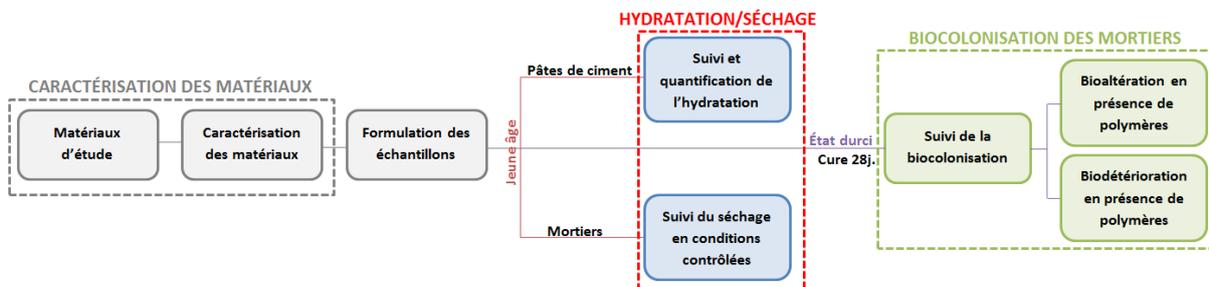


Figure III.62 – Démarche expérimentales suivie dans le chapitre III

### III.1. Hydratation de pâtes de ciment en présence de polymères

L'objectif principal de cette partie est de déterminer l'influence des polymères sur la prise des matériaux cimentaires. Cette étude est menée sur des pâtes de ciment contenant différents ratios massiques polymère/ciment, notés P/C dans la suite. Le suivi de l'hydratation des échantillons est

effectué par calorimétrie isotherme. Dans les paragraphes qui suivent les essais ont été réalisés sur au moins trois échantillons de chaque formulation, ceci afin d'évaluer la répétabilité des essais.

### III.1.1. Détail des formulations

L'étude de l'influence des polymères sur l'hydratation matériaux cimentaires est réalisée sur pâte de ciment, ce qui permet d'amplifier le signal. De plus, différents taux de polymères sont testés, représentatifs de la gamme de P/C rencontrés dans les formulations de mortiers de réparation.

La formulation des pâtes de ciment se fait de manière à maintenir constante la quantité d'eau dans tous les échantillons, indépendamment du P/C. Une pâte de ciment non modifiée, avec un ratio eau/ciment de 0,4 est utilisée comme référence. La quantité d'eau est ensuite maintenue constante pour tous les taux de polymères, en tenant compte de l'eau contenue dans les latex.

Ainsi, pour la fabrication de 28g de pâte de ciment, les masses relatives à chaque constituant sont précisées dans le Tableau III.15. Les teneurs en polymère, exprimant la part de polymère par rapport à la masse totale de la pâte de ciment, sont également précisées à titre indicatif. Enfin, les ratios eau/ciment, notés E/C dans la suite, sont calculés. Il en ressort que, à masse d'eau constante, l'augmentation du ratio P/C conduit à une augmentation du ratio E/C de 0,4 à 0,56.

Tableau III.15 – Formulation de pâtes de ciment

P/C	0	0,01	0,05	0,1	0,4
$m_{\text{ciment}} \text{ (g)}$	20,00	19,80	19,05	18,18	14,29
$m_{\text{polymère}} \text{ (g)}$	0	0,20	0,95	1,82	5,72
$m_{\text{eau}} \text{ (g)}$	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Teneur en polymère	0	0,007	0,03	0,07	0,2
E/C	0,400	0,404	0,420	0,440	0,560

### III.1.2. Suivi de l'hydratation des pâtes de ciment

#### III.1.2.1. Protocole de mesure

Le suivi de l'hydratation des pâtes de ciment est effectué par calorimétrie isotherme à 25°C (chap. II.1.4). La ligne de base du flux de chaleur est enregistrée pendant 30 minutes avant le début des mesures. Les pâtes de ciment sont préparées en suivant les pesées détaillées dans le Tableau III.15. Elles sont homogénéisées pendant une minute. Pour toutes les formulations, une masse d'environ 5 g de pâte de ciment est prélevée et immédiatement placée dans les ampoules de mesure. Du sable Palvadeau est utilisé comme référence inerte (chap. II.2.1). La masse équivalente de sable est déterminée en appliquant la formule (III.14).

$$m_{\text{sable}} = \frac{m_{\text{eau}} \cdot C_{p_{\text{eau}}} + m_{\text{ciment}} \cdot C_{p_{\text{ciment}}} + m_{\text{polymère}} \cdot C_{p_{\text{polymère}}}}{C_{p_{\text{sable}}}} \quad \text{(III.14)}$$

où  $m_i$  et  $C_{p_i}$  désignent respectivement la masse et la capacité calorifique de l'élément  $i$

Les capacités calorifiques utilisées pour réaliser le calcul précédent sont celles présentées dans le Tableau III.16. La capacité calorifique de l'eau, du sable et du ciment anhydre ont été choisies en comparant les valeurs précisées par différents auteurs [BENT07, BENT11, HERN16, LIDE03]. La capacité calorifique du polymère acrylique et copolymère styrène-acrylate étant inconnue, cette valeur a été choisie en se basant sur des valeurs précisées dans le cas de matériaux polymères [BRYD99].

Tableau III.16 – Capacités calorifiques par élément

Composants	Eau	Sable	Ciment	Polymère
Capacité calorifique (kJ/kg)	4,2	0,75	0,75	2,0

En accord avec ces valeurs, les masses de sables introduites dans les ampoules de référence en fonction des échantillons testés sont présentées dans le Tableau III.17. Les mesures de calorimétrie isotherme permettent d'obtenir un suivi du flux de chaleur et d'en déduire la chaleur d'hydratation sur cette période.

Tableau III.17 – Quantités de sable introduites dans l'ampoule de référence pour 5g de pâte de ciment

P/C	0	0,01	0,05	0,1	0,4
$m_{\text{sable}}$ (g)	11,57	11,63	11,85	12,11	13,27

### III.1.2.2. Hydratation des pâtes de ciment non modifiées

L'hydratation de pâtes de ciment non modifiées est suivie au cours du temps par calorimétrie isotherme à 25°C. L'évolution du flux de chaleur mesuré par l'appareil au cours du temps est donnée par les courbes présentées en Figure III.63. Les courbes associées à quatre échantillons différents présentent les mêmes caractéristiques, ce qui montre la bonne répétabilité de l'essai.

Plus particulièrement, en comparant ces courbes avec celles obtenues dans la littérature pour des pâtes de ciment classiques, il est possible d'identifier les différentes phases de l'hydratation des pâtes de ciment (chap. II.1.4, Figure II.49). Tout d'abord, un flux de chaleur très important est mesuré durant la première heure d'essai à cause de l'insertion des échantillons dans l'appareil et des réactions de mise en contact avec l'eau, au cours desquelles des aluminates sont formés (Figure III.63, phase A). Une phase d'induction est ensuite identifiable entre 1 h et 3 h, par la faible évolution du flux de chaleur (période B). Elle est suivie par une phase d'accélération pendant laquelle le flux de chaleur mesuré augmente de manière significative, jusqu'à l'atteinte d'un maximum (période C). C'est pendant cette période que la majorité des silicates s'hydratent pour former de la portlandite et des silicates de calcium hydratés. La fin de cette période correspond à l'atteinte du pic de flux de chaleur. Dès lors, la phase de décélération est amorcée, et se poursuit jusqu'à la fin de l'hydratation (période D). Durant cette phase, l'hydratation passe d'un contrôle chimique à un contrôle par diffusion.

Ce pic de flux de chaleur maximum peut être utilisé comme repère d'hydratation, dans la mesure où il est facilement identifiable. Toutefois, l'avancement de l'hydratation des matériaux cimentaires est généralement exprimé par le temps de début ou de fin de prise, selon la méthode employée. Ainsi, il est intéressant de pouvoir établir un lien entre l'évolution du flux de chaleur mesuré au calorimètre et les autres techniques utilisées pour caractériser le temps de prise du matériau.

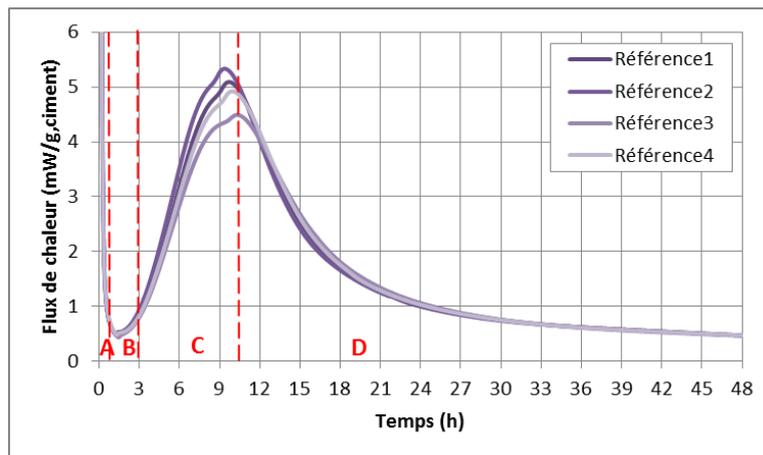


Figure III.63 – Évolution du flux de chaleur de pâtes de ciment non modifiées au cours du temps

Le temps de prise des matériaux cimentaires est couramment mesuré grâce au prismètre Vicat. Pour faire le lien avec les mesures de calorimétrie isotherme, des essais de calorimétrie ont été couplés à des mesures de temps de début de prise. Pour ce faire, des pâtes de ciment issues d'une même gâchée ont été analysées simultanément au calorimètre isotherme à 25°C et au prismètre Vicat à  $21,3^{\circ}\text{C} \pm 0,6^{\circ}\text{C}$ , et  $48\% \pm 3\%$  d'humidité relative. Le prismètre Vicat est un appareil qui permet de suivre l'avancement de la réaction d'hydratation d'un matériau cimentaire par la mesure normalisée de la profondeur de pénétration d'une aiguille dans le matériau à intervalles de temps réguliers [NF196-3]. Le temps de début de prise est alors défini comme étant le temps au bout duquel l'aiguille ne traverse plus l'échantillon dans sa totalité, mais s'arrête à  $6 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$  du fond du moule.

Les résultats obtenus par mesure de la pénétration de l'aiguille au prismètre Vicat et suivi du flux de chaleur au calorimètre isotherme sont tracés sur la Figure III.64. La courbe résultant de l'essai au prismètre Vicat permet de déterminer le temps de début de prise de la pâte de ciment non modifiée au bout de 5,7 h. Ce temps coïncide avec le point d'inflexion précédent le maximum du pic de flux de chaleur. Il est donc possible d'estimer, le temps de début de prise d'une pâte de ciment à partir des courbes de flux de chaleur.

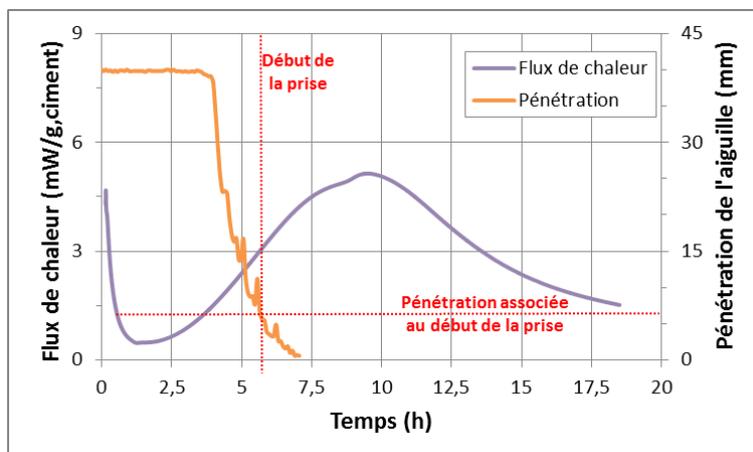


Figure III.64 – Comparaison entre la mesure du temps de début de prise (prismètre Vicat) et le suivi du flux de chaleur (calorimètre isotherme)

Les mesures effectuées au calorimètre isotherme permettent également de déduire l'évolution de la chaleur d'hydratation au cours du temps, ramenée à un gramme de ciment (Figure III.65). Les différentes phases identifiées précédemment peuvent être retrouvées sur ces courbes. Tout d'abord, une augmentation rapide de la chaleur d'hydratation apparaît durant la première heure d'essai. Elle correspond à la chaleur dégagée lors des réactions de mise en contact avec l'eau, qui sont exothermiques. Ensuite, la chaleur d'hydratation se stabilise autour de 20 J/g.ciment : c'est la période d'induction. Elle est suivie par une augmentation rapide de la chaleur d'hydratation : c'est la phase d'accélération. Enfin, la chaleur d'hydratation continue d'augmenter mais beaucoup plus lentement ; il s'agit de la phase de décélération.

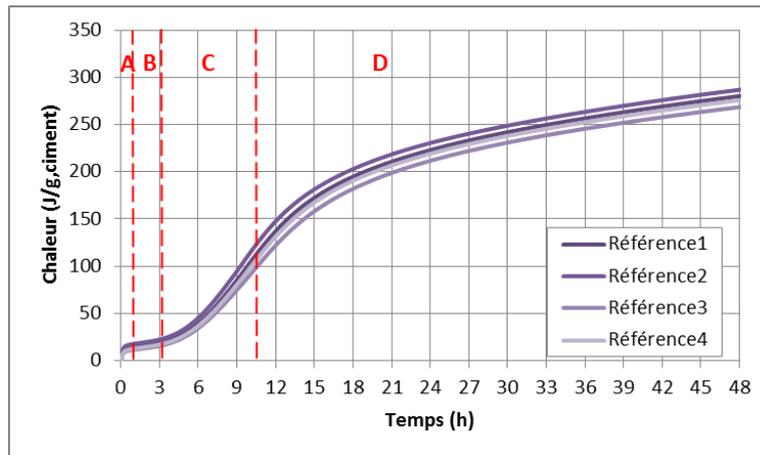


Figure III.65 – Évolution de la chaleur d'hydratation de pâtes de ciment non modifiées au cours du temps

Au bout de quarante-huit heures de suivi, la chaleur d'hydratation atteint  $278 \pm 8$  J/g.ciment. Cette valeur est du même ordre de grandeur que d'autres valeurs recensées dans la littérature (Tableau III.18).

Tableau III.18 – Chaleurs d'hydratation relevées dans la littérature par calorimétrie isotherme sur des pâtes de ciment non modifiées âgées de 48h

Références	Chaleur d'hydratation (J/g,ciment)
<b>Cette étude</b>	<b><math>278 \pm 8</math></b>
Atkins et al. (1991) [ATKI91]	248
Kong et al. (2015) [KONG15]	325

### III.1.2.3. Influence des polymères sur l'hydratation des pâtes de ciment

Le suivi de l'hydratation de pâtes de ciment contenant des polymères est effectué dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe précédent. Les résultats sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

#### Évolution du flux de chaleur

Les courbes d'évolution du flux de chaleur mesurés sur des pâtes de ciment contenant des polymères issus du latex CM-230 ER et CM-330 sont représentées sur les Figure III.66 et Figure III.67

respectivement. Dans les deux cas, le flux de chaleur des pâtes de ciment ayant un ratio P/C de 0,01 est semblable à ceux obtenus en analysant des pâtes de ciment non modifiées. En revanche, à partir d'un ratio P/C de 0,05, la phase d'induction s'allonge, et le maximum du pic de flux de chaleur est décalé vers des temps plus longs. Cet effet, qui traduit un effet retardateur de prise du ciment par les polymères, est d'autant plus important que le ratio P/C augmente. Ainsi donc, pour un P/C de 0,4, la phase d'induction est allongée de plus de 15 heures, et le maximum du pic n'apparaît que 28 h après la mise en contact du ciment avec l'eau. Il peut aussi être noté que, dans les deux cas présentés, pour un P/C supérieur ou égal à 0,05, l'intensité du maximum de pic est plus faible que dans le cas de pâtes de ciment non modifiées. Toutefois, cet effet est davantage marqué dans le cas de pâtes de ciment formulées avec du CM-330.

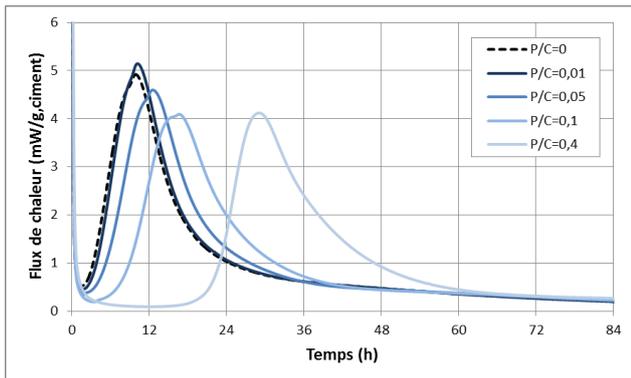


Figure III.66 – Évolution du flux de chaleur en présence de CM-230 ER

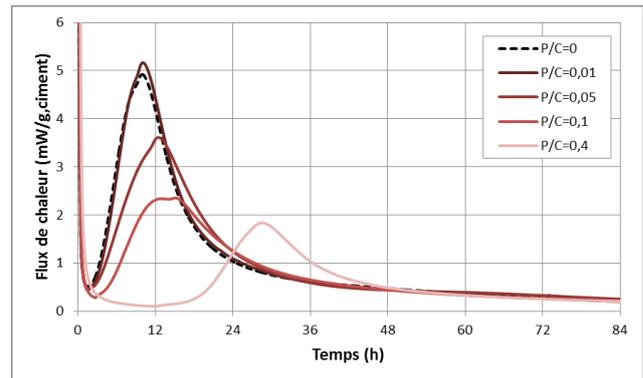


Figure III.67 – Évolution du flux de chaleur en présence de CM-330

Pour les deux types de polymère, un retard de prise a pu être mis en évidence. Il est, dans les deux cas, engendré par l'ajout de polymère qui occasionne un allongement de la phase d'induction.

Un suivi simultané de la prise et de l'hydratation des pâtes de ciment contenant des polymères est réalisé afin de vérifier s'il existe une corrélation entre temps de début de prise et flux de chaleur, comme cela a été observé pour les pâtes de ciment de référence dans le paragraphe précédent. La détermination du temps de début de prise est effectuée au prismètre Vicat à  $21,8^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  et  $45\% \pm 2\%$  d'humidité relative. Les résultats sont présentés sur les Figures Figure III.68 et Figure III.69 pour des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER et du CM-330 respectivement. Dans le cas des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER, le début de la prise intervient un peu avant le point d'inflexion précédent le maximum du pic de flux de chaleur. En revanche, dans le cas des pâtes de ciment contenant du CM-330, le début de la prise correspond au point d'inflexion précédent l'atteinte du maximum du pic de flux de chaleur, tout comme dans le cas d'une pâte de ciment non modifiée. De plus, dans ce cas, une fois le début de la prise atteint, la mesure de la pénétration de l'aiguille relevée fluctue. Ce phénomène est dû au fait que de la pâte de ciment adhère à l'aiguille, ce qui peut par moment gêner les mesures.

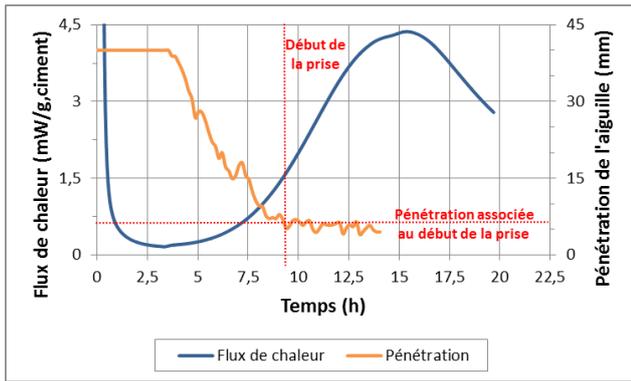


Figure III.68 – Comparaison entre la mesure du temps de début de prise et le suivi du flux de chaleur de pâtes de ciment avec du CM-230 ER (P/C=0,1)

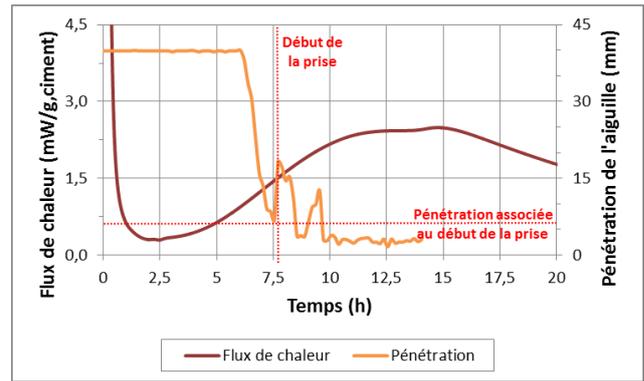


Figure III.69 – Comparaison entre la mesure du temps de début de prise et le suivi du flux de chaleur de pâtes de ciment avec du CM-330 (P/C=0,1)

Les résultats obtenus montrent donc que la corrélation entre le début de la prise et le point d'inflexion précédent le pic du maximum de flux de chaleur n'est pas toujours exacte, mais permet d'évaluer le début de la prise du matériau. Ce point est donc retenu comme repère d'hydratation dans la suite de ce chapitre.

Le temps de début de prise a donc été déterminé pour toutes les pâtes de ciment à partir des courbes d'évolution du flux de chaleur au cours du temps. Les résultats sont représentés sur la Figure III.70. Les résultats obtenus confirment que les deux types de polymère ont un effet retardateur de prise. Toutefois, cet effet est plus prononcé dans le cas du CM-230 ER (copolymère styrène-acrylate). En effet, dans ce cas, l'effet retardateur de prise intervient dès un ratio P/C de 0,05. Dans le cas du CM-330 (polymère acrylique), cet effet n'intervient qu'à partir d'un P/C de 0,1. De plus, le temps de prise est toujours supérieur pour le polymère CM-230 ER quel que soit le ratio P/C.

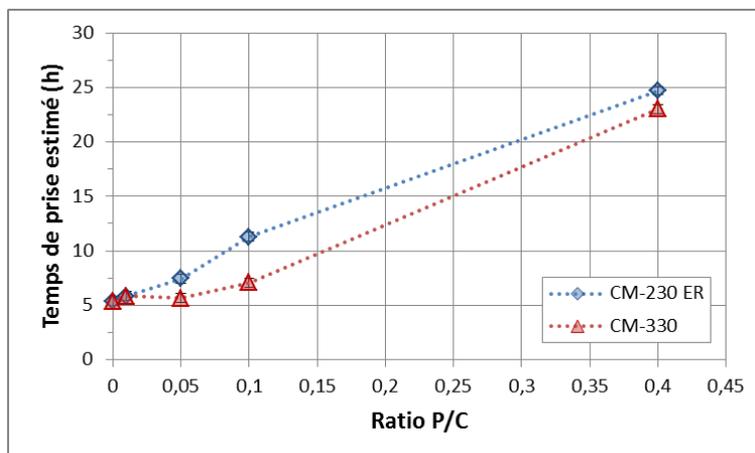


Figure III.70 – Temps de début de prise estimé pour les pâtes de ciment contenant des polymères

Ces résultats vont dans le sens des études réalisées par différents auteurs [ATKI91, KONG15, MARC12]. En effet, avec des méthodes d'étude différentes, Kong et al. (2015) et Marceau et al. (2012) mettent en évidence un retard de 4 à 5 h entre l'apparition du repère d'hydratation d'un matériau non modifié, et celui d'un matériau cimentaire contenant environ 10% en masse de copolymère styrène-acrylate par rapport à la masse de ciment (Tableau III.19). Or, dans le cadre de cette étude, pour un tel polymère (i.e. pour le CM-230 ER), un retard d'environ 6h a été observé, ce

qui concorde avec les résultats obtenus dans la littérature.

Ces différents auteurs expliquent de tels résultats par l'adsorption des polymères à la surface des grains de ciment, ce qui peut limiter la diffusion des ions et bloquer l'accès aux sites de nucléation, et par l'interaction entre les groupes carboxyles issus des polymères et les ions calcium présents dans la solution interstitielle.

Tableau III.19 – Retards d'hydratation identifiés dans la littérature pour des matériaux cimentaires contenant des copolymères styrène-acrylate

Référence	Repère, méthode d'étude	Retard entre un P/C=0 et un P/C=0,1
<b>Cette étude</b>	Temps de début de prise estimé (couplage calorimètre/prisomètre)	Env. 6h
<b>Kong et al. (2015)</b>	Maximum du pic de flux de chaleur (calorimètre isotherme)	Env. 5h
<b>Marceau et al. (2012)</b>	Temps de début de prise (prisomètre Vicat)	Env. 4h

En outre, la diminution de l'intensité du maximum de pic de flux de chaleur avec l'augmentation du ratio P/C a été constatée. Ce paramètre a donc été relevé pour chaque formulation (Figure III.71). Pour des valeurs de P/C de 0,01, il n'y a pas d'effet des polymères. Cependant, à partir d'un P/C de 0,05, l'intensité diminue en présence de polymère. La comparaison des formulations réalisées avec le latex CM-230 ER et le latex CM-330 montre une différence de comportement des deux polymères. En effet, les intensités obtenues sont plus faibles dans le cas du CM-330 que dans le cas du CM-230 ER. De plus, dans le cas du CM-230 ER, l'augmentation du taux de polymère conduit à une stabilisation de cette intensité entre un P/C de 0,1 et un P/C de 0,4. A contrario, dans le cas du CM-330, il n'y a pas de stabilisation et l'intensité continue de décroître, même pour un P/C de 0,4. Ce phénomène a déjà été observé par Kong et al. (2015), qui l'ont attribué à l'adsorption des particules de polymère sur les surfaces minérales [KONG15].

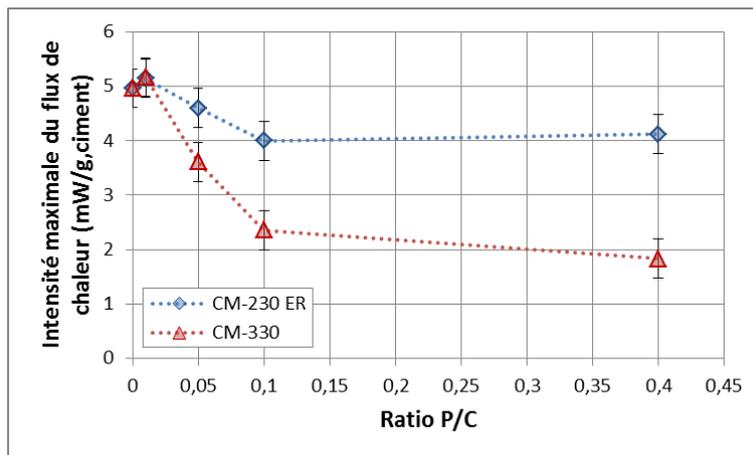


Figure III.71 – Intensités associées au maximum des pics de flux de chaleurs des pâtes de ciment modifiées

### Évolution de la chaleur d'hydratation

À partir des courbes de flux de chaleur, l'évolution de la chaleur d'hydratation ramenée à la masse de ciment peut être déterminée en fonction du temps, par intégration du flux. Les résultats sont

présentés pour les pâtes de ciment formulées avec des polymères issus des latex CM-230 ER et CM-330 (Figure III.72 et Figure III.73 respectivement). Ces résultats montrent que, dans les deux cas, les pâtes de ciment ayant un ratio P/C 0,01 ont un comportement similaire à des pâtes de ciment non modifiées. Cette observation s'applique également à des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER avec un P/C de 0,05. En revanche, pour des quantités de polymères supérieures, la chaleur cumulée dégagée à l'issue des 24h d'essai est plus faible que celle dégagée par les pâtes de ciment non modifiées. Cet affaiblissement de la chaleur cumulée dégagée est d'autant plus important que le ratio P/C est élevé. De plus, cet effet est plus marqué en présence de CM-330, en accord avec les observations faites précédemment concernant les courbes de flux de chaleur. Ainsi, à l'issue des 84h d'essai, la chaleur cumulée dégagée par la pâte de ciment contenant du CM-330 avec un P/C de 0,4 est moitié moins importante que celle dégagée par l'échantillon de référence, non modifié.

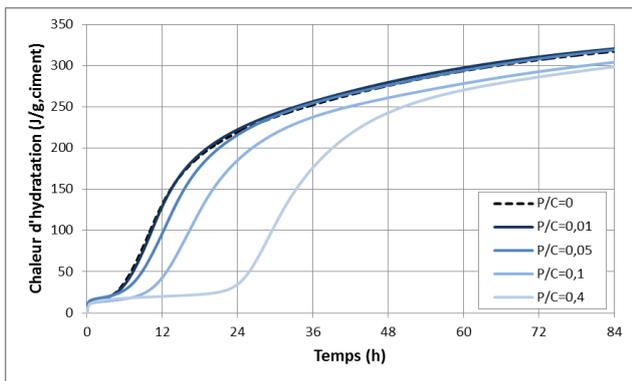


Figure III.72 – Évolution de la chaleur d'hydratation en présence de CM-230 ER

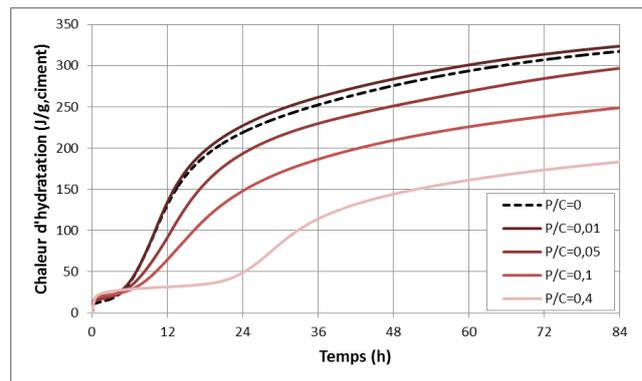


Figure III.73 – Évolution de la chaleur d'hydratation en présence de CM-330

La chaleur d'hydratation dégagée par chaque pâte de ciment au bout de 84h d'essai est déterminée (Figure III.74). Comme évoqué précédemment, il apparaît que pour des faibles ratios P/C, les pâtes de ciment ont le même comportement qu'une pâte de ciment non modifiée. Dans le cas des pâtes de ciment contenant du CM-330, les différences de comportement apparaissent dès un P/C de 0,05. À partir de ce ratio, la chaleur d'hydratation diminue avec l'augmentation de la quantité de polymère. En revanche, dans le cas du CM-230 ER, une diminution de la chaleur d'hydratation apparaît à partir d'un P/C de 0,1, mais elle reste de faible amplitude et tend à se stabiliser pour un P/C de 0,4. Un tel comportement est également observé dans les études de Kong et al. (2015). Ils montrent que plus la densité de charge d'un polymère est élevée, plus ce polymère s'adsorbe à la surface des grains de ciment, et donc plus la chaleur d'hydratation totale est faible [KONG15].

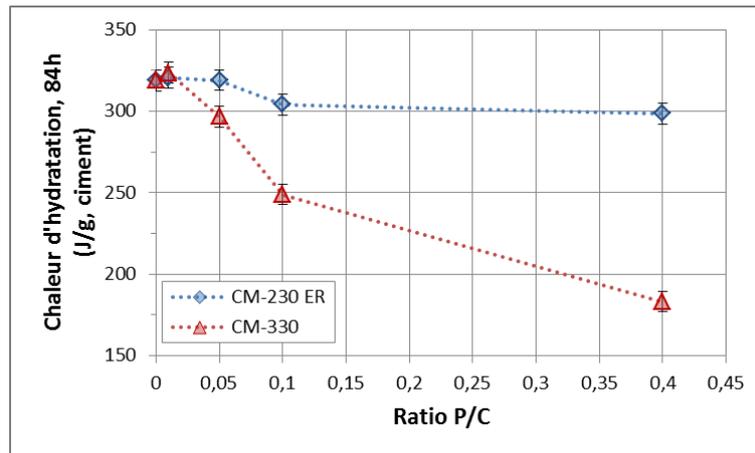


Figure III.74 – Chaleurs d'hydratation totales de pâtes de ciment incorporant du CM-230 ER ou du CM-330, pour différents P/C

### III.1.3. Adsorption des polymères à la surface des grains de ciment

Comme évoqué précédemment, l'une des raisons pouvant expliquer le retard de prise engendré par la présence de polymère dans la formulation de matériaux cimentaires, réside dans le fait que les particules de polymère s'adsorbent à la surface des grains de ciment [KONG15, OHAM95, SU93]. Afin de vérifier si cette hypothèse est valable pour les pâtes de ciment de cette étude, des mesures de la quantité de carbone organique total présente dans la solution interstitielle de pâtes de ciment contenant des polymères ont été réalisées (chap. II.1.5).

#### III.1.3.1. Protocole d'étude

La capacité des polymères à s'adsorber sur les grains de ciment est évaluée par mesure du carbone organique total (TOC). Au préalable, une mesure effectuée sur de l'eau distillée montre un signal dont l'aire moyenne est d'environ 8 mV/min. Cette valeur est donc systématiquement retranchée des aires mesurées par l'appareil, afin de s'affranchir de la contribution de l'eau.

Un étalonnage est réalisé en mesurant la quantité de carbone organique contenu dans les latex avant contact avec le ciment. Différentes dilutions sont réalisées afin de faire varier la teneur en polymère. Les courbes d'étalonnage ainsi obtenues permettent de corréliser la teneur en polymère et l'aire moyenne mesurée par l'analyseur, notée  $A_{\text{polymère}}$  (Figure III.75).

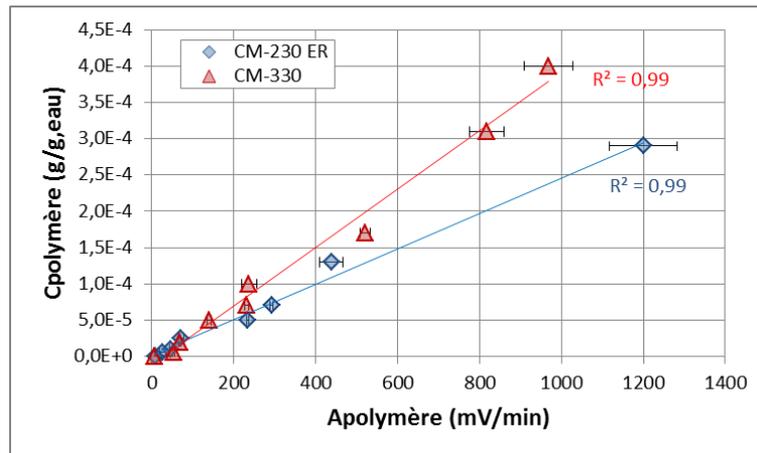


Figure III.75 – Courbes d'étalonnage des deux latex

Les courbes d'étalonnage sont des droites dont les équations sont données par les formules (III.15) et (III.16), pour les latex CM-230 ER et CM-330 respectivement. Ainsi, connaissant l'aire mesurée par l'analyseur, il est possible d'y associer une concentration en polymère, notée  $C_{polymère}$ .

$$C_{polymère,CM-230} = (2,45 \times 10^{-7} \times A_{polymère,CM-230}) + (1,52 \times 10^{-6}) \quad (III.15)$$

$$C_{polymère,CM-330} = (4,04 \times 10^{-7} \times A_{polymère,CM-330}) - (1,16 \times 10^{-5}) \quad (III.16)$$

Les analyses sont ensuite réalisées sur la solution interstitielle de pâtes de ciment non modifiées afin de quantifier le carbone organique contenu dans le ciment du fait de la présence d'agents de mouture par exemple. La préparation des pâtes de ciment suit un protocole qui permet de limiter les conséquences des interactions entre les polymères et les produits d'hydratation telles que l'intercalation ou encore la co-précipitation [FLAT01, HOT14]. Pour ce faire, le ciment est incorporé à 80 % de l'eau. Ce mélange est homogénéisé manuellement tout d'abord, puis durant 1 minute avec le Turbo-Test Rayneri VMI mixer à 840 tr/min. Ce mélange est ensuite mis au repos pendant 15 minutes. Après ce temps de repos, les 20% d'eau restant sont incorporés au mélange et la pâte de ciment est de nouveau malaxée pendant 1 minute à 840 tr/min. La pâte de ciment est alors centrifugée pendant 10 minutes à une accélération de 1000 g. Une telle accélération est, en effet, suffisante pour séparer les grains de ciment de la phase aqueuse, mais pas assez élevée pour séparer les particules de polymère de la phase aqueuse. À l'issue de cette phase de centrifugation, la solution interstitielle est prélevée et diluée afin d'être analysée. Les dilutions sont fixes pour tous les échantillons, afin de pouvoir comparer les résultats entre eux. L'analyse réalisée sur des pâtes de ciment non modifiées permet de mesurer une aire, notée  $A_{réf}$ .

L'opération est répétée sur des pâtes de ciment contenant des polymères. Dans ce cas, le protocole de préparation des pâtes de ciment est adapté, et les latex sont incorporés aux 20% d'eau restant. La solution interstitielle de ces pâtes de ciment modifiées est analysée au TOC, et permet d'obtenir une aire notée  $A_{mes}$ .

L'aire réelle correspondant à la contribution du polymère,  $A_{polymère,r}$  est déduite par la formule (III.17), qui retranche à l'aire mesurée la part attribuée au ciment.

La concentration en polymère dans la solution interstitielle des pâtes de ciment modifiée,  $C_{polymère,r}$  est donc obtenue en appliquant les équations d'étalonnage (III.15) et (III.16) pour des pâtes de

ciment formulées avec des polymères issus des latex CM-230 ER et CM-330 respectivement. Enfin, la concentration en polymère adsorbé sur les grains de ciment, notée  $C_{polymère,ads}$ , est déterminée en retranchant à la concentration initiale en polymère la concentration de polymère effectivement en solution et en tenant compte du ratio eau/ciment afin de se ramener à des g,polymère/g,ciment (équation (III.18)). Il est important de noter que le calcul de la concentration initiale en polymère ( $C_{ini}$ ) tient compte de la dilution effectuée.

$$A_{polymère} = A_{mes} - A_{réf} \quad (III.17)$$

$$C_{polymère,ads} = (C_{ini} - C_{polymère}) \times \frac{E}{C} \quad (III.18)$$

Avec  $C_{ini} = \frac{m_{polymère,ini}}{m_{eau,ini}}$

### III.1.3.2. Adsorption des polymères

Les courbes de teneur en polymère adsorbé sur les grains de ciment en fonction de la teneur initiale en polymère des pâtes de ciment sont présentées sur la Figure III.76. Les teneurs sont exprimées en gramme de polymère par gramme de ciment.

Dans les deux cas, l'allure des courbes obtenues est similaire, et il est possible de reconnaître l'allure d'une isotherme de type Langmuir, ce qui est en accord avec des résultats obtenus par divers auteurs [KONG15, MERLO5, PLAN08]. En effet, dans une première phase, la teneur en polymère adsorbé est proportionnelle à la teneur initiale en polymère. Puis, la quantité de polymère adsorbé atteint un plateau. Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que dans la première phase, il y a suffisamment de sites d'adsorption disponibles. En revanche, dans la seconde phase, il y aurait saturation de la surface des grains de ciment ; le polymère non adsorbé resterait alors en solution. Il apparaît alors que le plateau atteint par le polymère issu du latex CM-230 ER est près de sept fois plus élevé que dans le cas du latex CM-330. Le polymère issu du latex CM-230 ER s'adsorbe donc en plus grande quantité à la surface des grains de ciment ; il a donc une affinité avec le ciment plus importante que le polymère CM-330. Ce résultat est surprenant car c'est le polymère qui a le moins d'affinité avec les grains de ciment qui entraîne la diminution la plus forte de la chaleur totale dégagée (chap. III.1.2.3).

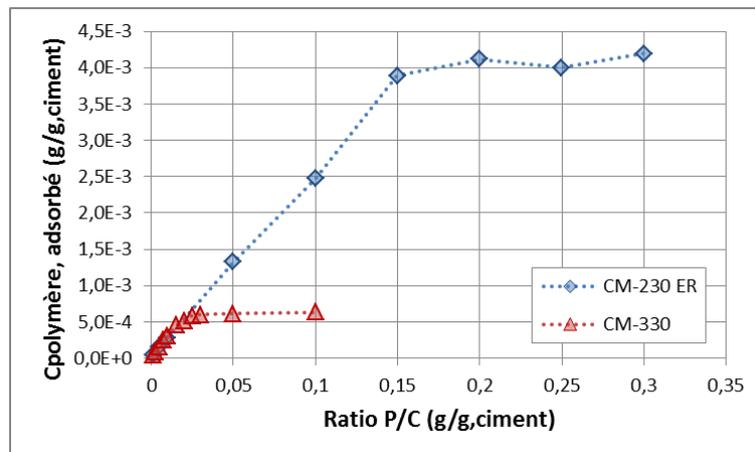


Figure III.76 – Quantité de polymères adsorbés sur les grains de ciment en fonction du taux de polymères

Il est possible de calculer le taux de recouvrement des grains de ciment afin de vérifier que l'atteinte

d'un plateau est effectivement due à une saturation de la surface des grains de ciment par les particules de polymère. Ce rapport entre la surface recouverte par les polymères, et celle des grains de ciment, est calculé grâce à l'équation (III.19). Le nombre de particules de polymères adsorbées à la surface d'un grain de ciment  $N_{polymère}$  est estimé grâce à l'équation (III.20), et la surface de polymère en contact avec le grain de ciment,  $S_{polymère}$ , grâce à l'équation (III.21), qui prend en compte la compacité des particules sphériques en deux dimensions  $c_{2D}$ . Le nombre de particules de ciment  $N_{ciment}$  présentes dans 1 g, et la surface de ces particules,  $S_{ciment}$ , sont déterminés avec les équations (III.22) et (III.23).

$$\theta_{recouvrement} = \frac{N_{polymère} \times S_{polymère}}{N_{ciment} \times S_{ciment}} \times 100 \quad (III.19)$$

$$N_{polymère} = \left( \frac{C_{polymère,ads,max}}{\rho_{polymère}} \right) \times \left( \frac{1}{(4/3) \times \pi \times (d_{50,polymère}/2)^3} \right) \quad (III.20)$$

$$S_{polymère} = \frac{\pi \times (d_{50,polymère}/2)^2}{c_{2D}}, \text{ où } c_{2D} = 0,9 \quad (III.21)$$

$$N_{ciment} = \left( \frac{1}{\rho_{ciment}} \right) \times \left( \frac{1}{(4/3) \times \pi \times (d_{50,ciment}/2)^3} \right) \quad (III.22)$$

$$S_{ciment} = \pi \times (d_{50,ciment})^2 \quad (III.23)$$

Le taux de recouvrement peut donc être calculé grâce à l'équation (III.24) :

$$\theta_{recouvrement} = \frac{C_{polymère,ads,max} \times \rho_{ciment} \times d_{50,ciment}}{4 \times \rho_{polymère} \times d_{50,polymère} \times c_{2D}} \times 100 \quad (III.24)$$

Les masses volumiques ( $\rho$ ) et les diamètres moyens des particules ( $d_{50}$ ) utilisés pour effectuer les calculs précédents sont listés dans le Tableau III.20.

Tableau III.20 – Masses volumiques et diamètres moyens des particules de ciment et de polymère, taux de recouvrement

Composant	Ciment	CM-230 ER	CM-330
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,15	1,07	1,13
$d_{50}$ (µm)	11,4	0,220	0,255
$\theta_{recouvrement}$ (%)		17	2

Les taux de recouvrement obtenus sont respectivement de 17% pour le CM-230 ER et 2% pour le CM-330 (Tableau III.20). Avec un taux de recouvrement de 17%, l'accès au site de nucléation peut être limité en présence de polymère CM-230 ER. En revanche, en présence de CM-330, ce taux de recouvrement est faible, et ne suffit pas à expliquer les retards de prise observés précédemment. Enfin, il peut être noté que dans les deux cas, les grains de ciment ne sont que partiellement recouverts par les particules de polymère, et l'atteinte du plateau n'est donc pas due à une saturation du fait d'un recouvrement total des grains de ciment. D'autres phénomènes interviennent donc probablement lors de l'hydratation des pâtes de ciment étudiées, comme par exemple la réaction de ces polymères avec les ions calcium présents dans la solution interstitielle. Un tel

phénomène peut avoir des conséquences sur la composition chimique des pâtes de ciment [GOTO06].

### III.1.4. Composition minéralogique des pâtes de ciment

Les analyses de calorimétrie isotherme réalisées précédemment ont permis de mettre en évidence l'effet retardateur de prise des deux polymères étudiés, ainsi que leur influence sur la chaleur dégagée lors des réactions d'hydratation. En général, une hypothèse forte permettant d'expliquer de telles observations est l'adsorption des polymères à la surface des grains de ciment. Or, l'étude précédente a permis de montrer que bien que dans les deux cas les polymères s'adsorbent à la surface des grains de ciment, le taux de recouvrement ne suffisait pas toujours à expliquer les phénomènes observés. De plus, si le retard de prise engendré est du même ordre de grandeur pour les deux polymères, le polymère issu du latex CM-330 a un effet plus important sur l'intensité du maximum du pic de flux de chaleur que le polymère du latex CM-230 ER. Une hypothèse restante pour expliquer ces différents effets est l'interaction du polymère avec le calcium de la solution interstitielle. Dans cette partie, les échantillons de pâte de ciment sont donc analysés par analyse thermogravimétrique après le suivi par calorimétrie isotherme, afin de caractériser leur composition minéralogique, et d'évaluer ainsi avec plus de précision leur état d'hydratation.

#### III.1.4.1. Protocole d'étude

La composition minéralogique des pâtes de ciment issues des mesures de calorimétrie isotherme est déterminée au moyen d'une analyse thermogravimétrique (chap. II.1.2). Les variations de masses observées entre l'introduction de la pâte de ciment dans l'ampoule et la réalisation des essais de calorimétrie sur cette même pâte de ciment sont faibles, de l'ordre de 0,3% après 15 jours de conservation dans les ampoules. Elles sont donc négligées, et cette étude est réalisée sur des pâtes de ciment conservées 15 jours dans les ampoules de calorimétrie. Ces pâtes de ciment sont broyées et une masse d'environ 180 mg est prélevée et placée dans un creuset en platine taré et calciné. L'échantillon à analyser est soumis à une rampe de température allant de 35°C à 1200°C à une vitesse de 10°C/min et sous balayage d'azote.

À partir des pertes de masse obtenues, il est possible de déterminer la teneur en hydrates (notamment en silicates de calcium hydratés, notés CSH en notation cimentière<sup>8</sup>), en portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ou encore CH en notation cimentière) et en carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans chaque échantillon [BARO02b, LOTH08]. En effet, dans le cas d'une pâte de ciment non modifiée à base de ciment Portland, la perte de masse entre 60°C et 300°C correspond à la décomposition des silicates de calcium hydratés (CSH), de l'ettringite, du gypse, ou encore de monocarbonates (Figure III.77). Or, dans le cas présent, les échantillons à analyser sont formulés avec un ciment à faibles teneurs en éléments Al et S (3,63 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 2,44 % de  $\text{SO}_3$ , comme précisé dans le chap. II.2.2.2, Tableau II.4). Ainsi, les hydrates formés contenant des alumines ou du soufre seraient de l'ordre de quelques pourcents. L'hypothèse est donc faite, dans le cadre de ces travaux de thèse, que ces hydrates sont négligeables par rapport aux CSH. La seconde perte de masse, ayant lieu entre 450°C et 500°C, est due au départ d'eau résultant de la déshydratation de la portlandite. Enfin, la dernière perte de masse, entre 600°C et 800°C, est due à un départ de  $\text{CO}_2$  issu de la décomposition des carbonates de

---

<sup>8</sup> En notation chimique cimentière, les phases minérales sont décrites de façon simplifiée. Ainsi le symbole C correspond au CaO, S est associé au  $\text{SiO}_2$ , et H la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ .

calcium.

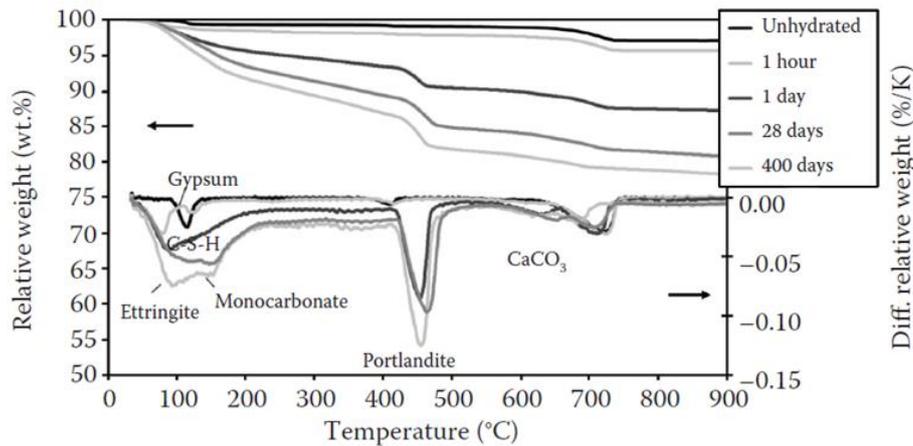


Figure III.77 – Courbes TG-DTG types d'un ciment Portland hydraté contenant 4% de calcaire en masse [LOTH08]

Les différentes teneurs sont ensuite calculées en appliquant les formules (III.25), (III.26) et (III.27) pour les teneurs en silicate de calcium hydraté, en portlandite et en carbonates de calcium respectivement. Ces formules tiennent compte de la perte de masse dans chaque intervalle de températures (60-300°C, 300-560°C, et 560-1200°C), ainsi que des masses molaires de chaque élément ( $M_{CSH}$ ,  $M_{CH}$ ,  $M_{CaCO_3}$ ) et des molécules libérées lors de leur décomposition ( $M_{H_2O}$ ,  $M_{CO_2}$ ). Enfin, la quantité d'anhydre est déduite en faisant l'hypothèse que les seules phases en présence sont les polymères, les CSH, la portlandite et les carbonates.

$$\text{Teneur en CSH} = \frac{TG(60 - 300^\circ\text{C}) \times M_{CSH}}{M_{H_2O}} \quad (\text{III.25})$$

$$\text{Teneur en CH} = \frac{TG(300 - 560^\circ\text{C}) \times M_{CH}}{M_{H_2O}} \quad (\text{III.26})$$

$$\text{Teneur en CaCO}_3 = \frac{TG(560 - 1200^\circ\text{C}) \times M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad (\text{III.27})$$

Dans le cas des CSH, il est nécessaire de fixer la stœchiométrie la plus adaptée aux échantillons analysés pour pouvoir en calculer la teneur. Il est connu que la stœchiométrie des CSH évolue dans le temps en fonction de nombreux paramètres parmi lesquels se trouvent la température, le ratio eau-ciment (E/C), ou encore la présence d'impuretés [HEWL03]. Cependant, de nombreuses études ont permis de déterminer des stœchiométries courantes, selon les conditions d'essai. Ainsi, concernant le ratio C/S, les auteurs s'accordent sur la valeur moyenne de 1,7 pour des pâtes de ciment saines. En effet, dans le cas de pâtes de ciment carbonatées, ce ratio est plus faible (entre 0,6 et 1,5). Le ratio H/S est quant à lui très dépendant du ratio E/C et de l'état de saturation du matériau. Il peut varier de 1 à 4 selon les conditions [BARO94, JENN00, RICH99, SIER82] :

- En condition saturée en eau, le ratio H/S vaut 4 ; c'est cette valeur qui est le plus souvent retenue.
- Dans le cas de C-S-H séchés, cette valeur est plus faible : elle est de 1 en cas de séchage du composé sous vide à -79°C, et de 2 dans le cas d'un séchage à une humidité relative de 11%.

Ainsi, pour cette étude, la stœchiométrie retenue pour le calcul de la teneur en CSH est  $C_{1,7}SH_4$  dans le cas des matériaux qui sont maintenus dans une ampoule fermée.

### III.1.4.2. Composition minéralogique de pâtes de ciment non modifiées

La répétabilité des mesures est évaluée sur des pâtes de ciment non modifiées conservées 15 jours dans des ampoules de calorimétrie fermées. L'analyse de ces courbes montre que les mesures sont répétables dans les conditions choisies (Figure III.78 et Figure III.79). En effet, sur toutes les courbes de perte de masse (TG), deux dégradations peuvent être identifiées : la première à  $148^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , correspond à la décomposition des CSH, et la seconde à  $522^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ , à celle de la portlandite. De plus, aucune perte de masse n'a lieu au-delà de  $560^\circ\text{C}$ . Les pâtes de ciment analysées s'hydratent donc sans carbonatation significative.

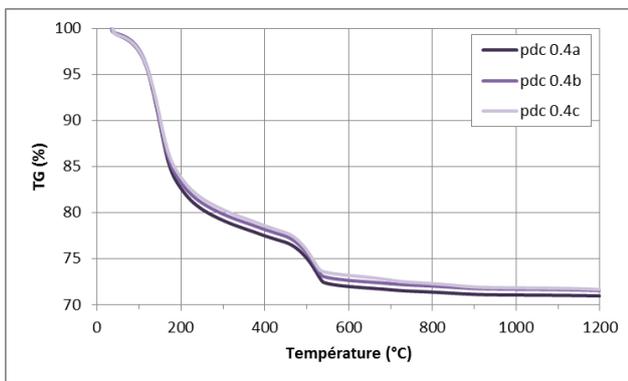


Figure III.78 – Pertes de masse des pâtes de ciment non modifiées

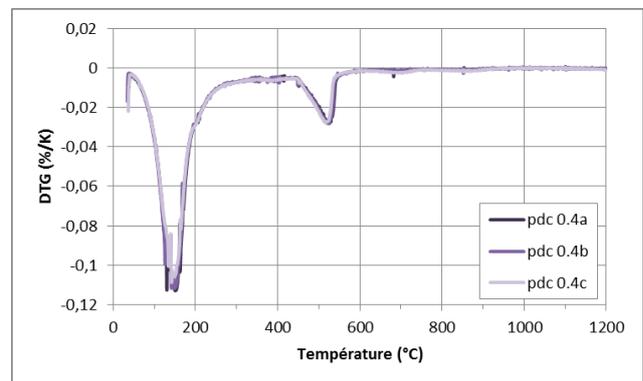


Figure III.79 – Courbes dérivées (DTG) associées aux pertes de masse des pâtes de ciment non modifiées

L'exploitation des courbes de TG précédentes permet le calcul des teneurs moyennes en CSH, CH et  $\text{CaCO}_3$  pour une pâte de ciment non modifiée (Figure III.80). Il apparaît que trois fois plus de CSH sont formés par rapport à la portlandite. Ces résultats sont caractéristiques d'une pâte de ciment durcie, pour laquelle les CSH représentent 50 à 70 % de la pâte de ciment durcie, et la portlandite entre 25 % et 27 % [DELA02]. De plus, une légère carbonatation des pâtes de ciment peut être notée. Enfin il ne reste pratiquement plus d'anhydres dans ces pâtes de ciment (5% en moyenne).

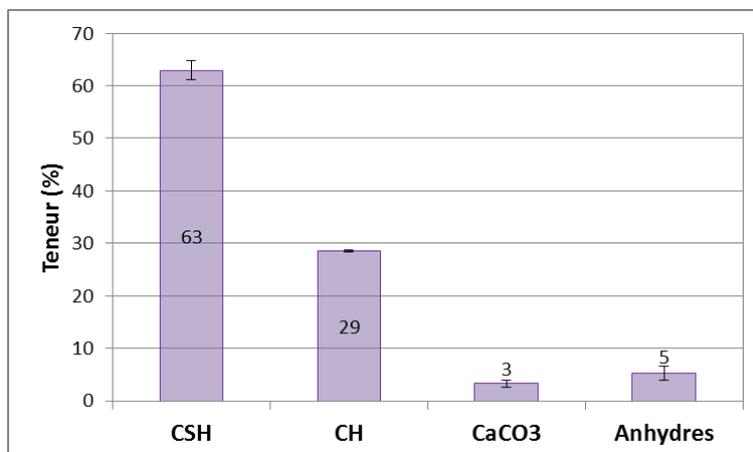


Figure III.80 – Teneurs en CSH, CH,  $\text{CaCO}_3$ , et en anhydres moyennes mesurées sur les pâtes de ciment non modifiées

### III.1.4.3. Influence des polymères sur la composition minéralogique des pâtes de ciment

Des pâtes de ciment ayant des ratios massiques polymère/ciment de 0,1 et 0,4 sont analysées et comparées à une pâte de ciment non modifiée. Les analyses thermiques permettent d'obtenir pour les pâtes de ciment modifiées le suivi de la perte de masse en fonction de la température (TG), ainsi que sa dérivée par rapport à la température (DTG).

Sur les courbes de perte de masse (Figure III.81 et Figure III.82), plusieurs types de dégradation peuvent être identifiés. Tout d'abord, une première perte de masse apparaît autour de 150°C, pour toutes les pâtes de ciment indépendamment de leur composition. Dans tous les cas, cette perte de masse, attribuée à la décomposition des CSH, est du même ordre de grandeur. Les polymères utilisés dans cette étude ont donc peu d'influence sur la quantité de CSH formés.

Une seconde perte de masse est identifiée entre 300°C et 560°C. Il peut être noté que l'intervalle de température correspondant à la dégradation de la portlandite (440°C-540°C) coïncide avec la zone de dégradation des polymères qui se trouve entre 300°C et 450°C (chap. II.4.4.3). Ainsi donc, entre 300°C et 560°C, ont lieu à la fois la décomposition de la portlandite et celle des polymères. Pour les deux latex, les pertes de masse observées dans cette plage de température augmentent avec l'augmentation du ratio P/C. Dans le cas des pâtes de ciment contenant du CM-330, une première chute peut être observée autour de 370°C, puis une seconde autour de 440°C. La première chute rappelle celle observée en dégradant le polymère seul (chap. II.4.4.3, Figure II.60), tandis que la seconde se rapproche davantage de celle observée lors de la décomposition de la portlandite (Figure III.78). En revanche, dans le cas des pâtes de ciment contenant des CM-230 ER, une perte de masse unique apparaît, ne permettant pas de dissocier la portlandite du polymère.

Enfin, une troisième perte de masse apparaît autour de 750°C dans les pâtes de ciment contenant des polymères. Cette perte de masse peut être attribuée à la décomposition du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ .

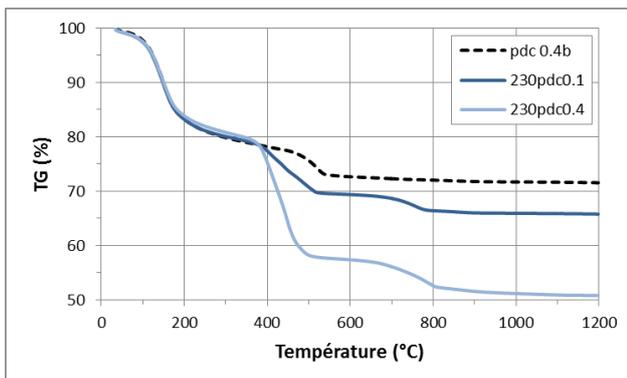


Figure III.81 – Pertes de masse des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER

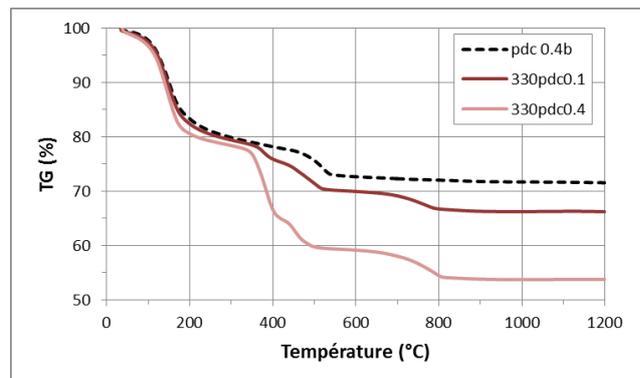


Figure III.82 – Pertes de masse des pâtes de ciment contenant du CM-330

Les courbes dérivées (Figure III.83 et Figure III.84) permettent de confirmer que la présence de polymère a peu d'effet sur la formation de CSH, mais conduit en revanche à la formation de carbonates. Plus particulièrement, le pic de dégradation des carbonates s'élargit au fur et à mesure que la quantité de polymère augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Betioli et al. [BETI09] sur des matériaux contenant des polymères éthylène vinyle acétate (EVA), pour lesquels deux pics apparaissent dans la zone de dégradation des carbonates de calcium.

De plus, plusieurs pics se chevauchent entre 300°C et 560°C, laissant penser que la dégradation de la portlandite intervient avant que les polymères ne se soient entièrement décomposés. Cette observation confirme que la perte de masse calculée entre 300°C et 560°C est due à la décomposition simultanée de la portlandite et des polymères.

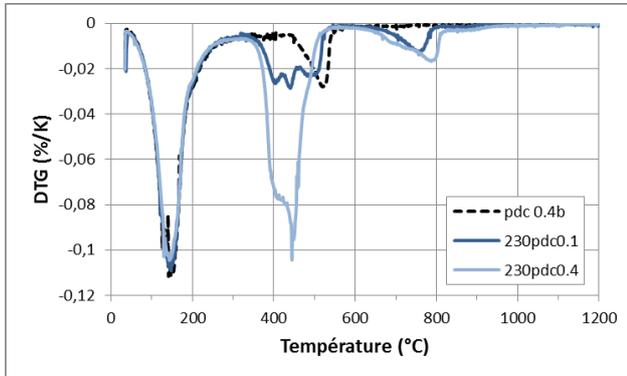


Figure III.83 – Courbes DTG des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER

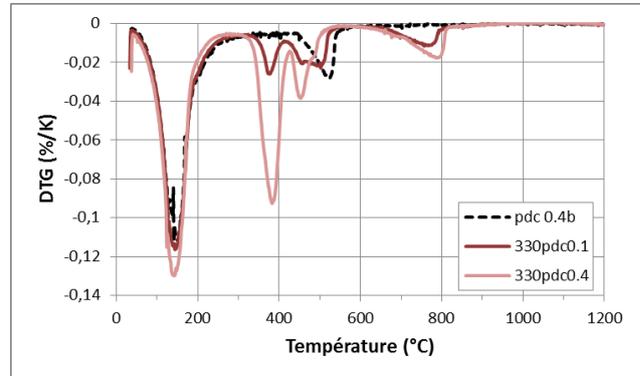


Figure III.84 – Courbes DTG des pâtes de ciment contenant du CM-330

Pour pouvoir calculer la teneur en portlandite de chaque pâte de ciment, une loi des mélanges tenant compte de la quantité de polymères dégradés est donc appliquée. Il a été vu dans le chapitre précédent que les polymères sont complètement dégradés lors de l'analyse thermogravimétrique, mais qu'un résidu apparaît du fait de la présence d'additifs et/ou de cendres (chap. II.4.4.3, Figure II.60). Ainsi, la teneur en polymères dégradés lors de la montée en température est exprimée comme indiqué dans l'équation (III.28), qui tient compte des masses initiales de chaque composant et du résidu à 1000°C obtenu après analyse du polymère seul (chap. II.4.4.3, Tableau II.14). Puis, la teneur en portlandite est calculée en retranchant à la perte de masse entre 300°C et 560°C la part correspondant à la décomposition du polymère (équation (III.29)).

$$Teneur\ en\ polymère = \left( \frac{m_{polymère}}{m_{ciment} + m_{eau} + m_{polymère}} \times 100 \right) \times (1 - résidu(1000°C)) \quad (III.28)$$

$$Teneur\ en\ CH = \frac{(TG(300 - 560°C) - Teneur\ en\ polymère) \times M_{CH}}{M_{H_2O}} \quad (III.29)$$

La teneur en polymère est déterminée pour toutes les pâtes de ciment (Tableau III.21). Ces valeurs sont comparées aux pertes de masses obtenues entre 300°C et 560°C. Pour les pâtes de ciment contenant du CM-230 ER, la perte de masse mesurée est supérieure à la teneur en polymère. Cette perte de masse est donc due à la fois à la dégradation du polymère et à celle de la portlandite. La même observation est faite pour une pâte de ciment contenant du CM-330 avec un P/C de 0,1.

En revanche, dans le cas de la pâte de ciment formulée avec du CM-330 avec un ratio P/C égal à 0,4, la teneur en polymère est supérieure à la perte de masse obtenue par analyse thermogravimétrique. Ce résultat surprenant peut tenir du fait que la présence de polymère empêche la formation de portlandite. L'ensemble de la perte de masse mesurée est alors due à la décomposition du polymère.

Tableau III.21 – Pertes de masse associées à la dégradation du polymère et de la portlandite et teneurs en polymère dans les pâtes de ciment

Formulation	Teneur en polymère (%)	TG(300-560°C) (%)
230pdc0.1	6,2	10,5
230pdc0.4	19,5	23,2
330pdc0.1	6,5	9,3
330pdc0.4	20,4	19,0

Il est possible de calculer pour chaque formulation la teneur en CSH, en portlandite (CH), et en carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ). Les résultats obtenus sont présentés pour les pâtes de ciment formulées avec du CM-230 ER et du CM-330 (Figure III.85 et Figure III.86 respectivement). Ces résultats confirment que la présence de polymère n'influe que peu sur la teneur en CSH des pâtes de ciment. Ce résultat est surprenant, la quantité de ciment utilisée lors de la formulation diminue lors de l'augmentation du ratio P/C. Si le cas d'un P/C de 0,4 est considéré, il y a en effet près de 30% de ciment en moins initialement comparé à une pâte de ciment non modifiée. Une diminution de la teneur en CSH dans des proportions équivalentes pourrait alors être attendue, ce qui n'est pas le cas ici.

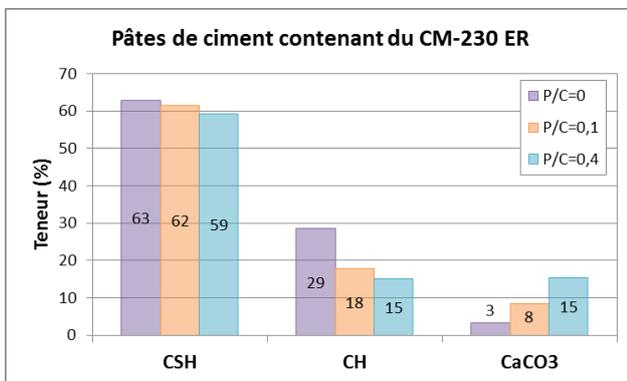


Figure III.85 – Composition minéralogique des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER

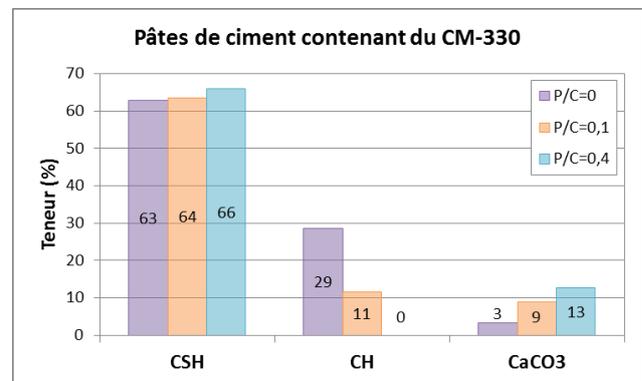
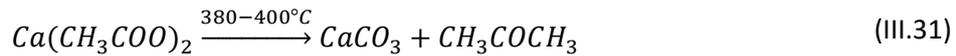
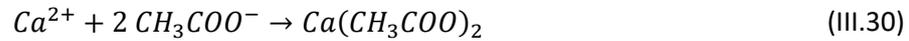


Figure III.86 – Composition minéralogique des pâtes de ciment contenant du CM-330

De plus, la présence de polymère entraîne la diminution de la teneur en portlandite avec les deux types de latex. Dans le même temps, la teneur en carbonates augmente avec l'augmentation du taux de polymère. Les pâtes de ciment étant conservées dans les ampoules de calorimétrie fermées, ce résultat n'est certainement pas dû à la carbonatation du ciment, mais plutôt à la réaction probable entre le polymère et les ions calcium présents dans la solution interstitielle du ciment. Une telle hypothèse a déjà été évoquée dans la littérature pour différents types de polymères, et observée sur des matériaux cimentaires contenant notamment des polymères éthylène vinyle acétate [ATKI91, BETI09, GOTO06, MARM05, SILV02]. Dans le cadre de cette étude, les polymères utilisés sont des polymères acryliques, dont les esters ont été identifiés lors des analyses par spectroscopie infrarouge (chap. II.4.1). Or, en milieu alcalin, ces esters peuvent s'hydrolyser, et conduire ainsi à la formation

d'anions acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Ces ions peuvent réagir avec les ions calcium présents dans la solution interstitielle pour former de l'acétate de calcium  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , selon l'équation (III.30). Or, entre 380°C et 400°C, l'acétate de calcium se décompose pour former du carbonate de calcium et de l'acétone selon l'équation (III.31). Cette explication s'applique donc ici au vu de la structure des polymères d'étude, de l'allure des courbes de DTG précédentes, et des teneurs en carbonate calculées.



En tenant compte de l'hydrolyse des polymères, les compositions chimiques déterminées précédemment peuvent être critiquées. En effet, avec la méthode de calcul utilisée jusqu'alors, la dégradation des polymères est alors comptée doublement : entre 300°C et 560°C, et entre 560°C et 1200°C. Cela conduit donc à une sous-estimation de la teneur en portlandite des pâtes de ciment contenant des polymères. Dans la mesure où les pâtes de ciment ne sont pas carbonatées, la différence de TG entre 560°C et 1200°C existant entre une pâte de ciment non modifiée, et une pâte de ciment contenant des polymères est alors due à la dégradation de l'acétate de calcium, présent sous forme de carbonates à cette température (Tableau III.22).

Tableau III.22 – Perte de masse associée à la dégradation de l'acétate de calcium

Formulation	TG(560-1200°C) (%)	TG( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) (%)
<b>230pdc0.1</b>	3,7	2,3
<b>230pdc0.4</b>	6,8	5,4
<b>330pdc0.1</b>	3,9	2,5
<b>330pdc0.4</b>	5,6	4,1

Connaissant désormais la part de polymère ayant fixé des ions calcium, il est possible de déduire la quantité de polymère dégradé entre 300°C et 560°C en tenant compte de la part de polymère ayant interagi avec les ions calcium (équation (III.32)). Ainsi donc, la teneur réelle en portlandite peut être recalculée à partir de la perte de masse obtenue dans l'intervalle de température 300 – 560°C, comme détaillé par l'équation (III.33).

$$\text{Teneur en polymère}_{\text{dégradé entre } 300-560^\circ\text{C}} = \text{Teneur en polymère} - \text{TG}(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2) \quad (\text{III.32})$$

$$\text{Teneur en } \text{CH}_{\text{réelle}} = \frac{(\text{TG}(300-560^\circ\text{C}) - \text{Teneur en polymère}_{\text{dégradé entre } 300-560^\circ\text{C}}) \times M_{\text{CH}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{III.33})$$

La composition minéralogique réelle des pâtes de ciment est alors déterminée pour chaque formulation (Figure III.87 et Figure III.88). Les résultats montrent qu'en présence de CM-230 ER, la teneur en CSH est réduite tandis que la teneur en portlandite augmente. A contrario, en présence de CM-330, la teneur en CSH augmente tandis que la teneur en portlandite diminue. Ainsi, à cet âge, la présence de polymère ne conduit pas à une réduction de l'hydratation des pâtes de ciment. Toutefois, la nature du polymère influe sur le type d'hydrate formé préférentiellement. Enfin, la quantité de calciums fixés peut être estimée en observant la teneur en acétates de calcium formés.

D'après les résultats obtenus, cette quantité est du même ordre de grandeur pour les deux polymères à P/C égal.

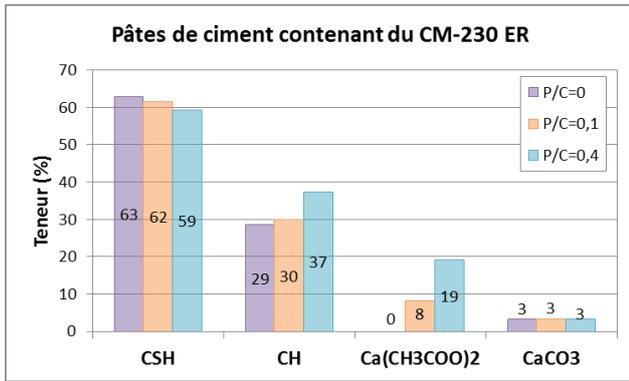


Figure III.87 – Composition minéralogique réelle des pâtes de ciment contenant du CM-230 ER

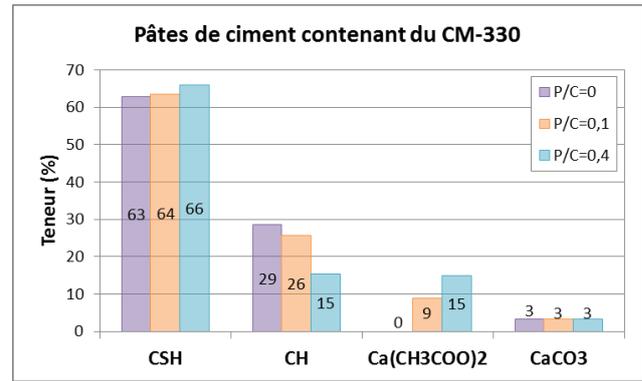


Figure III.88 – Composition minéralogique réelle des pâtes de ciment contenant du CM-330

### III.1.5. Discussion sur l'influence des polymères sur l'hydratation des pâtes de ciment

Dans cette partie, différentes études ont été réalisées afin de comprendre l'influence des polymères d'étude sur l'hydratation de pâtes de ciment.

Tout d'abord, le suivi par calorimétrie isotherme a permis de mettre en évidence l'effet retardateur de prise des polymères, dû à un allongement de la phase d'induction. Des analyses couplées calorimètre/prisomètre ont permis de se fixer un repère d'hydratation et d'estimer le début de la prise grâce à l'analyse des courbes de flux de chaleur. Ainsi, il a été observé que le retard de prise engendré par le latex CM-230 ER intervient dès un P/C de 0,05. Dans le cas du latex CM-330, les effets apparaissent à partir d'un ratio P/C de 0,1. De plus, il a été mis en évidence que la présence de polymère conduit à une réduction de la chaleur totale dégagée lors des réactions d'hydratation. Cette observation est surprenante dans la mesure où l'augmentation du P/C entraîne, dans cette étude, une augmentation du ratio E/C, ce qui devrait favoriser l'hydratation et donc conduire à une augmentation de la chaleur dégagée [LOTH08]. Il y a donc un effet des polymères sur les réactions d'hydratation, qui est plus ou moins marqué selon la nature du polymère. En effet, les variations de chaleur totale dégagée sont de faible amplitude dans le cas du polymère CM-230 ER, mais sont beaucoup plus marquées avec le polymère CM-330. Les deux effets observés ont deux causes possibles : l'adsorption des polymères à la surface des grains de ciment, et la complexation des ions calcium présents dans la solution interstitielle suite à l'hydrolyse du polymère [GOTO06, OHAM95, SU93].

Concernant l'adsorption des polymères à la surface des grains de ciment, des analyses de carbone organique total ont montré que dans les deux cas, les polymères s'adsorbent à la surface des grains de ciment en suivant le même processus : l'adsorption augmente linéairement avec l'augmentation du P/C jusqu'à l'atteinte d'un plateau. De plus, le polymère CM-230 ER présente une plus grande affinité avec le ciment. Pour rappel, le CM-230 ER a une température de transition vitreuse plus basse que le polymère CM-330. Ce résultat va donc dans le sens des observations faites par Lu et al. [LU17], qui montrent que la T<sub>g</sub> d'un polymère est basse, et plus ce polymère s'adsorbe à la surface des grains de ciment. De plus, ce résultat pourrait expliquer le fait que ce polymère a un effet retardateur de prise qui apparaît pour de plus faibles ratios P/C que le polymère CM-330. De plus, le

taux de recouvrement calculé dans le cas du latex CM-330 est faible. Le plateau atteint n'est pas donc pas dû à la saturation des grains de ciment. L'adsorption des polymères ne permet donc pas d'expliquer seule l'effet retardateur de prise observé.

Enfin, la composition minéralogique des pâtes de ciment a été étudiée par l'analyse thermogravimétrique des matériaux. Les résultats ont montré que l'ajout de polymère conduit à la complexation par les polymères des ions  $\text{Ca}^{2+}$  présents dans la solution interstitielle. En effet, une hydrolyse des polymères aurait lieu ayant pour conséquence une réaction avec les ions calcium conduisant à la formation d'acétate de calcium. De plus, lors de la montée en température, les acétates de calcium se transforment en carbonates de calcium. En somme, les carbonates détectés lors des analyses thermogravimétriques ne sont pas dus à une carbonatation des matériaux, mais sont liés à la présence des polymères. Ainsi, en tenant compte de ce phénomène, des différences de composition minéralogique ont été notées pour les deux latex. Dans le cas du CM-230 ER, l'augmentation de la quantité de polymère conduit à une formation plus élevée de portlandite, et une réduction de la quantité de CSH. À l'inverse, le CM-330 a pour effet de diminuer la quantité de portlandite formée en augmentant la teneur en CSH.

En somme, malgré le retard de prise, les pâtes de ciment contenant des polymères parviennent quand même à s'hydrater correctement sur le long terme. Toutefois, des changements apparaissent au niveau des réactions d'hydratation qui ont lieu, conduisant à une diminution de la chaleur totale dégagée.

## **III.2. Séchage à l'air libre de composites mortier-polymère au jeune âge**

L'objectif principal de cette partie est d'étudier le séchage des composites mortier-polymère en couche mince lorsqu'ils ne sont pas isolés du milieu extérieur au jeune âge. Dans ce cas, une évaporation de l'eau est possible par la surface en contact avec le milieu environnant (Figure III.89). De plus, au contact d'un substrat poreux (par exemple une surface en béton) non saturé en eau initialement, des mouvements d'eau peuvent être occasionnés par succion. Dans le cadre de cette étude, le substrat est considéré saturé en eau à l'état initial, et les phénomènes de succion sont donc négligés. Toutefois, afin d'évaluer l'influence des polymères et de l'épaisseur du composite mortier-polymère sur le séchage des matériaux, des essais sont réalisés durant les vingt-quatre premières heures suivant le malaxage, correspondant alors au jeune âge pour les mortiers. Pendant cette période, les échantillons sont exposés à un flux d'air dans des conditions contrôlées afin de leur imposer un séchage par la face supérieure uniquement.

Dans un premier temps, le dispositif d'étude est présenté, de même que les conditions de séchage. Ensuite, les formulations de mortier sont détaillées. Puis, le séchage contrôlé de mortiers non modifiés est analysé afin de déterminer l'influence de l'épaisseur sur le comportement des mortiers. Enfin, des composites mortier-polymère sont exposés au flux d'air en considérant différents P/C. Dans les paragraphes qui suivent, les essais réalisés ont été effectués sur au moins trois échantillon de chaque formulation, ceci afin de tenir compte de la répétabilité des essais.

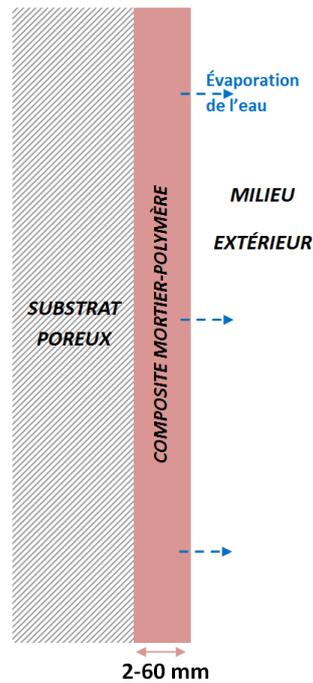


Figure III.89 – Représentation schématique d'une façade de bâtiment non isolée du milieu extérieur au jeune âge

### III.2.1. Dispositif d'essai

#### III.2.1.1. Présentation du dispositif d'essai

Les essais de séchage des mortiers au jeune âge sont réalisés dans un tunnel de séchage dont la section transverse est de 50x70 cm<sup>2</sup>. Au sein de ce tunnel circule un flux d'air sec à un débit constant de 60 L/min, soit 0,01 m/s (Figure III.90). Un tel débit n'est pas représentatif des conditions réelles du séchage par le vent d'une façade de bâtiment, mais il permet de s'assurer que le flux d'air est laminaire, et que la surface libre de l'échantillon n'est donc pas perturbée.

Dans le laboratoire, la température atteint 26°C, température à laquelle les polymères des deux latex sélectionnés sont capables de former des films continus (chap. II.4.4.1), et l'humidité relative est d'environ 14%. En revanche, au sein du tunnel, les conditions de température et d'humidité sont les suivantes : 24,5°C ± 0,1°C, et 3% ± 1% d'humidité relative.

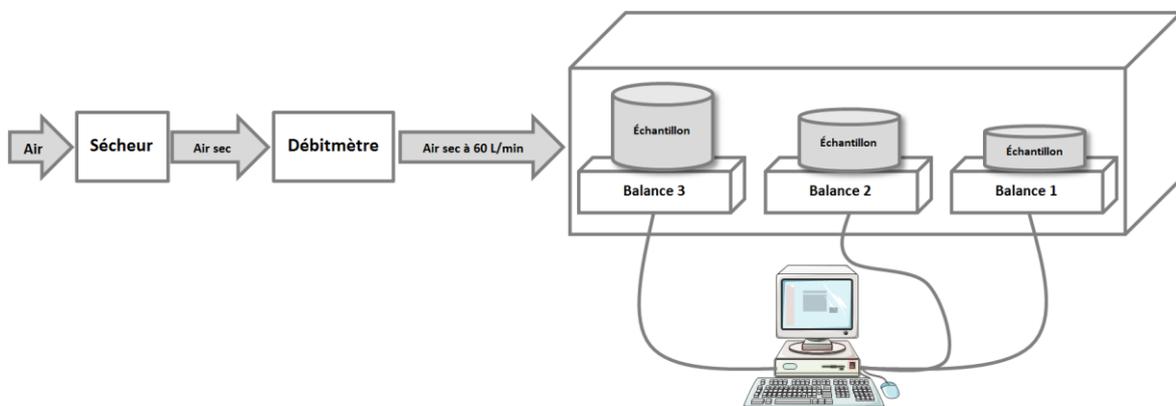


Figure III.90 – Dispositif expérimental maintenant un flux d'air à débit constant

### III.2.1.2. Homogénéité du séchage dans le tunnel

Le dispositif présenté précédemment permet de contrôler le débit d'air en entrée du tunnel de séchage. Toutefois, pour même échantillon à analyser, trois positions sont possibles dans le tunnel de séchage (balance 1, 2, ou 3). La question de savoir si le débit est le même quelle que soit la position des échantillons dans le tunnel et quelle que soit leur épaisseur peut alors se poser.

Afin d'y répondre, un moule cylindrique de diamètre  $\varnothing 5,5$  cm et de 15 mm d'épaisseur a été rempli de sable Palvadeau 0/2 mm, et saturé en eau. L'échantillon a ensuite été disposée sur une balance, et sa masse a été suivie au cours du temps jusqu'à ce qu'elle se stabilise. L'opération a été répétée en réintroduisant la même masse de sable et d'eau dans le moule, et disposant cet échantillon sur une autre balance. Les courbes représentant la quantité d'eau évaporée au cours du temps sont présentées sur la Figure III.91. Les courbes montrent que le séchage est homogène entre la balance 1 et la 2. En revanche, il est plus rapide sur la balance 3, qui est plus proche de l'entrée d'air.

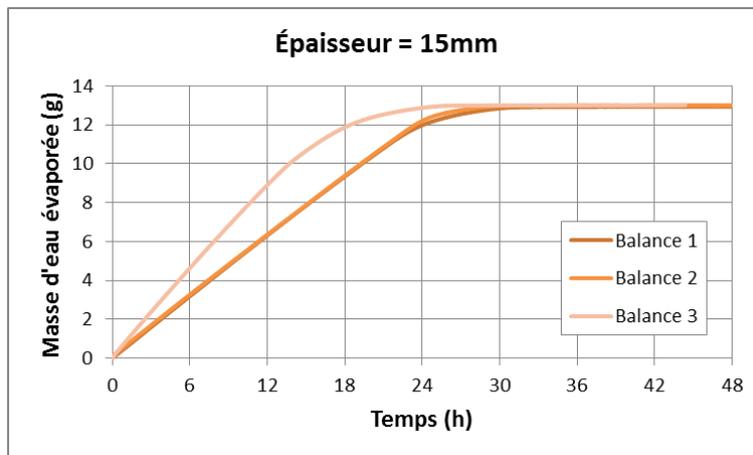


Figure III.91 – Influence de la position sur l'évaporation de l'eau au cours du temps

Pour s'en assurer, les pentes ont été déterminées dans chacun des trois cas, au bout de douze heures de séchage. Les résultats présentés dans le Tableau III.23 montrent qu'effectivement la vitesse de séchage est la même sur les balances 1 et 2, et plus élevée sur la balance 3.

Tableau III.23 – Pentes associées au séchage sur chacune des trois balances

Position	Pente à 12h (g/h)
Balance 1	0,5
Balance 2	0,5
Balance 3	0,7

### III.2.1.3. Influence de l'épaisseur d'un échantillon sur son séchage

Pour pouvoir évaluer l'influence de l'épaisseur de l'échantillon d'étude sur son séchage dans le tunnel, l'essai réalisé dans le paragraphe précédent est répété en faisant varier la hauteur du moule. Ainsi, des moules cylindriques de diamètre  $\varnothing 5,5$  cm sont remplis de sable Palvadeau 0/2 mm et saturés en eau (Tableau III.24). Trois épaisseurs d'échantillons sont analysées : 15, 30 et 50 mm. Pour tous les échantillons, le ratio entre la masse d'eau et la masse de sable, noté E/S, est maintenu constant.

Tableau III.24 – Masses de sable et d'eau selon l'épaisseur de l'échantillon

Épaisseur (mm)	Masse de sable (g)	Masse d'eau (g)	Ratio E/S
15	160,43	38,31	0,24
30	101,90	24,33	0,24
50	54,04	12,90	0,24

Chaque moule est alors placé tour à tour sur chacune des trois balances, et le séchage de chaque échantillon est suivi au cours du temps. Les pentes sont déterminées dans chaque cas au bout de douze heures d'essai (Tableau III.25). Les résultats montrent qu'il y a toujours une variation de la vitesse de séchage. Le dispositif d'essai est donc très sensible, et la vitesse de séchage est un paramètre externe qu'il est difficile de contrôler.

Tableau III.25 – Pentes associées au séchage d'échantillons de hauteur variable sur chacune des trois balances

Épaisseur (mm)	Balance 1	Balance 2	Balance 3
15	0,5 g/h	0,5 g/h	0,7 g/h
30	0,6 g/h	0,6 g/h	0,8 g/h
50	0,5 g/h	0,6 g/h	0,7 g/h

## III.2.2. Préparation des mortiers

### III.2.2.1. Formulation des mortiers

L'étude de l'influence des polymères sur le séchage au jeune âge des matériaux cimentaires est réalisée sur des mortiers dont les formulations sont proches des matériaux de protection appliqués sur des surfaces en béton. Comme dans le cas des pâtes de ciment étudiées dans la partie précédente, des formulations de mortier avec des ratios polymère/ciment variant de 0,01 à 0,4 sont préparées. La masse d'eau initiale est également maintenue fixe indépendamment de la quantité de polymère. En outre, le squelette granulaire des mortiers est fixé en maintenant à 50% la fraction volumique de sable pour tous les mortiers.

Le détail des formulations est précisé dans le Tableau III.26. Les teneurs en polymère, à savoir le ratio entre la masse de polymère et la masse totale de mortier, sont également précisées. Les ratios eau/ciment sont calculés pour chaque échantillon. Il apparaît que, comme dans le cas des pâtes de ciment, l'augmentation de la quantité de polymère dans les formulations entraîne une augmentation du ratio E/C de 0,4 à 0,56.

Tableau III.26 – Formulation de mortiers

P/C	0	0,01	0,05	0,10	0,40
$m_{\text{sable}} \text{ (g)}$	237,60	237,60	237,60	237,60	237,60
$m_{\text{ciment}} \text{ (g)}$	125,44	124,1	119,48	114,05	89,61
$m_{\text{polymère}} \text{ (g)}$	0	1,24	5,98	11,41	35,85
$m_{\text{eau}} \text{ (g)}$	50,18	50,18	50,18	50,18	50,18
Teneur en polymère	0	0,003	0,01	0,03	0,09
E/C	0,400	0,404	0,420	0,440	0,560

### III.2.2.2. Protocole de malaxage

Le protocole de malaxage des mortiers est adapté du protocole détaillé dans la norme NF EN 196-1 [NF196-1]. Tout d'abord, le ciment et le mélange eau distillée/latex sont malaxés à l'aide d'un malaxeur Turbo-Test Rayneri VMI mixer à 420 tr/min pendant 30 secondes. Puis, en maintenant cette vitesse, le sable est ajouté durant 30 secondes. Le malaxage se poursuit à 840 tr/min pendant 30 secondes. Un temps de repos de 90 secondes est respecté, durant lequel les bords et le fond de la cuve sont raclés. Enfin, une dernière phase de malaxage est réalisée à 840 tr/min durant 60 secondes.

### III.2.2.3. Choix des moules et répartition dans le tunnel de séchage

Les mortiers réalisés en suivant les formulations et le protocole de malaxage détaillés précédemment sont coulés dans différents moules permettant d'obtenir des échantillons d'épaisseur variable (Tableau III.27). Les mortiers sont alors compactés manuellement avant d'être disposés dans le tunnel de séchage, où leur masse est enregistrée toutes les trente secondes, pendant vingt-quatre heures. Ces moules ayant des diamètres variable, l'évolution des masses des échantillons au cours du temps sera ramenée à une unité de surface, permettant ainsi de comparer les mortiers entre eux.

Tableau III.27 – Dimensions des moules utilisés selon l'épaisseur d'échantillon visée

Hauteur du moule (mm)	Diamètre du moule (cm)
2	9,9
4	9
5,5	9
10	8,6
14	5,5
30	5,1
50	5,1
60	5,1

Il a été vu précédemment que le tunnel de séchage était un dispositif sensible, et dont la vitesse de

séchage pouvait varier quelque peu. Ainsi, dans le cadre de cette étude, les échantillons de même épaisseur sont toujours séchés sur les mêmes balances (Tableau III.28). Ainsi, les échantillons les plus fins sont placés sur la balance située en sortie de tunnel (balance 1, Figure III.90), tandis que les échantillons les plus épais sont placés sur la balance située en entrée de tunnel, à proximité de la source d'air (balance 3, Figure III.90).

Tableau III.28 – Répartition des échantillons suivant les 3 balances en fonction de leur épaisseur

Identification de la balance	Épaisseur e de l'échantillon
Balance 1	$e < 10$ mm
Balance 2	$10 \text{ mm} \leq e \leq 30$ mm
Balance 3	$30 \text{ mm} < e$

### III.2.3. Séchage à l'air libre de mortiers non modifiés

#### III.2.3.1. Caractéristiques initiales des mortiers non modifiés

Des mortiers non modifiés utilisés comme référence sont formulés et placés dans des moules afin d'obtenir des échantillons d'épaisseur variant de 2 mm à 60 mm. Les masses d'eau initiales résultantes pour chaque épaisseur d'échantillon sont déterminées (Figure III.92). Les résultats montrent que masse d'eau initiale dans les moules, exprimée par élément de surface, augmente linéairement avec l'épaisseur de l'échantillon.

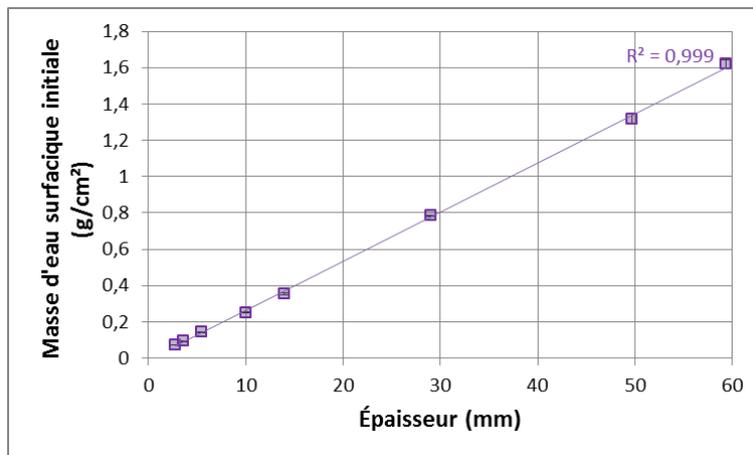


Figure III.92 – Masse d'eau surfacique initiale des mortiers non modifiés en fonction de leur épaisseur

De plus, la teneur en air des échantillons est déterminée (équation (III.34)). Elle est obtenue en tenant compte de la différence entre le volume théorique ( $V_{th}$ , il s'agit du volume du moule), et le volume réel ( $V_{mat}$ , qui est le volume réellement occupé par les matériaux).

$$Teneur \text{ en air} = \frac{V_{th} - V_{mat}}{V_{th}} \times 100 \quad (III.34)$$

Avec  $V_{th} = \pi \cdot r^2 \cdot h$  et  $V_{mat} = \sum \frac{m_{constituant}}{\rho_{constituant}}$

Pour ce calcul, les masses volumiques prises en compte sont celles précisées dans le Tableau III.29 pour chacun des composants.

Tableau III.29 – Masses volumique des composants des mortiers

Élément	Sable	Ciment	Eau	CM-230 ER	CM-330
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,64	3,15	1,00	1,07	1,13

Les teneurs en air calculées pour chaque échantillon sont présentées ci-dessous (Figure III.93). Il apparaît que dans tous les cas, la teneur en air n'excède pas 10%. De plus, il peut être noté que les échantillons les moins épais sont ceux qui contiennent le plus d'air. Les variations de teneur en air observées peuvent être expliquées par le compactage manuel : les échantillons de faible épaisseur (moins de 10 mm) sont remplis en une passe avant d'être compactés, tandis que les échantillons les plus épais sont remplis en deux passes. De plus, les vitesses de malaxage appliquées ici sont supérieures à celles imposées par la norme NF EN 196-1 [NF196-1], ce qui peut également avoir pour conséquence d'entraîner davantage d'air dans les gâchées.

Ces échantillons sont finalement placés dans le tunnel de séchage, où leur masse est enregistrée toutes les 30 secondes, durant vingt-quatre heures.

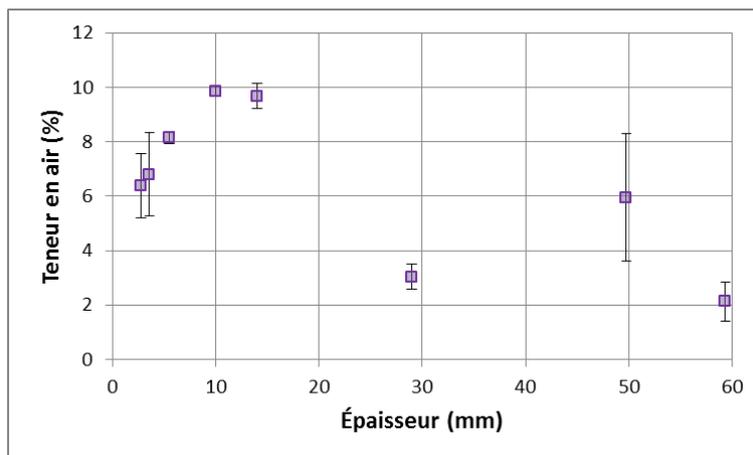


Figure III.93 – Teneur en air des mortiers non modifiés en fonction de leur épaisseur

### III.2.3.2. Évolution de la masse des mortiers non modifiés au cours du temps

L'acquisition de la masse des échantillons permet de déterminer à tout instant la quantité d'eau évaporée au cours du temps lors du séchage contrôlé au jeune âge des mortiers (Figure III.94). Les résultats obtenus montrent que dans les mortiers les moins épais (entre 2 mm et 5,5 mm d'épaisseur) présentent le même profil de séchage. Dans tous les cas, la masse d'eau évaporée par unité de surface augmente linéairement durant les premières heures, puis atteint un plateau. Pour les échantillons d'épaisseur plus importante (entre 10 mm et 60 mm d'épaisseur), la masse d'eau évaporée augmente rapidement durant les neuf premières heures, puis cette augmentation se poursuit plus lentement. Pour de tels mortiers, la masse d'eau évaporée n'atteint pas de plateau, et le séchage se poursuit donc après les 24 heures de mesure.

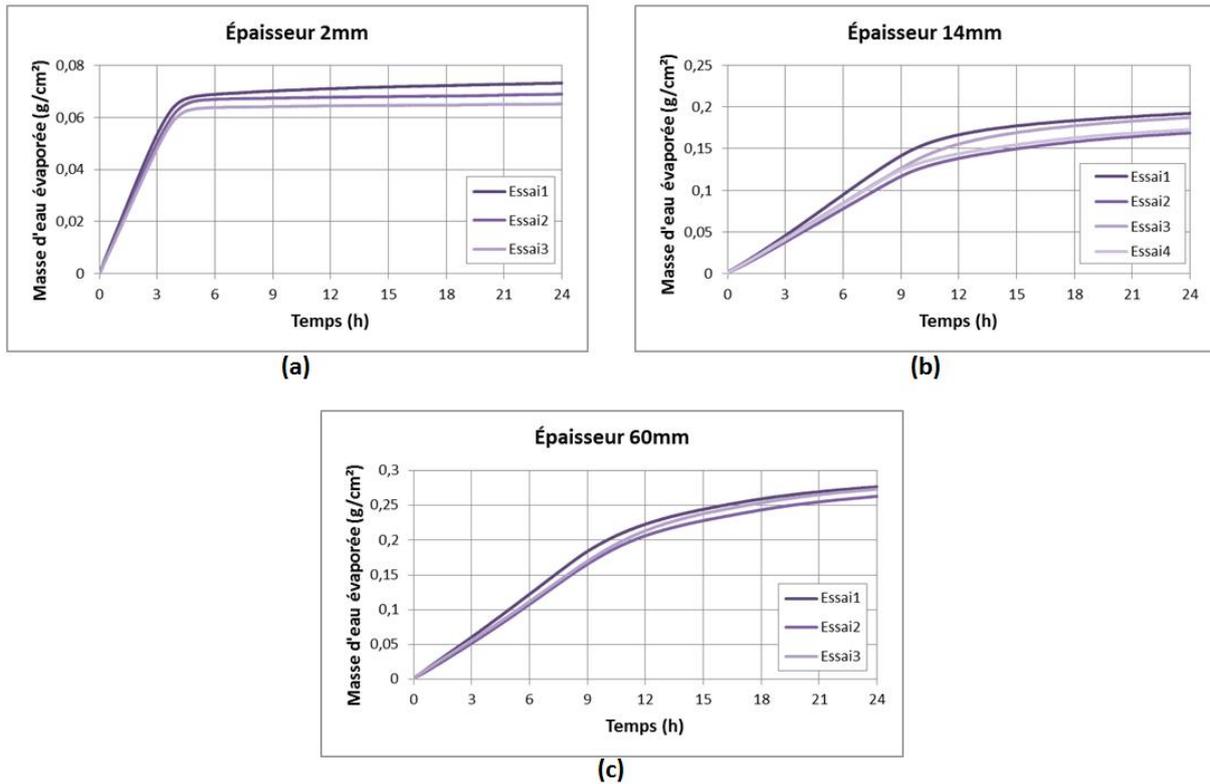


Figure III.94 – Masse d'eau évaporée par unité de surface au cours du temps pour des mortiers non modifiés ayant une épaisseur de (a) 2mm ; (b) 14mm et (c) 60mm

Il est possible de reporter pour chaque mortier la quantité d'eau évaporée à différent moment de l'essai (Figure III.95). Cette valeur est tout d'abord reportée à la fin de l'essai (au bout de vingt-quatre heures d'exposition au flux d'air). Il apparaît alors que pour les mortiers dont l'épaisseur est comprise entre 2 mm et 14 mm, la quantité d'eau évaporée par unité de surface au bout de 24h augmente avec l'épaisseur. En revanche, pour les mortiers dont l'épaisseur est comprise entre 30 mm et 60 mm, la masse d'eau évaporée est stable quelle que soit l'épaisseur considérée.

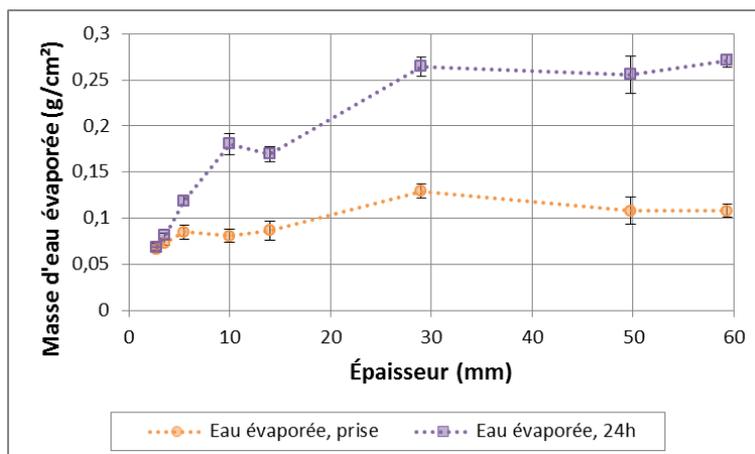


Figure III.95 – Masse d'eau évaporée en fonction de l'épaisseur des mortiers non modifiés

Dans la partie précédente, le temps de début de prise a été déterminé pour des pâtes de ciment non modifiées (chap. III.1.2.2). La masse d'eau évaporée à cette échéance est également reportée. Il

apparaît alors que les mortiers d'épaisseur comprise entre 2 mm et 14 mm perdent la même quantité d'eau au moment de la prise. De même pour les mortiers dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 30 mm, qui perdent quant à eux plus d'eau que le premier groupe de mortiers mentionné.

À partir des données recueillies, il est possible de déterminer à tout instant le ratio eau/ciment des mortiers, notamment à l'issue des vingt-quatre heures d'exposition des échantillons au flux d'air (Figure III.96). Les résultats obtenus montrent que le ratio E/C des mortiers à l'issue de l'exposition au flux d'air augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette observation est logique puisque plus l'échantillon est épais, plus l'évaporation de l'eau sera longue, car la masse d'eau initiale est plus importante et la distance de diffusion jusqu'à la surface est plus élevée.

En outre, la connaissance du ratio E/C permet d'évaluer l'état d'hydratation du ciment par comparaison avec le ratio E/C théorique nécessaire à l'hydratation complète du ciment (chap. II.2.2.2). En effet, s'il reste suffisamment d'eau au moment de la prise, le ciment peut alors s'hydrater complètement. Les ratios E/C sont donc calculés au moment du début de la prise estimée des mortiers (Figure III.96). Les rapports E/C sont alors bien sûr plus élevés qu'après 24 heures de séchage. Il apparaît également que les mortiers les plus fins ne retiennent pas suffisamment d'eau avant le début de prise pour pouvoir espérer une hydratation complète du ciment. En revanche, à partir de 10 mm d'épaisseur, le ratio E/C suffit en théorie à garantir l'hydratation complète du matériau. Il existe donc une épaisseur seuil entre 5,5 mm et 10 mm, à partir de laquelle un mortier non modifié est capable de s'hydrater complètement dans de telles conditions.

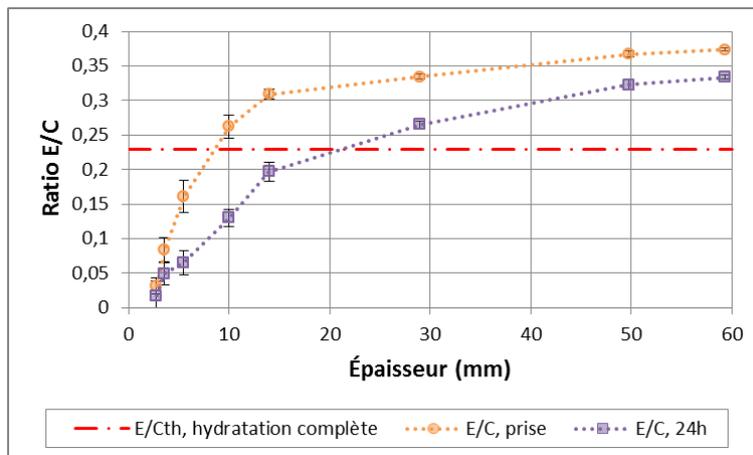


Figure III.96 – Ratio eau/ciment de mortiers non modifiés en fonction de leur épaisseur

### III.2.3.3. Suivi du taux de séchage des mortiers non modifiés au cours du temps

Des différences de comportement sont apparues lors du séchage contrôlé au jeune âge de mortiers ayant des épaisseurs différentes. Afin de mieux les comprendre, il convient de les traduire en termes de vitesse de séchage. Pour ce faire, un exemple de l'évolution au cours du temps du taux de séchage, obtenu en dérivant la masse de l'échantillon par rapport au temps, est présenté dans la Figure III.97 pour un mortier de 2 mm d'épaisseur. Ce taux de séchage est rapporté à la surface de séchage, afin de pouvoir comparer les échantillons de différente épaisseur entre eux. Les courbes obtenues présentent un plateau durant lequel le séchage est constant, avant de décroître jusqu'à s'annuler. Une variation du taux de séchage initial peut être notée entre les différents essais. Cela peut être dû à des variations locales à la surface libre des échantillons (flux d'air, position sur la

balance, etc.).

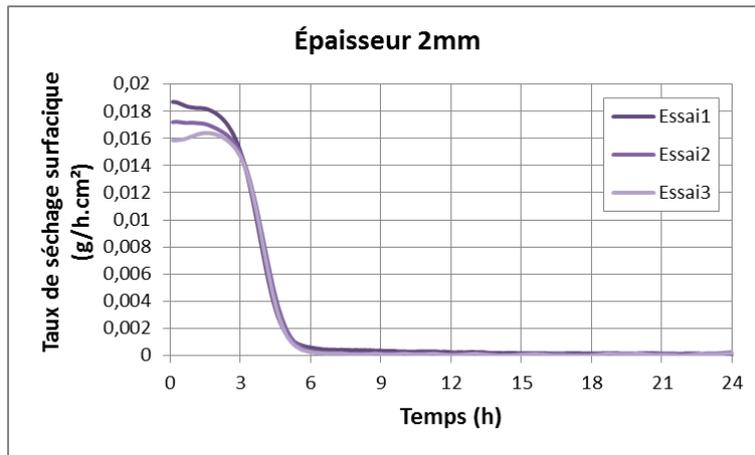


Figure III.97 – Taux de séchage surfacique au cours du temps pour des mortiers non modifiés de 2mm d'épaisseur

Pour pouvoir s'affranchir de ces fluctuations locales, les courbes sont normalisées par rapport au taux de séchage initial, obtenu en moyennant le taux de séchage durant la première demi-heure de séchage contrôlé. Les courbes résultantes sont présentées en Figure III.98.

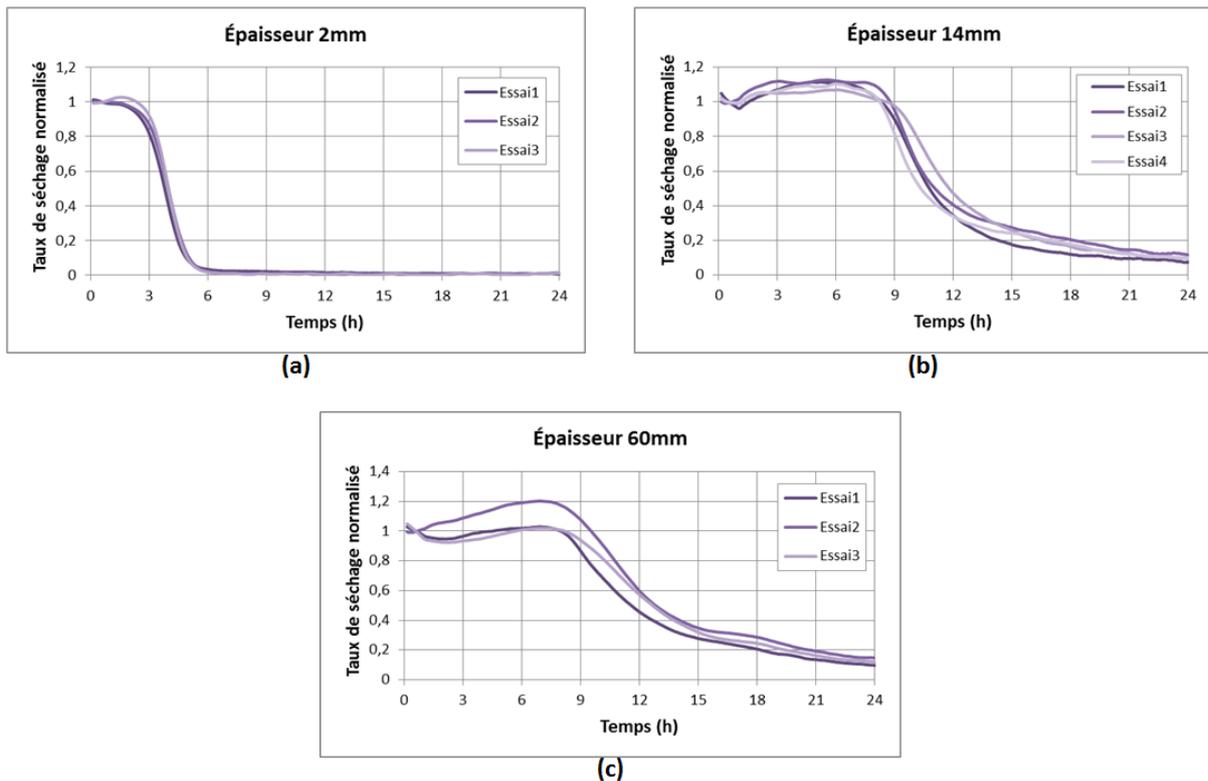


Figure III.98 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers non modifiés de (a) 2mm ; (b) 14mm et (c) 60mm d'épaisseur

L'allure des courbes est la même que celle décrite précédemment. Cependant, des différences apparaissent suivant l'épaisseur des échantillons :

- Les échantillons les moins épais (entre 2 mm et 5,5 mm), le taux de séchage reste maximal durant les premières heures d'essai, mais commence à décroître avant 6h d'essai. Ainsi donc,

lorsqu'ils sont soumis à un flux d'air contrôlé au jeune âge, l'eau contenue dans ces échantillons s'évapore complètement avant le début de la prise, ne permettant pas d'espérer atteindre une hydratation satisfaisante du ciment.

- Les échantillons d'épaisseur supérieure ont un plateau de séchage initial qui s'étend au-delà de six heures de séchage, avant de décroître progressivement sans s'annuler pour autant au bout des vingt-quatre heures d'essai. Dans ce cas, le séchage est a priori suffisamment lent pour permettre l'hydratation du ciment. Puis, une fois la prise atteinte, l'évaporation de l'eau est rendue plus difficile car l'eau libre restante est dans un milieu poreux très peu perméable ; l'évaporation est donc ralentie.

Afin de mieux interpréter l'influence de l'épaisseur des échantillons sur leur séchage contrôlé au jeune âge, un temps caractéristique est extrait à partir des courbes d'évolution du taux de séchage normalisé : il s'agit du temps de séchage. Ce temps caractéristique est défini comme étant la durée pendant laquelle le taux de séchage est constant avant de décroître. Cette durée est déterminée graphiquement à partir des courbes de taux de séchage normalisé : il s'agit du point d'intersection entre la tangente au palier et la tangente au point d'inflexion de la courbe (Figure III.99).

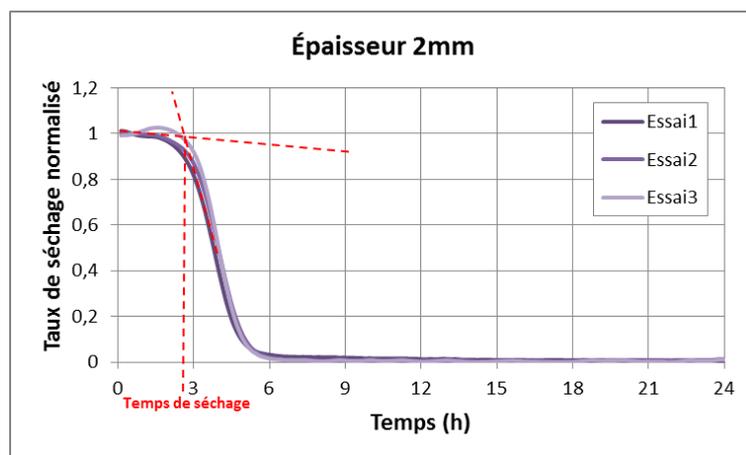


Figure III.99 – Détermination graphique du temps de séchage des mortiers

Cette valeur est déterminée pour chaque épaisseur testée à partir du taux de séchage normalisé associé (Figure III.100). Les résultats montrent que pour les mortiers les moins épais (entre 2 mm et 5,5 mm), le temps de séchage augmente linéairement avec l'épaisseur de l'échantillon. De plus, pour de tels échantillons, le temps de séchage est inférieur au temps de début de prise estimé. En revanche, pour des mortiers de 10 mm d'épaisseur et plus, le temps de séchage est stable et indépendant de l'épaisseur du mortier. Des mortiers de cette épaisseur ont alors un temps de séchage supérieur au temps de début de prise.

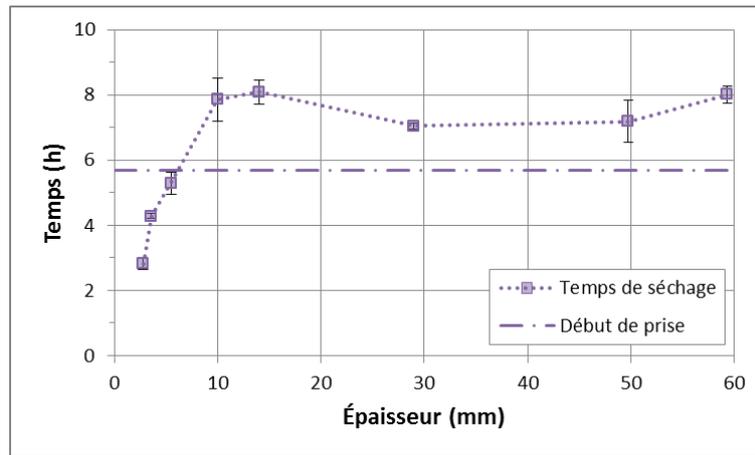


Figure III.100 – Temps de séchage de mortiers non modifiés exposés à un flux d'air au moment de la prise

La détermination du temps caractéristique propre à chaque mortier permet de confirmer le fait qu'il existe une épaisseur seuil, comprise entre 5,5 mm et 10 mm, à partir de laquelle le temps de séchage ne varie plus en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, et l'hydratation complète du mortier est possible malgré le séchage au jeune âge (chap. III.2.3.2). Cette épaisseur critique, notée  $H_c$ , dépend de paramètres physiques et chimiques. D'un point de vue purement physique, l'eau va s'évaporer librement en fonction de la vitesse d'évaporation  $v_{\text{évap}}$  et ce jusqu'à la prise du matériau. L'eau évaporée peut alors être traduite en termes d'épaisseur  $H_{\text{phy}}$  et peut être exprimée en fonction du taux de séchage  $\tau_{\text{séchage}}$ , de la masse volumique de l'eau  $\rho_{\text{eau}}$ , du temps de prise du mortier  $t_{\text{prise}}$ , et d'un paramètre correctif  $C$  qui tient compte de la porosité et du squelette granulaire  $\Phi_s$ , comme précisé dans l'équation (III.35). En outre, pour pouvoir garantir une hydratation complète du ciment, une épaisseur critique  $H_c$  peut être exprimée. Cette épaisseur critique dépend alors du ratio  $E/C$  au moment de la prise, et du ratio  $E/C$  théorique nécessaire à l'hydratation complète du ciment (chap. II.2.2.3), comme détaillée dans l'équation (III.36). Ainsi, dans des conditions extrêmes (ensoleillement direct et exposition au vent), une augmentation de l'épaisseur caractéristique peut être attendue.

$$H_{\text{phy}} = v_{\text{évap.}} \times t_{\text{prise}} \times \frac{1}{C}$$

$$\text{Avec } v_{\text{évap.}} = \frac{\tau_{\text{séchage}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{1}{\rho_{\text{eau}}} \times \left( \frac{1}{S} \times \frac{dm}{dt} \right) \text{ et } C = \Phi_s \times \frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{eau}} + V_{\text{ciment}}} \text{ pour les mortiers.} \quad (\text{III.35})$$

$$H_c = H_{\text{phy}} \times \left( 1 - \frac{E/C_{\text{th}}}{E/C_{\text{prise}}} \right) \quad (\text{III.36})$$

### III.2.4. Séchage à l'air libre de composites mortier-polymère

#### III.2.4.1. Caractéristiques initiales des composites mortier-polymère

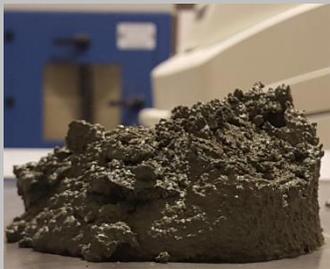
##### Consistance des mortiers

Lors de la mise en œuvre des mortiers, des observations ont pu être faites quant à leur consistance (Tableau III.30). En effet, en présence de polymère, la consistance des mortiers est modifiée du fait de l'augmentation du ratio  $E/C$  dans les formulations (Tableau III.26), et des propriétés des polymères.

En particulier, il a pu être constaté que les mortiers formulés avec du CM-230 ER sont de moins en moins fluides à mesure que le ratio P/C augmente. Une telle consistance paraît indiquée pour des applications de protection ou réparation de façade dans la mesure où le mortier ne risque pas de s'écouler sur une paroi verticale.

A contrario, les mortiers formulés avec du CM-330 deviennent de plus en plus fluides à mesure que la quantité de polymère augmente. Une telle consistance semble adapter à des applications de resurfaçage, dans la mesure où le mortier se met donc en place facilement sur un support horizontal. En revanche, dans ce dernier cas, de nombreuses bulles peuvent être observées suite au malaxage, et donc une plus grande quantité d'air est entraînée.

Tableau III.30 – Observation de la consistance des mortiers selon la formulation

Échantillon	Vue de face	Vue de haut
Référence		
CM-230 ER, P/C=0,1		
CM-230 ER, P/C=0,4		
CM-330, P/C=0,1		



Ces observations sur la quantité d'air entraîné trouvent leur origine dans l'influence qu'ont les polymères sur la tension de surface. En effet, il a été vu au chapitre précédent que les polymères conduisent tous deux à une réduction de la tension de surface, ce qui peut engendrer un effet entraîneur d'air (chap. II.4.5). De plus, le polymère CM-330 a un effet plus rapide et plus important sur la tension de surface (chap. II.4.5, Figure II.61) ; en effet, ce polymère en solution agit sur la tension de surface dès une concentration en polymère de 0,05 grammes par gramme d'eau. Il a également été montré que dans le cas du CM-230 ER, l'influence sur la tension superficielle n'est visible qu'à partir d'une concentration en polymère de 0,5 grammes par gramme d'eau.

Pour pouvoir transposer ces observations au cas des mortiers, il convient d'exprimer la concentration en polymère par rapport à la masse d'eau, associée à chaque ratio P/C considéré. Ainsi, à partir des formulations détaillées dans le Tableau III.26, le ratio massique polymère/eau, noté P/E, est alors déterminé pour chaque P/C (Tableau III.31). Il apparaît alors que le CM-330 commence à réduire la tension de surface dès des valeurs de P/C comprises entre 0,01 et 0,05. Dans le cas du CM-230 ER, l'effet n'intervient que pour des P/C supérieurs à 0,1.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les aspects de rhéologie des matériaux cimentaires se limitent à ces observations visuelles, cette thématique ne constituant pas le cœur de la problématique posée.

**Tableau III.31 – Ratios polymère/eau associés à chaque P/C**

P/C	P/E
0	0
0,01	0,02
0,05	0,12
0,1	0,23
0,4	0,71

### ***Masses d'eau initiale des mortiers***

Les composites mortier-polymère sont fabriqués en accord avec les formulations détaillées précédemment (chap. III.2.2.1). Les moules sont remplis avec les pâtes de manière à maintenir constante la masse d'eau initiale (Figure III.101 et Figure III.102 pour les formulations contenant du CM-230 ER et du CM-330 respectivement). Une augmentation de l'épaisseur a alors été constatée en présence de polymère. Cette observation se vérifie d'autant plus dans le cas des mortiers formulés avec du CM-330.

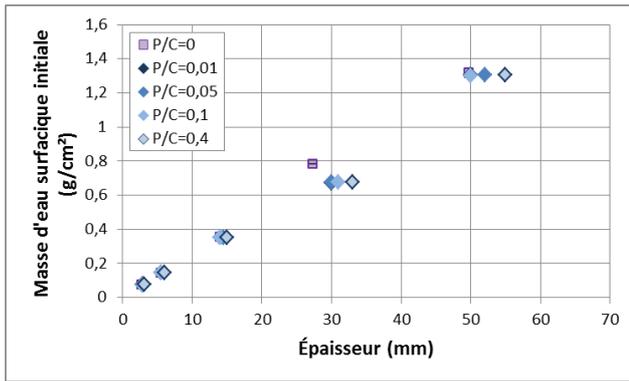


Figure III.101 – Masse d'eau initiale des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-230 ER en fonction de l'épaisseur

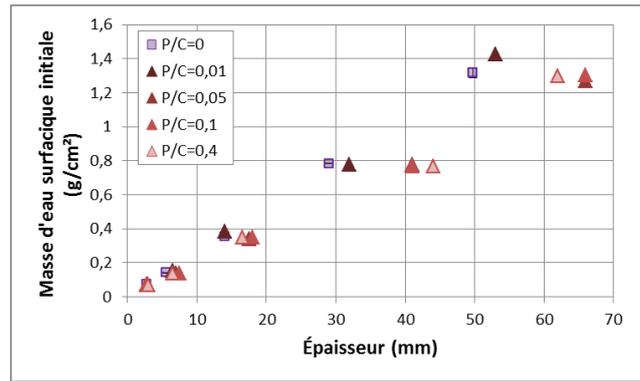


Figure III.102 – Masse d'eau initiale des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-330 en fonction de l'épaisseur

### Teneur en air dans les moules

Pour chaque formulation, la teneur en air est déterminée selon la formule (III.34). Les données sont présentées pour les formulations contenant du CM-230 ER (Figure III.103), et pour celles contenant du CM-330 (Figure III.104).

Les résultats montrent qu'en présence de polymère, la teneur en air des échantillons est plus élevée que dans le cas d'un mortier non modifié. Toutefois, dans les deux cas, aucune tendance reliant le ratio P/C à la teneur en air ne peut être dégagée. Plus particulièrement, dans le cas des mortiers formulés avec du latex CM-230 ER, les teneurs en air peuvent atteindre 20%. Ce paramètre est encore plus important pour les formulations contenant du CM-330, pour lesquelles les teneurs en air approchent 30%. Ce résultat est en accord avec les observations faites vis-à-vis de la consistance des mortiers (Tableau III.30). De telles quantités d'air entraîné sont dues à la fois à la vitesse de malaxage (plus élevée que dans les normes), à la méthode de compactage, et à la rhéologie des mortiers.

Tout d'abord, les mortiers sont compactés manuellement, ce qui peut induire une variabilité du compactage. Notamment, dans le cas du CM-230 ER, il a été vu précédemment que l'augmentation du P/C rend le mortier plus visqueux (Tableau III.30), ce qui peut engendrer des problèmes de compactage, traduits ici par une augmentation de la quantité d'air dans les moules. Les échantillons de 50 mm d'épaisseurs étant remplis en trois passes successives, cela permet de réduire l'influence de la maniabilité sur la quantité d'air. Dans le cas du CM-330, malgré un effet fluidifiant des polymères, un effet entraîneur d'air a pu être mis en évidence. Cela peut donc expliquer l'augmentation de la quantité d'air malgré une maniabilité améliorée.

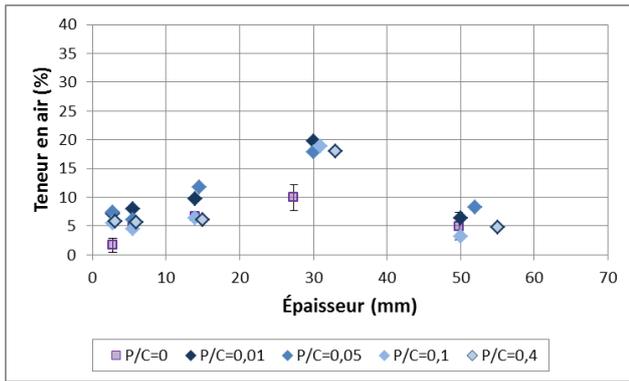


Figure III.103 – Teneur en air des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-230 ER en fonction de l'épaisseur

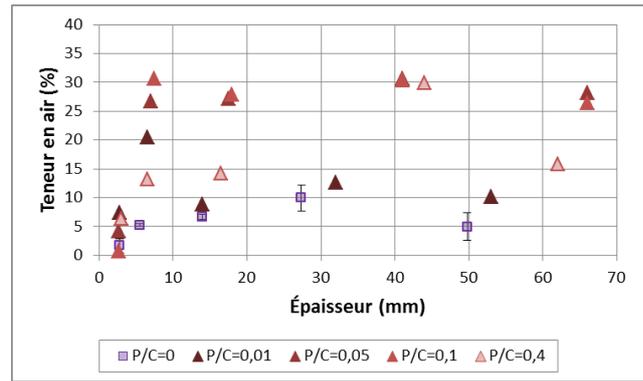


Figure III.104 – Teneur en air des mortiers contenant des polymères issus du latex CM-330 en fonction de l'épaisseur

### III.2.4.2. Suivi de la masse des composites mortier-polymère au cours du temps

Pour la suite de cette étude, les échantillons de composites mortier-polymère formulés avec des latex CM-230 ER ou CM-330 sont placés dans le tunnel de séchage. De même que pour les mortiers non modifiés, la masse de ces échantillons est enregistrée toutes les trente secondes durant vingt-quatre heures. Les résultats obtenus sont traités afin d'exprimer l'évolution du ratio entre la quantité d'eau évaporée et la quantité d'eau initiale dans les échantillons au cours du temps. Les courbes résultantes sont tracées pour chaque épaisseur testée, pour les formulations contenant du CM-230 ER (Figure III.105, Figure III.107, et Figure III.109), ainsi que pour celles contenant du CM-330 (Figure III.106, Figure III.108 et Figure III.110).

Dans le cas des mortiers ayant une épaisseur de 2 mm (Figure III.105 et Figure III.106), la présence de polymère n'a que peu d'effet sur l'évaporation de l'eau des mortiers exposés à un flux d'air au jeune âge. En effet, l'allure des courbes est la même pour toutes les formulations, et un plateau est atteint au bout de la sixième heure de séchage.

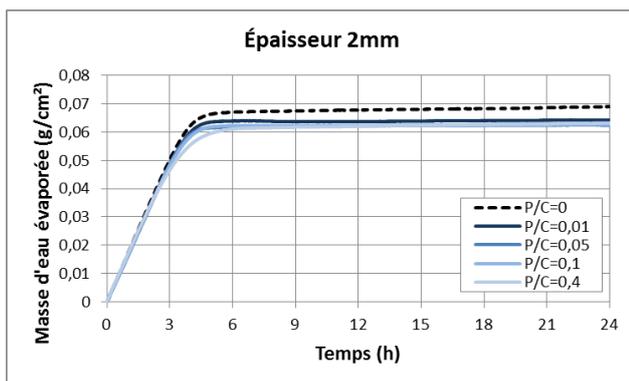


Figure III.105 – Masse d'eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-230 ER ayant une épaisseur de 2 mm

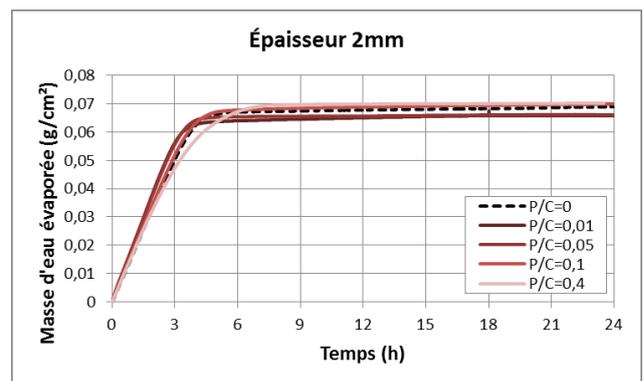


Figure III.106 – Masse d'eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-330 ayant une épaisseur de 2 mm

Dans le cas des mortiers ayant une épaisseur de 14 mm (Figure III.107 et Figure III.108) et 50 mm (Figure III.109 et Figure III.110), toutes les formulations de composites mortier-polymère ont une masse d'eau évaporée supérieure à celle de mortiers non modifiés. Ainsi donc, pour de telles épaisseurs, il apparaît que la présence de polymère favorise l'évaporation de l'eau. De plus, il peut

être noté que l'évaporation de l'eau est ralentie à partir de 10h, et se poursuit au-delà des vingt-quatre heures d'essais.

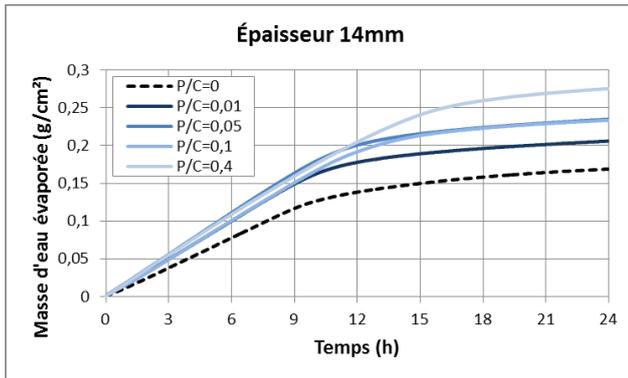


Figure III.107 – Masse d'eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-230 ER ayant une épaisseur de 14 mm

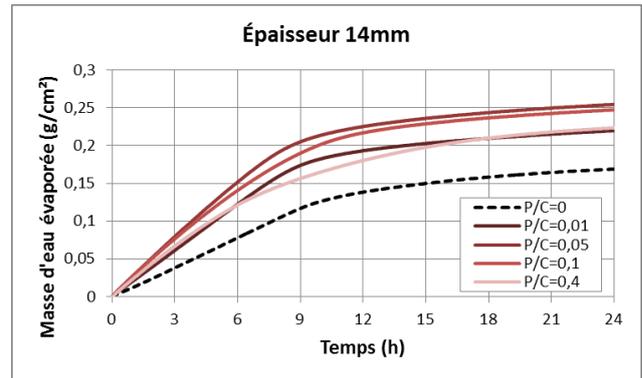


Figure III.108 – Masse d'eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-330 ayant une épaisseur de 14 mm

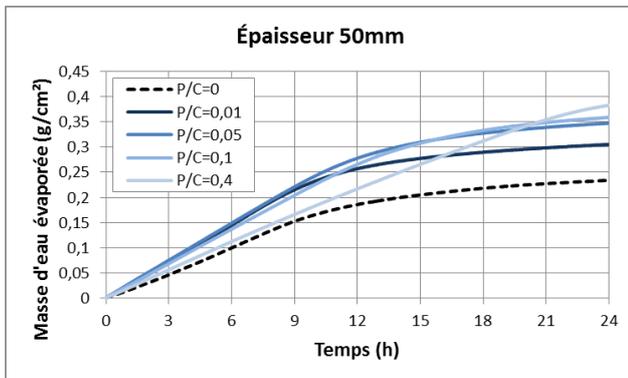


Figure III.109 – Masse d'eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-230 ER ayant une épaisseur de 50 mm

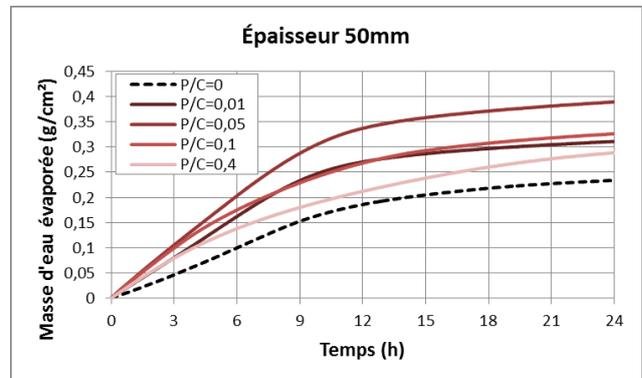


Figure III.110 – Masse d'eau évaporée par unité de surface pour des mortiers incorporant du CM-330 ayant une épaisseur de 50 mm

Afin de mieux interpréter les observations faites précédemment, la masse d'eau évaporée au bout de vingt-quatre heures d'exposition des mortiers au flux d'air est relevée pour chacune des formulations (Figure III.111 et Figure III.112 pour des mortiers contenant du CM-230 ER et du CM-330 respectivement). Les résultats montrent que globalement, en présence de polymère, la quantité d'eau évaporée au bout de vingt-quatre heures est supérieure à celle relevée dans le cas d'un mortier non modifié. En particulier, les composites mortier-polymère ayant une épaisseur de 2 mm et 5,5 mm se comportent tous comme un mortier non modifié, comme précisé dans le paragraphe précédent. En revanche, pour des épaisseurs supérieures, le polymère a globalement un effet aggravant sur le séchage des mortiers au jeune âge. En outre, contrairement aux observations faites avec des mortiers non modifiés, la masse d'eau évaporée ne se stabilise pas dans les cas de composites mortier-polymère.

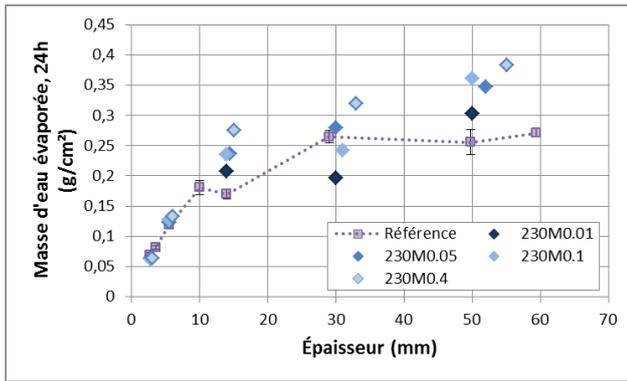


Figure III.111 – Masse d'eau évaporée au bout de 24h d'essai (cas du CM-230 ER)

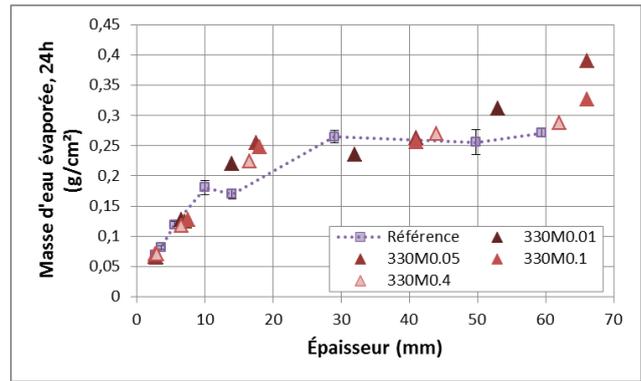


Figure III.112 – Masse d'eau évaporée au bout de 24h d'essai (cas du CM-330)

L'état d'hydratation des mortiers est évalué en calculant les ratios eau/ciment au début de la prise pour chacune des formulations de composites mortier-polymère, et comparés à ceux obtenus avec des mortiers non modifiés (Figure III.113 et Figure III.114 pour CM-230 ER et du CM-330 respectivement). Les courbes résultantes montrent que de manière générale, le ratio E/C des composites mortier-polymère suit la même tendance que celle observée pour des mortiers non modifiés. Ainsi, de manière analogue, une épaisseur seuil à partir de laquelle une hydratation complète du mortier est possible peut être identifiée. En revanche, dans le cas des composites mortier-polymère, cette valeur seuil est comprise entre 5,5 mm et 14 mm pour des P/C ≤ 0,05. Pour des rapports P/C de 0,1 et 0,4, cette valeur seuil est alors comprise entre 14 mm et 30 mm.

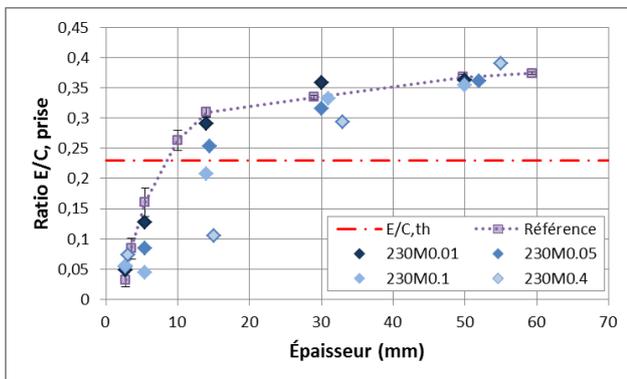


Figure III.113 – Ratio E/C lors du début de prise estimé (cas du CM-230 ER)

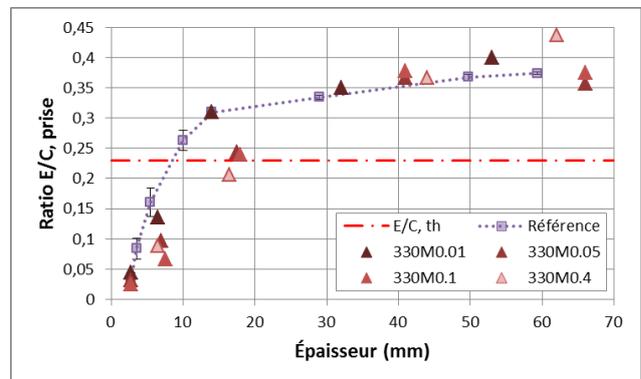


Figure III.114 – Ratio E/C lors du début de prise estimé (cas du CM-330)

### III.2.4.3. Suivi du taux de séchage des composites mortier-polymère au cours du temps

De la même manière que pour les mortiers non modifiés, le taux de séchage des composites mortier-polymère a été déterminé à tout instant. L'évolution de ce paramètre au cours du temps est présentée dans les paragraphes qui suivent pour les formulations de mortier contenant des polymères issus du latex CM-230 ER ou du latex CM-330.

Les résultats obtenus pour mortiers ayant une épaisseur de 2 mm (Figure III.115 pour les échantillons formulés avec du CM-230 ER, et Figure III.116 pour ceux formulés avec du CM-330) montrent que la présence de polymère n'a pas d'effet sur l'allure des courbes de taux de séchage, hormis dans le cas

d'un mortier formulé avec du CM-330 et un rapport P/C de 0,4. En effet, dans ce cas, la courbe ne présente pas de palier, et le taux de séchage décroît dès le début de l'essai et jusqu'à s'annuler.

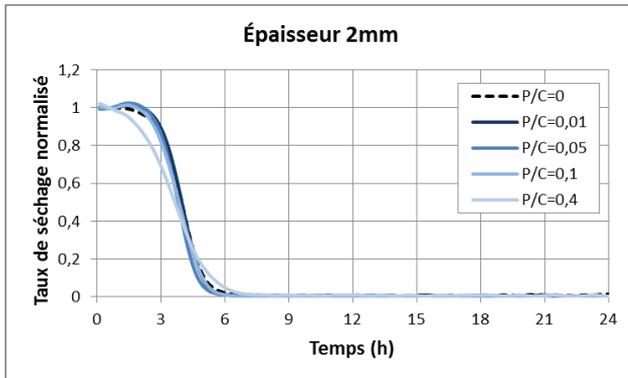


Figure III.115 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-230 ER ayant une épaisseur de 2 mm

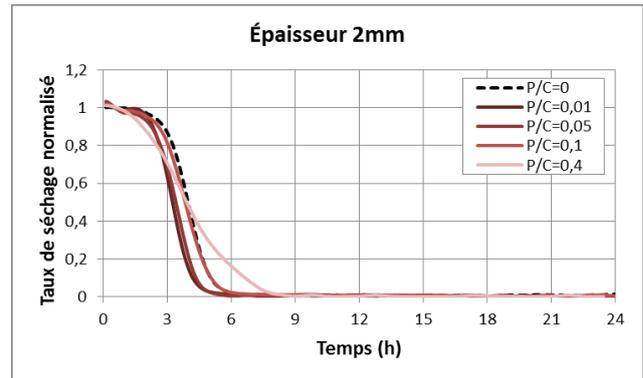


Figure III.116 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-330 ayant une épaisseur de 2 mm

Dans le cas de mortiers de 14 mm d'épaisseur (Figure III.117 et Figure III.118 pour les formulations contenant du CM-230 ER et du CM-330 respectivement), des différences de comportement apparaissent entre les composites mortier-polymère formulés avec du CM-230 ER, et ceux formulés avec du CM-330. En effet, dans le premier cas de formulation, pour des P/C allant jusqu'à 0,1, le comportement des mortiers reste semblable à un celui d'un mortier non modifié. En revanche, à un P/C de 0,4 le plateau initial est allongé par rapport aux autres formulations, et le séchage semble durer plus longtemps. Dans le cas des composites mortier-polymère formulés avec du latex CM-330, l'augmentation du rapport P/C conduit à une diminution de la durée du plateau. Ainsi, pour des P/C de 0,1 et au-delà, le séchage décroît dès le début du suivi.

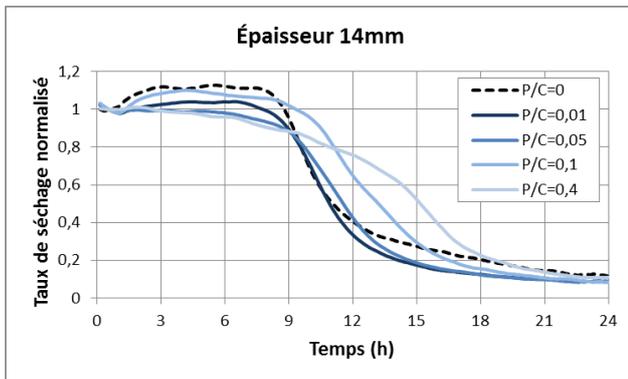


Figure III.117 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-230 ER ayant une épaisseur de 14 mm

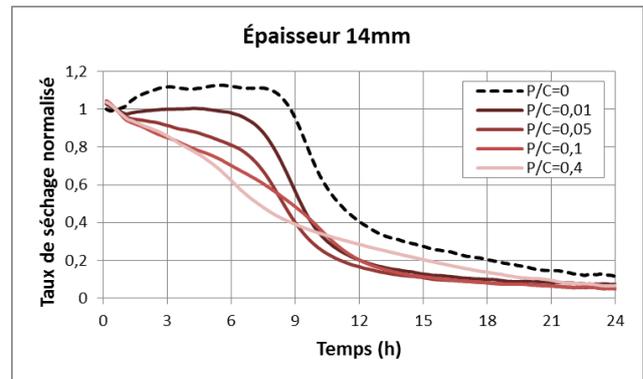


Figure III.118 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-330 ayant une épaisseur de 14 mm

Enfin, l'évolution des taux de séchages normalisés est suivie dans le cas des mortiers de 50 mm d'épaisseur, (Figure III.119 et Figure III.120 pour des mortiers formulés avec du latex CM-230 ER et CM-330 respectivement). Pour de telles épaisseurs, les différences de comportement observées pour les deux latex sont accentuées. Ainsi, dans le cas des composites mortier-polymère formulés avec du CM-230 ER, l'augmentation du ratio P/C conduit à un allongement de la durée du plateau initial. En revanche, dans le cas des mortiers contenant du CM-330, l'augmentation de la quantité de polymère

entraîne une disparition de ce plateau, et pour les  $P/C \geq 0,1$ , le taux de séchage décroît dès le début du suivi.

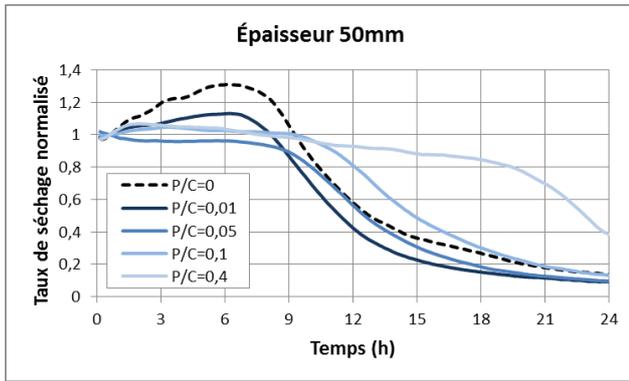


Figure III.119 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-230 ER ayant une épaisseur de 50 mm

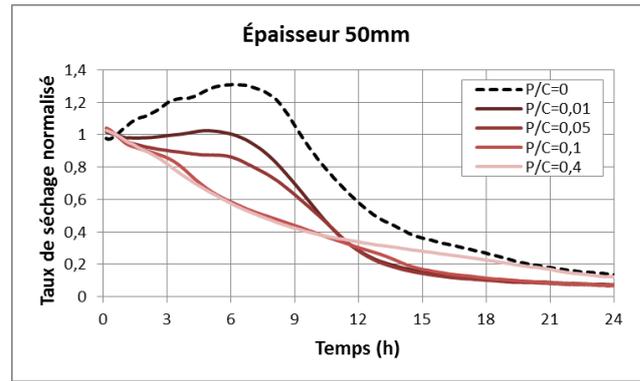


Figure III.120 – Taux de séchage normalisé au cours du temps pour des mortiers formulés avec du CM-330 ayant une épaisseur de 50 mm

Pour pouvoir mieux comprendre les observations précédentes, les temps de séchage associés à chacune des formulations testées est déterminé, et tracé pour chaque formulation en fonction de l'épaisseur de l'échantillon en question (Figure III.121 et Figure III.122 pour les mortiers formulés avec du latex CM-230 ER et du CM-330 respectivement). Dans le cas des formulations contenant du CM-230 ER, les mortiers de 2 mm et 5,5 mm d'épaisseur ont un temps de séchage qui est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec des mortiers non modifiés. En revanche, pour des épaisseurs de 14 mm et plus, le temps de séchage augmente avec le rapport P/C.

Dans le cas des mortiers formulés avec du latex CM-330 et ayant une épaisseur de 14 mm ou moins, le temps de séchage est inférieur à celui obtenu avec un mortier non modifié. Pour des épaisseurs supérieures, ce temps caractéristique depuis de plus en plus difficile à déterminer avec l'augmentation du ratio P/C, puisque l'allure des courbes est très affectée par la présence de polymère. Ainsi, pour de telles épaisseurs, aucune tendance ne peut être dégagée.

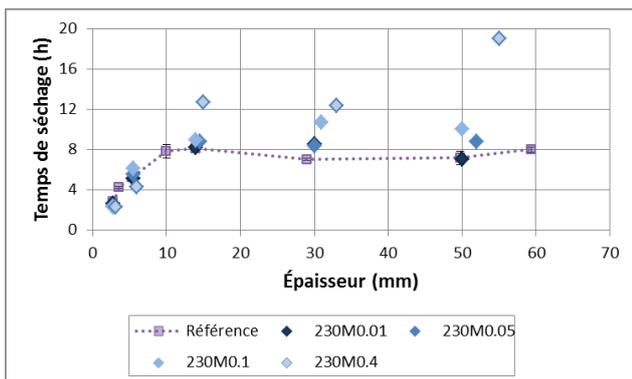


Figure III.121 – Temps de séchage au cours du temps (cas du CM-230 ER)

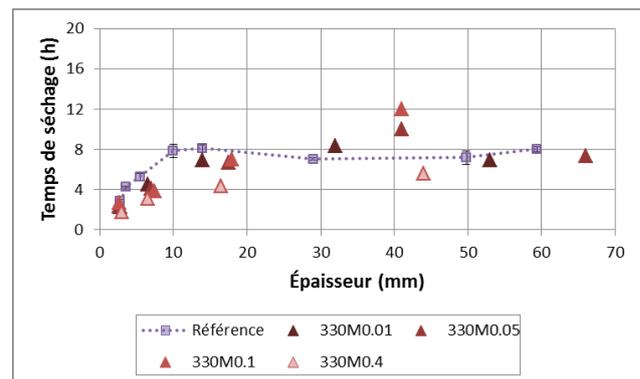


Figure III.122 – Temps de séchage au cours du temps (cas du CM-330)

Les temps de séchage peuvent être comparés au temps de début de prise estimé pour des mortiers les plus épais, notamment pour les mortiers les plus épais (Tableau III.32). Les résultats montrent qu'à 50 mm d'épaisseur, les composites mortier-polymère formulés avec du latex CM-230 ER avec un P/C égal à 0,1 ou 0,4 ont un temps de séchage tend vers le début de prise estimée. En revanche, dans

le cas des formulations contenant du polymère CM-330, le temps de séchage est constant pour des P/C de 0,01 et 0,05. Mais, pour des P/C de 0,1 et au-delà, il ne peut pas être déterminé.

Tableau III.32 – Comparaison entre temps de début de prise estimé et temps de séchage pour des mortiers de 50 mm d'épaisseur

P/C	CM-230 ER		CM-330	
	Début de prise estimée (h)	Temps de séchage (h)	Début de prise estimée (h)	Temps de séchage (h)
0	5,4	8,0	5,4	8,0
0,01	5,8	7,0	5,8	7,0
0,05	7,5	8,8	5,7	7,3
0,1	11,3	10,0	7,1	
0,4	24,7	19,0	23,0	

### III.2.5. Discussion sur l'influence des polymères sur le séchage à l'air libre des mortiers

Dans cette partie, des composites mortier-polymère ont été formulés en maintenant constante la quantité d'eau dans les formulations. Les premières observations réalisées ont concerné la maniabilité des mortiers obtenus. En effet, selon la nature du polymère, l'effet de l'augmentation de la quantité de polymère sur la consistance des mortiers n'est pas le même. Dans le cas du CM-230 ER, l'augmentation du rapport P/C conduit à rendre le mortier moins fluide. L'effet inverse a été observé dans le cas du latex CM-330. De plus, une fois placés dans les moules, les quantités d'air entraînés par les composites mortier-polymère se sont révélées supérieures à celles obtenues dans le cas d'un mortier non modifié, avec un effet entraîneur d'air plus marqué dans le cas du latex CM-330. Ces effets sont dus à l'influence de ces deux polymères sur la tension de surface, caractérisée dans le chapitre précédent. En outre, l'effet fluidifiant du latex CM-330 a pu être corrélé à l'influence plus précoce, et plus sévère de ce polymère sur la tension de surface.

Les différentes formulations de composites mortier-polymère ont ensuite été exposées à un flux d'air sec au jeune âge, afin de mettre en évidence l'influence de la présence de polymère, ainsi que de l'épaisseur des mortiers sur le comportement des mortiers dans de telles conditions. Les résultats obtenus dans le cas de mortiers non modifiés ont montré qu'il existe une épaisseur caractéristique (entre 5,5 mm et 10 mm) à partir de laquelle le mortier est capable de s'hydrater correctement malgré les conditions de séchage imposé. Cette grandeur caractéristique est directement reliée à la vitesse d'évaporation. Ainsi, dans des conditions extrêmes (ensoleillement direct et exposition au vent), on peut imaginer que cette épaisseur caractéristique va augmenter.

Les résultats ont également montré que la présence de polymère a un effet aggravant sur l'évaporation de l'eau au jeune âge. L'ajout de polymère dans les formulations de mortier ne permet donc pas d'augmenter la rétention d'eau dans des conditions de séchage à l'air libre au jeune âge. De plus, en présence de polymère, cette épaisseur caractéristique se trouve plutôt entre 14 mm et 30 mm. Cette observation semble logique car, malgré le fait que le ratio eau/ciment initial est plus élevé en présence de polymère, le temps de prise est fortement rallongé avec l'augmentation de la quantité de polymère.

Enfin, la nature du polymère influe sur l'évolution du taux de séchage au cours du temps. Les résultats ont montré que dans le cas d'un copolymère styrène-acrylate (CM-230 ER), et pour des mortiers d'épaisseur supérieure à la valeur caractéristique identifiée, l'augmentation du taux de séchage conduit à un allongement du temps de séchage maximal, qui tend alors vers le temps de début de prise. Or, dans le cas d'un polymère acrylique (CM-330), le temps de séchage maximal est réduit avec l'augmentation du taux de polymère.

## Conclusions du chapitre III

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les propriétés de composites mortier-polymère appliqués en couche mince avec des échanges possibles avec le milieu extérieur. Pour ce faire, l'hydratation et le séchage au jeune âge de matériaux cimentaires en présence de polymère ont été étudiés.

Tout d'abord, un effet retardateur de prise a été mis en évidence pour les deux polymères étudiés. La présence de polymère engendre également une diminution de la chaleur totale dégagée lors des réactions d'hydratation. Les mécanismes à l'origine de ces phénomènes ont été étudiés. Le suivi de la quantité de carbone organique total produit a montré que les deux polymères s'adsorbent à la surface des grains de ciment. De plus, le copolymère styrène-acrylate a montré une plus grande affinité avec les grains de ciment. Le polymère acrylique a quant à lui présenté un taux de recouvrement faible, ne permettant pas d'expliquer l'effet retardateur de prise, ni l'influence sur la chaleur cumulée dégagée lors des réactions d'hydratation. L'analyse thermogravimétrique de ces matériaux a montré que les polymères étudiés s'hydrolysent et interagissent avec les ions calcium présents dans la solution interstitielle pour former de l'acétate de calcium. Cet acétate de calcium est alors transformé en carbonate de calcium lors de la montée en température. Ainsi, la présence de polymère induit des modifications des réactions d'hydratation qui diffèrent là encore selon la nature du polymère. Le copolymère styrène-acrylate favorise en effet la formation de portlandite tandis que le polymère acrylique favorise la formation de silicates de calcium hydratés. En revanche, dans les deux cas, l'hydratation à long terme n'est pas gênée par les retards de prise engendrés par la présence de polymère.

Enfin, des composites mortier-polymère ont été exposés à un flux d'air au jeune âge. Il a été montré que globalement, la présence de polymère ne permettait pas de limiter les pertes par évaporation de l'eau dans de telles conditions. Bien au contraire, dans la majorité des cas, un effet aggravant a pu être constaté en présence de polymère. De plus, une épaisseur critique a été identifiée, à partir de laquelle suffisamment d'eau était retenue dans le matériau avant la prise, afin de pouvoir espérer hydrater complètement le ciment. En présence de polymère, cette épaisseur critique est plus importante que dans le cas d'un mortier non modifié. Pour finir, la nature du polymère influe sur la durée pendant laquelle le temps de séchage reste maximal avant de décroître, identifiée dans ce manuscrit comme le temps de séchage. En effet, dans le cas du copolymère styrène-acrylate et pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur caractéristique, ce temps de séchage augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon. A contrario, dans le cas d'un polymère acrylique, ce temps de séchage diminue.

L'étude du séchage à l'air libre des composites mortier-polymère pourrait être poursuivie par la détermination de leur composition minéralogique. Ainsi, non seulement l'état d'hydratation pourrait être vérifié, mais une éventuelle influence du séchage sur les phases formées pourrait être mise en évidence.

# CHAPITRE IV : BIOCOLONISATION DE COMPOSITES MORTIER-POLYMÈRE

## Sommaire du chapitre IV

---

Introduction.....	119
IV.1. Présentation et caractérisation des mortiers durcis.....	120
IV.1.1. Détail des formulations et des cures appliquées .....	120
IV.1.2. Teneur en eau des mortiers exposés à un flux d'air au jeune âge.....	122
IV.1.3. État de surface des mortiers durcis.....	122
IV.1.4. Masse volumique et porosité à l'eau des mortiers durcis .....	129
IV.1.5. Discussion sur l'influence des polymères sur les caractéristiques des mortiers durcis ..	130
IV.2. Bioaltération de composites mortier-polymère.....	131
IV.2.1. Choix des micro-organismes et conditions de culture .....	131
IV.2.2. Présentation des méthodes d'étude et de suivi de la bioaltération .....	134
IV.2.3. Bioaltération des mortiers par ruissellement .....	137
IV.2.4. Bioaltération des mortiers par remontée capillaire.....	139
IV.2.5. Discussion sur l'influence des polymères et du mode de cure sur la bioaltération des mortiers par des micro-algues .....	143
IV.3. Biodétérioration de composites mortier-polymère.....	144
IV.3.1. Processus de biodétérioration en présence d'H <sub>2</sub> S .....	144
IV.3.2. Présentation des méthodes d'étude et de suivi de la biodétérioration .....	145
IV.3.3. Suivi qualitatif des mortiers dans le temps .....	148
IV.3.4. Suivi quantitatif de la biodétérioration dans le temps.....	152
IV.3.5. Discussion sur l'influence des polymères sur la biodétérioration des mortiers en présence d'hydrogène sulfuré .....	158
Conclusions du chapitre IV .....	160



## Introduction

Dans le premier chapitre, les conséquences de l'interaction entre des matériaux cimentaires et des micro-organismes ont été développées. En effet, cette interaction dans un milieu favorable à la croissance des micro-organismes peut conduire à une biocolonisation de la surface du matériau de protection et/ou de réparation par les micro-organismes présents dans le milieu environnant (Figure IV.123). Cette biocolonisation se traduit par la formation d'un biofilm à la surface du matériau qui peut engendrer sa bioaltération, voire à sa biodétérioration (chap. I.2.1.1). Si dans le premier cas les conséquences sont essentiellement d'ordre esthétique, dans le second cas l'intégrité du matériau peut être remise en cause.

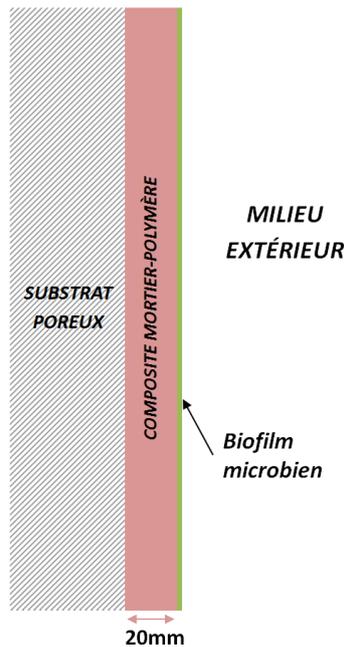


Figure IV.123 – Représentation schématique de la biocolonisation d'une façade de bâtiment

Le but de ce chapitre est d'évaluer la bioréceptivité de composites mortier-polymère à travers différentes études (Figure III.62). Dans un premier temps, il s'agit de se placer dans le cadre de l'utilisation de ces matériaux pour la protection de façades de bâtiments. Les composites mortier-polymère peuvent alors faire l'objet d'une bioaltération par les micro-organismes. Dans un second temps, il s'agit de se placer dans le cadre de l'utilisation des composites mortier-polymère comme revêtement de protection dans des canalisations d'assainissement. Les matériaux sont alors exposés à une biodétérioration en présence d'hydrogène sulfuré.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie est dédiée à la présentation des formulations de mortiers, des conditions de cure appliquées, et des caractéristiques des matériaux. Dans une seconde partie, la résistance des mortiers vis-à-vis de la bioaltération en présence de micro-algues est évaluée. Les micro-organismes ainsi que les dispositifs d'essais mis en œuvre sont alors présentés. Puis les résultats obtenus sont détaillés et commentés. Enfin, une troisième partie est consacrée à l'étude de la biodétérioration des composites mortier-polymère en réseau d'assainissement en présence d'hydrogène sulfuré. Après un rappel du processus de biodétérioration

dans les conditions d'un réseau d'assainissement, le dispositif d'essai est présenté. Les résultats sont ensuite exposés et discutés.

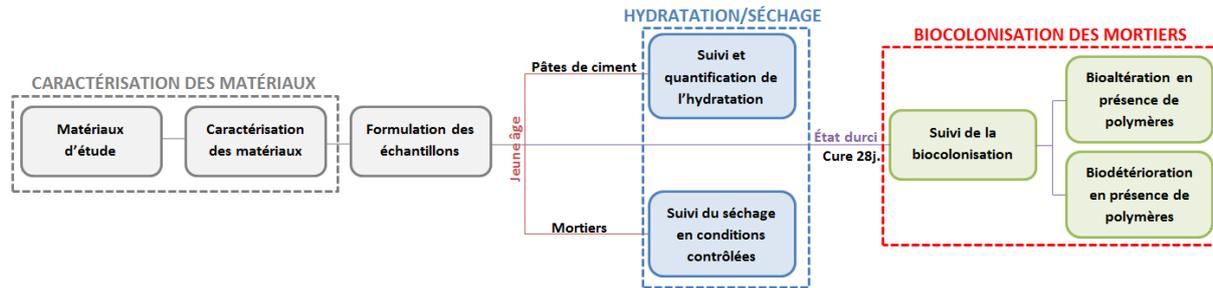


Figure IV.124 – Démarche expérimentale développée au chapitre IV

## IV.1. Présentation et caractérisation des mortiers durcis

### IV.1.1. Détail des formulations et des cures appliquées

Les études sur la biocolonisation des composites mortier-polymère sont réalisées sur des échantillons de mortier à l'état durci.

Tout comme dans le chapitre précédent, les formulations sont proches des matériaux de protection appliqués sur des surfaces en béton. En revanche, dans ce chapitre, un seul ratio P/C est retenu ; il est égal à 0,1. En effet, un tel P/C entre dans la gamme des taux de polymères fréquemment rencontrés pour des applications de protection ou de réparation de surface en béton [OHAM95]. Un mortier non modifié (P/C=0) est également formulé, et constitue une référence pour les essais.

La masse d'eau initiale est maintenue fixe indépendamment de la quantité de polymère. En outre, le squelette granulaire des mortiers est fixé à travers la fraction volumique de sable, qui est maintenue à 50% pour tous les mortiers.

Le détail des formulations est précisé dans le Tableau IV.33. Les teneurs en polymères, à savoir les ratios entre masse de polymère et masse totale du mortier, sont également précisées. Les teneurs en polymères obtenues sont les mêmes que celles déterminées dans le chapitre précédent (chap. III.2.2.1, Tableau III.26). Enfin, les ratios E/C sont également calculés. Tout comme dans le chapitre précédent, à masse d'eau constante, le ratio E/C est plus élevé dans les composites mortier-polymère que dans le mortier de référence non modifié.

Ces mortiers sont coulés dans des moules 15x60x2 cm<sup>3</sup> préalablement enduits d'huile de décoffrage. Ces moules sont vibrés jusqu'à l'expulsion de l'air des gâchées, et la finition est réalisée à la règle.

Tableau IV.33 – Formulation des échantillons pour les essais de biocolonisation

Échantillons	Référence	CM-230 ER	CM-330
<b>m<sub>sable</sub> (g)</b>	2423,5	2423,5	2423,5
<b>m<sub>ciment</sub> (g)</b>	1279,6	1162	1162
<b>m<sub>polymère</sub> (g)</b>	0	116,2	116,2
<b>m<sub>eau</sub> (g)</b>	511,8	511,8	511,8
<b>Teneur en polymère</b>	0	0,03	0,03
<b>E/C</b>	0,40	0,44	0,44

Deux cures différentes sont appliquées pour cette étude : une cure sans séchage, et une cure avec séchage contrôlé au jeune âge (Tableau IV.34). Dans le premier cas, les mortiers sont recouverts d'un film plastique, puis démoulés après 24h. Le mortier de référence est ensuite curé à l'eau durant 27 jours, tandis que ceux formulés avec des polymères sont curés à l'eau durant 4 jours, puis conservés dans un sac hermétique à température ambiante durant 23 jours.

Tableau IV.34 – Synthèse des conditions de cure des mortiers

	Cure sans séchage	Cure avec séchage
<b>Mortiers de référence</b>	Mortiers recouverts 24h puis démoulés, conservation en eau 27 jours	Exposition à un flux d'air sec 24h puis conservation dans un sac hermétique 27 jours
<b>Composites mortier-polymère</b>	Mortiers recouverts 24h puis démoulés, conservation en eau 4 jours, puis dans un sac hermétique 23 jours	Exposition à un flux d'air sec 24h puis conservation dans un sac hermétique 27 jours

Dans le cas des échantillons soumis au séchage contrôlé au jeune âge, les moules avec les mortiers fraîchement préparés sont immédiatement placés dans le tunnel de séchage, et maintenus sous flux d'air contrôlé durant 24 heures (chap. III.2.1.1). À l'issue de ces 24h, les mortiers sont démoulés. Les échantillons sont alors conservés dans un sac hermétique à température ambiante durant 27 jours.

À l'issue de la cure, les mortiers sont sciés de manière à obtenir des échantillons de dimensions souhaitées en fonction de l'essai : des éprouvettes de 10x5x2 cm<sup>3</sup> pour les essais de bioaltération, et des cubes de 2x2x2 cm<sup>3</sup> pour les essais de biodétérioration.

### IV.1.2. Teneur en eau des mortiers exposés à un flux d'air au jeune âge

La quantité d'eau évaporée est relevée à l'issue des 24h de séchage contrôlé. Il apparaît que les mortiers perdent la même quantité d'eau par unité de surface quelle que soit la formulation considérée au cours de l'exposition à un flux d'air (Tableau IV.35). Une telle quantité d'eau évaporée est comparable à celle obtenues dans le chapitre précédent pour des échantillons d'environ 14 mm d'épaisseur, qui perdaient entre 0,23 et 0,25 g/cm<sup>2</sup> (chap. III.2.4.2).

Tableau IV.35 – Masse d'eau évaporée après 24h d'exposition au flux d'air

Formulation	Référence	CM-230 ER	CM-330
Masse d'eau évaporée (g/cm <sup>2</sup> )	0,17	0,17	0,17

Ainsi, à l'issue des vingt-quatre heures d'exposition au flux d'air, les échantillons ont tous un ratio eau/ciment qui se situe autour de 0,30 (Figure IV.125). Ainsi, sachant que le ratio E/C théorique nécessaire à l'hydratation complète du ciment est de 0,23 (chap. II.2.2.2), les mortiers sont donc correctement hydratés malgré le séchage. Ce résultat est en accord avec le fait que l'épaisseur caractéristique permettant une hydratation correcte des composites mortier-polymère se situe entre 14 mm et 30 mm (chap. III.2.4.2).

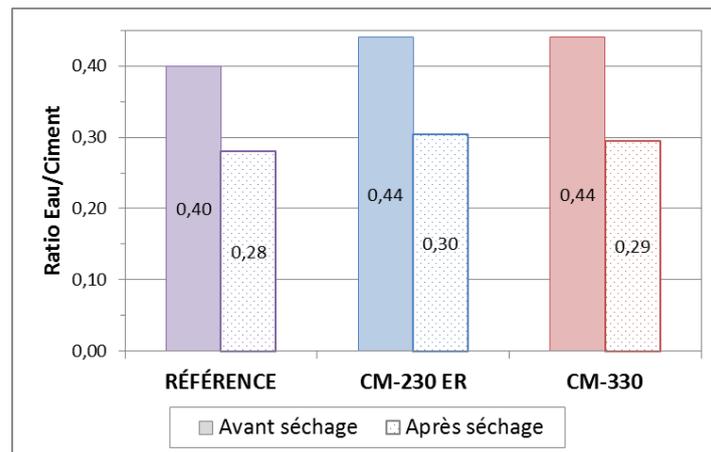


Figure IV.125 – Évolution du ratio E/C dans le cas d'un séchage contrôlé au jeune âge

### IV.1.3. État de surface des mortiers durcis

Dans le cadre de l'étude de la bioaltération des mortiers par des micro-organismes, la connaissance de l'état de surface est une caractéristique essentielle à la bonne interprétation des résultats. En effet, il a été vu dans le premier chapitre que l'état de surface des matériaux conditionne leur bioréceptivité [BARB06a, GIOV13, TRAN12]. Les paragraphes qui suivent détaillent et commentent les paramètres décrivant l'état de surface des mortiers, formulés en suivant le protocole décrit précédemment (chap. IV.1.1), et sciés de manière à obtenir des échantillons de 10x5x2 cm<sup>3</sup>. Les résultats de caractérisation présentés dans les paragraphes qui suivent ont été obtenus en effectuant chaque essai sur au moins trois échantillons d'une même formulation, afin d'estimer la répétabilité.

#### IV.1.3.1. Bullage de surface

Sur certains échantillons, un important bullage de surface peut être observé, notamment sur les faces en contact avec le moule (Figure IV.126). Cette caractéristique de surface n'apparaît pas nécessairement sur les mesures de rugosité. Or, la connaissance de ces deux paramètres est essentielle afin de correctement interpréter les éventuels développements microbiens qui pourraient avoir lieu à la surface des échantillons. Les premières observations visuelles montrent que tous les mortiers sont affectés par le bullage de surface. Dans le cas d'un mortier de référence, des bulles de 0,3 mm à 3,5 mm de diamètre peuvent être distinguées. Le composite mortier-polymère contenant du CM-230 ER semble être le plus affecté par ce phénomène, qui apparaît de manière généralisée sur toute la surface du mortier avec des bulles de diamètre allant de 0,5 mm à 5 mm. Enfin, dans le cas du composite mortier-polymère contenant du CM-330, des bulles de 0,1 mm à 1 mm de diamètre peuvent être observées. Cette dernière formulation apparaît visuellement comme étant la moins atteinte par le phénomène de bullage de surface.

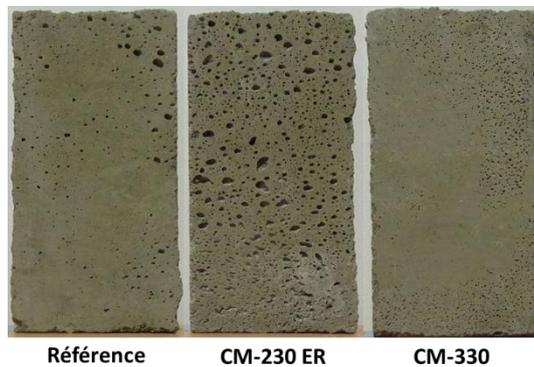


Figure IV.126 – Observation du bullage de surface des échantillons (face en contact avec le fond du moule)

Afin d'estimer le bullage de surface, les échantillons sont numérisés. Les images sont ensuite analysées avec le logiciel de traitement d'image ImageJ. Basics, version 1.38. Les images numérisées sont alors converties en niveau de gris, et le bullage est estimé en pourcentage de la surface totale de l'échantillon (Figure IV.127).

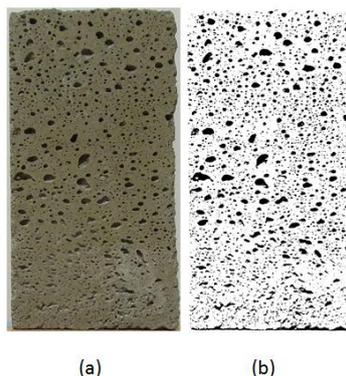


Figure IV.127 – Exemple de mise en évidence du bullage de surface d'un échantillon de composite mortier-polymère contenant du CM-230 ER : (a) échantillon initial ; (b) échantillon converti en niveau de gris

L'estimation du bullage de surface a été réalisée sur les faces des échantillons en contact avec le moule, pour lesquelles les bulles d'air piégé ont conduit à l'apparition d'un bullage. Pour chaque formulation, et dans les deux cas de cure considérés, le bullage de surface de 9 échantillons a été

calculé. Les valeurs moyennes et les écart-types associés sont présentés sur la Figure IV.128.

Les résultats montrent que dans le cas du mortier de référence, compte tenu des écarts-types, il n'y a pas de différences entre les bullages de surface obtenus après une cure en eau et après une cure avec séchage. En revanche, en présence de polymère, l'exposition à un flux d'air au jeune âge a un effet aggravant sur l'emprisonnement de bulles d'air au sein des mortiers.

Plus particulièrement, le composite mortier-polymère CM-230 ER est celui qui présente le pourcentage de bulles en surface le plus élevé, et ce dans les deux cas de cure. A contrario, le composite mortier-polymère à base de CM-330 est celui qui présente le bullage de surface le plus faible quel que soit le mode de cure appliqué.

De telles observations sont en accord avec celles faites dans le chapitre précédent concernant la consistance des différents mortiers (chap. III.2.4.1, Tableau III.30). En effet, il avait été mis en évidence un effet fluidifiant du CM-330, ce qui peut expliquer sa mise en œuvre plus aisée, et donc la réduction du bullage de surface. En revanche, l'ajout de CM-230 ER avait pour effet de rendre le mortier moins malléable. Cet effet peut alors expliquer que de nombreuses bulles d'air aient été piégées dans le matériau malgré sa vibration.

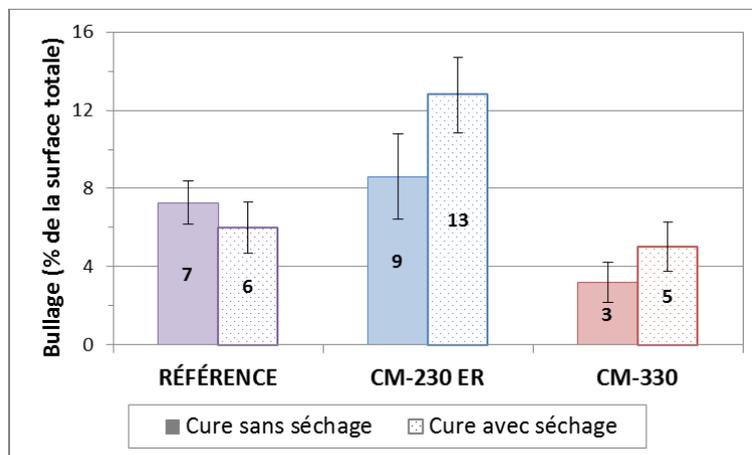


Figure IV.128 – Estimation du bullage de surface selon la formulation et le mode de cure

#### IV.1.3.2. Rugosité de surface

La caractérisation de la rugosité des échantillons est effectuée sur les échantillons durcis et sciés (chap. II.1.11). Dans le cadre de ces travaux, trois cartographies de 10x10 mm<sup>2</sup> ont été réalisées sur chaque mortier. Les cartographies ainsi obtenues sont traitées en suivant trois étapes (Figure IV.129). La première étape de traitement consiste à reboucher les trous (Figure IV.130). En effet, des points non mesurés par l'appareil ont pu être constatés. Ces points sont alors éliminés par extrapolation entre deux points mesurés.

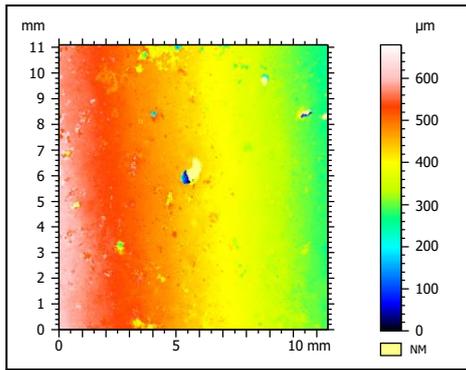


Figure IV.129 – Cartographie 3D de la rugosité de surface d'un mortier non modifié avant traitement

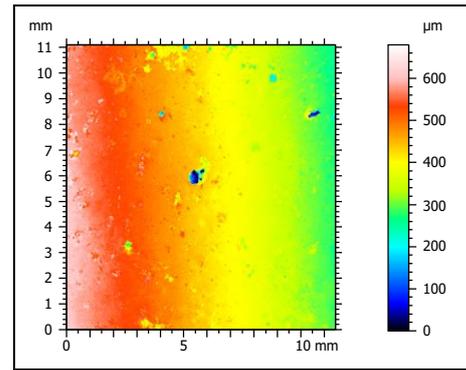


Figure IV.130 – Cartographie 3D de la rugosité de surface d'un mortier non modifié après rebouchage des trous

Ensuite, la présence de bosses a pu être constatée sur certains échantillons. Cette forme a été supprimée grâce à un traitement par un polynôme de degré impair (Figure IV.131). Enfin, une pente est apparue sur certaines surfaces non complètement planes. Ce défaut a été corrigé en employant la méthode des moindres carrés (Figure IV.131).

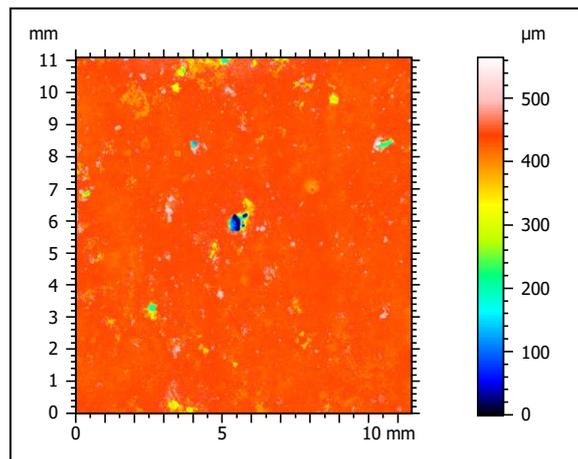


Figure IV.131 – Cartographie 3D de la rugosité de surface d'un mortier non modifié après suppression de la forme et redressement

Les cartographies traitées sont ensuite analysées. De nombreux paramètres peuvent alors être extraits (chap. II.1.11). Les études précédemment menées sur l'interaction entre matériaux cimentaires et micro-organismes se sont concentrées sur le paramètre de profil Ra afin de caractériser la rugosité de surface des échantillons [DALO15, MANS14a, TRAN11]. Dans le cadre de cette étude, l'exploitation de ce paramètre n'est pas envisageable en raison du manque de planéité de certains échantillons, corrigée par redressement. Parmi les paramètres retenus, les paramètres Sa et Sq permettent une comparaison avec des études précédemment menées sur les interactions entre matériaux cimentaires et micro-organismes [DUBO00]. Or, ces paramètres donnent une mesure globale de la texture, sans permettre de qualifier réellement la topographie de la surface (différenciation entre pics et vallées impossible). Ainsi, les paramètres Sdr, Ssk, et Vvc+Vvv sont également retenus, et leur validité est analysée dans les paragraphes qui suivent.

Les résultats obtenus sont globalement homogènes sur la surface des mortiers analysés. En effet, dans la plupart des cas, les trois cartographies successives réalisées sur les mortiers permettent

d'obtenir des cartographies comparables. En revanche, dans le cas du mortier de référence dont la cure a été réalisée en eau durant 27 jours, la présence de bulles (identifiables en bleu/cyan sur la cartographie) a perturbé les analyses pour la première cartographie, conduisant à des valeurs aberrantes (Figure IV.132). Les valeurs associées à cette cartographie étant non représentative de la réalité de l'échantillon, elles ont donc été écartées pour la suite des analyses.

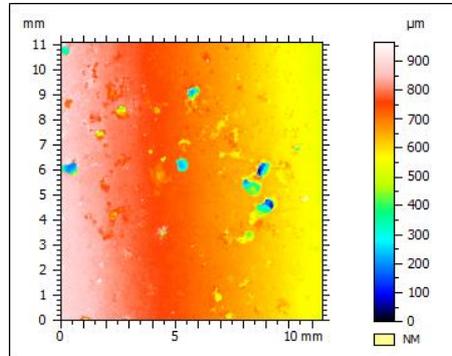


Figure IV.132 – Cartographie 3D du mortier de référence avant traitement (cure sans séchage)

En outre, dans le cas du CM-330 ayant été soumis à une cure sans séchage, le mortier présente de nombreuses bosses en surface (Figure IV.133), qui ressortent sur la cartographie brute (Figure IV.134). Le traitement nécessaire à l'analyse de cet échantillon peut donc influencer sur les paramètres calculés, et entraîner des variations importantes.



Figure IV.133 – Vue du profil du mortier formulé avec du latex CM-330 (P/C=0,1, cure sans séchage)

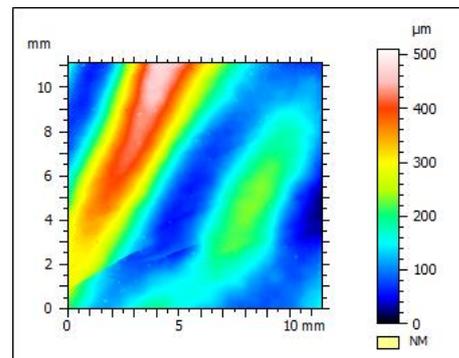
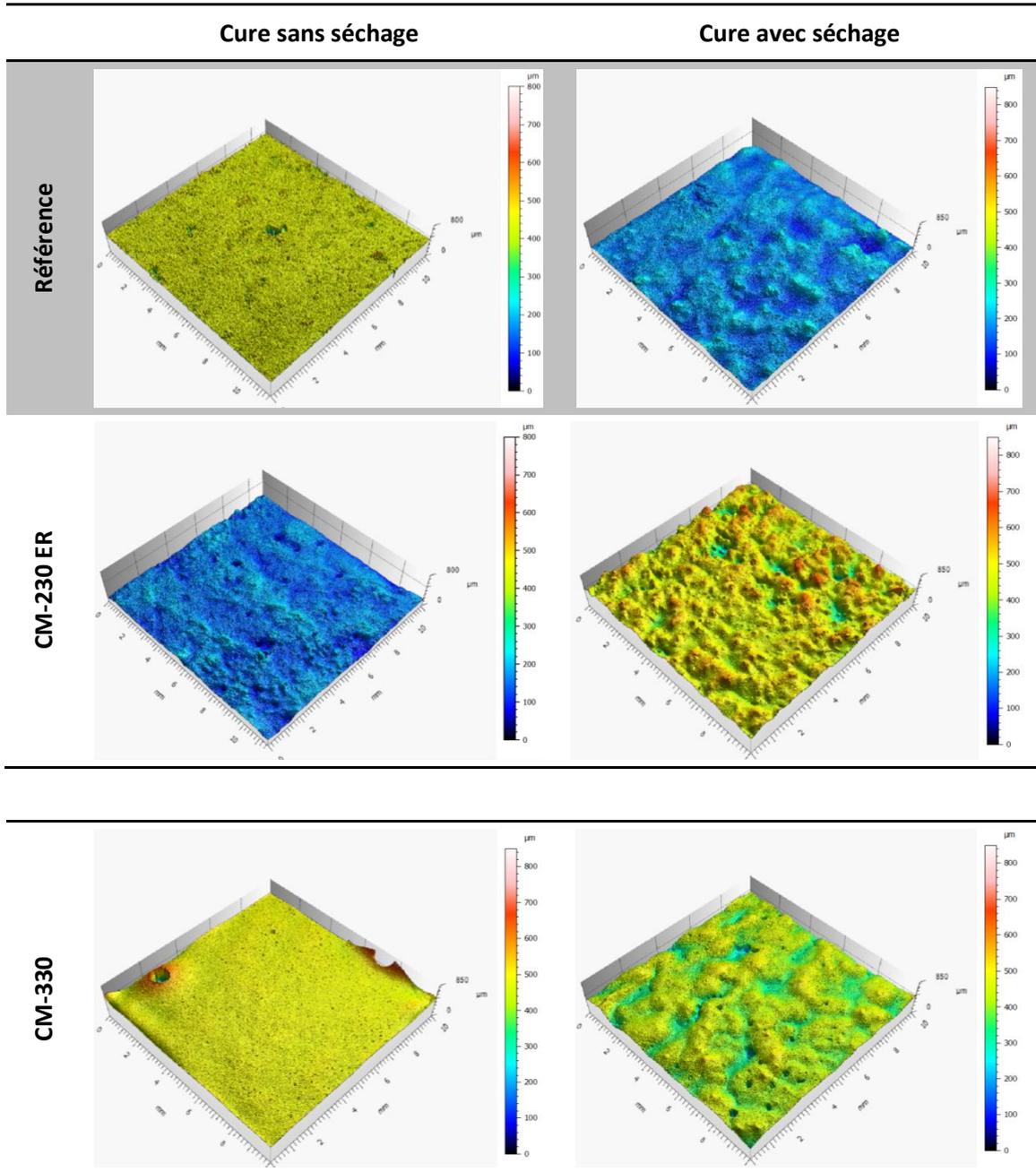


Figure IV.134 – Cartographie 3D du composite mortier-polymère avec CM-330 avant traitement (cure sans séchage)

Les topographies obtenues pour chaque mortier sont présentées dans le Tableau IV.36. Comme il a été précisé précédemment, les cartographies successives obtenues pour chaque mortier (hormis dans les cas particuliers précisés précédemment) montrent une homogénéité des résultats, et donc assurent la répétabilité des mesures.

Plus précisément, la rugosité des mortiers est plus importante pour les mortiers exposés à un flux d'air au jeune âge, et ce quelle que soit la formulation considérée. En effet, pour ces formulations, davantage de pics et de vallées peuvent être distingués sur les cartographies. De plus, exception faite pour le composite mortier-polymère CM-330 ayant été curé sans séchage, la présence de polymère semble rendre les surfaces des mortiers plus rugueuses. Afin de confirmer ces observations, différents paramètres ont été calculés. Ils sont commentés dans les paragraphes suivants.

Tableau IV.36 – Cartographies 3D de la rugosité des mortiers



Les hauteurs moyennes arithmétique ( $S_a$ ) et quadratique ( $S_q$ ) sont présentées pour toutes les formulations dans le Tableau IV.37. Les résultats montrent que, pour toutes les formulations, l'exposition des échantillons à un flux d'air au jeune âge conduit à l'augmentation de ces deux hauteurs moyennes par rapport aux mêmes formulations soumises cette fois à une cure sans séchage. De plus, hormis pour le composite mortier-polymère CM-330 curé sans séchage, la présence de polymère conduit à une augmentation des hauteurs moyennes  $S_a$  et  $S_q$ .

La comparaison des hauteurs moyennes arithmétiques obtenues ici avec celles de l'étude de Dubosc [DUBO00] montrent que les mortiers de cette étude sont plus rugueux. En effet, Dubosc obtenait des valeurs de l'ordre de 1 à 2 micromètres, contre plusieurs dizaines de micromètres ici.

Tableau IV.37 – Hauteurs moyennes arithmétique et quadratique des mortiers

		Référence	CM-230 ER	CM-330
Sa ( $\mu\text{m}$ )	Cure sans séchage	9,4 $\pm$ 0,2	20,0 $\pm$ 2,7	7,0 $\pm$ 4,8
	Cure avec séchage	19,8 $\pm$ 5,0	39,3 $\pm$ 3,3	33,3 $\pm$ 8,3
Sq ( $\mu\text{m}$ )	Cure sans séchage	21,7 $\pm$ 1,8	25,8 $\pm$ 3,4	15,9 $\pm$ 17,4
	Cure avec séchage	25,4 $\pm$ 6,5	50,5 $\pm$ 5,4	43,2 $\pm$ 11,3

La distribution des hauteurs sur les mortiers analysés est donnée par le facteur d'asymétrie Ssk (Figure IV.135). Les résultats montrent que dans tous les cas le facteur Ssk est négatif, ce qui signifie qu'il y a une prédominance de vallées à la surface des mortiers analysés, et donc de sites potentiels de développement microbien (chap. II.1.11, Tableau II.2). Ce facteur est très important pour le mortier de référence et le CM-330 non exposés au séchage au jeune âge. De tels résultats peuvent s'expliquer par les remarques faites précédemment concernant le traitement des données. Toutefois, la comparaison des résultats obtenus pour les mortiers curés avec séchage montre que la présence de polymère semble conduire à une augmentation des vallées à la surface des échantillons.

Le paramètre de distribution des hauteurs est mis en relation avec le paramètre de surface développée Sdr, qui traduit quant à lui la complexité des surfaces analysées (Figure IV.136). Il apparaît que le mortier de référence soumis à une cure sans séchage a une surface plus complexe que les autres mortiers. Ces résultats sont en accord avec les facteurs d'asymétrie calculés et les remarques faites plus haut sur la description des topographies obtenues. En outre, les résultats montrent dans le cas de la cure avec séchage, que la présence de polymère rend plus complexes les surfaces des mortiers en comparaison avec un mortier non modifié (mortier de référence). Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur les cartographies, et prouvent donc que les facteurs Ssk et Sdr décrivent correctement les surfaces analysées.

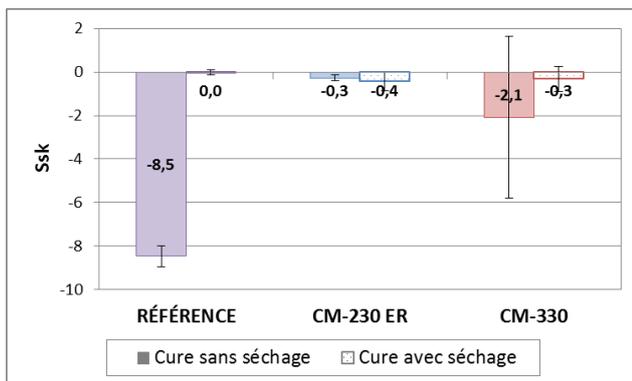


Figure IV.135 – Facteur d'asymétrie des mortiers

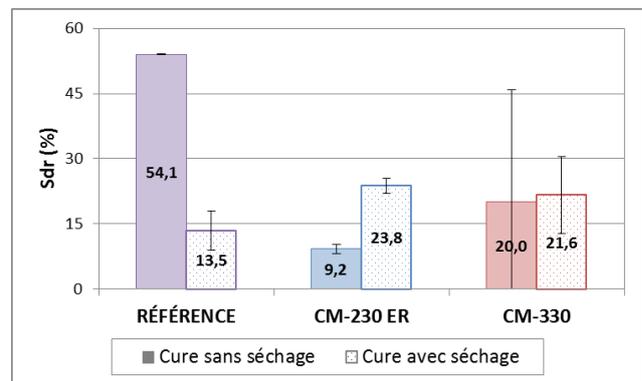


Figure IV.136 – Surface développée des mortiers

Enfin, la somme du volume de vides du cœur et des vallées est calculée pour chaque formulation de mortier (Figure IV.137). Les résultats obtenus montrent que ce paramètre augmente systématiquement lorsque les mortiers sont exposés à un flux d'air au jeune âge. En effet, pour

toutes les formulations, ce paramètre est au moins doublé en cas de séchage. De plus, hormis pour le composite mortier-polymère CM-330 curé sans séchage, la présence de polymère conduit à une augmentation du volume de vides résultant, et ce quelle que soit la cure appliquée. Ainsi donc, une plus grande quantité de fluide peut remplir la rugosité de surface dans le cas de composites mortier-polymère par rapport à un mortier non modifié.

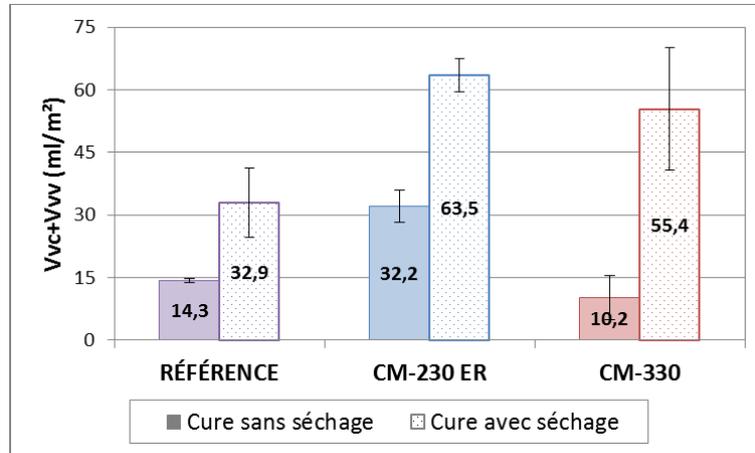


Figure IV.137 – Somme du volume de vides du cœur et des vallées des mortiers

#### IV.1.4. Masse volumique et porosité à l'eau des mortiers durcis

Les masses volumiques apparentes, et les porosités obtenues sont déterminées pour chaque mortier par mesure de la porosité à l'eau (chap. II.1.10).

Les masses volumiques apparentes obtenues, et les écarts-types associés sont présentés sur la Figure IV.138. Les résultats obtenus montrent que dans le cas des mortiers de référence, compte tenu des écarts-types, il n'y a pas de différence entre les résultats obtenus suite à une cure à l'eau et suite à une cure avec séchage. En présence de polymère, la masse volumique apparente des mortiers est réduite par rapport à un mortier de référence, et ce indépendamment de la cure appliquée. Plus particulièrement, dans le cas du composite mortier-polymère CM-230 ER, la masse volumique est plus faible après une cure avec séchage que dans le cas d'une cure sans séchage.

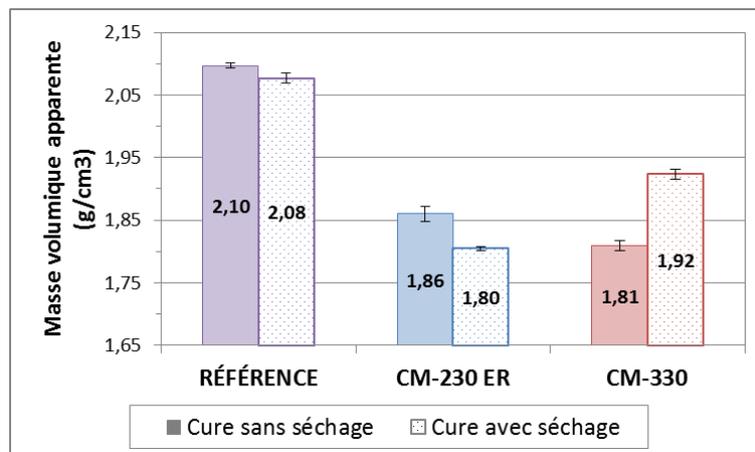


Figure IV.138 – Masses volumiques des mortiers durcis

Au contraire, dans le cas du mortier CM-330, la masse volumique augmente avec le séchage. À

première vue cette observation paraît surprenante. Elle peut être due à une différence de volume apparent entre les deux formulations. En effet dans le cas du CM-230 ER, le séchage au jeune âge induirait une augmentation du volume apparent, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la masse volumique apparente. L'effet contraire se produirait alors dans le cas du mortier CM-300.

Les porosités à l'eau obtenues pour chaque formulation, et les écarts-types associés sont présentés sur la Figure IV.139. Il apparaît que dans tous les cas, l'exposition de mortiers à un flux d'air au jeune âge entraîne une augmentation de la porosité à l'eau des mortiers. De plus, en l'absence de séchage, les composites mortier-polymère ont une porosité à l'eau plus faible que dans le cas d'un mortier de référence. Ces résultats confirment que la présence de polymères permet de diminuer la porosité des mortiers dans des conditions de cure classiques [OLLI98, ROZE05, SILV01]. En revanche, suite à l'exposition à un flux d'air, la porosité des composites mortier-polymère est plus élevée que celle d'un mortier non modifié exposé aux mêmes conditions. Ainsi donc, le séchage au jeune âge des mortiers conduit à la perte du bénéfice obtenu par la présence de polymère concernant la porosité à l'eau des mortiers.

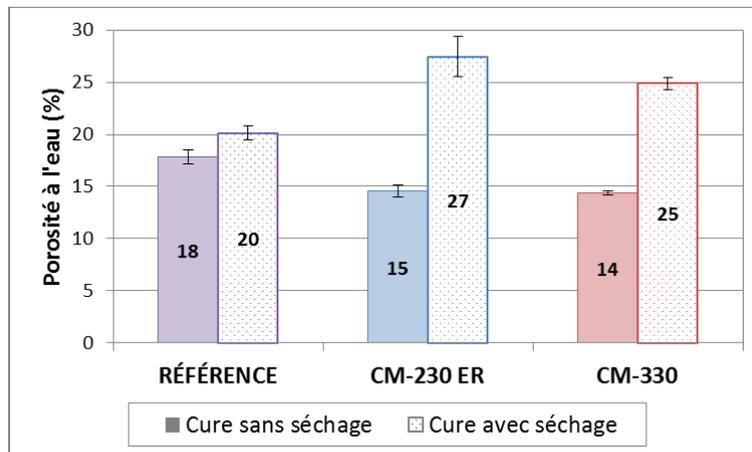


Figure IV.139 – Porosités à l'eau des mortiers durcis

#### IV.1.5. Discussion sur l'influence des polymères sur les caractéristiques des mortiers durcis

La caractérisation des mortiers à l'état durci a permis de mettre en évidence l'influence des polymères et de la cure à la fois sur des paramètres liés à la surface des matériaux et sur des paramètres physiques de ces matériaux.

Tout d'abord, il convient de rappeler que deux types de cures ont été appliqués aux mortiers : une cure sans séchage et une cure avec séchage (Tableau IV.34). Dans le cas de la cure avec séchage, les quantités d'eau évaporées calculées sont du même ordre de grandeur que celles présentées dans le chapitre précédent pour une épaisseur comparable.

L'état de surface des mortiers durcis a ensuite été caractérisé en déterminant d'une part le bullage de surface, puis en réalisant des mesures de rugosité d'autre part. Les résultats relatifs au bullage de surface ont montré que les composites mortier-polymère CM-230 ER sont ceux qui présentent le plus de bulles en surface, alors que les mortiers CM-330 ont les valeurs les plus faibles. De plus, le séchage au jeune âge est un facteur aggravant dans le cas des composites mortier-polymères. Ces

résultats sont en accord avec les observations faites dans le chapitre précédent du point de vue de la maniabilité des mortiers (chap. III.2.4.1). Concernant les mesures de rugosité, en plus des hauteurs moyennes, trois nouveaux paramètres ont été identifiés pour la description des surfaces étudiées : le facteur d'asymétrie qui traduit la prédominance de pics ou de vallées, la surface développée qui traduit la complexité de la surface analysée, et la somme des volumes de vide du cœur et des vallées qui traduit la quantité de liquide qui peut remplir la rugosité de surface analysée. Les résultats ont permis de montrer que la présence de polymère conduit à une augmentation de la rugosité des mortiers, en rendant les surfaces plus complexes, et en augmentation le nombre de sites potentiels d'ancrage pour les micro-organismes. Les mêmes effets sont observés dans les cas de séchage au jeune âge des mortiers. Ainsi donc, la combinaison des mesures de bullage de surface et de la rugosité à l'aide des paramètres identifiés permet de préciser à la fois les effets des polymères et du séchage, et d'obtenir alors une des informations précises sur l'état de surface des matériaux.

Enfin, des mesures de porosité à l'eau ont été effectuées sur les mortiers. Ces mesures ont permis de déterminer tout d'abord la masse volumique apparente des mortiers. Les résultats ont montré que la présence de polymère permet de réduire la masse volumique apparente des mortiers. Cependant l'évolution de ce paramètre suite à l'exposition des composites mortier-polymère à un flux d'air varie suivant la nature du polymère. Concernant la porosité à l'eau, les résultats montrent que dans le cas d'une cure qui favorise à la fois l'hydratation du ciment, et la formation de films de polymères, la présence de polymère permet de réduire la porosité des matériaux, en accord avec les observations faites dans la littérature [OLLI98, ROZE05, SILV01]. En revanche, en cas de séchage au jeune âge, la porosité à l'eau augmente. Un effet aggravant des polymères a alors été mis en évidence, conduisant à des valeurs plus élevées que celles d'un mortier non modifié.

## **IV.2. Bioaltération de composites mortier-polymère**

L'objectif principal de cette partie est d'effectuer un essai accéléré recréant les conditions de bioaltération de matériaux composites mortier-polymère utilisés dans le cadre de la protection d'une façade de bâtiment. Pour ce faire, il convient tout d'abord de choisir les micro-organismes les plus représentatifs de ceux rencontrés sur site, ainsi que leurs conditions de culture en laboratoire. Ensuite, les dispositifs d'essais sont présentés, ainsi que les méthodes de suivi mises en œuvre. Enfin, les résultats obtenus sont analysés.

### **IV.2.1. Choix des micro-organismes et conditions de culture**

Il a été vu précédemment, que les micro-organismes phototrophes sont pionniers dans le processus de bioaltération des matériaux, notamment dans le cas de matériaux cimentaires [BARB06d, RIND04, TOMA00]. En Europe, les micro-algues sont les espèces les plus présentes, suivies par les cyanobactéries [GAYL05]. Ainsi, donc ce sont les micro-algues qui sont retenues dans le cadre de cette étude.

#### IV.2.1.1. Choix des micro-algues d'étude

Le choix des souches d'étude se base sur divers critères parmi lesquelles la fréquence d'identification de la souche sur le terrain, la représentativité dans le cadre du phénomène étudié, ou encore la facilité de culture de la souche au laboratoire.

Parmi les micro-algues, les espèces des genres *Klebsormidium* et *Chlorella* ont déjà été identifiées sur le terrain comme responsables de la coloration des façades de bâtiments. En outre, ces deux espèces ont été retrouvées dans le même milieu, et ce de manière ubiquiste, sur l'ensemble du territoire français [BARB06d]. De plus, elles sont souvent sélectionnées dans les études pour leur représentativité sur le terrain, et leur facilité de culture en laboratoire [BARB06b, DUBO00, RIND07, TOMA00]. Ces deux espèces sont donc sélectionnées pour cette étude. Plus précisément, ces études sont menées avec les souches *Klebsormidium flaccidum* 749b (Figure IV.140) et *Chlorella vulgaris* CCAP221/11b (Figure IV.141). Ces travaux sont menés à la fois avec des suspensions contenant une unique espèce (afin d'éviter une éventuelle compétition entre les espèces), et des suspensions contenant les deux espèces sélectionnées (afin de reproduire des conditions plus proches de la réalité).

La micro-algue *Klebsormidium flaccidum* est une algue verte filamenteuse largement distribuée dans les régions tempérées. Ses longs filaments sont de taille variable au cours de son cycle de vie : ils ont une largeur de 4 – 9  $\mu\text{m}$ , une longueur de 5 – 20  $\mu\text{m}$  et un rapport largeur/longueur qui peut atteindre de 0,46 à 1,03. Les filaments sont simples et constitués de cellules cylindriques identiques dont la quantité par filament peut varier de quelques cellules à plus d'un millier de cellules. Cette micro-algue a une morphologie qui varie en fonction du pH du milieu, et de l'âge de culture [JOHN02, RIND08, ŠKAL06].

La micro-algue *Chlorella vulgaris* est une algue verte de forme ronde ou ellipsoïde, de diamètre moyen égal à 5  $\mu\text{m}$ . *Chlorella vulgaris* a un mode de reproduction basé sur la division d'une cellule-mère en quatre spores qui vont germer et forme un organisme identique à celui qui les a produit. Elle a la particularité d'avoir un taux de croissance rapide, puisque chaque cellule se divise une fois par jour [CLEM12, RICH08].

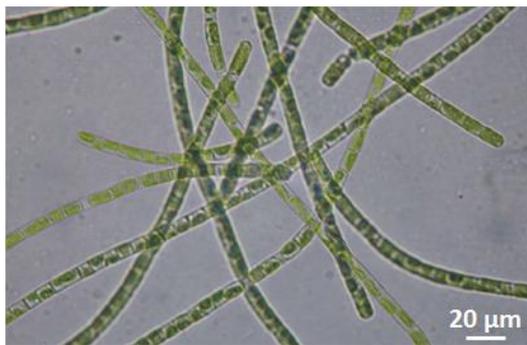


Figure IV.140 – Observation au microscope optique des cellules de *Klebsormidium flaccidum* [BARB06d]

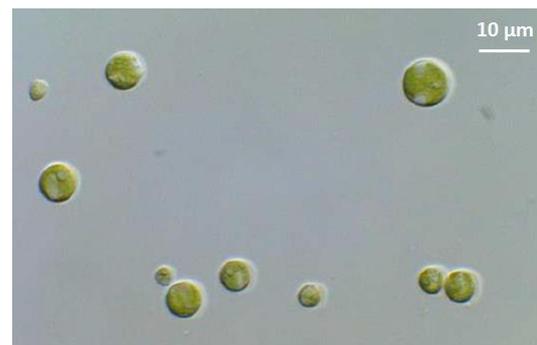


Figure IV.141 – Observation au microscope optique des cellules de *Chlorella vulgaris* CCAP221/11b [CLEM12]

La couleur exacte de ces deux micro-algues a été déterminée par colorimétrie. Les suspensions de micro-algues sont placées dans une cuve et laissées sédimenter jusqu'à ce que les micro-algues soient au fond de la cuve. Puis la mesure est réalisée. Trois paramètres ont été mesurés : a\*, b\* et L\* qui, en augmentant traduisent respectivement l'évolution du vert au rouge, du bleu au jaune, et l'augmentation de la luminosité (chap. I.3.2.2, Figure I.42). Les résultats obtenus sont précisés dans le Tableau IV.38. Il apparaît que bien que visuellement les micro-algues sont vertes, la couleur réelle résulte de la présence à la fois de chlorophylle, mais aussi de caroténoïde, d'où la valeur de b\* obtenue.

Tableau IV.38 – Chromaticité des suspensions de micro-algues sélectionnées

	a*	b*	L*
<i>Klebsormidium flaccidum</i>	-0,22 ± 0,07	1,06 ± 0,05	32,27 ± 0,01
<i>Chlorella vulgaris</i>	-0,43 ± 0,01	1,77 ± 0,02	31,95 ± 0,01

#### IV.2.1.2. Milieu nutritif et conditions de culture

Les micro-algues sont cultivées dans un milieu unique, le milieu B<sub>3N</sub> modifié dont la composition est détaillée dans le Tableau IV.39. Pour préparer 1 L de milieu de culture, 10 mL sont prélevés des solutions A et B, toutes deux préalablement stérilisées à l'autoclave pendant 15 min à 121°C. 1 mL de solution trace et 1 mL de solution de vitamines, toutes deux préalablement filtrées sur 0,2µm, sont ajoutés. Le volume est complété avec de l'eau distillée stérile. Il convient de préciser que tous ces mélanges sont réalisés en milieu stérile.

Les souches sont conservées dans des erlenmeyers munis de bouchons en coton cardé sous agitation magnétique. Les cultures sont placées dans une enceinte à une température de 25,8°C ± 0,3°C et une humidité relative de 42 ± 3 %, où elles sont soumises à des cycles éclairage/obscurité selon une photopériode de 12h/12h, qui permet de recréer les conditions d'éclairage naturel. Afin de maintenir les cultures, un repiquage au 100<sup>ème</sup> est réalisé toutes les 3 semaines.

Pour les essais de bioaltération, l'inoculation des échantillons par les suspensions de micro-algues a lieu lorsque celles-ci sont dans leur phase exponentielle de croissance. Leur vitesse de croissance est alors constante, la concentration en micro-organismes est importante et la mortalité est faible.

Tableau IV.39 – Composition des solutions mères du milieu B<sub>3N</sub> modifié

Solutions	Produits	Masse (g)	Stérilisation/Filtration
Solution mère A (pour 200 mL)	NaNO <sub>3</sub>	15,0	Solution stérilisée 15 min à 121°C
	CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	0,5	
	MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	1,5	
	Fe III	0,1	
Solution mère B (pour 200 mL)	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,5	Solution stérilisée 15 min à 121°C
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,5	
	NaCl	0,4	
Solution trace (pour 1 L)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,4	Solution filtrée à 0,2 µm
	MnCl <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	1,8	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> , 4H <sub>2</sub> O	0,1	
	ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	0,22	
	CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	0,08	
	CoCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	0,165	
Solution de vitamines, issue du milieu de Jaworski (pour 200 mL)	Cyanocobalamin	0,008	Solution filtrée à 0,2 µm
	Thiamine HCl	0,008	
	Biotin	0,008	

## IV.2.2. Présentation des méthodes d'étude et de suivi de la bioaltération

Dans le cadre de l'étude de bioaltération des composites mortier-polymère, deux dispositifs sont mis en œuvre afin d'évaluer la bioréceptivité des composites mortier-polymère en comparaison à un mortier de référence exempt de polymères, ainsi que l'influence du mode de cure des matériaux. Le premier dispositif consiste en une bioaltération des matériaux dans des cas d'humidification par ruissellement d'eau en surface. Le second dispositif consiste en une bioaltération dans des cas d'humidification des matériaux par remontée capillaire. Ces deux dispositifs et les conditions d'essais associées sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

### IV.2.2.1. Dispositif d'étude de la bioaltération par ruissellement

Un essai de bioaltération simulant une humidification des matériaux par ruissellement d'eau en surface est mis en place afin de recréer les conditions d'humidification rencontrées sur les parois des édifices (chap. I.3.1.2). Cet essai est mis en œuvre pour une durée de 3 mois. Pour cet essai, trois mortiers de chaque formulation, curés sans séchage, sont placés sur des supports inclinés à 45° (Figure IV.142). Un espace d'un à deux centimètres est maintenu entre chaque échantillon afin d'éviter les contaminations d'un échantillon à l'autre. La suspension de micro-algue *Chlorella vulgaris* est retenue car les dimensions de ces micro-algues sont plus petites que dans le cas de *Klebsormidium flaccidum*, ce qui permet de limiter le risque d'obstruction des tuyaux. Cette

suspension micro-algale est pompée et ruisselle à la surface des échantillons grâce au système d'arrosage, constitué d'une rampe de tuyaux en PVC, percés de trous de 0,40 mm de diamètres (Figure IV.143). Les cycles d'arrosage, qui ont lieu toutes les 12h pour une durée de 90 min, permettent de faire ruisseler un volume de culture de 222 mL/h à chaque cycle. La suspension ayant ruisselé à la surface des échantillons est récupérée dans un bac. Le dispositif est maintenu dans une enceinte climatique à une température de  $26,2 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$ , et une humidité relative de  $80 \pm 14 \%$ . Des cycles d'éclairage sont mis en place avec une photopériode de 12h/12h, avec une intensité d'environ 2000 lux.

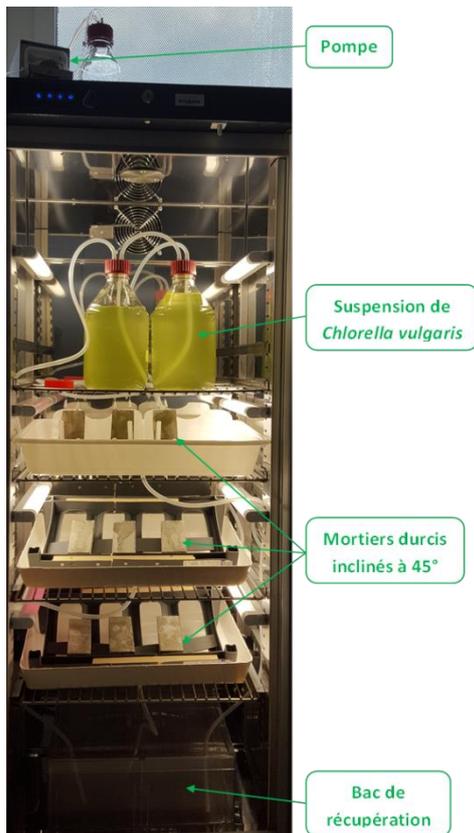


Figure IV.142 – Vue globale du dispositif de bioaltération par ruissellement

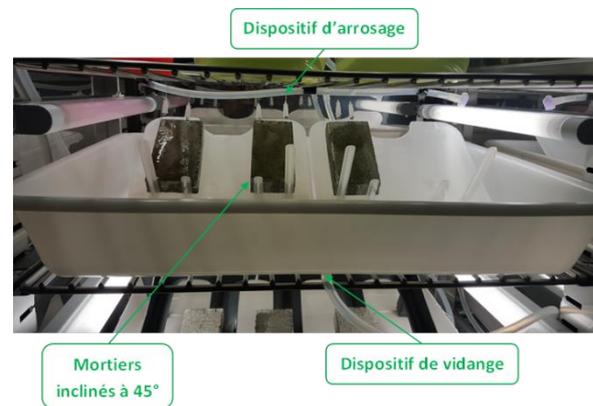


Figure IV.143 – Dispositif de bioaltération par ruissellement : vue des échantillons de mortiers durcis inclinés à  $45^{\circ}$

#### IV.2.2.2. Dispositif d'étude de la bioaltération par remontée capillaire

Un essai de bioaltération simulant une humidification des matériaux par remontée capillaire est mis en place afin de recréer les conditions d'humidification rencontrées à la base d'un édifice. Cet essai est mis en œuvre pour une durée de 3 mois et permet également d'évaluer l'influence de la nature des micro-algues, en comparant la bioaltération par *Klebsormidium flaccidum* d'une part, et *Chlorella vulgaris* d'autre part. Dans le cadre de cet essai, trois mortiers de chaque formulation sont inoculés par la suspension de micro-algues à l'aide d'une pipette : 2 mL de suspension sont déposés sur chaque face des échantillons qui sont ensuite maintenus 90 min à température ambiante afin que la suspension sèche. Enfin, les échantillons sont mis en place sur un lit de vermiculite de 2,5 cm de hauteur, soit environ 215 g (Figure IV.144). La vermiculite est préalablement humidifiée par quatre fois sa masse en milieu de culture  $B_{3N}$  modifié, et disposée dans une boîte en plexiglass hermétique. Dans les précédentes études, les échantillons étaient placés horizontalement sur le lit de vermiculite

[DUBO00, ESCA07, MART14]. Dans ces travaux, ils sont placés verticalement, afin de se placer dans les conditions réelles d'une façade de bâtiment (Figure IV.145). Les échantillons sont maintenus dans la boîte hermétique à une température de  $25,0 \pm 0,6^\circ\text{C}$ , et une humidité relative de 90 %. Des cycles d'éclairage sont mis en place avec une photopériode de 12h/12h. La lumière a une intensité d'environ 2000 lux.

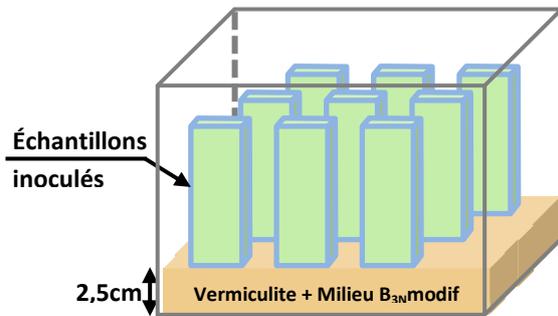


Figure IV.144 – Schéma de principe du dispositif d'étude de bioaltération par remontée capillaire

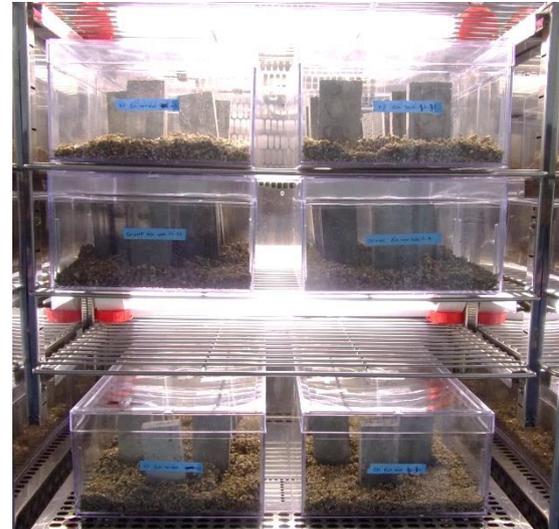


Figure IV.145 – Dispositif de bioaltération par remontée capillaire en place dans l'enceinte

Lors de l'inoculation des mortiers, il a pu être constaté que certaines surfaces présentent des caractéristiques hydrophobes (Figure IV.146). En effet, dans le cas des échantillons soumis à une cure avec séchage, les surfaces en contact avec le moule sont systématiquement imperméables, ce qui gêne leur inoculation. Cette observation est surprenante dans la mesure où toutes les formulations suivent le même protocole, et les gâchées sont mises en place dans des moules préalablement enduits d'huile de décoffrage. Or, seuls les mortiers exposés à un flux d'air présentent un effet déperlant.

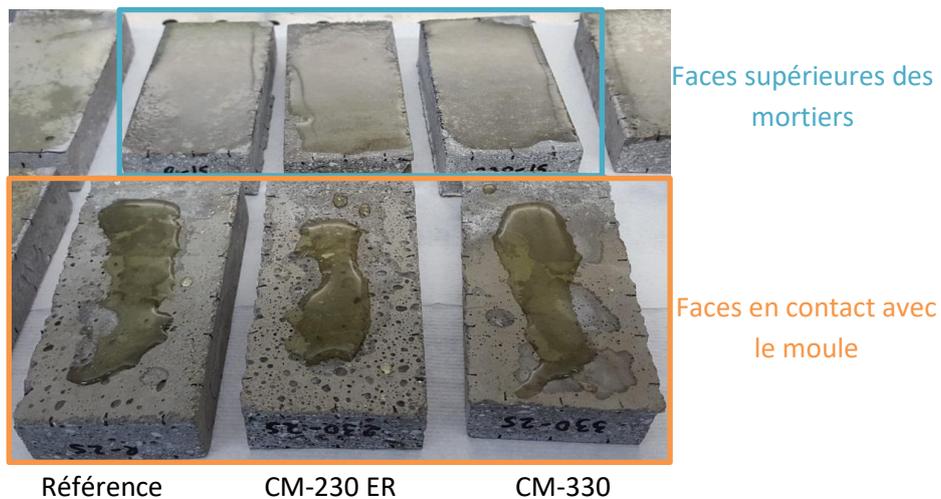


Figure IV.146 – Caractère hydrophobe de la surface des mortiers dont la cure comprend l'exposition à un flux d'air au jeune âge

### IV.2.2.3. Méthodes de suivi de la bioaltération

La bioaltération des mortiers est évaluée par analyse d'images couplée à la colorimétrie (chap. I.3.2.1 et I.3.2.2).

Le traitement d'images est réalisé à l'aide du logiciel open source ImageJ. L'évolution du taux de recouvrement  $X(t)$ , défini par l'équation (I.2), est alors déterminée pour chaque échantillon au cours du temps. De même, les temps caractéristiques (temps de latence, temps de demi-colonisation, temps de final) sont calculés pour chaque échantillon (Figure I.41).

Le suivi de bioaltération par colorimétrie est réalisé avec un spectrophotomètre à sphère de paillasse X-Rite Ci4200. Les paramètres de mesure sont tels que l'éclairage de l'échantillon est uniforme et correspond à la lumière du jour. Cet appareil permet en outre de balayer une gamme spectrale allant de 400 nm à 700 nm. L'ouverture optique autorise une zone de mesure de 8 mm de diamètre. Les échantillons sont analysés sur l'ensemble des surfaces colonisées, comme indiqué en Figure IV.147. L'exploitation des données est faite via le logiciel Color iQC, en se plaçant dans l'espace de couleur CIE Lab (Figure I.42). Les variations de luminosité  $\Delta L^*$ , et de chromaticité  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$  sont suivies au cours du temps par différence entre les valeurs des paramètres à l'instant de la mesure, et les valeurs des paramètres à l'instant  $t_0$  marquant le début de l'essai. Ainsi, la différence totale de couleur (équation (I.3)) est déterminée pour chaque échantillon au cours du temps.

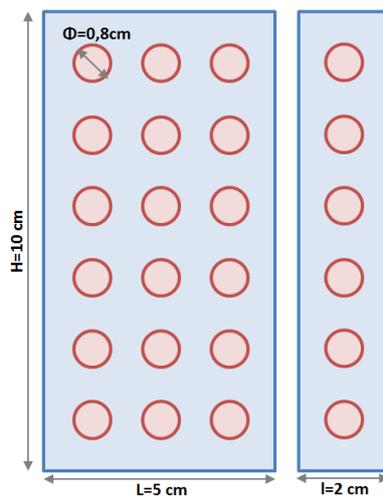


Figure IV.147 – Représentation schématique de l'analyse par colorimétrie de la surface des échantillons

## IV.2.3. Bioaltération des mortiers par ruissellement

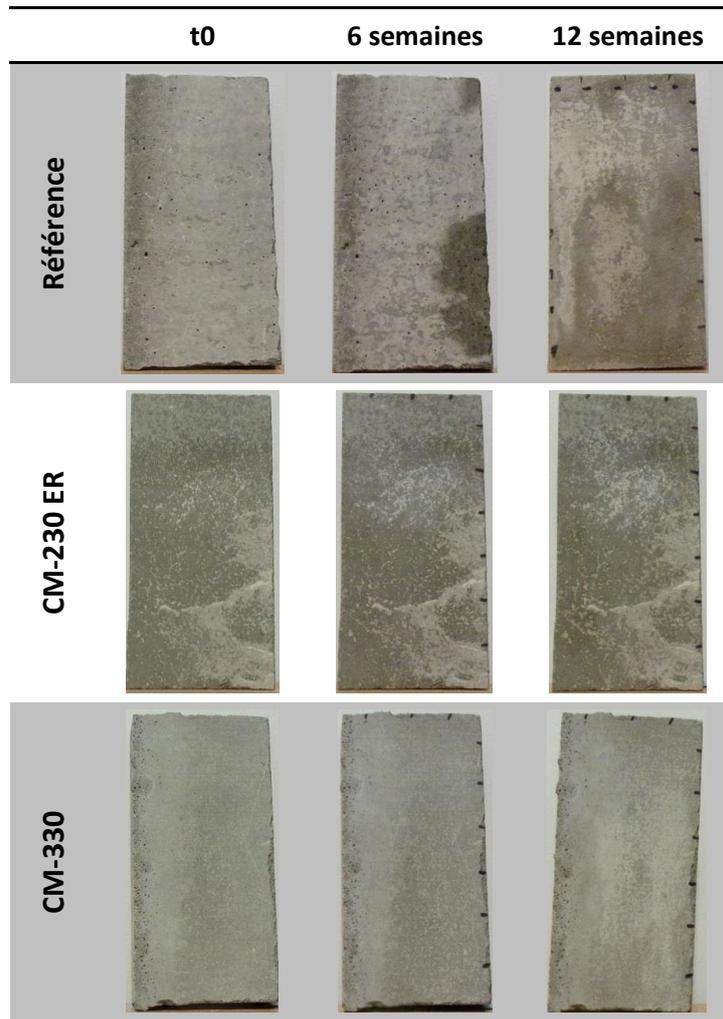
L'influence des polymères sur la bioaltération des mortiers est évaluée grâce à l'essai de ruissellement, pour lequel une suspension de micro-algues *Chlorella vulgaris* ruisselle à intervalles de temps réguliers à la surface de mortiers ayant subi une cure sans séchage.

### IV.2.3.1. Évolution visuelle des mortiers

L'évolution des mortiers a été suivie visuellement tout au long de l'essai. Les images obtenues sont présentées au bout de 6 et 12 semaines d'essai pour chaque formulation de mortier (Tableau IV.40). Au bout de trois mois d'essai, peu d'évolutions apparaissent. En effet, aucun développement microbien n'a pu être constaté. Toutefois, il peut être noté que l'échantillon de référence semble prendre une légère coloration ocrée sur ses bords. Le composite mortier-polymère CM-230 ER

présente des efflorescences dès le début de l'essai, qui se développent au bout de douze semaines.

Tableau IV.40 – Évolution visuelle des mortiers lors de l'essai de ruissellement



#### IV.2.3.2. Évolution de la couleur des mortiers au cours du temps

La variation de couleur est évaluée en réalisant une analyse par colorimétrie de la surface des échantillons. Trois paramètres sont mesurés :  $a^*$  (variation du vert au rouge),  $b^*$  (variation du bleu au jaune) et  $L^*$  (variation de luminosité). De ces trois paramètres est déduite la différence totale de couleur des mortiers,  $\Delta E$ .

Pour chaque échantillon, les variations de couleur sont tracées au cours du temps (paramètres  $a^*$  sur la Figure IV.148 et  $b^*$  sur la Figure IV.149). Une légère augmentation du paramètre  $a^*$  au cours du temps peut être observée pour les trois formulations, traduisant l'évolution de la couleur des mortiers vers des tons plus rouges. En revanche, concernant le paramètre  $b^*$ , aucune évolution n'est observée pour le mortier de référence. Le paramètre  $b^*$  semble augmenter légèrement dans le cas du composite mortier-polymère CM-230 ER (jaunissement de l'échantillon), et diminuer dans le cas du CM-330. Cependant, dans les deux cas, les variations sont de faible amplitude.

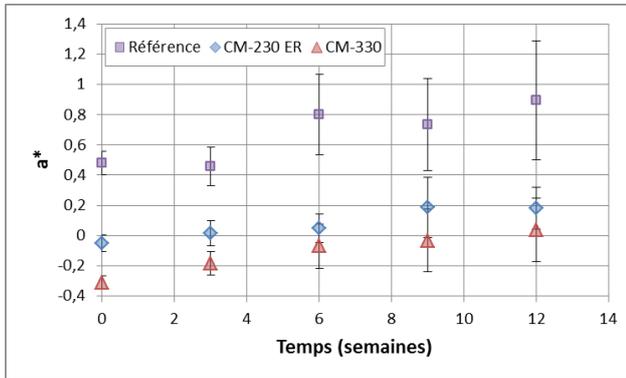


Figure IV.148 – Variation de  $a^*$  (du vert au rouge)

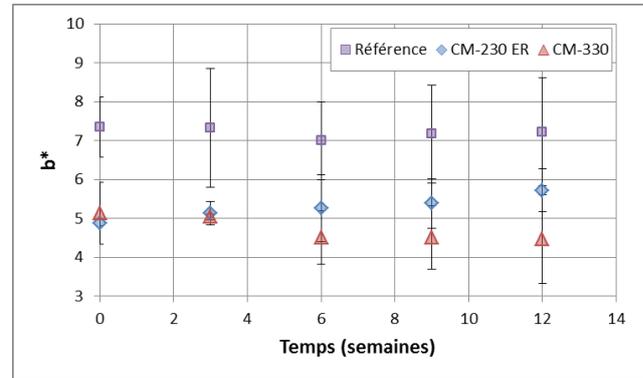


Figure IV.149 – Variation de  $b^*$  (du bleu au jaune)

La variation de la luminosité est également tracée au cours du temps (Figure IV.150). Globalement, il apparaît que la luminosité augmente dans le cas du mortier de référence. Dans le cas du composite mortier-polymère CM-230 ER, ce paramètre diminue légèrement au cours des six premières semaines de suivi, avant de se stabiliser. Enfin, dans le cas du composite mortier-polymère CM-330, ce paramètre augmente légèrement au cours des six premières semaines, puis se stabilise.

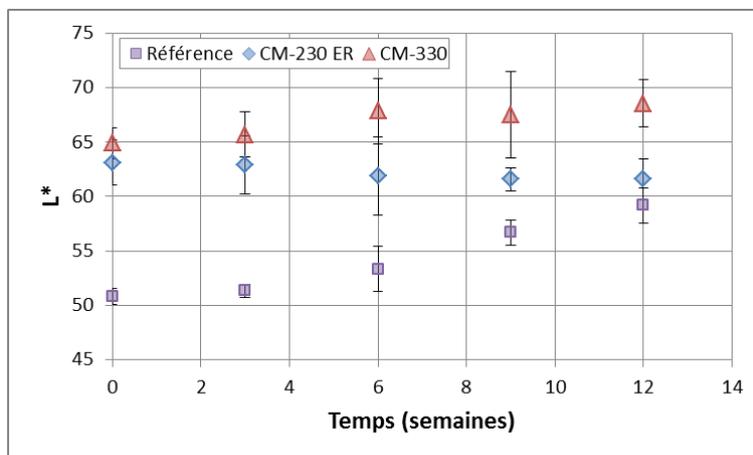


Figure IV.150 – Variation de la luminosité

#### IV.2.4. Bioaltération des mortiers par remontée capillaire

L'influence de la cure et de la nature de la suspension sur la bioaltération des mortiers sont évaluées via l'essai de bioaltération par remontée capillaire. Cet essai est réalisé avec des mortiers dont la cure a été effectuée sans et avec séchage au jeune âge. De plus, deux des mortiers sont mis au contact d'une suspension de *Chlorella vulgaris* d'une part, et d'une suspension de *Klebsormidium flaccidum* d'autre part.

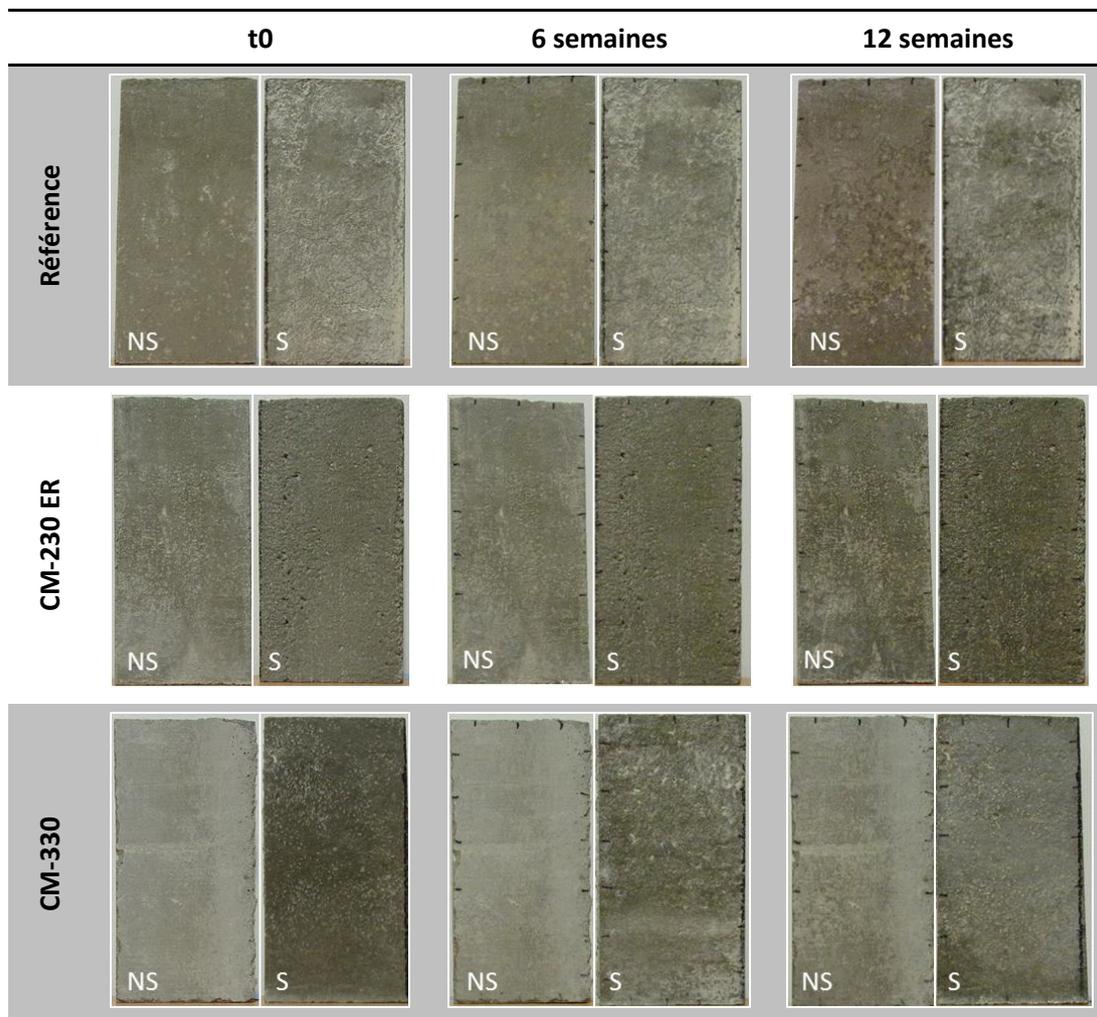
Un effet déperlant des mortiers exposés à un flux d'air a été mis en évidence précédemment, ce qui pourrait influencer sur les résultats de suivi de la bioaltération (chap. IV.2.2.2). Ainsi, seules les observations et résultats relatifs aux faces supérieures des mortiers (qui ne sont pas en contact avec le moule), sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

#### IV.2.4.1. Évolution visuelle des mortiers

L'évolution des mortiers soumis à une cure sans séchage (NS) ou avec séchage (S) a été suivie par observation visuelle tout au long de l'essai. De même que dans le cas précédent, les images obtenues sont présentées au bout de 6 et 12 semaines d'essai pour chaque formulation de mortier.

Dans le cas des mortiers mis au contact d'une suspension de *Klebsormidium flaccidum*, peu d'évolutions ont pu être constatées à la surface des mortiers. Il semble cependant que les composites mortier-polymère CM-230 ER présentent un léger verdissement sur toute leur hauteur dès 6 semaines d'essai.

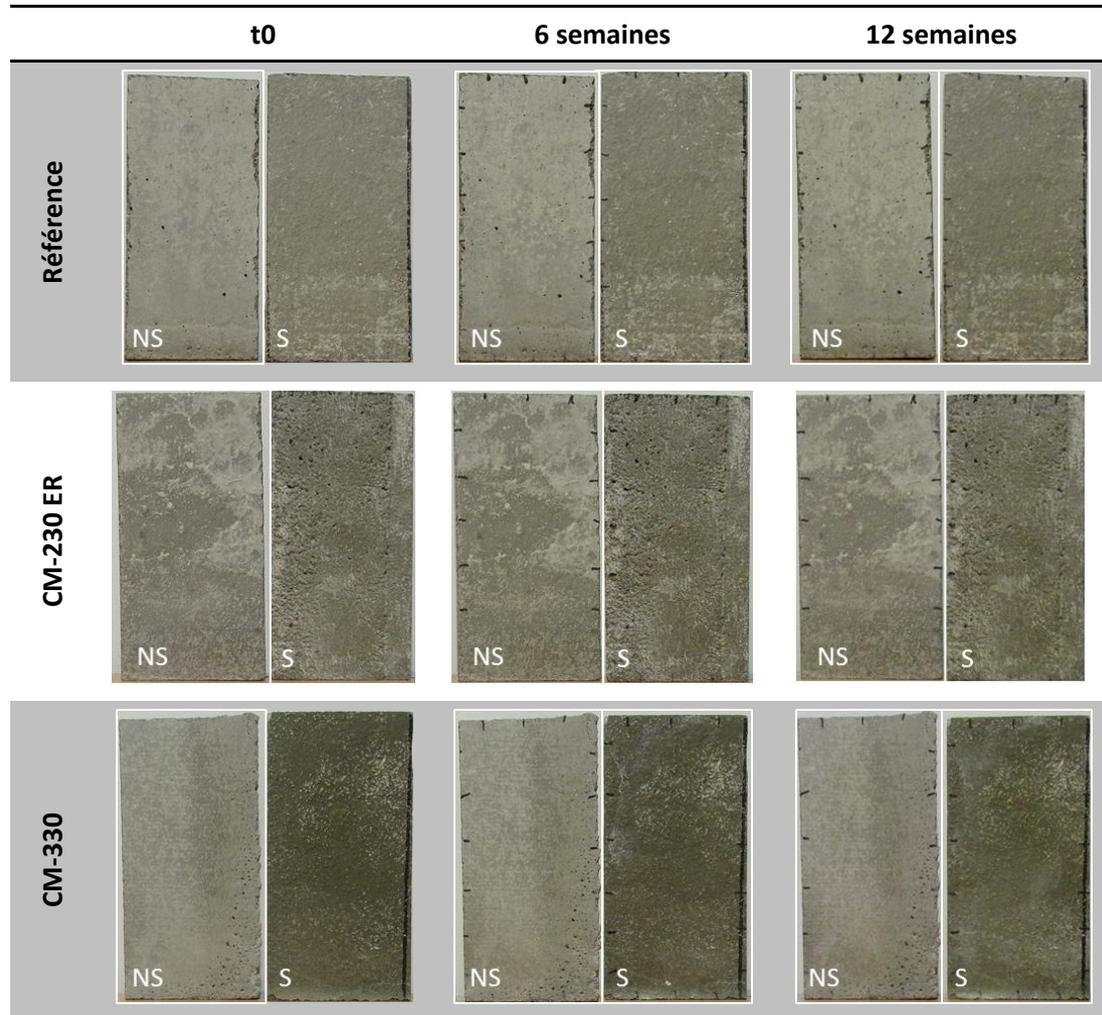
Tableau IV.41 – Évolution visuelle des mortiers lors de l'essai de bioaltération par remontée capillaire, cas de la suspension de *Klebsormidium flaccidum*



L'évolution de mortiers en contact avec une suspension de *Chlorella vulgaris* est présentée après 6 et 12 semaines de contact avec la suspension de micro-algues (Tableau IV.42). Peu d'évolutions

visuelles sont constatées au bout de douze semaines. En revanche, le mortier CM-230 ER curé avec séchage (S) semble présenter un léger verdissement sur toute sa hauteur après 6 semaines d'exposition, qui se renforce au bout de 12 semaines d'essai. De plus, le mortier CM-330 curé avec séchage présente quant à lui des efflorescences dès le début des essais. Ces efflorescences sont d'autant plus notables au bout de 6 semaines d'essai, mais moins visibles au bout de 12 semaines.

Tableau IV.42 – Évolution visuelle des mortiers lors de l'essai de bioaltération par remontée capillaire, cas de la suspension de *Chlorella vulgaris*



#### IV.2.4.2. Évolution de la couleur des mortiers au cours du temps

La surface des mortiers a été analysée par colorimétrie. L'évolution de la chromaticité dans l'espace de couleur CIELab est présentée pour des mortiers mis au contact d'une suspension de *Klebsormidium flaccidum*, et pour ceux en contact avec une suspension de *Chlorella vulgaris*.

Les résultats relatifs au contact avec une suspension de *Klebsormidium flaccidum* montrent globalement la chromaticité  $a^*$  augmente au cours du temps pour toutes les formulations exceptées dans le cas du mortier de référence (non modifié) curé avec séchage (Figure IV.151a). Concernant la chromaticité  $b^*$ , elle tend à augmenter pour tous les mortiers curés sans séchage (Figure IV.151b). A contrario, ce paramètre diminue au cours du temps dans le cas des mortiers ayant été exposés à un flux d'air. Enfin, la luminosité  $L^*$  décroît au cours du temps pour toutes les formulations, et dans tous les cas de cure considérés (Figure IV.151c).

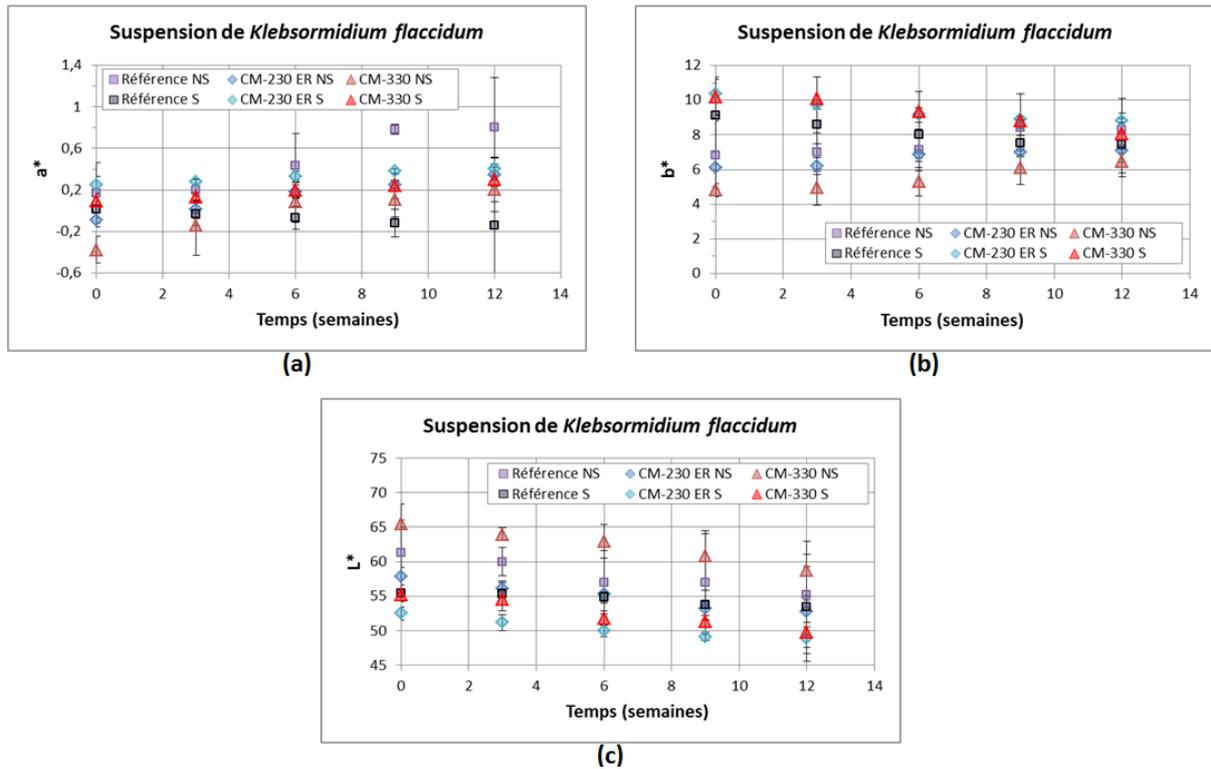


Figure IV.151 – Évolution de la chromaticité des mortiers au contact d'une suspension de *Klebsormidium flaccidum*

Les résultats relatifs aux mortiers mis au contact d'une suspension de *Chlorella vulgaris* montrent que la chromaticité  $a^*$  augmente pour tous les échantillons, quelle que soit leur formulation, et quelle que soit la cure qui leur a été appliquée (Figure IV.152a). Concernant le paramètre  $b^*$ , des évolutions communes peuvent être distinguées selon la cure appliquée (Figure IV.152b). En effet, tous les mortiers curés sans séchage (NS) ont une augmentation de la chromaticité  $b^*$  au cours du temps. Au contraire, les mortiers séchés à l'air libre présentent une baisse de ce paramètre au cours du temps. Enfin, la chromaticité des mortiers reste stable durant les trois premières semaines d'essai, avant de baisser (Figure IV.152c). Cette observation vaut pour toutes les formulations de mortier, et pour les deux cures appliquées.

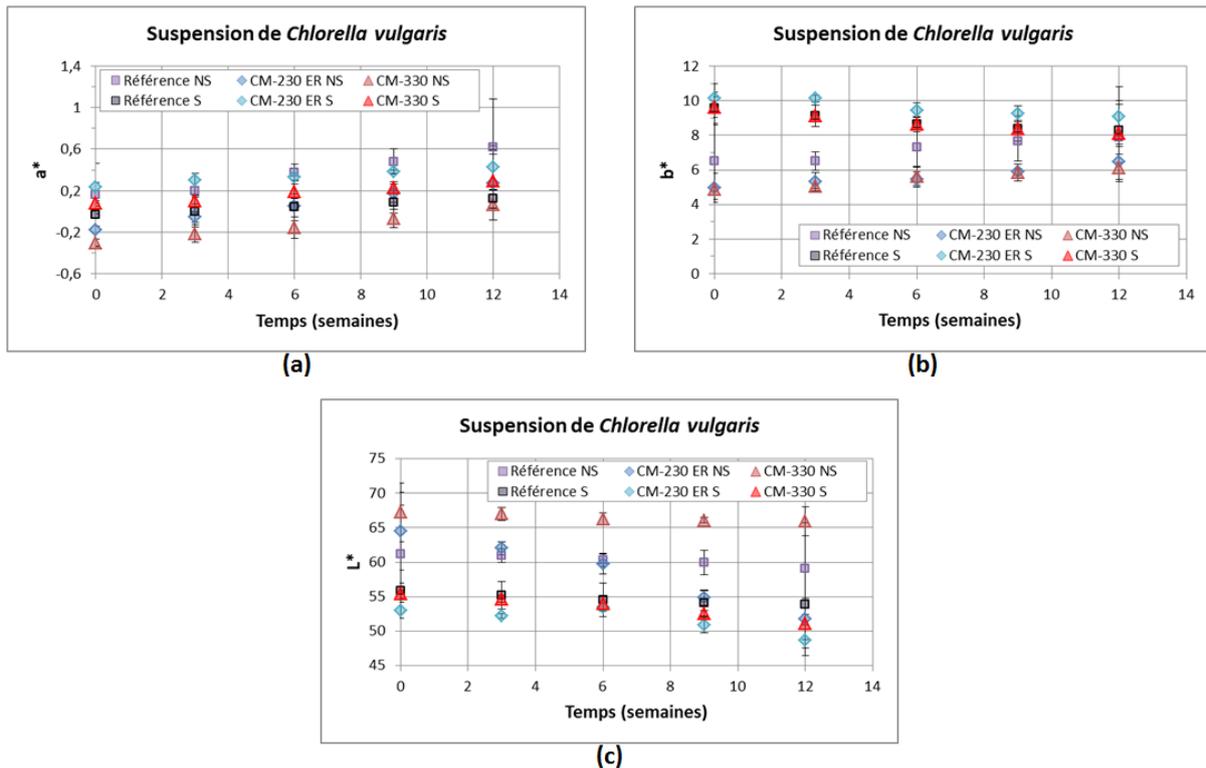


Figure IV.152 – Évolution de la chromaticité des mortiers au contact d'une suspension de *Chlorella vulgaris*

#### IV.2.5. Discussion sur l'influence des polymères et du mode de cure sur la bioaltération des mortiers par des micro-algues

Dans cette partie, la bioaltération de mortiers formulés avec ou sans polymère, et curés avec ou sans séchage a été évaluée. Pour ce faire, deux méthodes d'étude ont été mises en œuvre permettant de recréer voies d'humidification responsables de la bioaltération de parements : l'humidification par ruissellement d'une suspension de micro-algue en surface, et la remontée capillaire d'une solution de nutriments après inoculation des échantillons par des micro-algues.

Toutefois, à l'issue de trois mois d'essai, peu d'évolutions ont pu être observées visuellement. Plusieurs causes peuvent expliquer ces résultats. Tout d'abord, la suspension de micro-algue ruisselant à la surface des mortiers a été contaminée par des bactéries. En effet, le dispositif en l'état ne permettait pas de garantir des conditions stériles tout au long des essais. En outre, le fort taux d'humidité dans le dispositif d'humidification par capillarité a conduit à la formation de moisissures sur les parois des boîtes dans lesquelles les échantillons sont conservés. De plus, le pH de surface des

mortiers est resté très élevés. À la fin des essais, tous les mortiers présentent en effet pH de surface compris entre 9,1 et 9,7. Il convient de préciser qu'au moment du lancement des essais, les teneurs en carbonates détectés par les analyses thermogravimétriques étaient alors attribuées à une carbonatation des mortiers en présence de polymère. Il a par la suite été montré que ces carbonates résultent en réalité de l'interaction entre les ions calcium présents dans la solution interstitielle et les polymères (chap. III.1.4.3). Ainsi, même après trois mois d'essai, l'abaissement du pH n'a pas été suffisant pour pouvoir permettre la croissance des micro-organismes à la surface des mortiers. Il aurait fallu appliquer au préalable un prétraitement abiotique afin d'abaisser le pH de surface des mortiers à des valeurs favorisant le développement microbien (autour de 6).

Le suivi de la chromaticité des mortiers par colorimétrie a montré que globalement, le paramètre  $a^*$  tend à augmenter pour toutes les formulations, quelle que soit la cure, la nature de la suspension de micro-algues, et la voie d'humidification des mortiers. Une telle évolution va dans le sens opposé à celui mis en évidence dans la littérature, pour des mortiers colonisés par les mêmes micro-algues, qui observent un verdissement de la surface des mortiers à travers la diminution du paramètre  $a^*$  [DALO15, TRAN11]. Concernant la chromaticité  $b^*$ , les résultats ont mis en évidence un effet de la cure appliquée. En effet, les mortiers curés sans séchage ont globalement tous montré une augmentation au cours du temps de ce paramètre, traduisant un jaunissement de la surface des mortiers, en accord avec les résultats observés dans la littérature. En revanche, tous les mortiers exposés à l'air libre ont montré une diminution de la chromaticité  $b^*$  au cours du temps. Enfin, la luminosité des mortiers diminue en général au cours du temps, excepté pour les formulations de référence (non modifiée) et de CM-230 ER humidifiées par ruissellement.

En somme, ces essais n'ont pas permis de discriminer et de mettre en évidence un effet des polymères sur la bioaltération des mortiers. En revanche, des améliorations ont pu être identifiées. Ces essais devront donc être réalisés de nouveau afin de pouvoir tirer des conclusions sur la bioréceptivité des composites mortier-polymère en présence de micro-algues.

### **IV.3. Biodétérioration de composites mortier-polymère**

Ces dernières années, l'apparition de désordres est de plus en plus fréquente dans les canalisations d'assainissement. Or, pour l'heure, les solutions existant en cas de biodétérioration sont la démolition de la canalisation, ou son nettoyage avant la mise en place d'une couche protectrice. Sachant que la majorité des canalisations de gros diamètre (entre 300 et 2000 mm) sont en béton, de nouvelles solutions doivent être trouvées afin d'allonger leur durée de vie, et réduire ainsi les coûts de réhabilitation. Dans ce contexte, l'utilisation de matériaux composites mortier-polymère comme revêtement pour la protection de réseaux d'assainissement pourrait constituer une alternative viable. Toutefois, à ce jour, aucune étude n'a porté sur le comportement de tels matériaux en présence d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ).

#### **IV.3.1. Processus de biodétérioration en présence d' $H_2S$**

La biodétérioration des matériaux, notamment des matériaux cimentaires, est un processus fortement dommageable pouvant conduire à la fragilisation des canalisations, voire à leur ruine. Ces

phénomènes se retrouvent dans les réseaux d'assainissement, où des pertes de matières importantes sont observées, de l'ordre de plusieurs millimètres par an [ISMA93, MONT01].

Dans le contexte d'un réseau d'assainissement, le processus de biodétérioration est initié par la production d'hydrogène sulfuré (Figure IV.153). En effet, l'accumulation de boues sédimentaires dans le fond des canalisations conduit à la création de zones anaérobies au sein desquelles des bactéries sulfato-réductrices (BSR) se développent. Ces bactéries, qui utilisent les composés soufrés présents dans les effluents pour se développer, forment de l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ), composé fortement volatil et très peu soluble. Ce composé est alors dégazé en partie aérienne, où il peut soit réagir directement avec le matériau et participer ainsi à la neutralisation de la portlandite (au même titre que la carbonatation [JOSE12]), soit être utilisé comme nutriment par des bactéries sulfo-oxydantes (BSO). Dans le premier cas, une forte diminution du pH de surface des échantillons est observée, et va permettre le préconditionnement de la surface permettant la colonisation par les bactéries [ROBE02]. Dans le second cas, les BSO vont produire de l'acide sulfurique, qui va réagir avec le matériau, dissoudre la matrice cimentaire et/ou conduire à la création de produits expansifs tels que le gypse ou l'ettringite. Différents auteurs ont cherché à identifier les principales espèces impliquées dans la biodétérioration des matériaux. Les études ont mis en évidence une succession de micro-organismes sulfo-oxydants [ISLA91, PAGA14]. Deux groupes ont été identifiés, selon les gammes de pH considérés : les bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles (NSOM) et les bactéries sulfo-oxydantes acidophiles (ASOM). Outre les bactéries, des microchampignons ont également été recensés dans ces communautés. En effet, ils peuvent représenter 50 % de la population totale au bout d'un an d'exposition, et appartiennent principalement au genre *Fusarium* [GU98, VALI15].

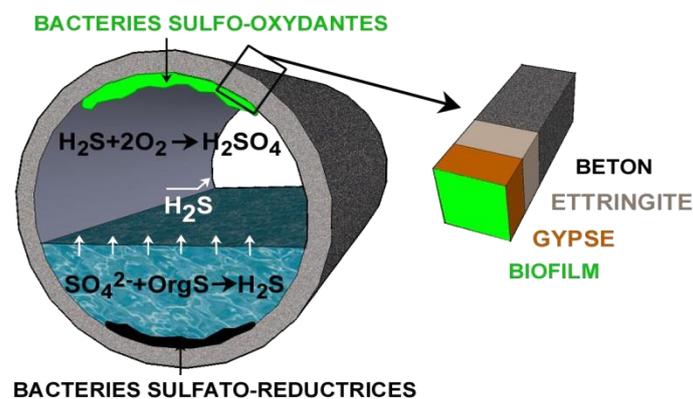


Figure IV.153 – Mécanisme de biodétérioration de matériaux à base de ciment Portland

## IV.3.2. Présentation des méthodes d'étude et de suivi de la biodétérioration

### IV.3.2.1. Dispositif d'étude de la biodétérioration simulant l'environnement d'un réseau d'assainissement

Différents travaux ont permis la mise au point d'un essai accéléré représentatif des mécanismes de biodétérioration connus [DEMU09a, GRAN18a, HERI12, PEYR15, SAND92, WIKT08]. L'essai mis en œuvre dans le cadre de cette étude consiste à placer les échantillons de mortier dans une cellule de vieillissement recréant l'environnement d'un réseau d'assainissement en présence d'hydrogène sulfuré (Figure IV.154). La production continue d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) est assurée par l'injection

programmée d'une solution de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) dans une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ). La réaction chimique produite conduit alors à la formation d' $\text{H}_2\text{S}$  aqueux. L'injection d'air en continu entraîne alors l'émanation d' $\text{H}_2\text{S}$  gazeux dans la cellule de biodétérioration. Cet essai nécessite un prétraitement abiotique en vue d'abaisser le pH de surface des échantillons à des valeurs appropriées pour les micro-organismes (autour de 8). Pour ce faire, les échantillons sont maintenus à une concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  de 100 ppm, une température de  $23,0^\circ\text{C} \pm 1,2^\circ\text{C}$  et 100 % d'humidité relative durant deux semaines.

À la suite de ce prétraitement à l' $\text{H}_2\text{S}$ , les mortiers sont recouverts de boues activées contenant un consortium de micro-organismes représentatifs de la population microbienne des réseaux d'assainissement, avec en majorité des bactéries sulfo-oxydantes, et des microchampignons [PEYR15]. Ces boues activées sont étalées à l'aide d'un pinceau, après avoir été centrifugées. Les échantillons sont placés dans une chambre hermétique où ils sont maintenus à  $22,8^\circ\text{C} \pm 2,5^\circ\text{C}$ , 100 % d'humidité relative, et une concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  de 30 ppm, pour une durée de quatre mois (Figure IV.154).

Trois indicateurs sont suivis au cours de l'essai : la masse des échantillons, leurs dimensions, et leur pH de surface.

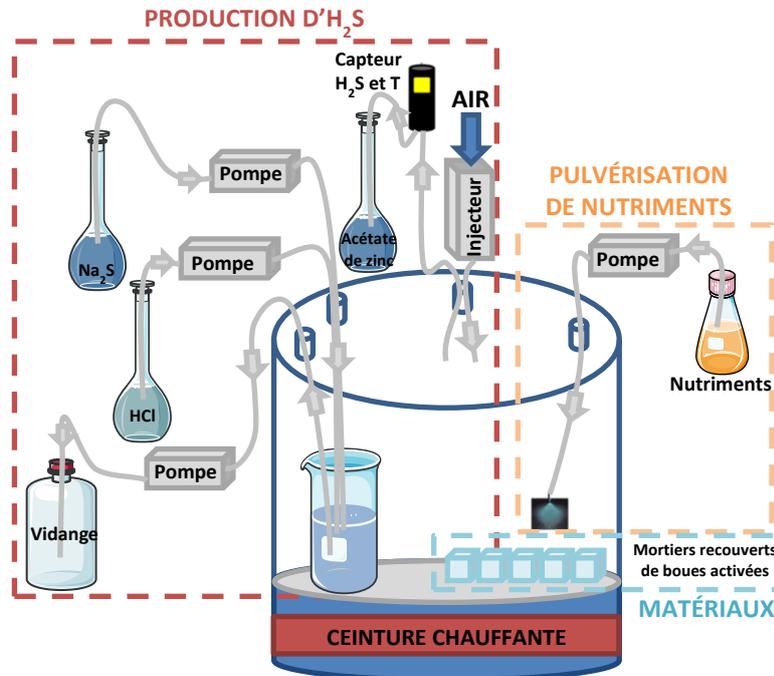


Figure IV.154 – Représentation schématique de l'essai de biodétérioration

### IV.3.2.2. Matériaux et méthodes d'étude de la biodétérioration

#### Matériaux d'étude

Les mortiers sont formulés d'après le protocole détaillé au début de ce chapitre, et curés sans séchage (chap. IV.1.1). Les mortiers sont ensuite sciés de manière à avoir des échantillons cubiques de  $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ . Cinq cubes sont mis en cellule de biodétérioration pour chaque formulation. Ils sont placés sur des supports permettant l'exposition des six faces aux conditions d'essai.

**Méthodes de suivi de la biodétérioration**

À l'issue de cet essai, une évaluation qualitative des échantillons est réalisée (Tableau IV.43). Trois échéances sont alors fixées : avant le prétraitement à l'H<sub>2</sub>S (t0), après le prétraitement à l'H<sub>2</sub>S, et à l'issue de quatre mois de conservation dans la cellule de biodétérioration. Un suivi visuel de chaque échantillon est tout d'abord effectué. Pour ce faire, les six faces exposées sont photographiées : les quatre faces latérales sont d'abord photographiées de manière à laisser apparaître la face supérieure des échantillons, puis la face inférieure est photographiée (soit 5 photographies en tout par échantillon). Le pH de surface est ensuite déterminé pour chacun des échantillons, et ce à chaque échéance. Enfin, les dimensions des échantillons sont mesurées.

Tableau IV.43 – Méthodes de suivi qualitatives

Méthode	Photographie	pH de surface	Dimensions
<b>Échéance</b>	t0, après prétraitement H <sub>2</sub> S, après 4 mois en cellule de biodétérioration		
<b>Nombre d'échantillons</b>	5 par formulation (5 faces photographiées)	5 par formulation	5 par formulation
<b>Préparation</b>	Aucune	Aucune	Aucune

Ensuite, une évaluation quantitative est réalisée à l'issue des quatre mois de conservation en cellule de biodétérioration (Tableau IV.44).

Tableau IV.44 – Méthodes de suivi quantitatives

Méthode	Perte de masse globale	Analyse d'images	Observations au MEB et cartographie des éléments
<b>Échéance</b>	Après 4 mois d'en cellule de biodétérioration		
<b>Nombre d'échantillons</b>	3 par formulation	1 par formulation	1 par formulation
<b>Préparation</b>	Séchage 40°C, sonication 1h, 20KHz, séchage 40°C	Résinage, sciage en coupe transversale, scan	Métallisation

Tout d'abord, la perte de masse globale est déterminée pour trois échantillons de chaque formulation après avoir été soumis à un traitement aux ultrasons (Figure IV.155). En effet, l'exposition des échantillons de mortier aux ultrasons provoque un arrachement de la couche non cohésive potentiellement formée sur les matériaux. La perte de masse globale est alors la différence entre la perte de masse obtenue lors des quatre mois d'essai de biodétérioration, et celle obtenue lors du traitement aux ultrasons.



Figure IV.155 – Sonicateur Vibracell 75041 (Fisher Bioblock Scientific)

Ainsi, avant d'être placés en cellule de vieillissement, les matériaux sont séchés en étuve à 40°C jusqu'à stabilisation de la masse (ceci afin de s'affranchir de la présence d'eau dans les échantillons). Après les 4 mois de biodétérioration en cellule de vieillissement en présence de boues activées et d'H<sub>2</sub>S, les matériaux sont de nouveau séchés en étuve à 40°C jusqu'à stabilisation de la masse, puis pesés :  $m_1$ . Ils sont ensuite placés dans un bécher de 100 mL, contenant 80 mL d'eau distillée. Ils sont alors traités aux ultrasons avec une fréquence de 20 KHz durant 60 min. À l'issue du traitement, les échantillons sont de nouveau placés en étuve à 40°C jusqu'à stabilisation de la masse :  $m_2$ . La perte de masse globale du matériau  $\Delta m$  est calculée comme détaillé dans l'équation (IV.37).

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (\text{IV.37})$$

Après 4 mois d'exposition aux boues activées et à l'H<sub>2</sub>S, un échantillon de chaque formulation est résiné, scié en coupe transversale à 0,5 cm et 1 cm de la surface libre (i.e. face supérieure des échantillons lorsqu'ils sont placés en cellule de biodétérioration). Enfin, les échantillons sont scannés. Les scans sont analysés avec le logiciel de traitement d'image ImageJ, permettant de calculer les profondeurs de détérioration, et la surface détériorée. Par la suite, ces échantillons sont métallisés avant d'être observés au microscope électronique à balayage (MEB), couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (chap. II.1.6). Ce couplage permet, en plus de l'observation de l'échantillon en coupe transversale, d'obtenir une indication par analyse semi-quantitative de la répartition des éléments constitutifs de l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, les éléments suivis sont le calcium, le silicium et le soufre. L'obtention d'une cartographie de ces différents éléments donne une indication sur la biodétérioration de l'échantillon observé.

### IV.3.3. Suivi qualitatif des mortiers dans le temps

#### IV.3.3.1. Évolution de l'aspect visuel au cours de l'essai

L'évolution de l'aspect visuel des échantillons est suivie au cours de l'essai. L'aspect initial des échantillons est alors comparé à l'aspect obtenu après le prétraitement à l'H<sub>2</sub>S, et après 4 mois de conservation en enceinte de biodétérioration. A chaque date, chacune des faces des mortiers est photographiée. Les résultats sont présentés et commentés dans les paragraphes qui suivent.

Dans le cas des mortiers de référence (non modifiés), un noircissement est observé à l'issue du prétraitement abiotique (Tableau IV.45). Au bout de 4 mois au contact de l' $H_2S$  et des boues activées, les mortiers brunissent et des produits de détérioration peuvent être observés localement à la surface des échantillons. De plus, des coulures peuvent être distinguées sur l'échantillon n°2. L'échantillon de référence n°1 est le seul à avoir éclaté à l'issue de 4 mois d'exposition à l' $H_2S$  et aux boues activées. Cet échantillon n'étant pas représentatif du comportement global des mortiers de référence, il n'est pas retenu pour les études de perte de masse par sonication, ni pour les observations au microscope électronique à balayage.

Tableau IV.45 – Évolution de l'aspect visuel des échantillons de référence soumis à la biodétérioration

	Aspect initial	Aspect après prétraitement	Aspect après 4mois d'exposition à l' $H_2S$ et aux boues activées
Échantillon n°1			
Échantillon n°2			
Échantillon n°3			
Échantillon n°4			
Échantillon n°5			

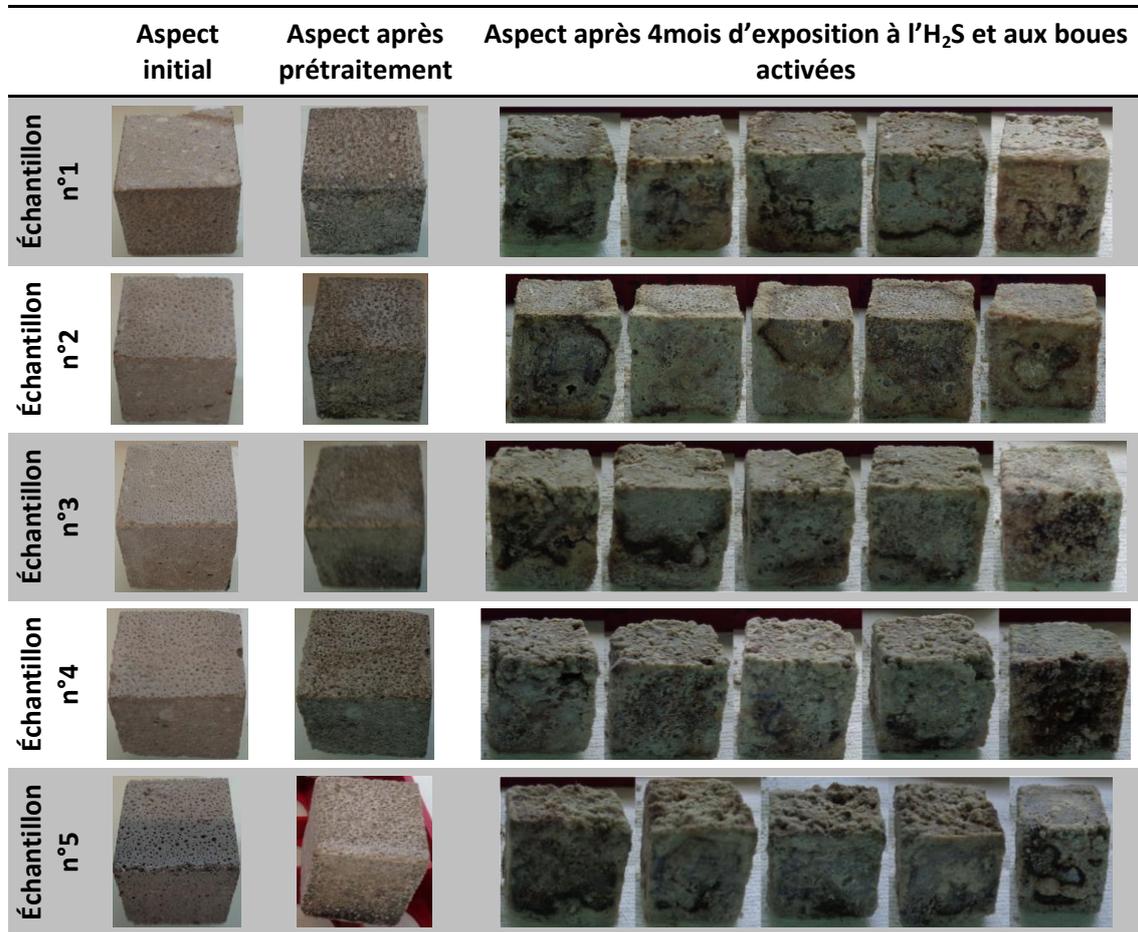
De la même manière que pour les échantillons de référence, les composites mortier-polymère incorporant du CM-230 ER noircissent en présence d'H<sub>2</sub>S (Tableau IV.46). Ce noircissement, observable après le prétraitement est toutefois moins important que pour les mortiers de référence. À l'issue des 4 mois de conservation dans l'enceinte de biodétérioration, des produits de détérioration sont également visibles en surface. Des coulures apparaissent également sur la plupart des échantillons.

Tableau IV.46 – Évolution de l'aspect visuel des formulations avec CM-230 ER soumises à la biodétérioration

	Aspect initial	Aspect après prétraitement	Aspect après 4mois d'exposition à l'H <sub>2</sub> S et aux boues activées
Échantillon n°1			
Échantillon n°2			
Échantillon n°3			
Échantillon n°4			
Échantillon n°5			

Les composites mortier-polymère CM-330 présentent un léger noircissement dû à l'interaction avec l' $H_2S$ , comparable à celui observé pour des composites mortier-polymère CM-230 ER (Tableau IV.47). Après 4 mois d'exposition à l' $H_2S$ , et en présence de boues activées, des produits de détérioration sont visibles en surface, ainsi que des coulures.

Tableau IV.47 – Évolution de l'aspect visuel des formulations avec CM-330 soumises à la biodétérioration



Globalement, les trois formulations présentent les mêmes caractéristiques visuelles au cours de l'essai. Ces observations ont permis de mettre en évidence l'influence de l'hydrogène sulfuré sur les mortiers. Toutefois, des investigations plus poussées doivent être réalisées afin de discriminer les formulations entre elles.

#### IV.3.3.2. Évolution du pH de surface des mortiers

Le pH de surface des échantillons est déterminé à différentes échéances à l'aide de papier pH. Les résultats montrent que les échantillons de mortier ont un pH de surface des échantillons qui évolue de manière significative (Tableau IV.48). Initialement, tous les mortiers présentent un pH fortement basique, qui se situe entre 9 et 10.

Après 2 semaines de prétraitement à l' $H_2S$ , tous les échantillons présentent un pH de surface qui atteint 6,8, indépendamment de la formulation. Enfin, après 4 mois d'exposition à l' $H_2S$  et aux boues activées, le pH de surface des échantillons atteint globalement des valeurs autour de 5. Il est intéressant de noter que les échantillons incorporant du CM-230 ER présentent un pH final

légèrement plus acide que les échantillons des deux autres formulations.

Tableau IV.48 – Évolution du pH de surface des échantillons lors de leur biodétérioration

Formulation	pH à t0	pH après prétraitement	pH après 4mois d'exposition
Référence	9,0-10,0	6,8-8,0	5,0-5,3
CM-230 ER	9,0-10,0	6,8-7,1	4,7-5,0
CM-330	9,0-10,0	6,8-7,1	5,0-5,3

### IV.3.3.3. Évolution des dimensions des mortiers

Au cours de l'essai, les dimensions des échantillons de mortier testés évoluent. En effet, entre la fin du prétraitement à l'H<sub>2</sub>S et la fin de l'essai en cellule de biodétérioration, les dimensions de tous les échantillons augmentent entre 0,5 mm et 0,7 mm (Figure IV.156).

Pour appuyer les observations faites concernant l'évolution des dimensions des échantillons lors de leur conservation dans la cellule de biodétérioration, les variations volumiques sont déterminées pour tous les échantillons (Figure IV.157). Il apparaît que les échantillons présentent une augmentation de leur volume total au bout de 4 mois d'exposition à l'hydrogène sulfuré et aux boues activées. En particulier, les composites mortier-polymère CM-230 ER sont les mortiers dont le volume augmente le plus.

Ce gonflement des échantillons mis en évidence peut être dû à la présence du biofilm et à la formation de produits de détérioration.

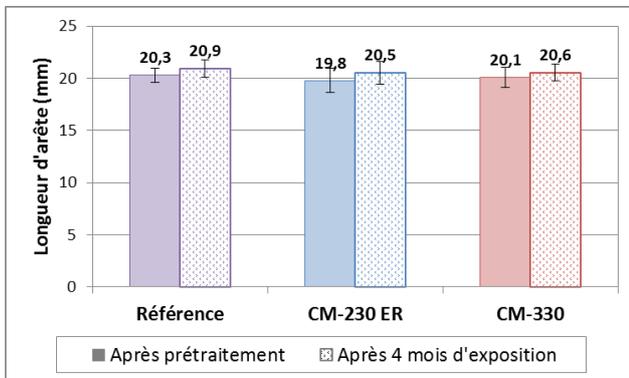


Figure IV.156 – variations de longueur des échantillons au bout de 4 mois de conservation en cellule de biodétérioration

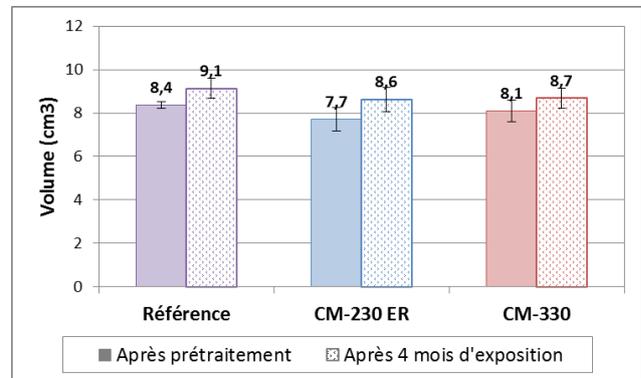


Figure IV.157 – Variations volumiques des échantillons au bout de 4 mois conservation en cellule de biodétérioration

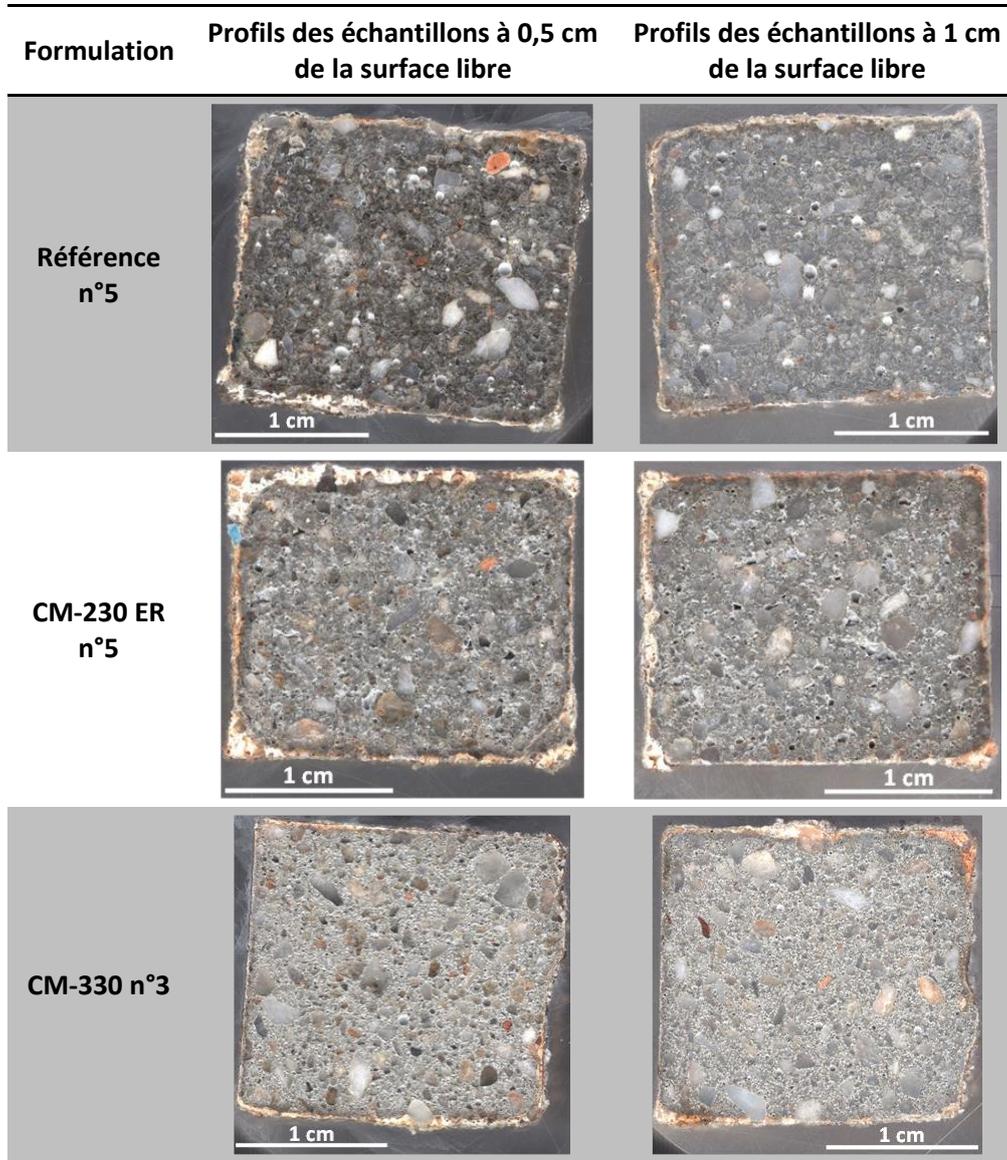
## IV.3.4. Suivi quantitatif de la biodétérioration dans le temps

### IV.3.4.1. Observations des fronts de détérioration

Un échantillon de chaque formulation est enrobé, scié en coupe transversal, puis scanné (Tableau IV.49). Chaque échantillon est scié deux fois, à 0,5 cm de la surface libre puis à 1 cm de la surface libre. Pour tous les échantillons, un front de détérioration apparaît sur le pourtour des échantillons. De plus, la profondeur de détérioration ne semble pas être conservée lorsque les deux tranches sont comparées. Cette observation traduit le fait que la biodétérioration n'est pas homogène sur toute la

surface de l'échantillon, ce qui est en accord avec l'aspect visuel des échantillons (Tableau IV.45, Tableau IV.46, et Tableau IV.47). Les premières observations montrent que l'échantillon incorporant du latex CM-230 ER est celui qui présente la détérioration la plus importante.

Tableau IV.49 – Profil des échantillons après 4 mois d'exposition à l'H<sub>2</sub>S, en présence de boues activées



L'exploitation de ces photos avec un logiciel de traitement d'image permet de quantifier la détérioration des échantillons. Pour ce faire, deux paramètres sont évalués : la profondeur de détérioration et le ratio entre la surface détériorée et la surface totale. Ces grandeurs sont mesurées sur les deux profils obtenus pour chaque échantillon.

Les profondeurs de détérioration mesurées sont déterminées pour chaque échantillon sur les deux coupes transversales en prenant à chaque fois dix points de mesure. En tenant compte des écarts-types, les résultats montrent que le composite mortier-polymère CM-230 ER est globalement le plus détérioré (Figure IV.158). De plus, dans le cas des mortiers de référence (non modifié) et CM-230 ER, la détérioration est plus importante sur la première tranche analysée (sciage à 0,5 cm de la surface libre) que sur la seconde tranche (sciage à 1 cm de la surface libre). Or, pour les mortiers CM-330, cette tendance est inversée.

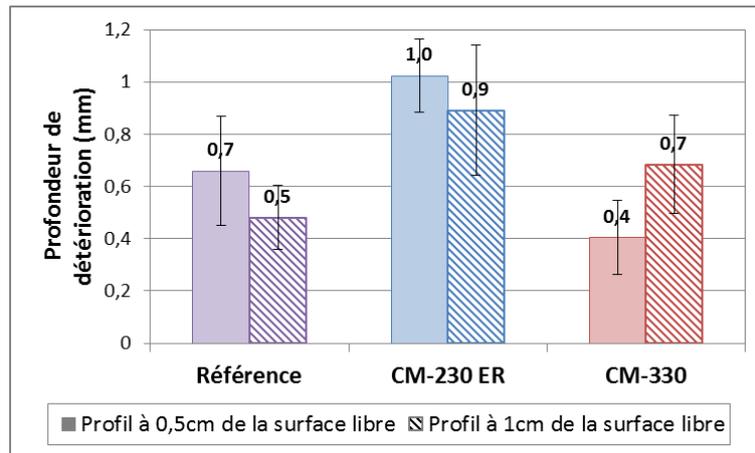


Figure IV.158 – Profondeurs de détérioration selon les formulations

Les ratios entre la surface détériorée et la surface totale permettent d'appuyer les observations faites précédemment (Figure IV.159). En effet, le composite mortier-polymère CM-230 ER est bien le plus dégradé après 4 mois d'exposition à l' $H_2S$  et aux boues activées. De plus, il apparaît que le composite mortier-polymère CM-330 présente un ratio plus faible que le mortier de référence, ce qui traduirait une meilleure résistance du CM-330 à la biodétérioration. Toutefois, il convient de préciser que si ce paramètre permet de comparer les mortiers de cette étude, il est dépendant de la géométrie des échantillons, et ne permet donc pas de comparer ces échantillons avec d'autres échantillons de dimensions différentes.

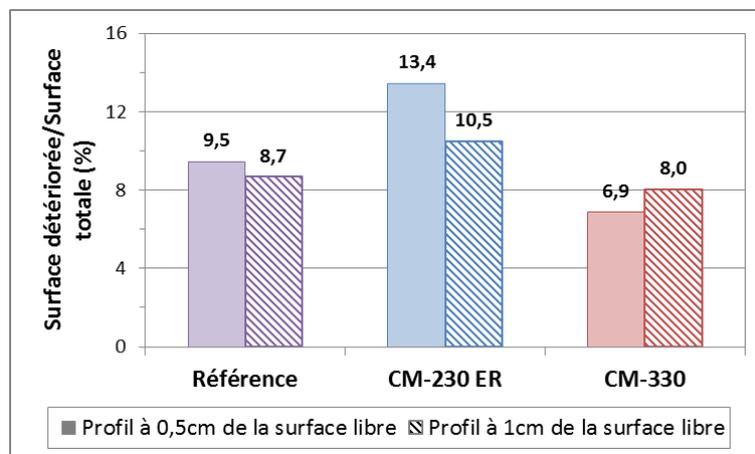


Figure IV.159 – Ratios surface détériorée/surface totale selon les formulations

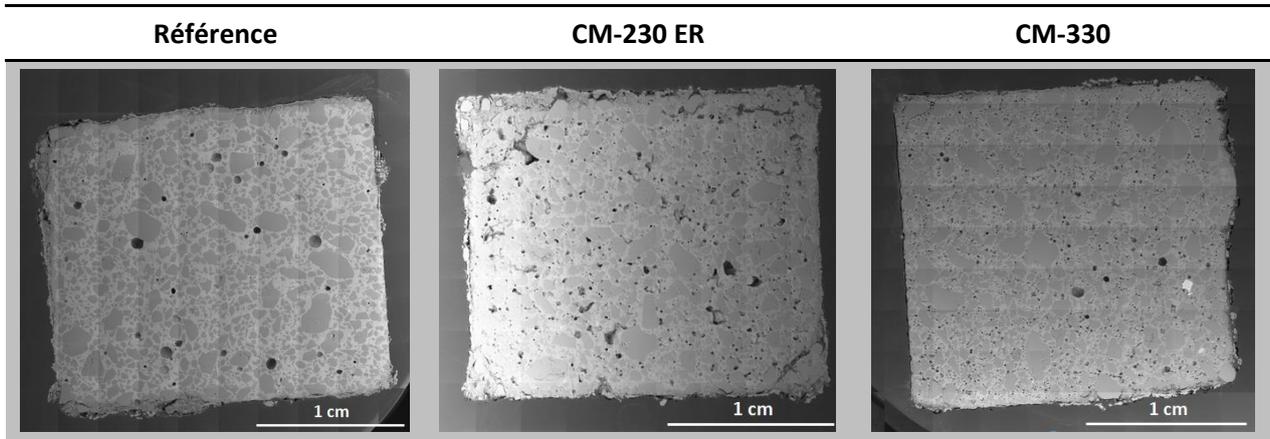
#### IV.3.4.2. Observation au MEB et cartographies chimiques

Les échantillons scannés précédemment sont polis et métallisés afin d'être observés au microscope électronique à balayage (MEB), couplé à une sonde d'analyse dispersive permettant la réalisation de cartographies chimiques. L'analyse semi-quantitative se concentre alors sur la répartition du silicium, du calcium et du soufre.

Les mortiers de chaque formulation sont reconstitués au MEB (Tableau IV.50). Il est possible de distinguer la détérioration de la matrice cimentaire sur le pourtour des échantillons. Dans le cas du composite mortier-polymère CM-230 ER, la détérioration apparaît plus étendue que dans le cas des

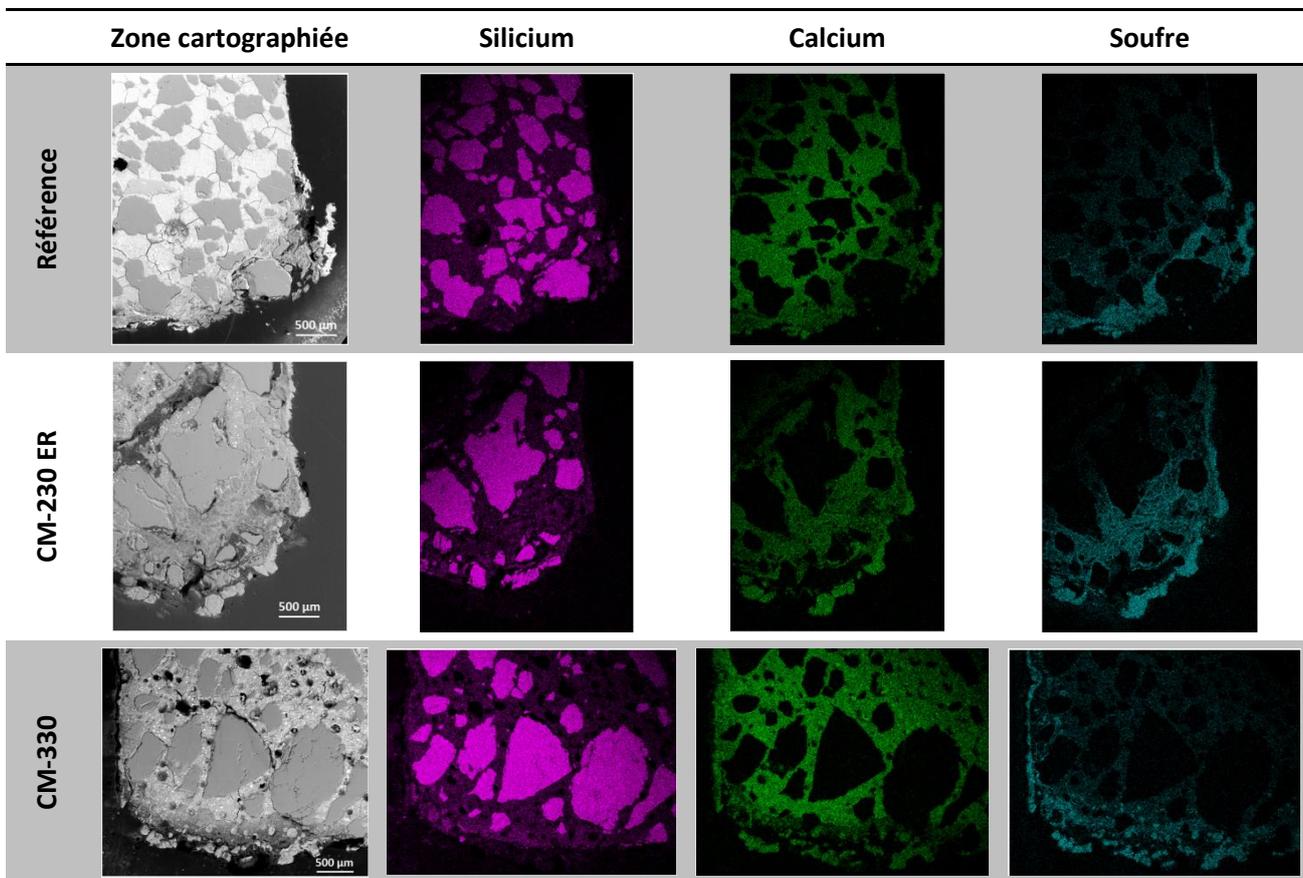
deux autres mortiers. De plus, lors de ces observations, des microfissures ont pu être distinguées sur le mortier de référence.

Tableau IV.50 – Reconstitution des profils de mortiers au MEB



Des cartographies ont été réalisées pour chaque mortier observé (Tableau IV.51). Dans le cas du mortier de référence, les microfissures précédemment évoquées peuvent être mieux distinguées à cette échelle. De plus, les cartographies montrent une accumulation de soufre à la surface du mortier non modifié utilisé comme référence. Il semble enfin que la quantité de calcium est plus faible dans les zones d'accumulation de soufre.

Tableau IV.51 – Cartographies de l'échantillon de référence



Dans le cas du composite mortier-polymère CM-230 ER, la pâte de ciment est fortement dégradée. Concernant les cartographies, une accumulation de soufre est également visible, et apparaît plus étendue que dans le cas du mortier de référence. Cette observation va donc dans le sens des profondeurs de détériorations déterminées précédemment. Enfin, le composite mortier-polymère CM-330 présente lui aussi une accumulation de soufre en surface. Dans ce dernier cas, la décalcification peut également être observées dans les zones où du soufre est identifié.

#### IV.3.4.3. Masse des mortiers

##### *Évolution de la masse des échantillons au cours de l'essai*

Au cours de l'essai de biodétérioration, la masse des mortiers évolue. Cette évolution est déterminée à différentes étapes de l'essai (Figure IV.160).

Une première prise de masse de l'ordre de 0,5 g par rapport à la masse initiale a lieu après deux semaines de prétraitement à l'H<sub>2</sub>S. Cette prise de masse peut être due à l'humidification des mortiers (conservation à une humidité relative de 100 %). Une seconde prise de masse, d'environ 0,1 g est notée après inoculation. Elle est due à l'étalement des boues activées à la surface des échantillons. Ces deux prises de masse sont du même ordre de grandeur indépendamment de la formulation considérée.

Après 4 mois de conservation en enceinte, une troisième prise de masse est observée. Elle est d'environ 1 g pour tous les mortiers, quelle que soit la formulation considérée. Cette prise de masse peut résulter non seulement du développement du biofilm microbien, mais aussi de la formation de produits de détérioration à la surface des mortiers. En effet, le produit de détérioration principalement formé est le gypse [GRAN17], dont la masse molaire est de 172,17 g/mol. Or, la portlandite qui est le principal hydrate formé a une masse molaire bien inférieure (74,09 g/mol). Ainsi, cette prise de masse peut être attribuée à la formation de gypse à la surface des échantillons.

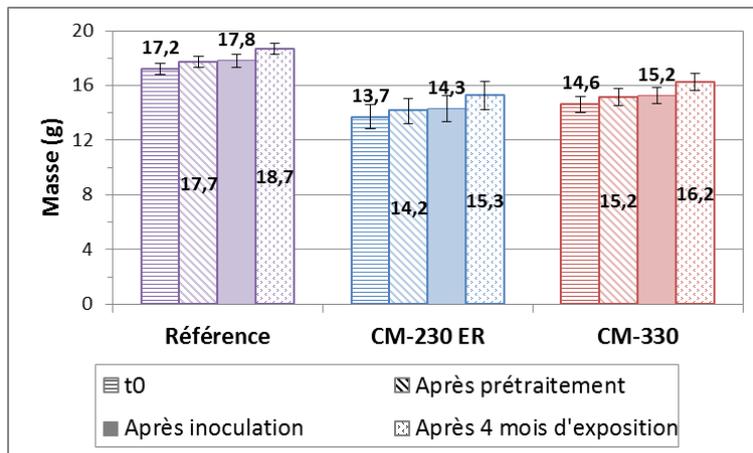


Figure IV.160 – Évolution de la masse des mortiers au cours de leur biodétérioration

##### *Perte de masse globale après traitement aux ultrasons*

La perte de masse après traitement aux ultrasons est déterminée sur trois des cinq échantillons exposés 4 mois à l'H<sub>2</sub>S et en présence de boues activées. Ces échantillons sont les échantillons de référence n°2, 3 et 4, les échantillons contenant du CM-230 ER n°2, 3 et 4, ainsi que les échantillons contenant du CM-330 n°2, 4 et 5. La perte de masse moyenne des trois échantillons est présentée

dans les paragraphes qui suivent, ainsi que l'écart-type.

La comparaison des échantillons de mortier avant et après traitement aux ultrasons permet de distinguer l'arrachement de la couche non cohésive formée suite à la biodétérioration des échantillons (Tableau IV.52). Toutefois, il semble que la totalité de cette n'a pas été arrachée à l'issue du traitement. Il est également intéressant de noter que les coulures noires apparues suite à l'exposition à l'H<sub>2</sub>S prennent une couleur rouille après le traitement aux ultrasons.

Tableau IV.52 – Échantillons avant et après traitement aux ultrasons

Formulation	Référence	CM-230 ER	CM-330
Échantillon avant traitement aux ultrasons			
Échantillon après traitement aux ultrasons			

Les pertes de masses globales obtenues après traitement aux ultrasons sont présentées sur la Figure IV.161. La première observation qui peut être faite concerne les écarts-types, qui sont très élevés. Ainsi, cette méthode ne permet pas d'obtenir des résultats homogènes pour une formulation donnée. Plus précisément, les résultats montrent une perte de masse globale plus faible pour le composite mortier-polymère CM-230 ER, mais compte tenu des écarts-types, il apparaît que cette méthode ne permet pas, en réalité, de discriminer les formulations entre elles. De tels résultats peuvent provenir du fait que toute l'épaisseur dégradée n'a pas été enlevée à l'issue du traitement aux ultrasons.

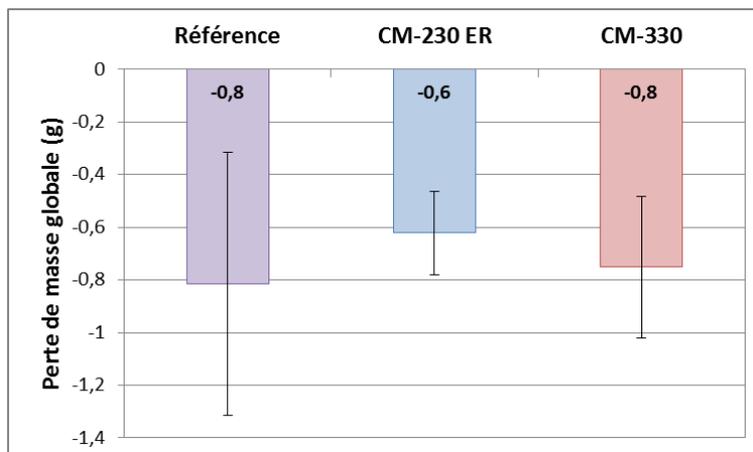


Figure IV.161 – Perte de masse globale après traitement aux ultrasons

### IV.3.5. Discussion sur l'influence des polymères sur la biodétérioration des mortiers en présence d'hydrogène sulfuré

La partie précédente a permis de suivre l'évolution de mortiers de référence, et de composites mortier-polymère dans des conditions proches de celles rencontrées dans un réseau d'assainissement. Ainsi, un prétraitement abiotique de deux semaines à l'hydrogène sulfuré a permis de montrer que la présence de polymère n'influe pas sur le comportement des mortiers. En effet, à l'issue de ce prétraitement, tous les mortiers présentent un noircissement en surface, ainsi qu'un pH qui se situe autour de 7.

Suite à ce prétraitement, les mortiers ont été recouverts de boues activées, et maintenus dans une enceinte de biodétérioration à une concentration en H<sub>2</sub>S de 30 ppm. Des observations visuelles ont montré des caractéristiques communes à toutes les formulations (Tableau IV.53). En effet, des produits de détérioration ont pu être identifiés à la surface de tous les mortiers, indépendamment de leur formulation. Une chute du pH de surface jusqu'à des valeurs autour de 5 a également été constatée pour toutes les formulations. Enfin une augmentation des dimensions des mortiers entre 0,5 et 0,7 mm a été mise en évidence pour toutes les formulations.

Afin de discriminer les formulations, les mortiers ont été scannés et analysés par traitement d'image et observés au MEB. Les résultats obtenus après traitement d'image ont permis d'identifier un front de détérioration sur tous les échantillons. La comparaison de deux profils pour chaque formulation a montré cependant que ce front de détérioration n'était pas homogène sur l'épaisseur des échantillons. Toutefois, la mesure des profondeurs de détérioration a permis de montrer que le composite mortier-polymère CM-230 ER est celui qui est le plus détérioré. Ce résultat a été confirmé par la détermination du ratio entre la surface détériorée et la surface totale des échantillons. Ce même ratio a mis en évidence une meilleure résistance des composites mortier-polymère CM-330. La réalisation de cet essai sur trois profils ou plus permettrait de confirmer les tendances observées, notamment concernant le ratio surface détériorée/surface totale, pour lequel des écarts-types n'ont pas pu être déterminés. Toutefois, il est important de rappeler que ce ratio dépend de la géométrie des échantillons. Concernant les observations au MEB, les cartographies des éléments ont montré une accumulation de soufre à la surface des mortiers, qui s'accompagne d'une décalcification des mortiers.

Une analyse de la perte de masse globale obtenue après sonication des mortiers a été réalisée. Cependant, cette analyse n'a pas permis de discriminer les formulations entre elles. Les observations des échantillons ont montré que suite au traitement aux ultrasons, la couche dégradée n'a pas été arrachée complètement pour tous les échantillons. L'adaptation du protocole peut alors être envisagée en allongeant par exemple le temps de traitement, ou en augmentant la fréquence.

Tableau IV.53 – Caractéristiques principales des mortiers détériorés

Formulation	Référence	CM-230 ER	CM-330
<b>Aspect visuel final</b>	Présence de produits de biodétérioration en surface		
<b>Profondeur de détérioration (mm)</b>	0,7 – 0,5	1,0 – 0,9	0,7 – 0,4
<b>Surface détériorée/Surface totale (%)</b>	9,5 – 8,7	13,4 – 10,5	6,9 – 8,0
<b>Perte de masse globale (g)</b>	-0,8 ± 0,5	-0,6 ± 0,2	-0,8 ± 0,3

Enfin, il est possible de comparer l'échantillon de mortier CM-330 (qui est celui qui présente la

meilleure résistance à la biodétérioration dans cette étude) à un mortier formulé à partir de ciment d'aluminates de calcium (CAC) et exposé dans la même enceinte de biodétérioration durant 4 mois également (Figure IV.162). Dans le cas du mortier à base de CAC, aucun front de détérioration n'apparaît sur le scan. Ainsi, contrairement à des mortiers formulés avec du CEM I, la modification des mortiers par ajouts de polymères ne permet d'empêcher la biocolonisation des mortiers à base de CEM I dans les conditions d'un réseau d'assainissement.

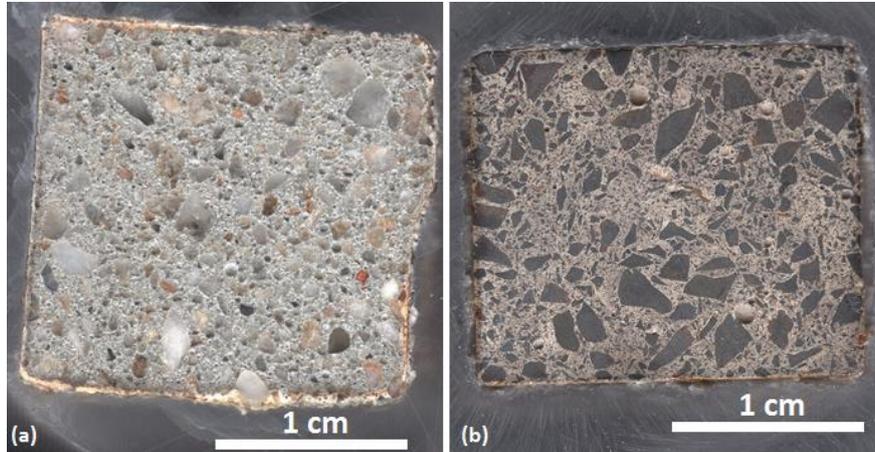


Figure IV.162 – Comparaison de deux mortiers exposés 4 mois à l' $H_2S$  en présence de boues activées : (a) échantillon de mortier CM-230 ER ; (b) échantillon de mortier à base de ciment d'aluminates de calcium

## Conclusions du chapitre IV

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la bioréceptivité de matériaux composites mortier-polymère suite à l'interaction avec des micro-organismes. Pour ce faire, les études ont été menées sur des mortiers à l'état durci. Afin de recréer des conditions observées in-situ, deux cas de biocolonisation ont été considérés : la bioaltération par des micro-algues rencontrées lors d'applications de protection et/ou réparation de façades de bâtiments, et la biodétérioration en présence d'hydrogène sulfuré rencontrées dans les réseaux d'assainissement.

Une première partie a consisté à caractériser les matériaux avant essai. L'influence d'un séchage des mortiers à l'air libre sur leurs caractéristiques à l'état durcis a mise en évidence. Une étude menée sur la rugosité des mortiers a permis d'identifier des paramètres permettant une description plus précise des surfaces en trois dimensions (en comparaison aux paramètres Ra ou Sa couramment utilisés dans la littérature). De plus, il a été montré que si lors d'une cure sans séchage la présence de polymère permettait de réduire la porosité à l'eau des mortiers, l'effet contraire a lieu en cas d'exposition des matériaux à un flux d'air au jeune âge. Ce résultat est de premier ordre dans le but de garantir une protection ou une réparation des surfaces qui soit de bonne qualité.

Une seconde partie a porté sur la bioaltération de ces matériaux dans le cadre d'une interaction avec des micro-algues. De premiers résultats semblent montrer des différences du point de vue la chromaticité des mortiers selon la cure appliquée. Mais, ces essais n'ont pas permis de discriminer les formulations entre elles in fine. Les principales causes identifiées sont la contamination des milieux d'une part, et le pH de surface des mortiers d'autre part qui se situe toujours autour de 9 après trois mois d'essai. Un prétraitement abiotique devra à l'avenir être appliqué afin d'abaisser le pH de surface des composites mortier-polymère à des valeurs favorisant le développement microbien. Cette observation permet en revanche de renforcer l'hypothèse développée dans le chapitre précédent, attribuant les taux de carbonates détectés par analyse thermogravimétrique non pas à une carbonatation des mortiers en présence de polymère, mais à la réaction de ces polymère avec les ions calcium présents dans la solution interstitielle.

Dans une dernière partie, les mortiers ont été placés dans des conditions recréant l'environnement d'un réseau d'assainissement. Un prétraitement abiotique a été appliqué, conduisant à la réduction du pH de surface de tous les mortiers vers des valeurs avoisinant 6. Des modifications des propriétés des échantillons ont également pu être observées à l'issue de quatre mois d'exposition des échantillons à l'hydrogène sulfuré et en présence d'un consortium de micro-organismes représentatifs de la population susceptible d'être rencontrée dans une canalisation. Les résultats obtenus ont montré que les composites mortier-polymère ont un comportement similaire à un mortier non modifié formulé à base de ciment CEM I. Il en ressort, de plus, que les formulations contenant du polymère styrène-acrylate (CM-230 ER) sont les plus dégradées dans de telles conditions. En revanche les résultats obtenus avec du polymère acrylique (CM-330) sont encourageants. La nature du polymère influe donc sur la bioréceptivité des mortiers en présence d'hydrogène sulfuré.

De manière générale, la biocolonisation de matériaux composites mortier-polymère mériterait d'être approfondie, que ce soit pour la bioaltération ou la biodétérioration. Des différences de comportements semblent exister selon le type de polymère employé, et le mode de cure appliqué. Il convient donc de réadapter les méthodes d'essai en tenant compte des remarques mis en évidence dans ces travaux.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**



## Conclusion générale

Les composites mortier-polymère sont des matériaux utilisés pour la protection et/ou la réparation des surfaces en béton. De nombreuses études se sont d'ores et déjà intéressées aux propriétés de ces matériaux, mais aucune d'entre elles ne tient réellement compte du fait que ces matériaux sont appliqués avec une épaisseur de l'ordre de quelques millimètres à quelques centimètres d'épaisseur. Ainsi, ces travaux ont porté sur l'étude des composites mortier-polymère en couche mince.

Pour cela, deux polymères ont été retenus : un polymère acrylique et un copolymère styrène-acrylate. Suite à une campagne d'essais visant à caractériser les polymères, deux thématiques ont été approfondies : l'hydratation et séchage à l'air libre de composites mortier-polymère au jeune âge d'une part, et leur bioréceptivité à l'état durci d'autre part.

La campagne de caractérisation des polymères a permis d'identifier trois températures caractéristiques pour chaque polymère : la température de transition vitreuse, la température minimale de formation de films continus de polymère (TMFF) et la température de dégradation. Les résultats ont montré que les deux polymères ont des températures de transition vitreuse négative, ce qui permet aux polymères d'être toujours à l'état caoutchoutique à température ambiante. Concernant la température minimale de formation de films, il a été montré que le copolymère styrène-acrylate a une TMFF plus élevée, qui se situe entre 20°C et 25°C. Le polymère acrylique a quant à lui une TMFF comprise entre 13°C et 20°C. Les deux polymères se dégradent entre 300°C et 450°C, à savoir dans la plage de température correspondant à la dégradation de la portlandite. Enfin, des essais de tensiométrie ont montré que les deux polymères ont pour effet de diminuer la tension superficielle des solutions. Toutefois, il a été montré que cet effet est plus important dans le cas du polymère acrylique.

Tout d'abord, l'hydratation de pâtes de ciment a été suivie en présence de polymères. Les résultats de cette étude ont montré que les polymères ont tous deux un effet retardateur de prise. Des études complémentaires ont mis en évidence une plus grande affinité du copolymère styrène-acrylate avec le ciment, avec des taux de recouvrement suffisants pour limiter l'accès aux sites de nucléation. A contrario, dans le cas du polymère acrylique, l'adsorption du polymère à la surface des grains de ciment est faible, et ne permet pas seule d'expliquer les retards de prises observés. En revanche, une analyse thermogravimétrique a montré que la présence de polymère ne limite pas l'hydratation des pâtes de ciment à long terme, mais entraîne des modifications des réactions d'hydratation. En effet, les deux polymères étudiés s'hydrolysent et réagissent avec les ions calcium présents dans la solution interstitielle pour former de l'acétate de calcium. Cependant, des différences ont été mises en évidence entre les deux polymères du point de vue de la formation des hydrates. Le copolymère styrène-acrylate favorise la formation de portlandite, tandis que le polymère acrylique favorise la formation de silicates de calcium hydratés.

Par la suite, des composites mortier-polymère ont été formulés et leur séchage à l'air libre a été suivi au jeune âge. Pour cela, les mortiers ont été exposés à un flux d'air sec à une température supérieure à la TMFF des deux polymères. De manière globale, il a été montré que la présence de polymère ne permet pas de limiter l'évaporation de l'eau lors dans de telles conditions. Dans la majorité des cas, il a effectivement été montré que les polymères conduisent à une augmentation des pertes d'eau par évaporation. Cette étude a également permis d'évaluer l'impact de l'épaisseur des mortiers sur leur

séchage au jeune âge. Concernant cet aspect, une épaisseur critique a été mise en évidence, à partir de laquelle il reste suffisamment d'eau dans les mortiers pour permettre leur hydratation complète. En outre, les résultats ont montré que cette épaisseur seuil était plus importante dans le cas des composites mortier-polymère que pour les mortiers non modifiés. Enfin, il a été montré que la nature du polymère a une influence sur le temps de séchage, défini dans ces travaux comme étant la durée pendant laquelle le taux de séchage reste maximal avant de décroître. Ainsi, il a pu être observé que de plus grandes quantités de polymère acrylique engendrent un temps de séchage plus court. L'effet contraire a été observé dans le cas du copolymère styrène-acrylate.

Dans un second temps, la bioréceptivité des composites mortier-polymère a été étudiée à l'état durcis. Au préalable, une campagne de caractérisation des matériaux à l'état durcis a été menée, visant à caractériser l'état de surface et la porosité à l'eau des mortiers. Concernant l'état de surface des mortiers, des essais de rugosité ont été réalisés et des paramètres en trois dimensions permettant d'obtenir une description fidèle des surfaces des mortiers ont été identifiés. Ces essais ont mis en évidence l'influence du mode de cure des mortiers sur leur état de surface : un séchage à l'air libre engendre une augmentation de la rugosité des mortiers. Concernant la porosité à l'eau des mortiers, les essais ont montré que dans le cas d'une cure favorisant à la fois l'hydratation du ciment et la formation de films continus de polymères, la porosité à l'eau des composites mortier-polymère est plus faible que celle de mortiers non modifiés. En revanche, en cas de séchage à l'air libre des mortiers, la présence de polymère ne permet plus de réduire la porosité à l'eau par rapport à des mortiers non modifiés. De plus, dans tous les cas le séchage à l'air libre a un impact négatif sur la porosité à l'eau des mortiers.

L'étude de la bioréceptivité des composites mortier-polymère a été menée en se plaçant dans deux configurations : la protection de façades de bâtiment et la protection de canalisation de réseaux d'assainissement. Dans le premier cas, la bioaltération des composites mortier-polymère par des micro-algues a été suivie au cours du temps. Dans le second cas, la biodétérioration de ces matériaux en présence d'hydrogène sulfuré et d'un consortium de micro-organismes représentatif des populations présentes dans les réseaux d'assainissement a été étudiée. Les essais de bioaltération mis en œuvre ont permis d'entrevoir un impact du mode de cure sur la biocolonisation des mortiers en contact avec des suspensions de micro-algues (chromaticité). Toutefois, les essais tels que mis en œuvre n'ont pas permis de discriminer les formulations entre elles. Les principales causes identifiées sont la contamination des milieux d'une part, et le pH de surface des mortiers d'autre part qui se situe toujours autour de 9 après trois mois d'essai.

Enfin, l'étude de la biodétérioration des composites mortier-polymère en présence d'hydrogène sulfuré a montré que ces matériaux ont un comportement semblable à des mortiers non modifiés, formulés à partir de ciment CEM I. De plus, la nature du polymère a une influence sur la résistance des composites mortier-polymère à la biodétérioration dans les conditions d'un réseau d'assainissement. En effet, les mortiers formulés avec des copolymères styrène-acrylate ont montré des profondeurs de détérioration supérieures à celles observées dans les cas de mortiers non modifiés. A contrario, les composites mortier-polymère formulés avec des polymères acryliques sont ceux qui ont présentés les profondeurs de détérioration les plus faibles.

## Perspectives

Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives d'études tant sur la thématique de séchage à l'air libre que sur la bioréceptivité des composites mortier-polymère. Ces perspectives sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

Tout d'abord, pour aller plus loin sur la connaissance des propriétés des composites mortier-polymère lors d'un séchage à l'air libre au jeune âge, il serait intéressant d'étudier la composition minéralogique de ces matériaux, et de la comparer à des formulations similaires non exposées à un séchage. De plus, l'observation de la microstructure de ces matériaux permettrait de déterminer l'influence des conditions de cure sur la morphologie des hydrates formés, et sur la formation de films continus de polymères dans la microstructure des mortiers.

Il serait également important de s'intéresser à l'influence de la température de cure sur le séchage et la composition minéralogique de ces matériaux. La réalisation de l'essai de séchage à une température inférieure à la température minimale de formation de film des polymères pourrait alors être mise en œuvre.

En outre, des mortiers pourraient être exposés en conditions réelles afin de les confronter aux mortiers étudiés au laboratoire. Enfin, forts de toutes ces connaissances, la modélisation du comportement des composites mortier-polymère séchés à l'air libre pourrait être envisagée. Ainsi, des prédictions pourraient être faites quel que soit le milieu considéré. Une telle étude permettrait alors de formuler des recommandations tenant compte des spécificités du milieu.

Du point de vue de la bioréceptivité des composites mortier-polymère, la réalisation de l'essai de bioaltération suite à un prétraitement abiotique abaissant le pH de surface des mortiers à des valeurs avoisinant 6 permettrait de déterminer l'influence de la formulation des mortiers sur leur résistance à la bioaltération par des micro-algues. Pour cela, les dispositifs d'étude doivent être adaptés afin de garantir des conditions stériles, permettant d'éviter la contamination des suspensions micro-algales. La variation du ratio P/C dans les mortiers étudiés permettrait également de mettre en évidence l'influence de la teneur en polymère sur la résistance des mortiers à la bioaltération. Enfin, concernant l'étude de la biodétérioration des composites mortier-polymère en présence d'hydrogène sulfuré, une optimisation du protocole de traitement aux ultrasons permettrait de discriminer les formulations de mortiers par la détermination de leur perte de masse globale. De plus, des échantillons pourraient être exposés in-situ, afin de comparer les observations sur site à celles faites lors des études en laboratoire. À terme, des modèles comportementaux pourraient être réalisés afin de permettre la prédiction de la durabilité des composites mortier-polymères dans des environnements spécifiques.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### A

- [AFRI95] AFRIDI, M.U.K. ; OHAMA, Y. ; ZAFAR IQBAL, M. ; DEEMURA, K.: Water Retention and Adhesion of Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars. *Cement and Concrete Composites*, vol. 17 (1995), p. 113–118
- [AFRI03] AFRIDI, M.U.K. ; OHAMA, Y. ; DEMURA, K. ; IQBAL, M.Z.: Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 11 (2003), p. 1715–1721
- [AGGA07] AGGARWAL, L.K. ; THAPLIYAL, P.C. ; KARADE, S.R.: Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsions. *Construction and Building Materials*, vol. 21, n° 2 (2007), p. 379–383
- [ALTI97] ALTIERI, A. ; RICCI, S.: Calcium uptake in mosses and its role in stone biodeterioration. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 40, n° 2 (1997), p. 201–204
- [AMBA08] AMBA, J.C.: *Caractérisation des gradients de propriétés d'une couche de mortier et influence sur la fissuration : Expérimentation et Modélisation*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008
- [AMBA09] AMBA, J.C. ; BALAYSSAC, J.P. ; DÉTRICHÉ, C.H.: Characterisation of differential shrinkage of bonded mortar overlays subjected to drying. *Materials and Structures*, vol. 43 (2009), p. 297–308
- [ARIN96] ARIÑO, X. ; SAIZ-JIMENEZ, C.: Factors affecting the colonization and distribution of cyanobacteria, algae and lichens in ancient mortars. Proceeding of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin (Germany), 1996, p. 725–731
- [ATKI91] ATKINS, K.M. ; EDMONDS, R.N. ; MAJUMDAR, A.J.: The hydration of Portland and aluminous cements with added polymer dispersions. *Journal of Materials Science*, vol. 26, n° 9 (1991), p. 2372–2378

### B

- [BARB06a] BARBEROUSSE, H.: *Étude de la diversité des algues et des cyanobactéries colonisant les revêtements de façade en France et recherche des facteurs favorisant leur implantation*. Thèse de doctorat, Museum national d'histoire naturelle-MNHN PARIS, 2006
- [BARB06b] BARBEROUSSE, H. ; LOMBARDO, R.J. ; TELL, G. ; COUTÉ, A.: Factors involved in the colonisation of building façades by algae and cyanobacteria in France. *Biofouling*, vol. 22, n° 2 (2006), p. 69–77
- [BARB06c] BARBEROUSSE, H. ; RUIZ, G. ; GLOAGUEN, V. ; LOMBARDO, R.J. ; DJEDIAT, C. ; MASCARELL, G. ; CASTAING, J.C.: Capsular polysaccharides secreted by building façade colonisers: characterisation and adsorption to surfaces. *Biofouling*, vol. 22, n° 6 (2006), p. 361–370

- [BARB06d] BARBEROUSSE, H. ; TELL, G. ; YÉPRÉMIAN, C. ; COUTÉ, A.: Diversity of algae and cyanobacteria growing on building façades in France. *Algological Studies*, n° 120 (2006), p. 83–116
- [BARB07] BARBEROUSSE, H. ; RUOT, B. ; YÉPRÉMIAN, C. ; BOULON, G.: An assessment of façade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria. *Building and Environment*, vol. 42, n° 7 (2007), p. 2555–2561
- [BARL04] BARLUENGA, G. ; HERNANDEZ-OLIVARES, F.: SBR latex modified mortar rheology and mechanical behaviour. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 3 (2004), p. 527–535
- [BARO94] BAROGHEL-BOUNY, V.: *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1994
- [BARO02a] BAROGHEL-BOUNY, V. ; CHAUSSADENT, T. ; CROQUETTE, G. ; DIVET, L. ; GAWSEWITCH, J. ; GODIN, J. ; HENRY, D. ; PLATRET, G. ; VILLAIN, G.: Détermination du degré d’hydratation du ciment dans les bétons par perte au feu. *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons. Méthodes de mesure et d’essai de laboratoire, Techniques et Méthodes des LPC*. LCPC, Paris, 2002, p. 12–16
- [BARO02b] BAROGHEL-BOUNY, V. ; CHAUSSADENT, T. ; CROQUETTE, G. ; DIVET, L. ; GAWSEWITCH, J. ; GODIN, J. ; HENRY, D. ; PLATRET, G. ; VILLAIN, G.: Suivi de l’hydratation du ciment et de l’évolution des phases solides dans les bétons par analyse thermique. *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons. Méthodes de mesure et d’essai de laboratoire, Techniques et Méthodes des LPC*. LCPC, Paris, 2002, p. 17–22
- [BEEL05] BEELDENS, A. ; VAN GEMERT, D. ; SCHORN, H. ; OHAMA, Y. ; CZARNECKI, L.: From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer-modified concrete. *Materials and Structures*, vol. 38, n° 280 (2005), p. 601–607
- [BENT07] BENTZ, D.P.: Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes. *Materials and Structures*, vol. 40, n°10 (2007), p. 1073–1080
- [BENT11] BENTZ, D.P. ; PELTZ, M.A. ; DURAN-HERRERA, A. ; VALDEZ, P. ; JUAREZ, C.A.: Thermal properties of high-volume fly ash mortars and concrete. *Journal of Building Physics*, vol. 34, n°3 (2011), p. 263–275
- [BERR15] BERRY, J.D. ; NEESON, M.J. ; DAGASTINE, R.R. ; CHAN, D.Y.C. ; TABOR, R.F.: Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 454 (2015), p. 226–237
- [BERT04] BERTRON, A.: *Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques: Cas particulier des effluents d’élevage*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2004
- [BERT07] BERTRON, A. ; DUCHESNE, J. ; ESCADEILLAS, G.: Degradation of cement pastes by organic acids. *Materials and Structures*, vol. 40, n° 3 (2007), p. 341–354

- [BETI09] BETIOLI, A.M. ; HOPPE FILHO, J. ; CINCOTTO, M.A. ; GLEIZE, P.J.P. ; PILEGGI, R.G.: Chemical interaction between EVA and Portland cement hydration at early-age. *Construction and Building Materials*, vol. 23, n° 11 (2009), p. 3332–3336
- [BOUT07] BOUTTI, S. ; URVOY, M. ; DUBOIS-BRUGGER, I. ; GRAILLAT, C. ; BOURGEAT-LAMI, E. ; SPITZ, R.: Influence of Low Fractions of Styrene/Butyl Acrylate Polymer Latexes on Some Properties of Ordinary Portland Cement Mortars. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, n° 1 (2007), p. 33–45
- [BRUM11] BRUMAUD, C.: *Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011
- [BRYD99] BRYDSON J.A.: 10 - Polyethylene. *Plastics Materials (Seventh Edition)*. Butterworth-Heinemann, J.A. Brydson, 1999, p. 205–246

C

- [CAPE05] CAPERNER, J.C.M.: Effect of admixtures on the fresh and hardened properties of modern rendering systems. Proceeding of the International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, Cape Town (South Africa), 2005
- [CHAR99] CHARMEAU, J.Y. ; GERIN, P.A. ; VOVELLE, L. ; SCHIRRE, R. ; HOLL, Y.: Adhesion of latex films. Part III. Surfactant effects at various peel rates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 13, n° 2 (1999), p. 203–215
- [CLEM12] CLEMENT-LAROSIERE, B.: *Etude de la croissance de Chlorella vulgaris en photobioréacteur batch et continu, en présence de concentrations élevées de CO2*. Thèse de doctorat, École Centrale Paris, 2012
- [COEC07] COECOR EUROPEAN COMMITTEE FOR THE STUDY OF CORROSION AND PROTECTION OF PIPES: *Réseaux et ouvrages publics d'assainissement. Altération et corrosion, Prévention et protection* (2007)
- [COUR16a] COURARD, L. ; BISSONNETTE, B.: Réparation des ouvrages en béton armé - Partie 1 : Pathologies et diagnostic. *Techniques de l'Ingénieur. Analyse Chimique et Caractérisation* (2016)
- [COUR16b] COURARD, L. ; BISSONNETTE, B.: Réparation des ouvrages en béton armé - Partie 2 : Compatibilité et performances. *Techniques de l'Ingénieur. Analyse Chimique et Caractérisation* (2016)
- [CRIS03] CRISPIM, CEZAR A. ; GAYLARDE, P.M. ; GAYLARDE, C.C.: Algal and Cyanobacterial Biofilms on Calcareous Historic Buildings. *Current Microbiology*, vol. 46, n° 2 (2003), p. 79–82
- [CZER56] CZERNIN, B.: Cementkemi för byggare. *Svesnka Cement Föreningen* (1956). — Cité par [MOUN03]

D

- [DAKA12] DAKAL, T.C. ; CAMEOTRA, S.S.: Microbially induced deterioration of architectural heritages: routes and mechanisms involved. *Environmental Sciences Europe*, vol. 24, n° 1 (2012), p. 36
- [DALO14] DALOD, E. ; GOVIN, A. ; GUYONNET, R. ; GROSSEAU, P. ; LORS, C. ; DAMIDOT, D.: Influence of the chemical composition of mortars on algal biofouling. Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminates, Avignon (France), 2014, p. 523–534

- [DALO15] DALOD, E.: *Influence de la composition chimique de mortiers sur leur biodétérioration par les algues*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015
- [DECT97] DECTER, M.H.: Durable concrete repair — Importance of compatibility and low shrinkage. *Construction and Building Materials*, vol. 11 (1997), p. 267–273
- [DEFE11] DE FERRI, L. ; LOTTICI, P.P. ; LORENZI, A. ; MONTENERO, A. ; SALVIOLI-MARIANI, E.: Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 12, n°4 (2011), p. 356–363
- [DELA02] DE LARRARD, F.: 4. Le béton durcissant. *Construire en béton: l'essentiel sur les matériaux*. Presses des Ponts, 2002, p. 55–70
- [DEMU08] DE MUYNCK, W. ; COX, K. ; DE BELIE, N. ; VERSTRAETE, W.: Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete. *Construction and Building Materials*, vol. 22, n° 5 (2008), p. 875–885
- [DEMU09a] DE MUYNCK, W. ; DE BELIE, N. ; VERSTRAETE, W.: Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, n° 3 (2009), p. 163–170
- [DEMU09b] DE MUYNCK, W. ; RAMIREZ, A.M. ; DE BELIE, N. ; VERSTRAETE, W.: Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 63, n° 6 (2009), p. 679–689
- [DERU91] DERUELLE, S.: Rôle du support dans la croissance des microorganismes. *Materials and Structures*, vol. 24, n° 3 (1991), p. 163–168
- [DETR84] DETRICHE, C.H. ; GALLIAS, J.L. ; GRANDET, J. ; MASO, J.C.: Mouvements d'eau, hydratation et comportement mécanique des mortiers d'enduit. *Matériaux et Constructions*, vol. 17, n° 100 (1984), p. 297–302
- [DIMM05] DIMMIG-OSBURG, A.: New model for the formation of the microstructure of polymer-modified mortar. *BFT*, vol. 10 (2005), p. 27–36
- [DONL02] DONLAN, R.M. ; COSTERTON, J.W.: Biofilms: Survival Mechanisms of Clinically Relevant Microorganisms. *Clinical Microbiology Reviews*, vol. 15, n° 2 (2002), p. 167–193
- [DU05] DU, L. ; FOLLIARD, K.J.: Mechanisms of air entrainment in concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 8 (2005), p. 1463–1471
- [DUBO00] DUBOSC, A.: *Étude du développement de salissures biologiques sur les parements en béton : Mise au point d'essais accélérés de vieillissement*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2000
- [DUBO01] DUBOSC, A. ; ESCADEILLAS, G. ; BLANC, P.J.: Characterization of biological stains on external concrete walls and influence of concrete as underlying material. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 11 (2001), p. 1613–1617

E

- [ECKE90] ECKERSLEY, S.T. ; RUDIN, A.: Mechanism of Film Formation From Polymer Latexes. *Journal of Coatings Technology*, vol. 61 (1990), p. 89–100. — Cité par [KEDD97]
- [ECKE94a] ECKERSLEY, S.T. ; RUDIN, A.: Drying behavior of acrylic latexes. *Progress in Organic Coatings*, vol. 23, n° 4 (1994), p. 387–402

- [ECKE94b] ECKERSLEY, S.T. ; RUDIN, A.: The film formation of acrylic latexes: A comprehensive model of film coalescence. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 53, n° 9 (1994), p. 1139–1147
- [EMMO93] EMMONS, P.H. ; VAYSBURD, A. M.: A rational approach to durable concrete repairs. *Concrete International*, vol. 15, n° 9 (1993), p. 40–45
- [EMMO94] EMMONS, P.H. ; VAYSBURD, M.: Factors affecting the durability of concrete repair: the contractor’s viewpoint. *Construction and Building Materials*, vol. 8, n° 1 (1994), p. 5–16
- [EMMO96] EMMONS, P.H. ; VAYSBURD, M.: System concept in design and construction of durable concrete repairs. *Construction and Building Materials*, vol. 10, n° 1 (1996), p. 69–75
- [ESCA03] ESCADEILLAS, G. ; DUBOSC, A. ; BLANC, P.: Caractérisation en laboratoire de la croissance d’algues sur les parements en béton. Proceeding of the RILEM International Conference on Microbial Impact on Building Materials, Lisbon (Portugal), 2003
- [ESCA07] ESCADEILLAS, G. ; BERTRON, A. ; BLANC, P. ; DUBOSC, A.: Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 1: Development of the growth tests. *Materials and Structures*, vol. 40, n° 10 (2007), p. 1061–1071
- [ESCA09] ESCADEILLAS, G. ; BERTRON, A. ; RINGOT, E. ; BLANC, P.J. ; DUBOSC, A.: Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 2: Quantification of growths. *Materials and Structures*, vol. 42, n° 7 (2009), p. 937–945

F

- [FENE17] FENEUIL, B. ; PITOIS, O. ; ROUSSEL, N.: Effect of surfactants on the yield stress of cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 100 (2017), p. 32–39
- [FLAT01] FLATT, R.J. ; HOUST, Y.F.: A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 8 (2001), p. 1169–1176
- [FRIT08] FRITZ-FEUGEAS, F. ; CORNET, A. ; TRIBOLLET, B.: *Biodétérioration des matériaux - Action des micro-organismes, de l’échelle nanométrique à l’échelle macroscopique*. Technosup, Ellipses, 2008

G

- [GARR08] GARRETT, T.R. ; BHAKOO, M. ; ZHANG, Z.: Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Progress in Natural Science*, vol. 18, n° 9 (2008), p. 1049–1056
- [GAYL99] GAYLARDE, C.C. ; MORTON, L.H.G.: Deteriogenic biofilms on buildings and their control: A review. *Biofouling*, vol. 14, n° 1 (1999), p. 59–74
- [GAYL05] GAYLARDE, C.C. ; GAYLARDE, P.M.: A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 55 (2005), p. 131–139
- [GAYL11] GAYLARDE, C.C. ; MORTON, L.H.G. ; LOH, K. ; SHIRAKAWA, M.A.: Biodeterioration of external architectural paint films – A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 65, n° 8 (2011), p. 1189–1198
- [GENE05] GENEL, F. ; BLANCHARD, N. ; RUOT, B.: *Salissures de façade : comment les éviter?, Guide Pratique* : CSTB, 2005

- [GERI99] GERIN, P.A. ; GROHENS, Y. ; SCHIRRE, R. ; HOLL, Y.: Adhesion of latex films. Part IV. Dominating interfacial effect of the surfactant. *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 13, n° 2 (1999), p. 217–236
- [GILL90] GILLATT, J.W.: The biodeterioration of polymer emulsions and its prevention with biocides. *International Biodeterioration*, vol. 26, n° 2 (1990), p. 205–216
- [GILL04] GILLATT, J.W.: The microbial spoilage of polymer dispersions and its prevention. *Directory of Microbicides for the Protection of Materials*. Springer The Netherlands, 2004 p. 219–249
- [GIOV13] GIOVANNACCI, D. ; LECLAIRE, C. ; HORGNIÉS, M. ; ELLMER, M. ; MERTZ, J.D. ; ORIAL, G. ; CHEN, J. ; BOUSTA, F.: Algal colonization kinetics on roofing and façade tiles: Influence of physical parameters. *Construction and Building Materials*, vol. 48 (2013), p. 670–676
- [GOTO06] GOTO, T.: *Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2006
- [GRAN17] GRANDCLERC, A.: *Compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement : étude expérimentale et modélisation*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2017
- [GRAN18a] GRANDCLERC, A. ; GUEGUEN-MINERBE, M. ; CHAUSSADENT, T.: Accelerated biodeterioration test of cementitious materials in sewer networks. Proceeding of the RILEM MCI PRO 123, Toulouse (France), 2018
- [GRAN18b] GRANDCLERC, A. ; GUEGUEN-MINERBE, M. ; NOUR, I. ; DOMINIQUE, N. ; DANGLA, P. ; CHAUSSADENT, T.: Construction d'outils opérationnels pour l'évaluation du comportement des matériaux cimentaires en réseau d'assainissement. *TSM (Technique, Sciences, Méthodes)*, n° 10 (2018), p. 75–87
- [GROS15] GROSSEAU, P. ; DALOD, E. ; GOVIN, A. ; LORS, C. ; GUYONNET, R. ; DAMIDOT, D.: Effect of the Chemical Composition of Building Materials on Algal Biofouling. 27<sup>th</sup> Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in conjunction with the 69<sup>th</sup> RILEM Week, Melbourne (Australia), 2015, p. 735–744
- [GU98] GU, J.D. ; FORD, T.E. ; BERKE, N.S. ; MITCHELL, R.: Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 41, n°2 (1998), p. 101–109
- [GUIL95a] GUILLITTE, O.: Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. *Science of the total environment*, vol. 167, n° 1-3 (1995), p. 215–220
- [GUIL95b] GUILLITTE, O. ; DREESSEN, R.: Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials. *Science of the total environment*, vol. 167, n° 1-3 (1995), p. 365–374

## H

- [HASS00] HASSAN, K.E. ; ROBERY, P.C. ; AL-ALAWI, L.: Effect of hot-dry curing environment on the intrinsic properties of repair materials. *Cement and Concrete Composites*, vol. 22, n° 6 (2000), p. 453–458

- [HERI12] HERRISON, J.: *Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement : étude comparative du ciment d'aluminat de calcium et du ciment Portland*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2012
- [HERN16] HERNANDEZ-BAUTISTA, E. ; BENTZ, D.P. ; SANDOVAL-TORRES, S. ; DE CANO-BARRITA, P.F.J.: Numerical simulation of heat and mass transport during hydration of Portland cement mortar in semi-adiabatic and steam curing conditions. *Cement and Concrete Composites*, vol. 69 (2016), p. 38–48
- [HEWL03] HEWLETT, P.: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. London, Hewlett P.C., 2003
- [HOT14] HOT, J. ; BESSAIES-BEY, H. ; BRUMAUD, C. ; DUC, M. ; CASTELLA, C. ; ROUSSEL, N.: Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 63 (2014), p. 12–19
- [HWA64] HWA, J.C.H.: Mechanism of film formation from latices. Phenomenon of flocculation. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, vol. 2, n° 2 (1964), p. 785–796

I

- [IDRR18] IDRRIM (Institut Des Routes, des Rues et des Infrastructures pour la Mobilité) : *Rapport Observatoire National de la Route 2018*, Paris (2018)
- [ISLA91] ISLANDER, R.L. ; DEVINNY, J.S. ; MANSFELD, F. ; POSTYN, A. ; SHIH, H.: Microbial Ecology of Crown Corrosion in Sewers. *Journal of Environmental Engineering*, vol. 117, n°6 (1991), p. 751–770
- [ISMA93] ISMAIL, N. ; NONAKA, T. ; NODA, S. ; MORI, T.: Effect of carbonation on microbial corrosion of concretes. *Journal of Construction Management and Engineering*, vol. 20, n°474 (1993), p. 133–138

J

- [JAHN98] JAHN, A. ; NIELSEN, P.H.: Cell biomass and exopolymer composition in sewer biofilms. In: *Water Science and Technology*, vol. 37, n° 1 (1998), p. 17–24
- [JANS12] JANSEN, D. ; GOETZ-NEUNHOEFFER, F. ; LOTHENBACH, B. ; NEUBAUER, J.: The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 1 (2012), p. 134–138
- [JENN00] JENNINGS, H.M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 1 (2000), p. 101–116
- [JOHN02] JOHN, D.M.: Orders Chaetophorales, Klebsormidiales Microsporales, Ulotrichales. *The freshwater algal flora of the British Isles*, 2002, p. 433–468
- [JOLI98] JOLICOEUR, C. ; SIMARD, M.A.: Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. *Cement and Concrete Composites*, vol. 20 (1998), p. 87–101
- [JORF09] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE FRANÇAISE: Vocabulaire de l'environnement (liste de termes, expressions et définitions adoptés). *JORF n°0087*, texte n°38 (2009), p. 6438
- [JOSE12] JOSEPH, A.P. ; KELLER, J. ; BUSTAMANTE, H. ; BOND, P.L.: Surface neutralization and H<sub>2</sub>S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H<sub>2</sub>S concentration. *Water Research*, vol. 46, n°13 (2012), p. 4235–4245

K

- [KARS07] KARSTEN, U. ; LEMBCKE, S. ; SCHUMANN, R.: The effects of ultraviolet radiation on photosynthetic performance, growth and sunscreen compounds in aeroterrestrial biofilm algae isolated from building facades. *Planta*, vol. 225, n° 4 (2007), p. 991–1000
- [KEDD97] KEDDIE, J.L.: Film formation of latex. *Materials Science and Engineering*, vol. 21 (1997), p. 101–170
- [KEDD10] KEDDIE, J.L. ; ROUTH, A.F.: *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*. Springer Science & Business Media, 2010
- [KHEL98] KHELIDJ, A. ; LOUKILI, A. ; BASTIAN, G.: Etude expdrimentale du couplage hydro-chimique dans les bétons en cours de maturation : incidence sur les retraits. *Materials and Structures*, vol. 31 (1998), p. 588–594
- [KHEL02] KHELIDJ, A. ; BAROGHEL-BOUNY, V. ; BASTIAN, G. ; GODIN, J. ; VILLAIN, G.: Transfert dans les bétons et durabilité des ouvrages : Détermination expérimentale des gradients résultants d'une interaction hydratation-séchage dans une dalle en béton. *Études et recherches des LPC* (2002)
- [KONG15] KONG, X. ; EMMERLING, S. ; PAKUSCH, J. ; RUECKEL, M. ; NIEBERLE, J.: Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration. *Cement and Concrete Research*, vol. 75 (2015), p. 23–41
- [KONG16] KONG, X. ; PAKUSCH, J. ; JANSEN, D. ; EMMERLING, S. ; NEUBAUER, J. ; GOETZ-NEUHOEFFER, F.: Effect of polymer latexes with cleaned serum on the phase development of hydrating cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 84 (2016), p. 30–40

L

- [LARB90] LARBI, J.A. ; BIJEN, J.M.J.M.: Interaction of polymers with portland cement during hydration: A study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems. *Cement and Concrete Research*, vol. 20, n° 1 (1990), p. 139–147
- [LCPC96] LCPC ; SETRA : *Choix et application des produits de réparation et de protection des ouvrages en béton*. Guide Technique, 1996
- [LEWI04] LEWIS, L.A. ; MCCOURT, R.M.: Green algae and the origin of land plants. *American Journal of Botany*, vol. 91 (2004), p. 1535–1556
- [LIDE03] LIDE, D.R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. 84<sup>th</sup> ed. CRC Press, 2003
- [LOTH08] LOTHENBACH, B. ; LE SAOUT, G. ; GALLUCCI, E. ; SCRIVENER, K.: Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 6 (2008), p. 848–860
- [LOUT00] LOUTZ, S. ; DINNE, K.: Salissures et altérations des matériaux pierreux par les micro-organismes. *Revue CSTC*, n° 2 (2000), p. 3–13
- [LU17] LU, Z. ; KONG, X. ; ZHANG, C. ; CAI, Y. ; ZHANG, Q. ; ZHANG, Y.: Effect of polymer latexes with varied glass transition temperature on cement hydration. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, n°36 (2017), p. 45264

M

- [MAGN07] MAGNIN, F.: *Morphologie de films de latex bidisperses, après séchage, à différentes échelles*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007
- [MANS14a] MANSO BLANCO, S.: *Bioreceptivity optimisation of concrete substratum to stimulate biological colonization*. Thèse de doctorat, Ghent University, 2014
- [MANS14b] MANSO, S. ; DE MUYNCK, W. ; SEGURA, I. ; AGUADO, A. ; STEPPE, K. ; BOON, N. ; DE BELIE, N.: Bioreceptivity evaluation of cementitious materials designed to stimulate biological growth. *Science of The Total Environment*, vol. 481 (2014), p. 232–241
- [MARC12] MARCEAU, S. ; LESPINASSE, F. ; BELLANGER, J. ; MALLET, C. ; BOINSKI, F.: Microstructure and mechanical properties of polymer-modified mortars. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 16, n° 5 (2012), p. 571–581
- [MARM05] MARMORATO GOMES, C.E. ; PELLEGRINO FERREIRA, O. ; FERNANDES, M.R.: Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes. *Materials Research*, vol. 8, n° 1 (2005), p. 51–56
- [MART14] MARTINEZ, T. ; BERTRON, A. ; ESCADEILLAS, G. ; RINGOT, E.: Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 89 (2014), p. 115–125
- [MEHT06] MEHTA, P.K. ; MONTEIRO, P.J.M.: *CONCRETE Microstructure, Properties, and Materials*. 3<sup>rd</sup> ed. The McGraw-Hill Companies, 2006
- [MERL05] MERLIN, F. ; GUITOUNI, H. ; MOUHOUBI, H. ; MARIOT, S. ; VALLÉE, F. ; VAN DAMME, H.: Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 281, n° 1 (2005), p. 1–10
- [MONT01] MONTENY, J. ; DE BELIE, N. ; VINCKE, E. ; VERSTRAETE, W. ; TAERWE, L.: Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n°9 (2001), p. 1359–1365
- [MORG96] MORGAN, D.R.: Compatibility of concrete repair materials and systems. *Construction and Building Materials*, vol. 10, n° 1 (1996), p. 57–67
- [MOUN03] MOUNANGA, P.: *Étude expérimentale du comportement des pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003
- [MYER99] MYERS, D.: *Surfaces, interfaces and colloids: principles and applications*. 2<sup>nd</sup> ed. vol. 9. J. Wiley, 1999
- [MYER06] MYERS, D.: *Surfactant science and technology*. 3<sup>rd</sup> ed. Hoboken. J. Wiley, 2006

N

- [NF13670] NF EN 13670 : *Exécution des structures en béton*. Norme française (2013)
- [NF1504-1] NF EN 1504-1 : *Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Définitions, prescriptions, maîtrise de la qualité et évaluation de la conformité - Partie 1 : Définitions*. Norme française (2005)

- [NF1504-10] NF EN 1504-10 : *Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Définitions, exigences, maîtrise de la qualité et évaluation de la conformité - Partie 10 : Application sur site des produits et systèmes et contrôle de la qualité des travaux*. Norme française (2017)
- [NF196-1] NF EN 196-1 : *Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances*. Norme française (2016)
- [NF196-3] NF EN 196-3 : *Méthodes d'essais des ciments - Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité*. Norme française (2017)
- [NF197-1] NF EN 197-1 : *Ciments – Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*. Norme française (2012)
- [NFP15-317] NF P15-317 : *Liants hydrauliques – Ciments pour travaux à la mer*. Norme française (2006)
- [NFP15-318] NF P15-318 : *Liants hydrauliques – Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint*. Norme française (2006)
- [NFP18-459] NF P 18-459 : *Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique*. Norme française (2010)
- [NEVI11] NEVILLE, A.M.: *Properties of concrete*. 5<sup>th</sup> ed. Pearson, 2011
- [NGAS13] NGASSAM, I.L.T.: *Durabilité des réparations des ouvrages d'art en béton*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2013
- [NICO08] NICOT, P.: *Interactions mortier-support: éléments déterminants des performances et de l'adhérence d'un mortier*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008

O

- [OHAM87] OHAMA, Y.: Principle of latex modification and some typical properties of latex modified mortars and concretes. *ACI Materials Journal*, vol. 84 (1987), p. 511–518
- [OHAM95] OHAMA, Y.: *Handbook of polymer-modified concrete and mortars: properties and process technology*. William Andrew, 1995
- [OHAM98] OHAMA, Y.: Polymer-based Admixtures. *Cement and Concrete Composites*, vol. 20 (1998), p. 189–212
- [OHSH00] OHSHIMA, A. ; MATSUI, I. ; YUASA, N. ; HENMI, Y.: A Study on Growth of Fungus and Algae on Mortar. *Transactions of the Japan Concrete Institute*, vol. 21 (2000), p. 173–178
- [OKSA06] OKSANEN, I.: Ecological and biotechnological aspects of lichens. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 73, n° 4 (2006), p. 723–734
- [OLLI98] OLLITRAULT-FICHET, R. ; GAUTHIER, C. ; CLAMEN, G. ; BOCH, P.: Microstructural aspects in a polymer-modified cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 28, n° 12 (1998), p. 1687–1693
- [ORTE91] ORTEGA-CALVO, J.J. ; HERNANDEZ-MARINE, M. ; SAIZ-JIMENEZ, C.: Biodeterioration of building materials by cyanobacteria and algae. *International Biodeterioration*, vol. 28, n° 1-4 (1991), p. 165–185

## P

- [PADG94] PADGET, J.C.: Polymers for water-based coatings - A systematic overview. *Journal of Coatings Technology*, vol. 66, n° 839 (1994), p. 89–105. — Cité par [MAGN07]
- [PAGA14] PAGALING, E. ; YANG, K. ; YAN, T.: Pyrosequencing reveals correlations between extremely acidophilic bacterial communities with hydrogen sulphide concentrations, pH and inert polymer coatings at concrete sewer crown surfaces. *Journal of Applied Microbiology*, vol. 117, n°1 (2014), p. 50–64
- [PASC02] PASCAL, S.: *Comportement mécanique de composites mortier-polymère*. Thèse de doctorat, École Centrale Paris, 2002 — Cité par [NICO08]
- [PEBE98] PEBERE, N. ; FESTY, D. ; LEMAITRE, C.: *Biodétérioration des matériaux*. EDP Sciences, 1998
- [PERR84] PERRICHET, A.: Développement de microorganismes à la surface des bétons et enduits. *Matériaux et Construction*, vol. 17, n° 2 (1984), p. 173–177
- [PEYR15] PEYRE LAVIGNE, M. ; BERTRON, A. ; AUER, L. ; HERNANDEZ-RAQUET, G. ; FOUSSARD, J.N. ; ESCADEILLAS, G. ; COCKX, A. ; PAUL, E.: An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design. *Cement and Concrete Research*, vol. 73 (2015), p. 246–256
- [PLAN08] PLANK, J. ; GRETZ, M.: Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 330, n° 2 (2008), p. 227–233
- [POEH75] POEHLIN, G.W. ; VANDERHOFF, J.W. ; WITMEYER, R.J.: Drying of latex films. *Journal of Polymer*, vol. 16, n° 1 (1975), p. 268–273. — Cité par [STEW00]
- [PRIE04] PRIETO, B. ; SILVA, B. ; LANTES, O.: Biofilm quantification on stone surfaces: comparison of various methods. *Science of The Total Environment*, vol. 333, n° 1 (2004), p. 1–7
- [PUTT99] PUTTERMAN, M.: Adhesion between polymers and concrete. Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium, 1999, p. 235–246 — Cité par [NICO08]

## R

- [RAMA01] RAMACHANDRAN, V.S. ; RAMAKRISHNAN, V. ; BANG, S.S.: Remediation of concrete using micro-organisms. *ACI Materials Journal*, vol. 98, n° 1 (2001), p. 3–9
- [RAML12a] RAMLI, M. ; AKHAVAN TABASSI, A.: Effects of Different Curing Regimes on Engineering Properties of Polymer-Modified Mortar. *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 24, n° 4 (2012), p. 468–478
- [RAML12b] RAMLI, M. ; AKHAVAN TABASSI, A.: Effects of polymer modification on the permeability of cement mortars under different curing conditions: A correlational study that includes pore distributions, water absorption and compressive strength. *Construction and Building Materials*, vol. 28, n° 1 (2012), p. 561–570
- [RICH99] RICHARDSON, I.G.: The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n° 8 (1999), p. 1131–1147
- [RICH08] RICHMOND, A.: *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*. John Wiley & Sons, 2008
- [RIND04] RINDI, F. ; GUIRY, M.D.: Composition and spatial variability of terrestrial algal assemblages occurring at the bases of urban walls in Europe. *Phycologia*, vol. 43, n° 3 (2004), p. 225–235

- [RIND07] RINDI, R.: Diversity, distribution and ecology of green algae and cyanobacteria in urban habitats. *Algae and cyanobacteria in extreme environments* (2007), p. 619–638
- [RIND08] RINDI, F. ; GUIRY, M.D. ; LÓPEZ-BAUTISTA, J.M.: Distribution, Morphology, and Phylogeny of Klebsormidium (klebsormidiales, Charophyceae) in Urban Environments in Europe. *Journal of Phycology*, vol. 44, n° 6 (2008), p. 1529–1540
- [ROBE02] ROBERTS, D.J. ; NICA, D. ; ZUO, G. ; DAVIS, J.L.: Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 49, n°4 (2002), p. 227–234
- [ROSE80] ROSENZWEIG, N. ; NARKIS, M.: Coalescence phenomenology of spherical polymer particles by sintering. *Polymer*, vol. 21, n° 9 (1980), p. 988–989
- [ROZE05] ROZENBAUM, O ; PELLENQ, R.J.M. ; VAN DAMME, H.: An experimental and mesoscopic lattice simulation study of styrene-butadiene latex-cement composites properties. *Materials and Structures*, vol. 38 (2005), p. 467–478
- S**
- [SAIJ95] SAIJA, L.M.: Waterproofing of portland cement mortars with a specially designed polyacrylic latex. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n° 3 (1995), p. 503–509
- [SAIZ90] SAIZ-JIMENEZ, C. ; GARCIA-ROWE, J. ; GARCIA DEL CURA, M.A. ; ORTEGA-CALVO, J.J. ; ROEKENS, E. ; VAN GRIEKEN, R.: Endolithic cyanobacteria in Maastricht limestone. *Science of The Total Environment*, vol. 94, n° 3 (1990), p. 209–220
- [SAKA95] SAKAI, E. ; SUGITA, J.: Composite mechanism of polymer modified cement. *Cement and concrete research*, vol. 25, n° 1 (1995), p. 127–135
- [SAND92] SAND, W. ; DUMAS, T. ; MARCDARGENT, S.: Tests for biogenic sulfuric acid corrosion in a simulation chamber confirm the on site performance of calcium aluminate based concretes in sewage applications. International Symposium on Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) Testing, Miami (USA), 1992
- [SCHE09] SCHEERER, S. ; ORTEGA-MORALES, O. ; GAYLARDE, C.: Chapter 5 Microbial Deterioration of Stone Monuments—An Updated Overview. *Advances in Applied Microbiology*, vol. 66, Academic Press, 2009, p. 97–139
- [SCHU01] SCHULZE, J. ; KILLERMANN, O.: Long-term performance of redispersible powders in mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 3 (2001), p. 357–362
- [SHAK97] SHAKER, F.A. ; EL-DIEB, A.S. ; REDA, M.M.: Durability of Styrene-Butadiene latex modified concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n° 5 (1997), p. 711–720
- [SIER82] SIERRA, R.: Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C3S et de ciment Portland. *Bulletin de liaison des LPC*, vol. 117 (1982), p. 77–81
- [SILV01] SILVA, D.A. ; JOHN, V.M. ; RIBEIRO, J.L.D. ; ROMAN, H.R.: Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 8 (2001), p. 1177–1184
- [SILV02] SILVA, D.A. ; ROMAN, H.R. ; GLEIZE, P.J.P.: Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n°9 (2002), p. 1383–1390
- [SING13] SINGH, M. ; MEI, E.L.H.: Surfactants and their Use in Latex Technology. *MRB Rubber Technology Developments*, vol. 13, n° 2 (2013)

- [ŠKAL06] ŠKALOUD, P.: Variation and taxonomic significance of some morphological features in European strains of Klebsormidium (Klebsormidiophyceae, Streptophyta). *Nova Hedwigia*, vol. 83, n° 3 (2006), p. 533–550
- [STER00] STERFLINGER, K.: Fungi as Geologic Agents. *Geomicrobiology Journal*, vol. 17, n° 2 (2000), p. 97–124
- [STEW00] STEWARD, P.A. ; HEARN, J. ; WILKINSON, M.C.: An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in colloid and interface science*, vol. 86, n° 3 (2000), p. 195–267
- [STOO02] STOODLEY, P. ; SAUER, K. ; DAVIES, D.G. ; COSTERTON, J.W.: Biofilms as Complex Differentiated Communities. *Annual Review of Microbiology*, vol. 56, n° 1 (2002), p. 187–209
- [STRR08] STRRES : *FABEM 4 - Protection des bétons*. Guide technique, 2008
- [SU91] SU, Z. ; BIJEN, J.M.J.M. ; LARBI, J.A.: Influence of polymer modification on the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 21, n° 4 (1991), p. 535–544
- [SU93] SU, Z. ; BIJEN, J.M.J.M. ; FRAAIJ, A.L.A.: The Interaction of Polymer Dispersions with Portland Cement Paste. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 289 (1993), p. 199–204
- [SU95] SU, Z.: *Microstructure of Polymer Cement Concrete*. Delft University Press, 1995
- [SU96] SU, Z. ; SUJATA, K. ; BIJEN, J.M.J.M. ; JENNINGS, H.M. ; FRAAIJ, A.L.A.: The Evolution of the Microstructure in Styrene Acrylate Polymer-Modified Cement Pastes at the Early Stage of Cement Hydration. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3 (1996), p. 87–93
- [SUTH01] SUTHERLAND, I.W.: The biofilm matrix – an immobilized but dynamic microbial environment. *Trends in Microbiology*, vol. 9, n° 5 (2001), p. 222–227

T

- [TAYL97] TAYLOR, H.F.W.: *Cement chemistry*. Thomas Telford Publishing, 1997
- [TIAN13] TIAN, Y. ; JIN, X. ; JIN, N. ; ZHAO, R. ; LI, Z. ; MA, H.: Research on the microstructure formation of polyacrylate latex modified mortars. *Construction and Building Materials*, vol. 47 (2013), p. 1381–1394
- [TOMA00] TOMASELLI, L. ; LAMENTI, G. ; BOSCO, M. ; TIANO, P.: Biodiversity of photosynthetic microorganisms dwelling on stone monuments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 46, n° 3 (2000), p. 251–258
- [TRAN11] TRAN, T.H.: *Influence des caractéristiques intrinsèques d'un mortier sur son encrassement biologique*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011
- [TRAN12] TRAN, T.H. ; GOVIN, A. ; GUYONNET, R. ; GROSSEAU, P. ; LORS, C. ; GARCIA-DIAZ, E. ; DAMIDOT, D. ; DEVÈS, O. ; RUOT, B.: Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling by Klebsormidium flaccidum. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 70 (2012), p. 31–39

- [TRAN13] TRAN, T.H. ; GOVIN, A. ; GUYONNET, R. ; GROSSEAU, P. ; LORS, C. ; DAMIDOT, D. ; DEVÈS, O. ; RUOT, B.: Avrami's law based kinetic modeling of colonization of mortar surface by alga *Klebsormidium flaccidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 79 (2013), p. 73–80
- [TRAN14a] TRAN, T.H. ; GOVIN, A. ; GUYONNET, R. ; GROSSEAU, P. ; LORS, C. ; DAMIDOT, D. ; DEVES, O. ; RUOT, B.: An in-situ and laboratory study of the effect of the intrinsic properties of mortars on their potential bioreceptivity. Proceeding of the XIII<sup>th</sup> International Conference on Durability of Building Materials and Components, 2014, p. 258
- [TRAN14b] TRAN, T.H. ; GOVIN, A. ; GUYONNET, R. ; GROSSEAU, P. ; LORS, C. ; DAMIDOT, D. ; DEVES, O. ; RUOT, B.: Influence of the intrinsic characteristics of mortars on their biofouling by pigmented organisms: Comparison between laboratory and field-scale experiments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 86 (2014), p. 334–342
- [TSUN03] TSUNEDA, S. ; AIKAWA, H. ; HAYASHI, H. ; YUASA, A. ; HIRATA, A.: Extracellular polymeric substances responsible for bacterial adhesion onto solid surface. *FEMS Microbiology Letters*, vol. 223, n° 2 (2003), p. 287–292

U

- [UCHI92] UCHIKAWA, H. ; HANEHARA, S. ; SHIRASAKA, T. ; SAWAKI, D.: Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 22, n° 6 (1992), p. 1115–1129

V

- [VALI15] VALIX, M. ; SHANMUGARAJAH, K.: Biogenic acids produced on epoxy linings installed in sewer crown and tidal zones. *Water Research*, vol. 80 (2015), p. 217–226
- [VAND73] VANDERHOFF, J.W. ; BRADFORD, E.B. ; CARRINGTON, W.K.: The transport of water through latex films. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 41, n° 1 (1973), p. 155–174. — Cité par [STEW00]
- [VANG05] VAN GEMERT, D. ; CZARNECKI, L. ; MAULTZSCH, M. ; SCHORN, H. ; BEELDENS, A. ; LUKOWSKI, P. ; KNAPEN, E.: Cement concrete and concrete-polymer composites: Two merging worlds. *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n° 9-10 (2005), p. 926–933

W

- [WANG05] WANG, R. ; WANG, P.M. ; LI, X.G.: Physical and mechanical properties of styrene–butadiene rubber emulsion modified cement mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 5 (2005), p. 900–906
- [WARS00] WARSCHIED, T. ; BRAAMS, J.: Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 46 (2000), p. 343–368
- [WELT05] WELTON, R.G. ; RIBAS SILVA, M. ; GAYLARDE, C. ; HERRERA, L.K. ; ANLEO, X. ; DE BELIE, N. ; MODRÝ, S.: Techniques applied to the study of microbial impact on building materials. *Materials and Structures*, vol. 38, n° 10 (2005), p. 883–893
- [WIKT08] WIKTOR, V.: *Biodétérioration d'une matrice cimentaire par des champignons: Mise au point d'un test accéléré de laboratoire*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008

- [WINN07] WINNEFELD, F. ; BECKER, S. ; PAKUSCH, J. ; GÖTZ, T.: Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, n° 4 (2007), p. 251–262
- [WINN97] WINNIK, M.A.: Latex film formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 2, n° 2 (1997), p. 192–199. — Cité par [KEDD97]

**Z**

- [ZHAN01] ZHANG, T. ; FANG, H.P.: Quantification of extracellular polymeric substances in biofilms by confocal laser scanning microscopy. *Biotechnology Letters*, vol. 23 (2001), p. 405–409