

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherches Scientifiques
Université de Blida 1
Faculté de science et technologie
Département de génies des procédés



Mémoire de fin d'étude

**Pour l'Obtention d'un Diplôme de Master en génie des procédés et
des polymères**

Effets d'additifs organiques moléculaire et macromoléculaire sur le ciment

Réalisé par :

CHENOUI MOHAMED ABD EL KARIM

BELALI SAMAH

Devant le jury composé de :

Présidente :

Examinatrice :

Promoteur : M.FETTAKA

Résumé

Les recherches présentées dans ce travail visent à mettre en évidence et à valoriser le mortier adjuvanté comme matériau de construction, notamment du point de vue de la résistance et de la mise en œuvre. En ce sens, ces propriétés physico-mécaniques ont été étudiées par des essais en laboratoire sur des échantillons réalisés en mortier normal et en mortier assisté de composés amphiphiles et colorant organique, (les deux types de composés amphiphiles ayant des HLB différents).

Une étude comparative à base expérimentale a porté sur les états frais et durci des mortiers. Les résultats expérimentaux mettent en évidence les avantages des mortiers hybrides du point de vue de la résistance et de la maniabilité, se traduisant par une meilleure qualité de construction et donc des avantages économiques de ce matériau, qui est maintenant un sujet de plus en plus brûlant, notamment avec le développement et la disponibilité des adjuvants. Marché de la construction.

Summary

The research presented in this work aims to highlight and enhance the hybrid mortar as a construction material, particularly from the point of view of resistance and implementation. In this sense, these physico-mechanical properties were studied by laboratory tests on samples made in a normal mortar and in mortar assisted by amphiphilic compounds and organic dye (the two types of amphiphilic compounds having different HLBs).

An experimental-based comparative study focused on the fresh and hardened states of mortars. The experimental results highlight the advantages of hybrid mortars from the point of view of strength and workability, resulting in better construction quality and therefore economic advantages of this material, which is now an increasingly hot topic, particularly with the development and availability of adjuvants. Building market.

Mots clés : mortiers adjuvantés, matériaux de construction, résistance, maniabilité, composés amphiphiles, HLB.

REMERCIEMENT

D'abord nous remercions DIEUX, le tout puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience tout au long de la réalisation de ce modeste travail et pour le mener à terme.

À NOTRE PROMOTEUR DOCTEUR FETTAKA MOHAMMED

Nous sommes très honoré de vous avoir comme encadreur de notre étude. Nous vous remercions pour la gentillesse et la spontanéité avec lesquelles vous avez voulu diriger ce travail. Nous avons eu le grand plaisir de travailler sous votre direction. Et avons trouvé auprès de vous le conseiller et le guide qui nous a reçu en toute circonstance avec sympathie, sourire et bienveillance. Votre compétence professionnelle incontestable ainsi que vos qualités humaines vous valent l'admiration et le respecte tout. Vous êtes et vous serez pour nous exemples de rigueur et de droiture dans l'exercice de la profession. Veuillez, cher professeur, trouver dans ce modeste travail l'expression de notre haute considération, de notre sincère reconnaissance et de notre profond respect.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à **MONSIEUR FARID TOUMI**, responsable de qualité a CIMENTRIE DE MEFTTAH GICA, qui a été notre maître de stage et de nous avoir donné la chance d'effectuer ce stage au sein de l'unité et qui nous a accueilli.

À toute **l'équipe de laboratoire GIKA**, pour leur aide, leurs patiences et le réconfort qui nous a toujours été réservé.

Aux membres de jury, pour avoir accepté de lire et de juger ce mémoire, veuillez trouver ici expression de nos vifs remerciements.

DEDICACE

Je dédier ce travail et ma profonde gratitude

À MON PERE, l'homme de ma vie, l'exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, je ne pourrai jamais le remercier assez pour tout le soutien et l'Amour qu'il me la porter durant mon enfance.

Ce modeste travail soit l'exaucement de ces vœux tant formules, le fruit de ces innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. **PUISSE DIEU, LE TRES HAUT, LACCUEIL EN SON VASTE PARADIS AMINE.**

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, Nassira et Karima nos chère mères que l'on adore

Aux personnes dont j' ai aimé leurs présences dans ces jours :

- Mes frères Imad et Omar
- Nos chères sœur Hanane/Leila
- MES TANTES : WAHIBA, HAFIDA, ZHOUR, IMENE, NESRINE.
- MES ONCLES : BOUZIANE, SAMIR.
- MES CHERES COUSINES ET COUSINS
- Nos meilleure amies Bouchra, Amel, Ilham, Nihel, Zola, Chaima / Raouf, Abdou, Yacine, Amira, Mounia
- A (Sadek, Hichem, Islam, Lydia, Kaw, Nabila, Serina) et tout le club Bibliophiles
- À toute l'équipe AIESEC in Blida
- À l'association fennec. Arbaa
- Nos collègues d'études (Sliman, Rayan, Abdou, Khaled, Manel, Nihel)

Table des matières

Résumé	0
Summary	1
REMERCIEMENT	2
DEDICACE	3
Listes des tableaux	8
Listes des figures	9
INTRODUCTION GENERALE	10
Chapitre 1 :	12
Le ciment Portland	12
1. Introduction :	13
2. Généralités sur le ciment portland :	13
2.1. Les Constituants du ciment Portland :	13
2.1.1. Le Clinker:	13
2.1.2. Le gypse(CaSO_4)	15
2.1.3. Les ajouts minéraux	15
2.2. Étapes de fabrication du ciment:	15
2.2.1. L'extraction et la préparation des matières premières	15
2.2.2. Le séchage et le broyage	17
2.2.3. La cuisson	17
2.2.4. Le broyage du clinker	18
2.2.5. Les expéditions	19
2.3. Les principales catégories de ciment:	19
2.4. Hydratation d'une pâte de ciment portland :	20
2.4.1. Étude chimique de l'hydratation du ciment portland	20
Chapitre 2 : les adjuvants	24
1. Introduction :	24
2. Classification des adjuvants :	24
2.1. Les plastifiants réducteurs d'eau	24
2.2. Les super plastifiants:	25
2.3. Les rétenteurs d'eau	25
2.4. Les entraîneurs d'air	25
2.5. Les accélérateurs	26
2.5.1. Les accélérateurs de prise	26
2.5.2. Les accélérateurs de durcissement:	27

2.6. Les retardateurs	27
2.7. Les hydrofuges.....	27
3. Les structures chimiques des adjuvants organiques :.....	29
3.1. Les polymères amphiphiles :	29
3.1.1 Classification des polymères.....	29
3.2. Les tensioactifs:.....	30
3.2.1. Différentes classes de tensioactifs :.....	31
3.3. Généralités sur les Colorants.....	32
3.3.1. Histoire	32
3.3.2. Définition.....	32
3.3.3. Classification des colorants.....	33
Chapitre 3 :	38
Matériel et Méthodes.....	38
1. Introduction :.....	39
2. Étude de poudre de ciment :.....	39
3. Description du sable normalisé :.....	40
4. L'eau de gâchage :.....	40
5. Les adjuvants :.....	41
5.1. Les adjuvants étudiés	41
6. Méthodes et essais :	43
1. Essai physico-mécanique :	43
1.1. Principe :	43
1.2 Formulation et préparation du mortier modèle :.....	45
1.3. Essais des éprouvettes :.....	46
1.3.1. Résistance à la flexion :	46
1.3.2. Résistance à la compression:	47
1.4. Essais de temps de prises :	48
1.4.1. Principe :	48
1.4.2. Détermination de la consistance normalisée :.....	48
1.4.3. Début et fin de prise :	50
Chapitre 4 :	52
Résultats et discussions	52
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	53
Introduction :.....	53
Première partie :.....	54
1. Résultats expérimentaux obtenus pour les tensioactifs :	54

1.1. La consistance normale :	54
1.2. Début et fin de prise :	56
1.3. La résistance à la flexion	56
1.3.1. Pour le tween 20	57
1.3.2. Pour le tween 80 :	57
1.4. La résistance à la compression :	58
1.4.1. Pour le tween 20 :	58
1.4.2. Pour le tween 80 :	59
Deuxième partie :	60
2.Résultats expérimentaux obtenus pour le colorant organique :	60
2.1. La consistance normale :	60
2.2. Début et fin de prise :	61
2.3. La résistance à la flexion	61
1.4. La résistance à la compression :	62
Conclusion générale	63
Recommandations:	63

Listes des tableaux

Tableau 1: Composition chimique et minéralogique du clinker	14
Tableau 2: Les cinq principales catégories de ciment.	19
Tableau 3: chaleur d'hydratation des constituants du ciment portland.	22
Tableau 4: Applications des principaux adjuvants	28
Tableau 5: Principaux groupements chromophores et auxochromes.	33
Tableau 6: Classification chimique des colorants.	34
Tableau 7: Classification tinctoriale des colorants.	36
Tableau 8: Composition chimique et minéralogiques du ciment utilisé	39
Tableau 9: Composition en phases du ciment gris anhydre calculée par les formules de Bogue.	40
Tableau 10: Composition granulométrique du sable de référence CEN.	40
Tableau 11: Structure chimique et les différents HLB des adjuvants étudiés	42
Tableau 12: Formulation du mortier	45

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, dans un environnement en constante mutation, les adjuvants s'imposent comme un composant essentiel et incontournable des bétons modernes. Aujourd'hui, plus de 95 % des bétons sont adjuvantes. Ils sont un catalyseur essentiel de l'évolution technologique des bétons, que ce soit au niveau des propriétés à l'état frais des bétons (facilité et confort de mise en œuvre), qu'en termes de performances mécaniques et de résistances. Ils constituent un atout précieux pour la formulation de bétons adaptés à leurs multiples usages et pour garantir l'esthétique des parements et la durabilité des ouvrages.

À l'heure actuelle, les adjuvants organiques sont donc couramment employés. Les principales familles se limitent à des polymères amphiphiles ou des tensioactifs synthétiques. Les premières générations de polymères utilisés sont des dérivés sulfonés comme les lignosulfonates, naphthalènes sulfonates en imposant des dispersions par répulsion électrostatique, cependant l'effet n'est pas aussi important que pour les copolymères à base de chaînes d'acide poly méthacrylique greffées par des chaînes poly (oxyde d'éthylène) (ou PEO). De tels produits ont une structure plus facilement contrôlable et sont bien connus pour affecter les propriétés d'adsorption et de dispersion de particules colloïdales.

De nombreuses études ont déjà porté sur l'étude de la relation entre la structure chimique des additifs organiques et leur effet sur les propriétés physico-chimiques des mortiers.

Afin de réaliser notre travail on a rapproché du laboratoire de physico-mécanique de la cimenterie de Meftah en Avril 2022. Les adjuvants organiques choisis sont :

- Des tensioactifs appartiennent à la famille des tensioactifs non ioniques du type Tween à différents HLB (Tween 20 et Tween 80).
- Un composé organique dérivé de la (phénothiazine), le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthionium

Notre objectif est de situer le rôle des fonctions organiques et de l'architecture des adjuvants dans l'amélioration des propriétés mécaniques des mortiers.

Ce travail se compose des quatre chapitres suivants :

- Le chapitre 1 présente des informations générales sur le ciment Portland, les matières premières, le procédé de fabrication et ses composants (clinker, gypse et additifs minéraux) et l'hydratation des particules de ciment Portland.
- Le chapitre 2 est divisé en deux parties. Le premier est un aperçu des adjuvants et de leurs principales classes et de leurs effets. Dans un deuxième temps, les structures chimiques des polymères et des additifs organiques sont introduites.
- Le chapitre 3 est consacré aux matériels et instruments utilisés
- Le chapitre 4 est réservé aux résultats et à la discussion.

Chapitre 1 :

Le ciment Portland

1. Introduction :

Le présent travail a été réalisé essentiellement au sein de la société des ciments de la Mitidja (S.C.MI) qui est une filiale du groupe industriel des ciments de l'Algérie (G.I.C.A). Avant 1998 la S.C.MI été une filiale de l'entreprise régionale du ciment centre (E.R.C.C). En 1998 la société des ciments de la Mitidja comprend une seul unité « La cimenterie de Meftah).

En Septembre 2008 la S.C.MI entre en partenariat avec groupe Lafarge (35% Lafarge et 65% S.C.MI.) et un contrat de management de 10 ans « S.C.MI – Lafarge ». En 2016 la S.C.MI devienne « S.C.MI – LafargeHolcim » après la fusion. En 2018 La S.C.MI reprenne son management (Fin de contrat).

2. Généralités sur le ciment portland :

Le ciment est un liant hydraulique qui durcit tant à l'air que sous l'eau. Il est obtenu par broyage fin du clinker avec une quantité nécessaire de gypse et un / ou des ajout(s) minéraux actifs (ciment composé), faite simultanément ou par malaxage minutieux des mêmes matériaux broyés séparément.

Les romains furent les premiers à fabriquer un liant hydraulique capable de faire prise sous l'eau en mélangeant de la chaux à des cendres volcaniques. Louis Vicat révéla les principes de fabrication du ciment artificiel que nous utilisons aujourd'hui. En 1824, l'écossais Aspidine augmente la température de cuisson du ciment jusqu'en début de fusion des matériaux de base et donne au ciment le nom de Portland en référence à la pierre de cette région dont les propriétés étaient comparables.

2.1. Les Constituants du ciment Portland :

2.1.1. Le Clinker:

Le ciment résulte du broyage d'un certain nombre de constituants. Le plus important étant le clinker formé de silicates et d'aluminates de chaux. Dans la zone de clinkérisation du four, les éléments simples (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) se combinent pour donner les constituants minéraux suivants:

- Silicate tricalcique (C_3S) : $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (Alite)
- Silicate di calcique (C_2S) : $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (Belite)
- Aluminate tricalcique (C_3A) : $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
- Ferro aluminate calcique (C_4AF): $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Célite)

Les silicates de calcium C_3S et C_2S représentent à peu près 75% de masse du ciment. Les caractéristiques granulaires du ciment sont exprimées par sa granulométrie et sa finesse de mouture. Cette finesse de mouture appelée aussi surface spécifique de Blaine peut atteindre $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ et plus pour les ciments à forte résistance au jeune âge.

Le tableau 1 résume sa composition chimique et minéralogique du clinker.

Tableau 1: Composition chimique et minéralogique du clinker

Composants minéralogiques	La masse en %	Teneur moyenne(%)
C_3S	40-70	60
C_2S	00-30	15
C_3A	02-15	08
C_4F	00-15	08
Oxydes		
CaO	60-69	65
SiO_2	18-24	21
Al_2O_3	04-08	06
Fe_2O_3	01-08	03
Mg O	<05	02
K_2O, Na_2O	<02	01
SO_3	<03	01

On constate que les quatre oxydes CaO, SiO_2 , Fe_2O_3 et Al_2O_3 interviennent pour plus de 95% de la composition chimique du clinker. On les appelle les oxydes majeurs. Par contre les oxydes mineurs les plus importants dans le ciment sont:

- la magnésie (MgO) provient de la dolomite qui est souvent présente avec le calcaire.
- les oxydes alcalins K_2O et le Na_2O proviennent en général, de l'argile.
- l'anhydride sulfurique (SO_3) dans le clinker provient des matières, telles que la pyrite (FeS_3) mais aussi du calcaire ou de l'argile.

2.1.2. Le gypse(CaSO_4)

Le clinker « pur » très fin est caractérisé par de courts délais de prise (3 à 5 min), ce qui le rend pratiquement inutilisable. Ce fait est surtout dû à la célite (C_3A) qui s'hydrate rapidement tandis que ses hydrates deviennent rapidement compacts et se cristallisent. Il s'ensuit que pour ralentir la prise du ciment, il faut lier les hydro aluminates de calcium en d'autres composés. Ce rôle peut bien être joué par le gypse qui réagit avec l'hydro aluminat tricalcique et produit un sel insoluble l'hydrosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$).

2.1.3. Les ajouts minéraux

Ces ajouts jouent le rôle suivant: d'après leur composition ils se présentent principalement par de la silice amorphe qui réagit activement avec l'hydroxyde de chaux qui se forme lors de l'hydratation des minéraux faisant partie du clinker. Le rapport entre le clinker et l'adjuvant hydraulique (ajout minéral) est établi en fonction de l'activité de l'adjuvant et de la composition minéralogique du clinker.

2.2. Étapes de fabrication du ciment:

La fabrication du ciment est un procédé complexe qui exige un savoir-faire, une maîtrise des outils et des techniques de production, des contrôles rigoureux et continus de la qualité. Ce procédé comporte les étapes de fabrication suivantes :

2.2.1. L'extraction et la préparation des matières premières

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique ou encore par ripage au bulldozer. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage. Pour produire des ciments de qualités constantes, les matières premières (fig 1) doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière dans le temps.



Figure 1: Carrière d'extraction

Mais si elle peut varier d'une cimenterie à l'autre en fonction de la qualité du gisement exploité, la composition du cru reste dans des proportions bien définies:

- Carbonate de calcium (CaCO_3) de 77 à 83 % ;
- Silice (SiO_2): de 13 à 14% ;
- Alumine (Al_2O_3): de 2 à 4% ;
- Oxyde ferrique(Fe_2O_3) de 1,5 à 3 % La roche est échantillonnée en continu pour déterminer la quantité des différents ajouts nécessaires (oxyde de fer, alumine et silice). Le mélange est ensuite réalisé dans un hall de pré homogénéisation où la matière est disposée en couches horizontales superposées puis reprise verticalement.



Figure 2: Matières premières pour fabriquer le ciment.

2.2.2. Le séchage et le broyage

Pour favoriser les réactions chimiques qui suivent, les matières premières doivent être séchées et broyées très finement (quelques microns) dans des broyeurs à boulets ou dans des broyeurs à meules verticaux. Ces derniers, plus récents, sont plus économiques en énergie et permettent un séchage plus efficace. Ensuite trois voies sont possibles : la voie humide, la voie sèche et demi-sèche. Dans ces procédés, les matières premières sont parfaitement homogénéisées et séchées lors de l'opération débrayage afin d'obtenir la farine. Celle-ci peut être introduite directement dans le four sous forme pulvérulente (voie sèche), ou préalablement transformée en "granules" par humidification.

2.2.3. La cuisson

La cuisson se fait à une température voisine de 1450°C dans un four rotatif (fig. 3), en cylindre tournant de 1,5 à 3 tour/minute et légèrement incliné. La matière est cheminée lentement et préchauffe le cru à environ 800°C. À la sortie du four, un refroidisseur à grille permet d'assurer la trempe des nodules incandescents et de les ramener à une température d'environ 100°C. Tout au long de la cuisson, un ensemble de réactions physico-chimiques conduit à l'obtention du clinker, on a :

- la décarbonatation du carbonate de calcium (calcaire) donne de la chaux vive.
- l'argile se scinde en sa constituante silice et alumine qui se combinent à la chaux pour former des silicates et aluminates de chaux. Ce phénomène progressif constitue la clinkérisation.



Figure 3: Four de cuisson.

2.2.4. Le broyage du clinker

Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement. Ce broyage s'effectue dans des broyeurs à boulets. Les corps broyant sont constitués de boulets d'acier qui, par choc, font éclater les grains de clinker et amènent progressivement le ciment à l'état de fine farine, ne comportant que très peu de grains supérieurs à 80 microns.

À la sortie du broyeur (fig. 4), un cyclone sépare les éléments suffisamment fins des autres qui sont renvoyés à l'entrée du broyeur. C'est également lors du broyage que l'on ajoute au clinker le gypse (3 à 5%) indispensable à la régulation de prise du ciment. On obtient alors le ciment "Portland".

Les ciments avec "ajouts" sont obtenus par l'addition au clinker, lors de son broyage, d'éléments minéraux supplémentaires contenus par exemple dans les laitiers de hauts fourneaux, les cendres de centrales thermiques, les fillers calcaires, les pouzzolanes naturelles. Ainsi sont obtenues les différentes catégories de ciments qui permettront la réalisation d'ouvrage allant du plus courant au plus exigeant



Figure 4: Broyeur a boules.

2.2.5. Les expéditions

Après le broyage, le ciment est sous sa forme définitive, tel que nous le connaissons sur les chantiers. Il est alors stocké dans des silos verticaux qu'il faut entretenir régulièrement. En effet, au bout d'un certain temps, le ciment sèche dans les silos et s'entasse. Il faut donc qu'il se renouvelle régulièrement dans les silos afin qu'il n'y stagne pas. Pour se faire, on installe, des injections d'air dont la pression est plus forte vers l'extérieur et moins forte vers le centre du silo.

En tête du silo un aspirateur d'air est également mis en place pour dégonfler le silo. Par ce procédé, le ciment acquiert les propriétés d'un fluide et ne se bloque plus, économisant des pertes qui peuvent être conséquentes. Le ciment est ensuite extrait de ces silos par un bec verseur. Ensuite, les ciments quittent l'usine en sacs ou en vrac.

2.3. Les principales catégories de ciment:

Le tableau ci-dessous regroupe les principales catégories de ciments, ceux-ci sont classés selon le pourcentage en poids des composants principales et secondaires.

Tableau 2: Les cinq principales catégories de ciment.

Type de ciment	Désignation	Pourcentage du clinker (% du poids)	Composants principaux (% en poids)	Composants secondaires (% en poids)
<i>CEM I</i>	Ciment Portland	95-100	0	0-5
<i>CEM II</i>	Ciment Portland composite	65-94	6-35	0-5
<i>CEM III</i>	Ciment de haut-fourneau	5-64	36-95	0-5
<i>CEM IV</i>	Ciment pouzzolanique	45-89	11-55	0-5
<i>CEM V</i>	Ciment composite	20-64	36-80	0-5

2.4. Hydratation d'une pâte de ciment portland :

Le ciment est un liant hydraulique: il se combine à l'eau en donnant des hydrates stables qui lui confèrent une résistance mécanique. La réaction chimique d'hydratation du ciment conduit donc à la formation d'une pâte qui, après prise, durcit progressivement à l'air ou dans l'eau. Les mécanismes Fondamentaux de l'hydratation du ciment ont été mis en lumière, dès la fin du siècle dernier, par Henri Le Chatelier. Il a notamment décrit les trois phénomènes concomitants qui concourent au phénomène de prise, et les a résumés en :

- la dissolution des constituants du ciment dans l'eau.
- la formation de solutions sursaturées par rapport aux différents hydrates.
- la précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans le vide inter granulaire.

2.4.1. Étude chimique de l'hydratation du ciment portland

2.4.1.1. Hydratation du C₃S

L'hydratation des C₃S produit des C-S-H et de la portlandite (CH) et s'accompagne d'un dégagement de chaleur important compte tenu de l'exotherme de la réaction.

La stœchiométrie des C-S-H évolue tout au long de l'hydratation mais on s'accorde pour considérer une valeur pour l'hydratation du clinker de C/S=1,65.



2.4.1.2. Hydratation du C₂S

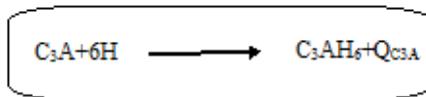
Le principe de réaction du C₂S est similaire à celui du C₃S, la réaction globale s'écrivant :



Cependant, par rapport au C₃S, on observe une différence de cinétique et d'exothermie. En effet la réaction d'hydratation du C₂S est beaucoup plus lente et moins exothermique que celle du C₃S.

2.4.1.3-Hydratation du C₃A

La réaction normale du C₃A, très rapide et exothermique, produit une rigidification trop rapide de la pâte par formation de C₃AH₆



C'est pourquoi on ajoute toujours du gypse au ciment afin de contrôler la structuration de la prise. La réaction en présence de gypse s'écrit :

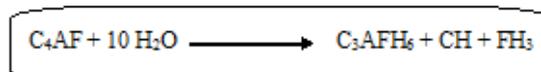
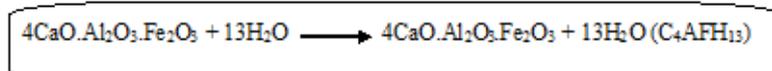


Après épuisement du gypse l'ettringite se dissout pour former du monosulfoaluminate. La réaction globale s'écrit :



2.4.1.4. Hydratation des aluminoferrites de calcium :

L'hydratation de C₄AF se déroule suivant la réaction:



Parmi ces produits d'hydratation on décèle la présence de C₂AH₈. A la température supérieure à 30-35°C, on a la formation des solution solide cubiques de C₃AH₆ et C₃FH₆ et la température comprise entre 15-35°C, on a l'existence simultanée des solution cubique et hexagonale.

En résumé, les conséquences de cette hydratation sont de trois types :

- Une consommation d'eau
- Un dégagement de chaleur dû à l'exotherme de toutes les réactions d'hydratation,
- Une variation volumique.

Ces différentes conséquences sont à la base des phénomènes moteurs des variations volumiques de la pâte de ciment au très jeune âge.

Les réaction d'hydratation du ciment portland sont exothermiques. Les chaleurs d'hydratation des différents constituants du ciment (c'est-à-dire les quantités de chaleur moyenne dégagées au cours de l'hydratation) sont regroupées dans le tableau suivants:

Tableau 3: chaleur d'hydratation des constituants du ciment portland.

Constituant du ciment portland	La chaleur d'hydratation (en J/g) de 7jours	La chaleur d'hydratation (en J/g) de 28jours	La chaleur d'hydratation (en J/g) de 6mois
C₃S	460	502	502
C₂S	84	189	251
C₃A	773	857	865
C₄AF	60	167	190

Chapitre 2 :

Les Adjuvants organique

Chapitre 2 : les adjuvants

1. Introduction :

Les adjuvants sont des produits chimiques qui, incorporés dans les mortiers lors de leur malaxage ou avant leur mise en œuvre à des doses inférieures à 5 % du poids de ciment, provoquent des modifications des propriétés ou du comportement de ceux – ci. Pour des raisons de commodité d'utilisation, la plupart des adjuvants se trouvent dans le commerce sous forme de liquides. Certains adjuvants existent en poudre, afin de réduire leur coût de transport (cas des chantiers à l'export). Dans ce cas il faut généralement les diluer avant l'emploi : la dispersion homogène d'une petite quantité de poudre dans un malaxeur de centrale à béton est en effet moins certaine que celle d'un liquide. [1]

2. Classification des adjuvants :

Un adjuvant a, en général, une action principale d'après laquelle il se trouve classé et défini, mais il peut présenter également certaines actions secondaires que l'on appelle généralement « effets secondaires ». Les adjuvants sont classés par la norme NF EN 934-2 en :

- ❖ Plastifiants réducteurs d'eau.
- ❖ Super plastifiants hautement réducteurs d'eau,
- ❖ Rétenteurs d'eau.
- ❖ Entraîneurs d'air.
- ❖ Accélérateurs de prise.
- ❖ Accélérateurs de durcissement.
- ❖ Retardateurs de prise.
- ❖ Hydrofuges.

Certains adjuvants peuvent avoir plusieurs de ces fonctions. Exemple : plastifiant réducteur d'eau (ou super plastifiant hautement réducteur d'eau) et retardateur.

2.1. Les plastifiants réducteurs d'eau

Ce sont des produits qui viennent se fixer par adsorption à la surface du ciment. Ils provoquent une lubrification de la pâte. Ce processus permet soit une amélioration de la maniabilité sans augmenter le dosage en eau, donc une augmentation des résistances mécaniques, sans modifier la maniabilité. Ils doivent, par rapport au béton témoin, assurer une résistance à la compression de 110 % minimum et permettre une réduction du dosage en eau d'au moins 5%.

Les plastifiants se dosent généralement entre 0,3 et 0,5 % du poids de ciment et ils se caractérisent souvent par un effet secondaire « retardateur de prise » marqué lorsqu'on les utilise à un dosage plus élevé.

2.2. Les super plastifiants:

Introduit dans le béton, un mortier ou un coulis, en général peu avant sa mise en œuvre, Ce sont en général des produits de synthèse organique. Les plus utilisés sont les dérivés de mélamines ou de naphthalène. Ils peuvent être aussi fabriqués à partir de sous-produits de l'industrie du bois purifiés et traités

Sur le béton frais, on constate une augmentation considérable de l'ouvrabilité pour une même teneur en eau. Ces effets ont une durée fonction de la température, du teneur en eau et du dosage en ciment, il n'y a ni ségrégation, ni ressuage si des précautions sont prises à la mise en œuvre ; la cohésion du béton reste très bonne.

Les super plastifiants sont des réducteurs d'eau à haute efficacité, qu'on ajoute aux bétons pour :

- Faire des bétons fluidifiés à fort affaissement.
- Très liquide pouvant être mis en place avec peu ou pas de vibration
- Pas de ressuage ou de ségrégations excessives.

2.3. Les rétenteurs d'eau

Ce sont des produits d'addition généralement en poudre qui ont pour fonction principale de réduire la tendance au ressuage des bétons. On utilise généralement des méthylcellulose ($C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_3)_y$) qui ont la propriété d'augmenter de volume en fixant l'eau libre du béton. Les rétenteurs d'eau sont utilisés pour améliorer la cohésion des bétons fluides dont le sable manque d'éléments fins ou à faible dosage en ciment.

2.4. Les entraîneurs d'air

Ce sont des composés d'addition généralement à base de résines de synthèse : résine Vinsol, arylalkyl sulfonâtes. Acides gras. etc. Les entraîneurs d'air se présentent sous forme de liquides, de sels solubles ou de poudres insolubles à ajouter au moment du malaxage. Ces adjuvants introduisent volontairement de l'air et agissent en stabilisant les bulles générées lors du malaxage, sous forme d'un très grand nombre de micro bulles, dont 80 % d'entre elles ont un diamètre inférieur à 100 microns, la plupart étant comprises entre quelques microns et quelques dizaines de microns. Ces micro bulles ne doivent pas être confondues avec l'air occlus, constitué de bulles de tous diamètres généralement supérieurs à 1mm, réparties

aléatoirement dans le béton, qui se trouvent emprisonnées pendant la mise en place. Ils améliorent essentiellement :

- ✚ La plasticité et l'ouvrabilité du béton, les bulles agissant comme autant de grains fins analogues à de petites billes souples et sans frottement,
- ✚ La résistance au gel du béton durci (antigelif): les très nombreuses petites bulles d'air disséminées dans la masse constituent en effet autant de petits vases d'expansion dans les réseaux des canalicules internes pour l'eau interstitielle dont le volume augmente avant la prise en glace: cela évite la désagrégation du béton par gel de cette eau

Par ailleurs il existe différents paramètres influencent le pourcentage d'air entraîné, tels que :

- Le dosage en ciment: plus il augmente, plus le % d'air diminue à dosage constant en adjuvant:
- La nature et surtout la finesse du ciment : plus le ciment à un Blaine élevé, plus le dosage en adjuvant doit être élevé :
- Plus la granulométrie des graviers augmente plus le % d'air entraîné diminue.

2.5. Les accélérateurs

Ce sont des produits solubles dans l'eau et qui agissent chimiquement en augmentant la vitesse d'hydratation du ciment : cela entraîne un déclenchement plus rapide du phénomène de prise et s'accompagne d'un dégagement de chaleur plus important. Les accélérateurs seront donc tout particulièrement employés pour les bétonnages par temps froids ou pour les travaux urgents. On distingue :

2.5.1. Les accélérateurs de prise :

Ils sont introduits de 1% à 3% en masse par rapport au ciment et leurs principaux rôles :

- Réduire le temps de prise
- Augmenter la rotation des coffrages.

Ce type d'adjuvant utilisé par temps froid. Parmi les nombres considérés comme accélérateurs, les plus courants sont les chlorures de calcium (CaCl_2) et les chlorures de sodium (Nacala).

2.5.2. Les accélérateurs de durcissement:

Ce type d'adjuvant qui représente 1% du roche est introduit à un dosage moyen entre 0.8 et 2 % en masse par rapport au ciment. Leurs ajouts permettent d'accroître la vitesse de montée des résistances.

2.6. Les retardateurs

Ils agissent chimiquement comme les accélérateurs en retardant plus ou moins long temps l'hydratation et le début de prise du ciment. Parmi les produits retardateurs de prise on peut citer:

- -Les sucres et gluconates. Les acides citriques ($C_6H_8O_7$), tartriques($C_6H_6O_6$), l'oxyde de zinc (Zeno) et les phosphates alcalins.
- -Les doses à utiliser sont en général très faibles (de l'ordre de 0.1% en extrait sec) et les produits commerciaux sont dilués: il convient de veiller à une bonne répartition du produit dans la masse. Les retardateurs diminuent évidemment les résistances initiales mais ils augmentent souvent les résistances finales

2.7. Les hydrofuges

Ce sont des adjuvants qui, introduits dans la masse du béton, ont pour fonction principale d'en diminuer l'absorption capillaire. Il ne faut pas les confondre avec les hydrofuges de surface qui s'appliquent au rouleau sur le béton dur ci et qui sont bien souvent à base de silicone. Les hydrofuges de masse sont en général à base de stéarates solubles qui, en contact avec la chaux du ciment, forment des cristaux de stéarate de calcium insolubles qui viennent obstruer le réseau capillaire du béton. Ces produits ne sont vraiment efficaces que si le béton est bien compact et homogène, et que toutes les précautions sont prises afin d'éviter la formation de fissures.

Le tableau ci-dessous résume les principales applications des adjuvants organiques

Tableau 4: Applications des principaux adjuvants. [1]

Adjuvant	Utilisation
Super plastifiants	Nécessité d'une ouvrabilité Préfabrication Bétons à hautes résistances Béton très ferrailé
Plastifiants	Transport pneumatique du béton (béton pompé.) Béton coulé sous l'eau (délavage diminué) Béton maigre : blancs Béton routier Sables manquant de fines Béton très ferrailé Injection (coulis et mortiers)
Accélérateurs	Décoffrage rapide Temps froid-préfabrication Travaux d'étanchement. Cachetage. Travaux à la mer (entre deux marées) Réparations rapides, pistes d'aérodromes, routes scellements
Retardateurs	Temps chaud Injection à grande profondeur Voile d'étanchéité Transport de béton sur logue distance Reprise de bétonnage-confection de béton avec granulats apparents (parements lavés) Parois moulées dans le sol, coulage en continu
Entraîneurs d'air antigélifs	Routes, barrages, ponts-travaux maritimes Ouvrages exposés au gel, à l'action des eaux agressives, bétons extrudés (ex, glissières de sécurité en béton – bordures)

3. Les structures chimiques des adjuvants organiques :

Parmi les plusieurs types des adjuvants organiques on trouve les tensioactifs et les polymères amphiphiles.

3.1. Les polymères amphiphiles :

Le terme polymère est utilisé pour désigner des macromoléculaires constituées par l'ensemble d'un grand nombre de motifs fonctionnelles, c'est motifs peut être des molécules de monomères qui comportent un groupe de fonctionnelle et chaque groupe contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec autre molécule de monomère.

3.1.1 Classification des polymères

La classification des polymères repose sur plusieurs critères qui dépendent de natures physique et chimique de ces polymères.

3.1.1.1 Selon la constitution

- 1) **Les homopolymères**
- 2) Ce sont des polymères constitués par la répétition dans la chaîne du même motif récurrent à titre d'exemple : le poly éthane polystyrène.
- 3) **Les copolymères**
- 4) Ils comportent dans leur chaîne deux ou plusieurs motifs récurrents, par exemple : poly (chlorure-acétate de vinyle)

3.1.1.2 Selon l'origine

- 1) **Polymères naturels** : Ils existent dans la nature comme ils sont nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leurs provenances végétales, animale, ou minérale.
- 2) **Les polymères artificiels (ou régénérés)** : Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple la molécule des polymères synthétiques : les monomères permettant leurs obtentions n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

3.1.1.3 Selon la structure macromolécules des polymères

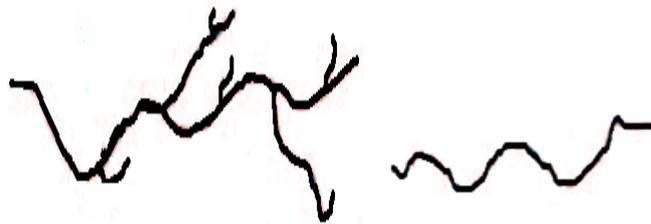
Les polymères peuvent être arrangés suivant un enchainement unidimensionnel constituent des chaînes linéaires qu'on l'appelle (polymères linéaires), et polymères branchés si le linéaire avait des ramifications ou bien être reliés entre eux pour former un réseau bidimensionnel ou tridimensionnel (polymères réticulé).

3.1.1.3.a -polymère linéaire

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. (Liaison d'hydrogène ou des liaisons de Van der Waal)

3.1.1.3.b.-polymère ramifié

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

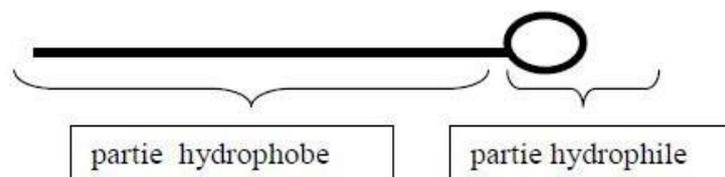


Polymère ramifié.

Polymère linéaire.

3.2. Les tensioactifs:

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part, un groupement à caractère hydrophobe ou lipophile et, d'autre part, un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire). Ces molécules sont dites amphiphiles.



Représentation schématique d'un tensioactif

3.2.1. Différentes classes de tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur partie hydrophile en trois grandes familles. Les tensioactifs ioniques (cationiques ou anioniques), les tensioactifs zwitterioniques (ou amphotères) et les tensioactifs neutres.

3.2.1.1. Les tensioactifs ioniques :

Sont efficaces pour extraire les protéines de la membrane. Cependant, ce sont des détergents durs qui tendent à être dénaturants en désorganisant les interactions coulombiennes intramoléculaires de bon nombre de protéines.

a. Les tensioactifs anioniques possèdent une tête hydrophile contenant une charge négative. Il existe les sels d'acides carboxyliques ($\text{RCO}_2\text{-M}^+$), les alkyles sulfates ($\text{ROSO}_3\text{-M}^+$), les sulfonâtes ($\text{RSO}_3\text{-M}^+$) et les phosphates ($\text{ROPO}(\text{OH})\text{OM}^+$) [21]. Le SDS est couramment utilisé comme agent dénaturant dans les études de « unfolding-refolding » des protéines membranaires. Les sels de l'acide biliaire sont plus doux que les détergents ioniques à chaîne linéaire.

b. Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires tri méthyles ou des sels de pyridinium.

3.2.1.2 Les tensioactifs zwitterioniques :

Contiennent à la fois une charge positive et négative dans leur partie hydrophile, ce qui les rend électriquement neutres. La plupart sont des oxydes d'amine ou des structures dipolaires s'apparentant à celle des phospholipides naturels.

3.2.1.3 Les tensioactifs neutres :

Incluant les maltosides, les glucosides et le polyéthylène glycols (PEG) sont caractérisés par des têtes hydrophiles non chargées. La majorité des tensioactifs utilisés dans la purification et la détermination structurale des protéines membranaires sont des tensioactifs neutres.

3.3. Généralités sur les Colorants

3.3.1. Histoire

Depuis la préhistoire, les colorants occupent une grande attention par l'homme, soit naturels d'origine animale ou végétale, ou bien extraits de minerais. Les égyptiens ont été les premiers qui s'intéressent par les colorants, ainsi ils utilisaient comme colorants du safran, du pastel et de la garance. Au milieu du XIX^{ème} siècle, la chimie naissante révolutionne l'utilisation des colorants. Avec la découverte des colorants synthétiques et leur production industrielle, en citant quelques colorants et leurs dates de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc. [1].

3.3.2. Définition

Les colorants sont des substances chimiques colorées qui interagissent avec le milieu dans lequel est introduite [2].

Ces colorants ont la capacité d'absorber le rayonnement lumineux dans le spectre situé entre 380nm et 750 nm [3].

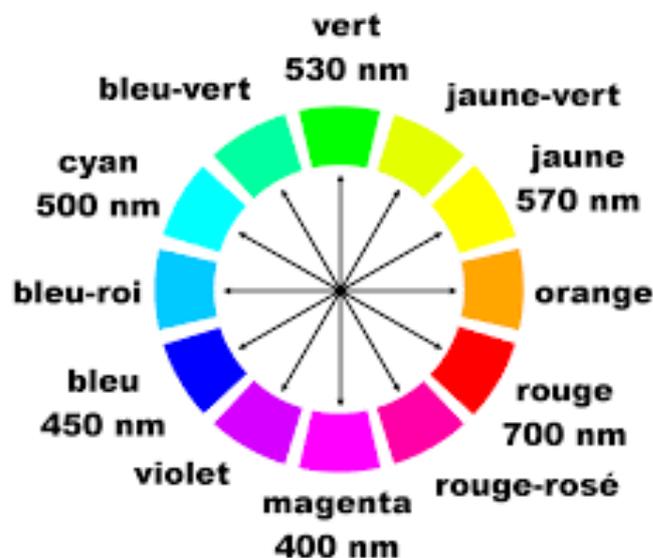


Figure 5: Domaines d'absorption de quelques couleurs[4].

Cette propriété est due à l'existence de deux groupes d'atomes appelés chromophores et auxchromes.

➤ Le groupement chromophore

Les chromophores sont des groupes aromatiques conjugués, permettent d'absorber les rayonnements lumineux dans le visible ce qui permettent aux espèces organiques d'être colorées [5].

➤ Le groupement auxochromes

Le terme "auxochrome" en grec auxanein signifie "renforcer" et de "chromos" signifie "couleur". Un groupement est dit auxochrome s'il vient accentuer les effets d'un groupement chromophore [6].

Les autochromes ont la propriété d'élargir l'intervalle de l'adsorption vers des longueurs d'onde très élevées, par conséquent une influence sur la couleur de l'espèce chimique dans le domaine visible, en leur absence elle absorberait dans le domaine des ultraviolets et serait incolore [7].

Tableau 5: Principaux groupements chromophores et auxochromes [8].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH), Nitro (-NO ₂)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-H ₂)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

3.3.3. Classification des colorants

3.3.3.1. Colorant naturels

Les colorants naturels, dont la plupart sont d'origine végétale, forment une gamme très étendue de nuances (du jaune au bleu, en passant par le vert et même le noir). La chlorophylle, le lycopène et le bêta-carotène sont parmi les colorants les plus rencontrés et les plus utilisés dans les industries agroalimentaires. À des doses réglementées, les colorants naturels sont bénéfiques pour la santé. Certains de ces colorants sont connus pour leurs activités anti-oxydantes, antimutagènes, voire anti-carcinogènes [9].

3.3.3.2. Colorant synthétiques

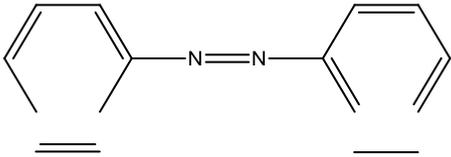
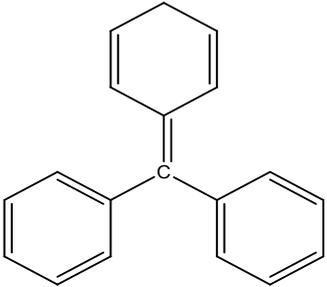
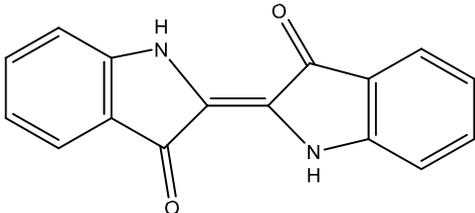
C'est Perkin, qui découvrant La Mauvéine en 1856, par l'action des oxydants sur l'aniline fonda l'industrie des matières colorantes artificielles [7].

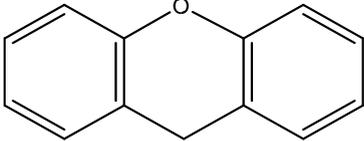
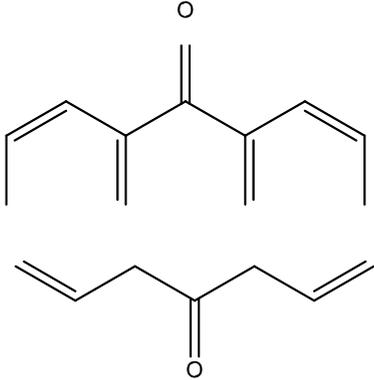
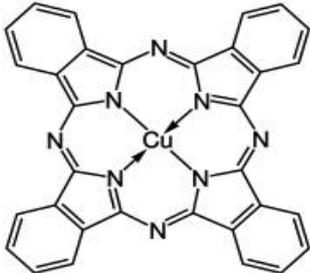
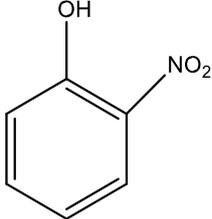
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application.

3.3.3.2.1. Classification chimique

La classification chimique s'appuie sur la nature du groupe chromophore.

Tableau 6: Classification chimique des colorants [10, 11].

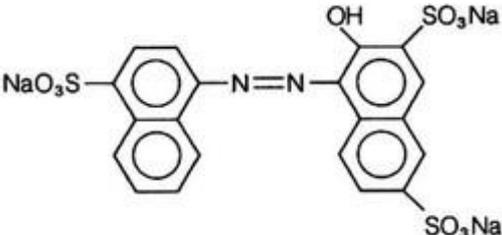
Colorants	Caractéristiques et propriétés
<p>Azoïques</p> 	<ul style="list-style-type: none">• Caractérisés par un ou plusieurs groupements chromophore $-N=N-$.• Constituent 50 % de la production mondiale des colorants• Très toxique et difficile pour éliminer.
<p>Les colorants triphénylméthanés</p> 	<ul style="list-style-type: none">• Un carbone lié par trois cycles phényle• Rarement à utiliser mais on trouve surtout dans le domaine d'industrie.
<p>Les colorants indigoïdes</p> 	<ul style="list-style-type: none">• Sont utilisés dans la teinture des textiles.• Faible résistance à la lumière.• Forme générale dérivée de l'indigo.

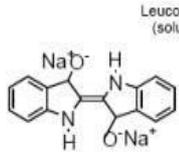
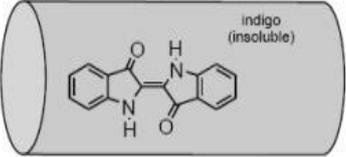
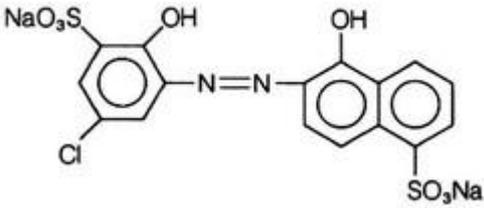
<p>Les colorants xanthènes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Le composé le plus connu est la fluorescéine et l'éosine. • Utilisés dans le domaine médical.
<p>Les colorants anthraquinoniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Caractérisés par le groupement chromophore $>C=O$. • Classer les deuxièmes en importance après les azoïque. • Représenter 20 à 25% du marché des colorants textiles.
<p>Les phtalocyanines</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Ayant une structure très complexe basée sur un atome centrale métallique. • On retrouve dans les couleurs bleu turquoise et vert.
<p>Les colorants nitrés et nitrosés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Caractérisés par la présence de groupe nitro NO_2 et un groupe hydroxyle OH liés par un cycle benzénique.

3.3.3.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale ayant un intérêt très intéressant dans les applications des colorants. Ceci est dû à la solubilité du colorant dans le bain de teinture et de l'affinité entre le colorant et la fibre. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Tableau 7: Classification tinctoriale des colorants [12].

Colorants	Caractéristiques et propriétés
<p>Les colorants développés ou azoïques insolubles</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Insoluble dans l'eau. • Utilisées pour développer toutes les nuances de rouge, orange, jaune et marron.
<p>Les colorants acides ou anioniques</p> <div style="text-align: center;">  </div>	<ul style="list-style-type: none"> • Soluble dans l'eau. • Appliqués sur la laine, la soie et le nylon lorsqu'une liaison ionique est établie entre le groupe protonisé $-NH_2$ de la fibre et le groupe acide du colorant.
<p>Les colorants basiques ou cationiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Caractérisés par un groupe basique dans leur structure. • Ayant la propriété de réagir avec un groupe acide de fibre et de teindre la laine et la soie. • Présente une faible résistance à la lumière.

<p style="text-align: center;">Les colorants de cuve</p> <div style="text-align: center;"> <p>Leucoindigo (soluble)</p>  <p>↓</p>  <p>indigo (insoluble)</p> </div>	<ul style="list-style-type: none"> • Insolubles dans l'eau. • Appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline leuccodérivés.
<p style="text-align: center;">Les colorants réactifs</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Soluble dans l'eau. • Présence d'un groupe chromophore : familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines.
<p style="text-align: center;">Les colorants directs</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Soluble dans l'eau et de nature anionique. • Ils ont une bonne résistance à la lumière.
<p style="text-align: center;">Les colorants à mordants</p> <div style="text-align: center;">  </div>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques.
<p style="text-align: center;">Les colorants dispersés</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Insoluble dans l'eau et non ionique. • Utilisés pour teindre les synthétiques en milieu acide.

Chapitre 3 :

Matériel et

Méthodes

1. Introduction :

Ce chapitre décrit le matériel et les méthodes utilisées pour étudier les pates de ciment et les mortiers adjuvantés. Des tests physico-chimiques et physico-mécaniques ont été réalisés sur ces formulations de ciment et décrits.

2. Étude de poudre de ciment :

La poudre modèle choisie pour cette étude est un ciment de type CEM II 42.5A de S.C.MI Group. Cela correspond à un ciment Portland avec ajout, de résistance minimale à 28 jours de 42.5 MPa et de résistance à 2 jours normale.

Une analyse chimique par diffraction des rayons X de ce ciment a été effectuée. Les résultats obtenus pour ce ciment sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 8: Composition chimique et minéralogiques du ciment utilisé

Éléments	Pourcentage (%)
SiO ₂	20.28
Al ₂ O ₃	4.94
Fe ₂ O ₃	3.01
CaO	58.51
MgO	1.34
SO ₃	2.67
K ₂ O	0.72
Na ₂ O	0.15
Cl ⁻	0.00
C ₃ S	41.50
C ₂ S	25.42
C ₃ A	7.91
C ₄ AF	9.18

La composition en phases anhydres peut être calculée à partir des quatre formules de BOGUE [13] :

- $C_3S = 4.0710 C - 7.6024 S - 6.7187 A - 1.4297 F$
- $C_2S = -3.0710 C + 8.6024 S + 5.0683 A + 1.0785 F$
- $C_3A = 2.6504 A - 1.6920 F$
- $C_4AF = 3.0432 F$

Tableau 9: Composition en phases du ciment gris anhydre calculée par les formules de Bogue.

Phases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Teneur corrigée (%)	46.52	23.05	8.00	9.16

D'autres caractéristiques chimiques ont été aussi étudiées : La paf du ciment est donc de 6.16%, la surface spécifique mesurée en Blaine est de 4590 cm²/g, la chaux libre CaO^L est de 1.90% et le refus à 45µm et 90µm sont de 16.5 et 2.8%.

3. Description du sable normalisé :

Pour la préparation des mortiers, on doit employer des sables normalisés, produits dans différent pays. Le sable normalisé CEN (Comité Européen de Normalisation) doit être conforme aux exigences de la norme EN 196-1 [14].

Le sable de référence CEN, dont un stock limité est conservé comme matériau de référence, est un sable naturel siliceux, à grains arrondis, d'une teneur en silice au moins égale à 98%. Sa composition granulométrique se situe dans les limites indiquées dans le tableau 10:

Tableau 10: Composition granulométrique du sable de référence CEN [14].

Dimensions des mailles carrées(mm)	Refus cumulés sur les tamis(%)
2.00	0
1.60	7±5
1.00	33±5
0.50	67±5
0.16	87±5
0.08	99±1

4. L'eau de gâchage :

L'eau est un des ingrédients essentiels de la pâte de ciment. En effet, l'eau introduite dans le mortier lors de sa fabrication va remplir deux fonctions essentielles : une fonction physique qui confère au mortier frais les propriétés rhéologiques d'un liquide et une fonction chimique qui contribue au développement de la réaction d'hydratation et donc de la résistance mécanique.

L'eau de gâchage doit avoir les propriétés de l'eau potable selon la norme Algérienne NA 815 [15].

Il est exclu d'employer de l'eau de mer qui contient du chlorure de sodium car les sels dissous dans l'eau peuvent intervenir dans la rhéologie du mortier, la prise de la pâte de ciment et la durabilité du matériau durci.

5. Les adjuvants :

Deux familles d'adjuvants ont été utilisées dans cette étude, Les polymères et les tensioactifs qui sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles.

Un colorant cationique ayant diverses applications en chimie, biologie, médecine, les industries de la science et de la teinture

Le choix de ces composés amphiphiles et les colorants ont été basés sur la disponibilité des produits sur le marché. Pour cela, on a choisi comme adjuvants :

5.1. Les adjuvants étudiés

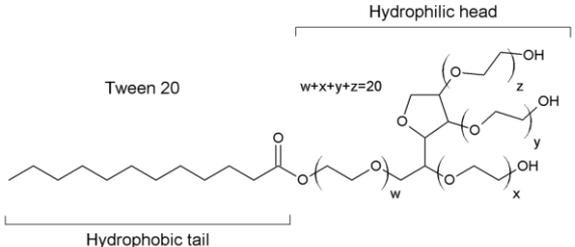
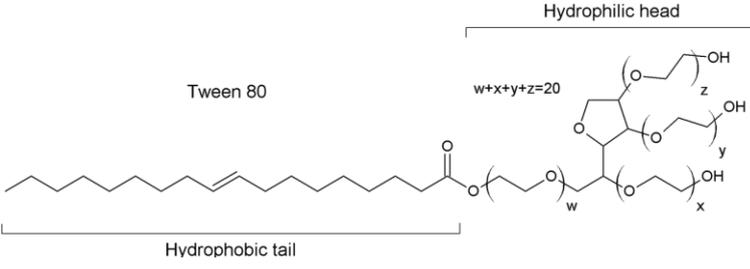
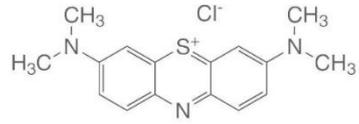
➤ Les Tween 20 et 80 :

Sont des surfactants polysorbiques présentant un ester d'acide gras et une longue chaîne de polyoxyéthylène avec différent HLB.

➤ Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique ayant diverses applications en chimie, biologie, médecine, les industries de la science et de la teinture. Il se présente sous forme de poudre bleu foncé. Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.

Tableau 11: Structure chimique et les différents HLB des adjuvants étudiés

Dénomination	Structure Chimique	HLB
<p>Tween 20</p>		<p>17</p>
<p>Tween 80</p>		<p>15</p>
<p>BM</p>		

6. Méthodes et essais :

1. Essai physico-mécanique :

1.1. Principe :

Le teste consiste à déterminer la résistance à la compression et, facultativement, la résistance à la flexion d'éprouvettes de forme prismatique et de dimensions 40 mm × 40 mm × 160 mm (Figure 6).



Figure 6: moule prismatique 4x4x16 cm.

Ces éprouvettes sont moulées à partir d'une gâchée de mortier plastique contenant une partie en masse de ciment, trois parties en masse de sable normalisé CEN et une demi partie d'eau (rapport eau/ciment de 0,50).

Dans la procédure de référence, le mortier est préparé par malaxage mécanique et serré dans un moule au moyen d'un appareil à chocs. Les éprouvettes sont conservées dans leur moule en atmosphère humide pendant 24 h et, après démoulage, elles sont conservées sous l'eau jusqu'au moment des essais de résistance.



Figure 7: malaxeur normalisé

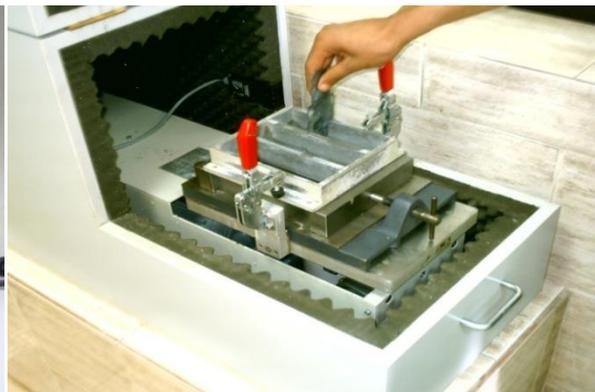


Figure 8: table à choc

À l'âge requis -28 jours- les éprouvettes sont retirées de leur milieu de conservation humide, elles sont cassées en flexion, avec détermination de la résistance en flexion lorsqu'elle est exigée ou simplement cassée par d'autres moyens convenables qui ne

soumettent pas les demi-prismes à des contraintes préjudiciables, puis chaque demi-prisme est soumis à l'essai de résistance à la compression.



Figure 9: presse pour les essais de flexion et de compression sur éprouvettes 4×4×16 cm



Figure 10: presse de flexion



Figure 11: presse pour compression

1.2 Formulation et préparation du mortier modèle :

La composition de cette formulation ainsi que les proportions utilisées expérimentalement pour les gâchées sont rappelées dans le tableau suivant :

Tableau 12: Formulation du mortier

composant	ciment	sable	eau	Tween 20	Tween80	Blue de méthylène
Quantité (g)	450	1350	220	5	5	5
	450	1350	215	10	10	10

Les solutions adjuvantes déjà préparées sont ajoutées au mélange lors de malaxage sans changer le mode opératoire :

- Le laboratoire dans lequel a lieu la préparation des éprouvettes doit être maintenu à une température de (20 ± 2) °C et à une humidité relative supérieure ou égale à 50 %.
- Introduire la solution adjuvante (eau + adjuvant) et le ciment dans le bol, en prenant soin d'éviter toute perte d'eau ou de ciment.
- Dès que l'eau (solution adjuvante) et le ciment entre en contact, mettre immédiatement le malaxeur en marche à petite vitesse, tout en lançant le chronométrage des étapes du malaxage. Après 30s de malaxage, introduire régulièrement tout le sable pendant les 30s suivantes. Passer le malaxeur sur grande vitesse et continuer le malaxage pendant 30s supplémentaires.
- Arrêter le malaxeur pendant 90s. Pendant les premières 30s, enlever tout le mortier adhérent aux parois et au fond du bol et le placer au milieu du bol.
- Reprendre le malaxage à grande vitesse pendant 60s.
- Mouler les éprouvettes immédiatement après la préparation du mortier.
- Placer, sans délai, chaque moule couvert sur un support horizontal dans la chambre humide maintenue à une température de (20 ± 1) °C et une humidité relative supérieure ou égale à 90 %.
- Effectuer le démoulage entre 20h et 24h après le moulage.
- Immerger, sans délai, les éprouvettes marquées de manière convenable dans les bacs contenant de l'eau à $(20,0 \pm 1,0)$ °C.
- Retirer de l'eau les éprouvettes destinées à être essayées à un âge particulier 2, 7 ou 28 jours.

1.3. Essais des éprouvettes :

1.3.1. Résistance à la flexion :

- Placer le prisme dans le dispositif de flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui. (Voir Figure 12).
- Appliquer la charge verticalement et faire augmenter uniformément la charge jusqu'à rupture. Conserver les deux demis prismes.

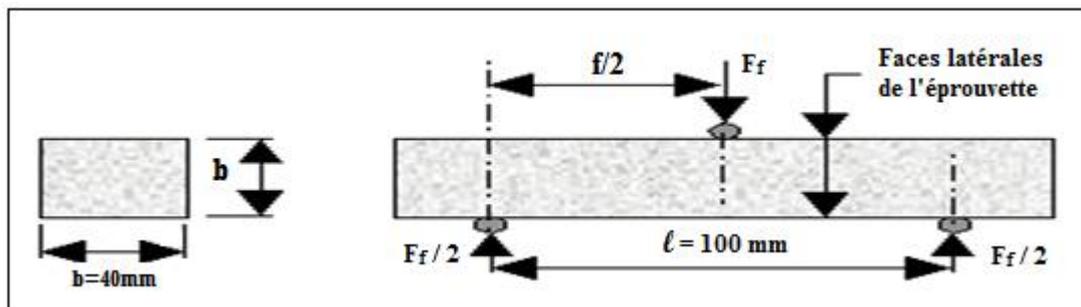


Figure 12: Éprouvette et les efforts qui lui sont appliqués [16].

- La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée conformément au dispositif décrit sur la figure ci-dessus
- Si F_f est la charge de rupture de l'éprouvette en flexion, le moment de rupture vaut $F_f l/4$ et la contrainte de traction correspondante sur la face inférieure de l'éprouvette est:

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{b^3}$$

b : est le côté de la section carrée du prisme en (mm)

F_f : est la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture (Newton)

l : est la distance entre les appuis en (mm).

- Cette contrainte est appelée la résistance à la flexion. Compte tenu des dimensions b et l Si F_f est exprimée en newtons (N), cette résistance exprimée en mégapascals (MPa) vaut :

$$R_f \text{ (MPa)} = 0.234 F_f \text{ (N)} \quad (\text{N/mm}^2)$$

1.3.2. Résistance à la compression:

- Placer le demi-prisme en compression sur les faces latérales de moulage.
- Centrer chaque demi-prisme dans le compartiment d'essai. (Voir Figure 13).

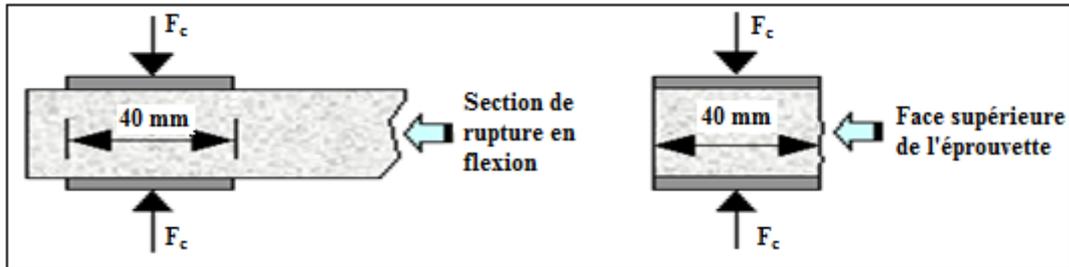


Figure 13: Efforts appliqués sur une éprouvette pour le Flexion et la compression [16].

- Appliquer la charge verticalement et faire augmenter uniformément la charge jusqu'à rupture.

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

- F: charge appliqué en KN.
- S: surface du demi-prisme cm^2 .
- σ : Contrainte appliqué MPa.
- Si F_c est la charge de rupture, la contrainte de rupture vaudra :

$$R_c = \frac{F_c}{b^2}$$

Cette contrainte est appelée résistance à la compression et, si F_c est exprimée en newton, cette résistance exprimée en méga pascals vaut :

$$R_c \text{ (MPa)} = \frac{F_c \text{ (N)}}{1600} \text{ (N/mm}^2\text{)}$$

- F_c est la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture (Newton)
- 1600 = 40mmx40mm la section des plateaux ou des plaques auxiliaires en (mm^2).

1.4. Essais de temps de prises :

1.4.1. Principe :

La pâte de ciment de consistance normalisée a une résistance spécifiée à la pénétration d'une sonde normalisée. L'eau nécessaire pour obtenir une telle pâte est déterminée par des essais de pénétration sur des pâtes contenant différentes quantité d'eau.

Le temps de prise est déterminé par l'observation de la pénétration d'une aiguille dans une pâte de ciment de consistance normalisée, jusqu'au moment où elle atteint une valeur spécifiée.

1.4.2. Détermination de la consistance normalisée :

1.4.2.1. Appareillage :

Utiliser l'appareil de Vicat manuel montré au Figure14. La sonde doit être en métal résistant à la corrosion et avoir la forme d'un cylindre droit d'une longueur effective d'au moins 45 mm et d'un diamètre de $(10,00 \pm 0,05)$ mm. La masse totale des parties mobiles doit être de (300 ± 1) g. Leur mouvement doit être exactement vertical et sans frottement appréciable et leur axe doit coïncider avec celui de la sonde [17].



Figure 14: Appareil de Vicat manuel

Le moule Vicat (voir Figure 22) destiné à contenir la pâte pendant l'essai doit être en caoutchouc dur, en plastique ou en laiton. Il doit être de forme cylindrique ou, de préférence, tronconique, d'une profondeur de $(40,0 \pm 0,2)$ mm d'un diamètre intérieur de (75 ± 10) mm. Le moule doit être suffisamment rigide et il doit être pourvu d'une plaque de base plus grande que le moule, d'une épaisseur de 2,5 mm au moins, constituée d'un matériau imperméable résistant à l'attaque par la pâte de ciment, par exemple du verre plan.

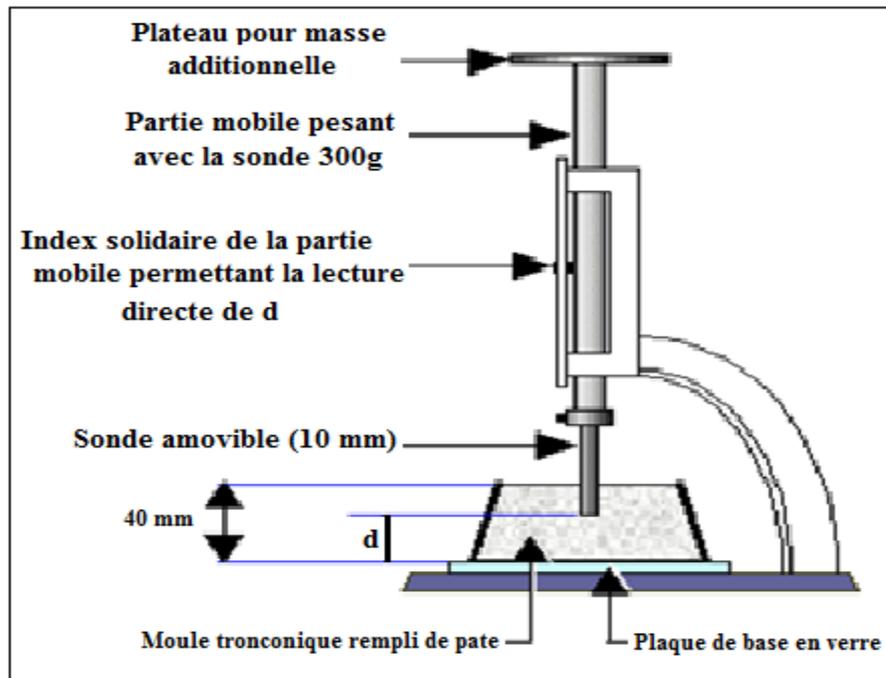


Figure 15: Appareil de Vicat avec la sonde de consistance. [18]

1.4.2.2. Préparation de la pâte normale :

1. Malaxage de la pâte de ciment :

- Peser 500g de ciment à 1g près.
- Prendre un volume de solution adjuvantée, par exemple 125 ml à l'aide de l'éprouvette, l'introduire dans la cuve du malaxeur.
- Ajouter soigneusement le ciment à l'eau pour éviter toute perte d'eau ou de ciment.
- La durée de cette opération $5 \leq \text{temps} \leq 10$ secondes. Noter la fin de cette opération comme le temps zéro.
- Mettre le malaxeur en marche immédiatement et le faire tourner à vitesse lente pendant 90 s.
- Au bout de ces 90 s, arrêter le malaxeur pendant 30 s pendant lesquelles toute la pâte adhérant à la cuve au de la zone de malaxage doit être grattée et remise dans la gâchée.

- Remettre alors la machine en route à vitesse lente une nouvelle durée de 90 secondes. Le temps total de fonctionnement est de 3 minutes.
- Introduire immédiatement la pâte dans le moule, préalablement placé sur une plaque de verre plane, légèrement graissée et le remplir *sans tassements ni vibrations excessif*.
- Enlever l'excès de pâte par un mouvement de va et vient effectuée avec précaution, avec un outil présentant un bord droit de façon à avoir la face supérieure de la pâte lisse.

2. Essai de pénétration :

- Régler l'appareil de Vicat au préalable muni de la sonde.
- Placer le moule et la plaque de base sur l'axe de la sonde de l'appareil de Vicat, abaisser la sonde avec précaution jusqu'au contact de la surface supérieure de la pâte, observer une pause de 1 à 2 secondes. (Dans le but de donner une vitesse initiale aux parties mobiles de l'appareil)
- Libérer alors les parties mobiles de la sonde (la sonde doit pénétrer verticalement au centre de la pâte) La libération de la sonde doit avoir lieu 4 minutes après l'instant zéro.
- Effectuer la lecture de l'échelle à la fin de pénétration ou 30 secondes après la libération.
- La lecture doit être acceptée si elle est de 6 ± 2 mm du bord inférieur de la surface de la pâte.
- Reprendre les essais avec d'autres quantités d'eau, si ces valeurs ne sont pas réalisées.

1.4.2.3. La demande en eau :

Soit V (ml) le volume d'eau (solution adjuvantée) utilisé avec 500g de ciment pour obtenir la pâte de consistance normalisée (6 ± 1 mm), le pourcentage d'eau est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ H}_2\text{O} = 0,2 * V$$

1.4.3. Début et fin de prise :

Placer le moule rempli de pâte normale dans le Vicat automatique (voir figure 26), ajouter de l'eau à température (20 ± 1.0) °C de manière que la surface de la pâte soit recouverte de 5mm d'eau au minimum.

Le Vicat automatique menée d'une aiguille en acier sert pour déterminer à la fois le temps de début et le temps de fin de prise, et doit avoir la forme d'un cylindre droit d'une longueur effective de (50 ± 1) mm et d'un diamètre de $(1,13 \pm 0,05)$ mm



Figure 16: Appareil de Vicat automatique.

L'appareil de Vicat manuelle fait des piques chaque 5min automatiquement, le premier qui touche au fond du moule est indiqué comme le temps ($t = 0$) et le dernier pique à la surface de la pâte normalisée ($h = 40\text{mm}$) désigne le temps de fin de prise.

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussion

Introduction :

L'objectif de cette partie expérimentale de notre travail est la caractérisation des mortiers et des pâtes du ciment adjuvantées par des tensioactifs non ioniques et un colorant organique. Tous les essais normalisés ont été réalisés dans le cadre des normes (les normes algériennes), les essais effectués après l'incorporation des adjuvants organiques avec des dosages étudiés, Les concentrations en adjuvants obéiront aux fraction Adjuvant/ciment ((A/C) (2% et 1%).

Nous présenterons dans cette partie les tests dans l'ordre suivant :

D'abord effectué sur des coulés à travers des tests sur :

- La consistance normale (demande d'eau).
- Le début et fin de prise (durcissement).

Ensuite, sur des mortiers à travers des tests d'essais de résistance des éprouvettes à la flexion et la compression à l'âge de 3, 7 et 28 jours.

Première partie :

1. Résultats expérimentaux obtenus pour les tensioactifs :

Dans ce projet on a étudié l'effet des tensioactifs non ioniques sont le tween 20 et le Tween 80 avec deux concentrations différents 1% et 2%. Ces adjuvants sont dispersés dans l'eau avant l'incorporation.

1.1. La consistance normale :

La consistance est un essai qui consiste à déterminer la quantité optimale d'eau de gâchage pour obtenir un bon mortier.

Selon la norme NA 442, la pâte sera à consistance normale si $d = 6 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$:

- Si $d > 8 \text{ mm}$: il n'y a pas assez d'eau,
- Si $d < 4 \text{ mm}$: il y a trop d'eau.

Dans les deux cas, il faut jeter la pâte, nettoyer et sécher le matériel et recommencer avec une nouvelle pesée basée sur de nouvelles compositions.

Toutefois, nous adoptons une stratégie basée sur la conservation de ces compositions afin de situer l'effet d'écart que peut provoquer l'ajout d'un additif par rapport au témoin qui obéit à la norme établie.

La figure suivante représente les résultats de la consistance normale en fonction du mortier adjuvanté par les Tweens

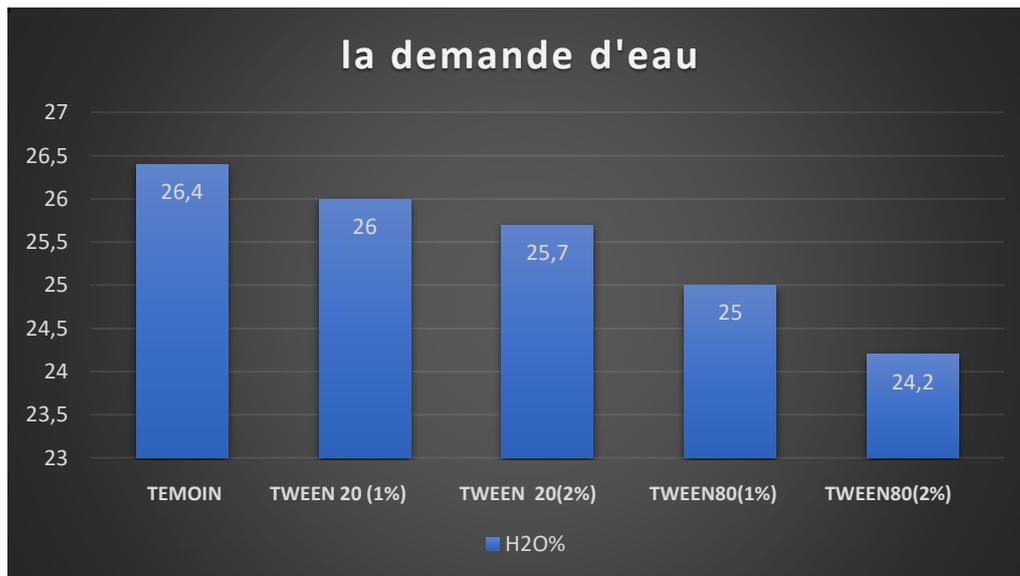


Figure 17: Les résultats d'essai de consistance normale.

Par rapport à l'échantillon témoin, les autres échantillons se sont révélés de meilleurs rétenteurs d'eau. Il convient de remarquer que la demande d'eau de ces mortiers diminue avec le HLB des tensioactifs ainsi qu'avec la concentration de ces adjuvants. Ainsi, l'incorporation des Tweens pourrait être un moyen pour ajuster la consistance de la pâte cimentaire.

1.2. Début et fin de prise :

Le temps de début et fin de prise des mortiers adjuvantés par des tensioactifs non ioniques avec des concentrations différentes donné dans la figure suivante

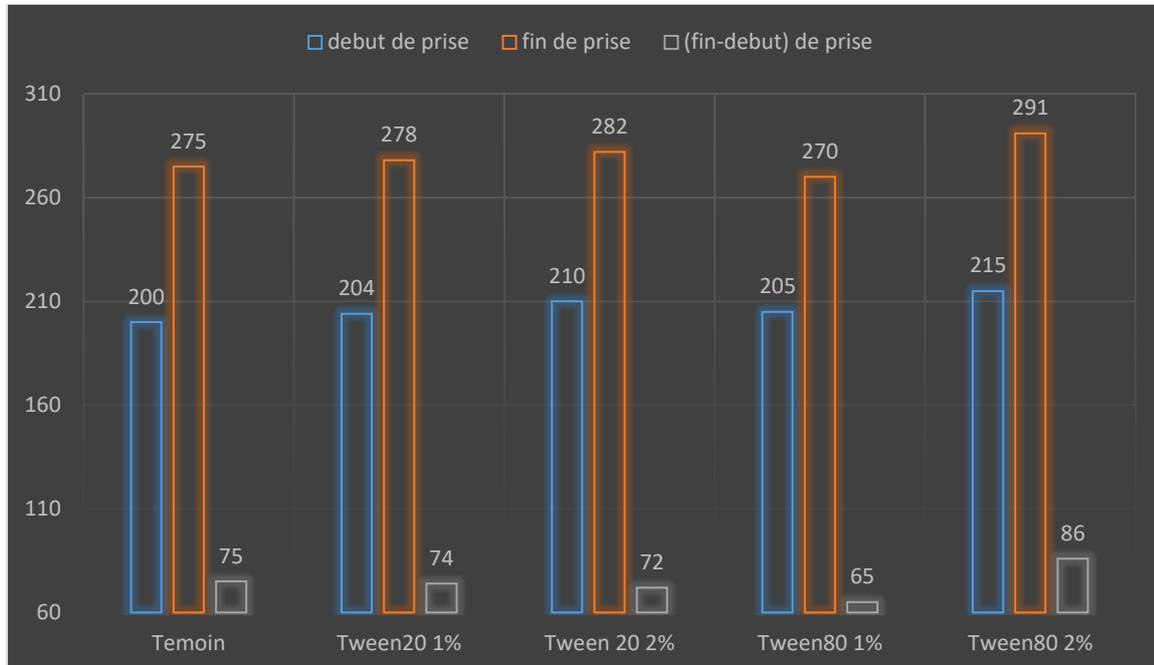


Figure 18: les résultats de début et fin de prise des mortiers adjuvantés.

Les mortiers adjuvantés par les tensioactifs sont représentés des temps de prises plus proche à mortier témoin, on peut dire il y a un peu différence entre eux. Grace à les molécules de tensioactifs n'influence pas sur C_3A ; C_3A qui sont responsables sur le durcissement.

La contribution des Tween dans le film interstitiel induit une élévation sensible des temps de prise. Ces temps de prise sont plus intéressants et plus modulables en jouant sur la composition de la mixture.

Parmi les tentions actifs étudiées on peut considérer le tween80 a concentration de 2% est le meilleur retardateur de prise.

1.3. La résistance à la flexion

Les résistances à la flexion des mortiers adjuvantés par deux types de tensioactifs non ionique en fonction du temps sont présentées dans la figure.19 pour le Tween 20 et la figure20 pour le Tween 80.

1.3.1. Pour le tween 20

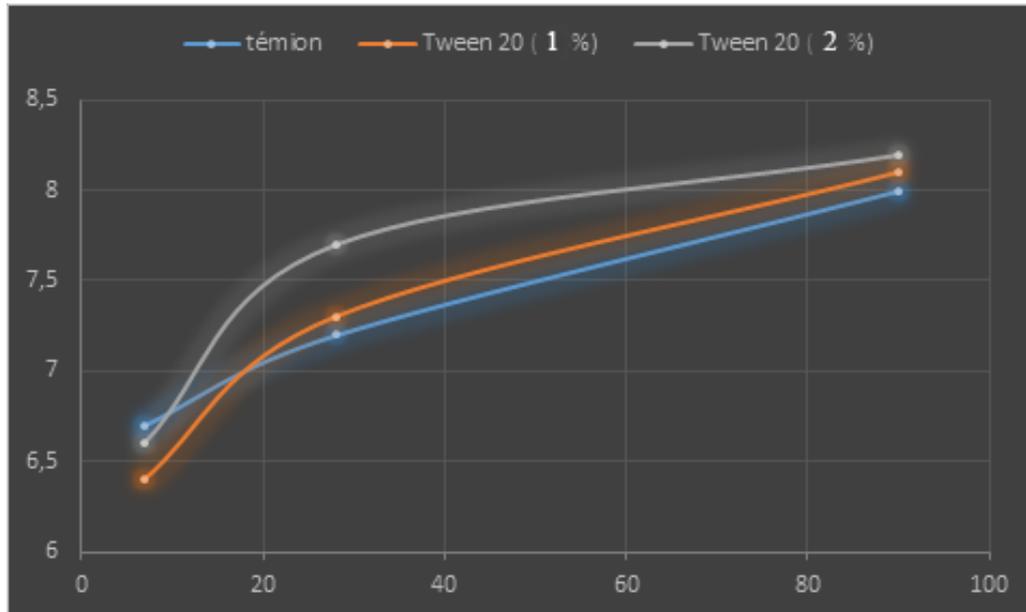


Figure 19: Évolution de la Résistance à la flexion des mortiers adjuvantés.

Les courbes montrent une augmentation de résistance à la flexion pour les trois mortiers en fonction du temps ; cette augmentation varie entre l'un de l'autre au jeune âge, mais en 90 jours les résistances deviennent similaires. Car le Tween 20 accélère la réaction de C_3S , au jeune âge sitôt, on peut dire que la résistance augmente que le dosage de ce tensioactif augmente.

1.3.2. Pour le tween 80 :

Les courbes suivantes représentent le développement de la résistance à la flexion pour les mortiers adjuvantés par le Tween 80 avec des dosages différents

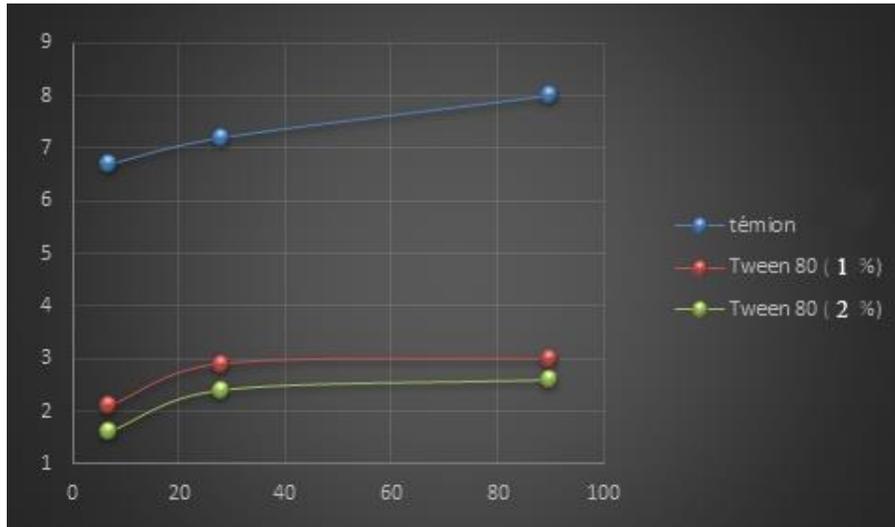


Figure 20: Évolution de la Résistance à la flexion des mortiers adjuvés.

Si on compare le résultat de témoin avec les résultats de cet adjuvant on remarque que ce dernier nous donne des résistances très faible, par ce que dans la mise en forme des mortiers le Tween 80 crée beaucoup des mousses ou des bulles d'air dans le mortier, ce phénomène cause une détérioration des propriétés mécaniques.

1.4. La résistance à la compression :

Les résistances à la compression des mortiers adjuvés par deux type de tensioactifs non ionique en fonction du temps sont présentées dans la figure suivant :

1.4.1. Pour le tween 20 :

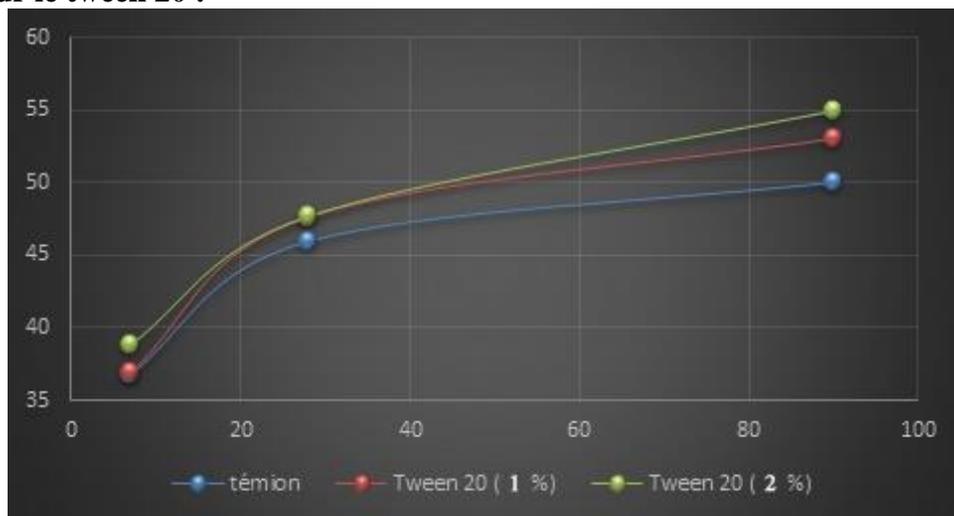


Figure 21: les résultats d'essai de compression des mortiers adjuvés.

Les graphes présentent le développement de résistance à la compression des mortiers adjuvantés par le tween 20, au jeune âge la résistance augmente de la même manière pour les trois mortiers et à l'Age de 90 jours on peut remarquer que le tween 20 à dose de 2%, possède une amélioration importante de la résistance par rapport à 1% de tween 20.

1.4.2. Pour le tween 80 :

Les figure suit nous donne les résultats de développement de la résistance la compression des mortiers adjuvantés par le tween 80.

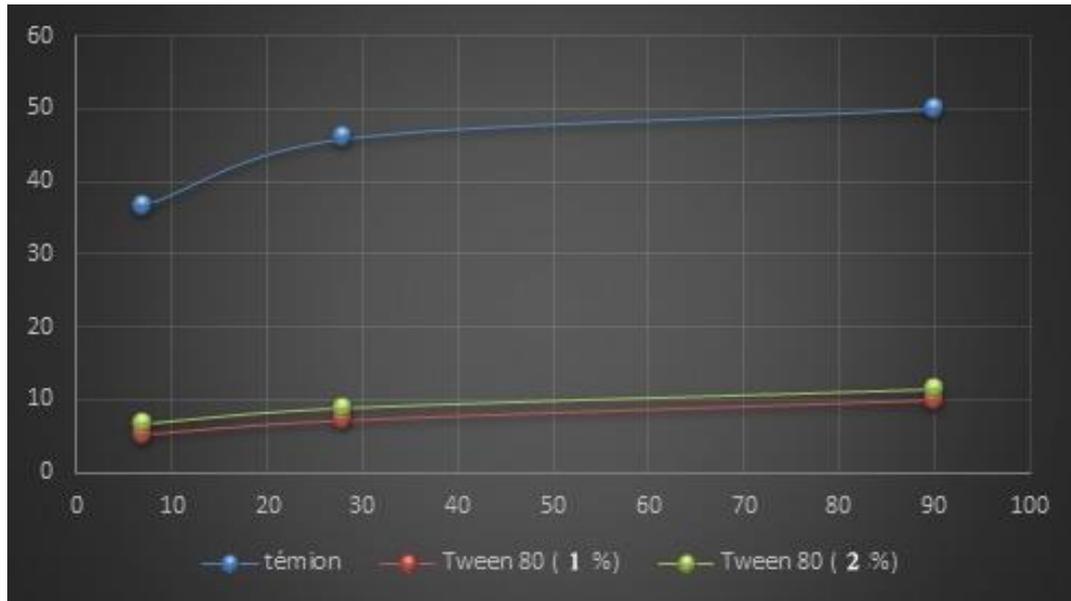


Figure 22: les résultats d'essai de compression des mortiers adjuvantés par le tween (80).

Même tendance a été observé pour la résistance à la flexion car les deux résistances sont dépendues, donc on peut dire que le Tween 80 représente une faible résistance à la compression pour les mortiers.

Deuxième partie :

2. Résultats expérimentaux obtenus pour le colorant organique :

Dans cette partie on a étudié l'effet du bleu méthylène (BM) avec deux concentrations différents 1% et 2%. Cet adjuvant est dispersé dans l'eau avant l'incorporation.

2.1. La consistance normale :

La figure suivante représente les résultats de la consistance normale en fonction de mortier adjuvantée par BM

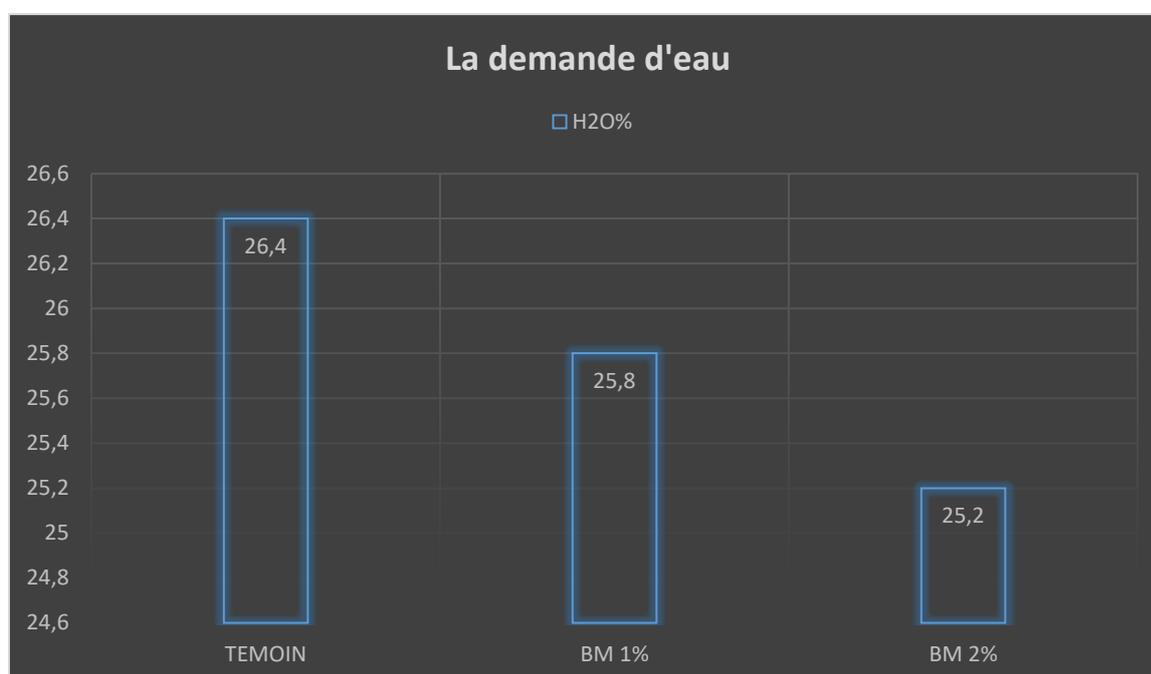


Figure 23: Les résultats d'essai de consistance normale.

La demande d'eau de ces mortiers diminue lorsque la concentration de ces adjuvants augmente.

2.2. Début et fin de prise :

Le temps de début et fin de prise des mortiers adjuvantés par le bleu de méthylène avec des concentrations différentes donné dans la figure suivante

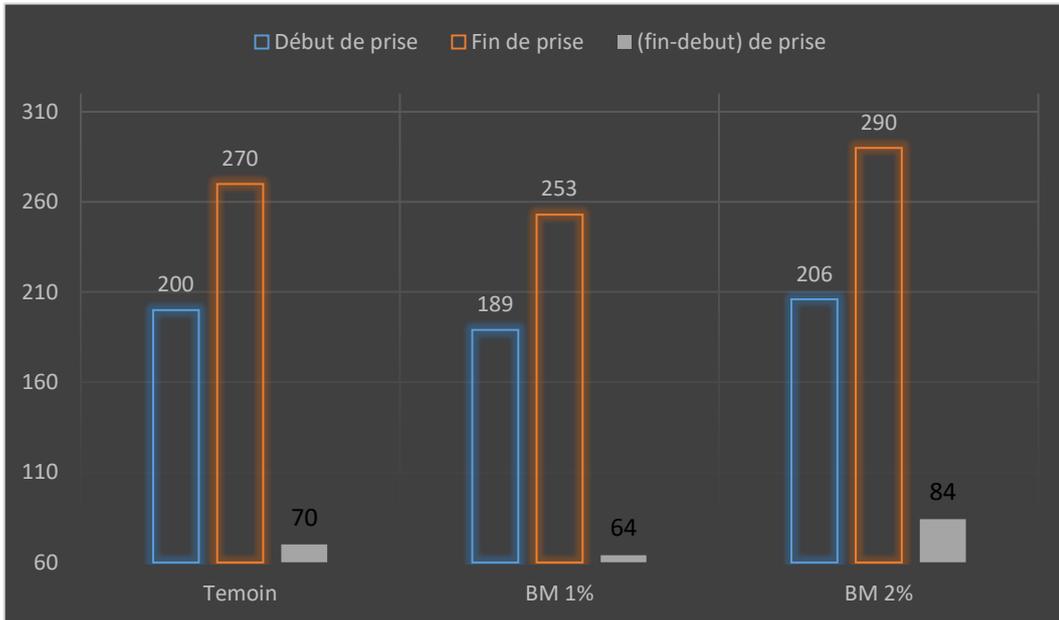


Figure 24: les résultats de début et fin de prise des mortiers adjuvantés.

Les mortiers adjuvantés par le bleu de méthylène sont représentés des temps de prises plus proche à mortier témoin, on peut dire il y a aucune influence sur C_3A qui sont responsable sur le durcissement.

2.3. La résistance à la flexion

Les résistances des mortiers adjuvantés par le bleu de méthylène en fonction du temps sont présentées dans la figure 25

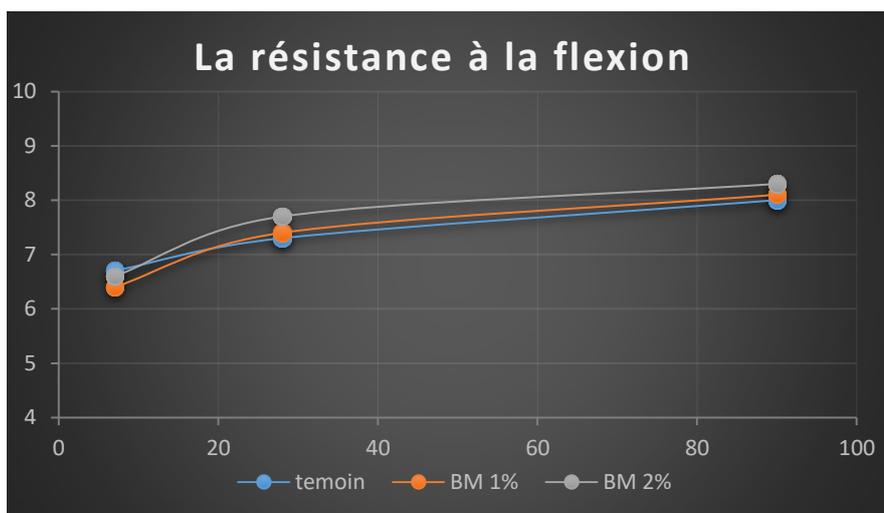


Figure 25: Évolution de la Résistance à la flexion des mortiers adjuvantés.

Les courbes montrent une augmentation de résistance à la flexion pour les trois mortiers en fonction du temps ; cette augmentation varie entre l'un de l'autre au jeune âge, mais en 90 jours les résistances deviennent similaires. On peut dire que la résistance augmente que le dosage de ce colorant augmente.

1.4. La résistance à la compression :

Les résistances à la compression des mortiers adjuvantés par le bleu de méthylène en fonction du temps sont présentées dans la figure suivante :

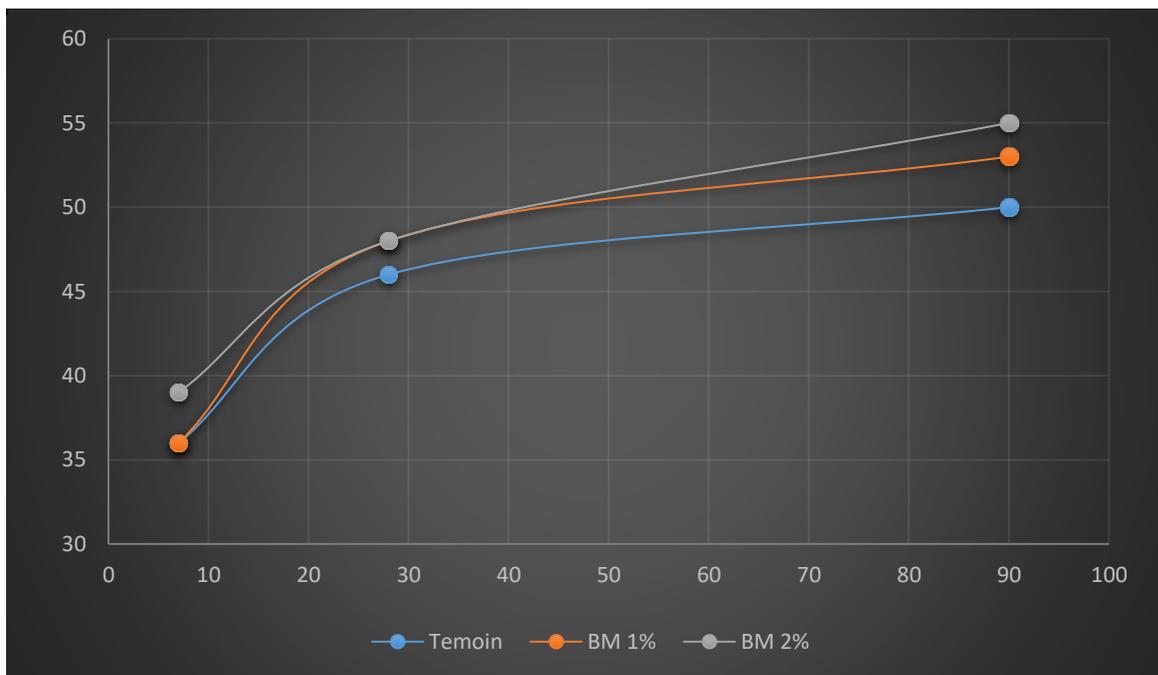


Figure 26: les résultats d'essai de compression des mortiers adjuvantés.

Les graphes présentent le développement de résistance à la compression des mortiers adjuvantés par BM, au jeune âge la résistance augmente de la même manière pour les trois mortiers et à l'âge de 90 jours on peut remarquer que le BM à dose de 2%, possède une amélioration importante de la résistance par rapport à 1% BM.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Plusieurs études ont été réalisées par des chercheurs de part de monde, concernant l'utilisation des adjuvants organiques dans la construction. L'objectif de notre étude est l'élaboration d'un mortier à base d'adjuvants amphiphiles (tensioactifs non ioniques) et un colorant organique typique qu'est le bleu de méthylène. La caractérisation de la pâte cimentaire et des mortiers ont touché surtout la résistance et l'ouvrabilité. Cette caractérisation est entreprise en se référant aux propriétés d'un mortier ordinaire ayant le même squelette granulaire et sans ajouts.

Le but visé consiste à l'obtention d'un mortier adjuvanté résistant (résistance dépasse les 50 MPa) et maniable. Une série d'essais a permis de confirmer un certain nombre de résultats concernant les performances des mortiers à l'état frais et durci, d'après les résultats trouvés nous avons conclu ce qui suit :

- Les tensioactifs non ioniques de la famille des Tween sont des retardateurs de prises quel que soit leurs propriétés physico-chimiques.
- Le tensioactif non ionique le plus hydrophile (Tween 20, HLB 17) augmenterait les résistances des mortiers adjuvantés et la mise en œuvre des pâtes de ciments.
- Le Tween 80 (HLB 15) influencerait négativement sur les caractéristiques des mortiers et coulis de ciment.
- Le colorant BM n'a pratiquement pas d'influence négative sur les propriétés mécaniques des mortiers.

Recommandations:

Il serait intéressant et judicieux de compléter ultérieurement notre recherche par des travaux prenant en considération les axes suivants :

- Détermination des concentrations critique d'admission du Tween 20.
- Étude de la rhéologie de pâtes de ciment adjuvantées.
- Étude de l'effet des mixtures BM/Tween 20 sur l'hydratation de ciment.

Listes des références

Chapitre 2:

- [1] Livre solution béton “Les adjuvants : pour des bétons à l’épreuve des chantiers et du temps
- [2] CHRISTIE, M. R. Collor Chemistry: A Brief Historical Perspective. RSC. (2007).
- [3] SBAI, G., OUKILI, K., LOUKILI, M. Étude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène. Journal de l’innovation et les études appliquées, 2016, Vol. 16, (2016), p 272-279.
- [4] BEN MANSOUR, H., BOUGHZALA, O., DRIDI, D., BARILLIER, D., CHEKIR-GHEDIRA, L., MOSRATI, R. Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l’eau/Journal of Water Science, Vol 24, (2011), p 193-327.
- [5] <https://tpeyesinventions.wordpress.com/2017/01/03/i-1-definition-de-la-couleur-et-de-la-vision/>.
- [6] CAPON, M., COURILLEU, V., VALTTE, C. Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique, (1993).
- [7] <http://webphysique.fr/auxochrome/>.
- [8] SEYEWETZ, A., SISLEY, P. Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l’Académie de Médecine, Paris, (1896).
- [9] BIZANI, E., FYTIANOS, K., POULIOS, I., TSIRIDIS, V. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, journal of Hazardous Materials, vol 136, (2006), p 85–94.
- [10] BEN MANSOUR, H., LATRACH TLEMCANI, L. Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires. Journal de Phytothérapie, vol 7, (2009), 202–210.
- [11] M.N CREPY, M. N. Dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d’allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [12] CHRISTIE, R. M. Colour chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom. 2nd edition, (2001).
- [13] CHAKRABORTY, J. N. Fundamentals and Practices in Coloration of Textiles. Woodhead Publishing India, 2nd edition, India, (2014).

Chapitre 3:

- [14] H.F.W. Taylor, « *Cement Chemistry* », 2nd edition. Academic Press Thomas Telford (1997).

[15] **LA NORME EN 196-1**, « *Méthodes d'essais des ciments, Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques* ». Avril 2006.

[16] **Norme Algérienne**, NA 815, « *Adjuvants pour bétons, mortiers et coulis, Bétons de référence pour adjuvants* », Institut Algérien de Normalisation, 2005.

[17] **IDRISSI Meryem**, « *Étude de l'inclusion du Fer dans les ciments Sulfo-alumineux et valorisation du caoutchouc dans leurs mortiers* », thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ MOHAMMED V-RABAT, 2012.

[18] **Norme EN 196-3+A1**, « *Méthodes d'essais des ciments, Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité* », Janv 2009.

[19] **SCMI**, « *Instruction contrôle qualité, mesure et essais* », juillet 2010.