



N° d'ordre 3220

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux

Discipline : Chimie

Spécialité : Matériaux

Présentée et soutenue le 06/07/2019 par :

Fouad AMOR

Propriétés hydrauliques, photocatalytiques et structurales de phases cimentaires incorporant des nanocomposites dérivés d'hydroxydes doubles lamellaires

JURY

Ali BOUKHARI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président
Abdeljebbar DIOURI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse
Omar BEN ALI	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Rapporteur/ Examineur
Omar SASSI	PES, Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Nacer KHACHANI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Lahcen EL AMMARI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Taoufiq GUEDIRA	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Examineur

Année Universitaire : 2018-2019.

Dédicaces

A mes parents Mohammed et Ghizlane

Témoignage de ma profonde affection et de ma reconnaissance pour leur soutien indéfectible, leurs conseils et leurs sacrifices. J'espère de tout mon cœur de leur rendre au moins une partie de ce que je leurs dois.

A mes chères sœurs Ikram, Siham et Meryem et à mon frère Nabil

A la mémoire de ma grande mère Saadia

A toute la famille

Avant propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) au Département de la Chimie à la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur Abdeljebbar DIOURI.

Je souhaite exprimer ma gratitude à mon Directeur de thèse Mr. Abdeljebbar DIOURI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour toutes les opportunités qu'il m'a généreusement offertes. J'ai eu la chance d'avoir un encadrant qui m'a donné la liberté d'explorer de nouvelles idées et m'a appris à les concrétiser. Il a toujours porté de l'intérêt à mon travail et a suivi la progression de mes recherches.

Je tiens à remercier Mr. Ali BOUKHARI, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier chaleureusement Mr. Nacer KHACHANI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, d'avoir si aimablement accepté de rapporter et de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Mr. Omar SASSI, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure (ENS), Université Mohammed V Rabat, pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du Jury et de vouloir accepter de rapporter les travaux de cette thèse.

Je renouvelle mes remerciements envers Mr. Omar BENALI, Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra, Université Ibn Tofail, d'avoir rapporté et jugé ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Mr. Lahcen EL AMMARI, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Mes remerciements sont adressés également à Mr Taoufiq GUEDIRA, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Université Ibn Tofail Kenitra, de faire partie du Jury de cette thèse.

Une partie de cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM) à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rennes, France. J'adresse

mes vifs remerciements à Mme. Siham KAMALI-BERNARD, Maître de conférences à l'INSA de Rennes, qui m'a bien accueilli tout au long de mon séjour au sein du Laboratoire LGCGM.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux aux professeurs et aux doctorants du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux à la Faculté des Sciences de Rabat.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de cette thèse.

Résumé

Le développement de nouveaux matériaux modifiés à base de ciment devient de plus en plus une nécessité pour l'amélioration des performances de durabilité et de surface des matériaux de construction. L'actif photocatalytique TiO_2 a été largement utilisé dans la science des matériaux de construction en raison de sa capacité à dégrader les polluants. Un nouveau photocatalyseur nanocomposite inorganique, à base d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), associé avec les oxydes de Titane et de Zinc est introduit, dans ce travail, afin d'étudier sa compatibilité avec les différentes pâtes étudiées. La recherche menée consiste à étudier le comportement hydraulique, mécanique et photocatalytique de mélanges à base de poudres minérales de faible granulométrie associées au photocatalyseur nanocomposite. L'analyse semi-quantitative par DRX montre que les éléments de base de la poudre synthétisée interagissent dans les phases C-S-H qui se présentent sous différentes formes contenant l'Al et le Zn. Les hydrates formés montrent une évolution du rapport Ca/Si en fonction de l'ajout et du temps d'hydratation. Les observations et analyses par MEB-EDS des pâtes contenant les ajouts sont effectuées. Les ajouts sont responsables de l'augmentation de la porosité accessible à l'eau et de la réduction de la masse volumique apparente et n'apportent pas de grandes variations aux résistances en compression et en flexion du mortier.

Mots-clés : Photocatalyseur, ciment, clinker, hydroxydes doubles lamellaires, silicate bicalcique, mortier, poudre de coquillage.

Abstract

The development of new modified cementitious materials is becoming increasingly necessary for improving the durability and surface performance of building materials. The active photocatalytic TiO_2 has been widely applied in the science of building materials because of its ability to remove pollutants. A new inorganic nanocomposite photocatalyst, based on Layered Double Hydroxides (LDH), associated with the oxides of Titanium and Zinc is introduced, in this work, to study its compatibility with different studied cement pastes. The research carried out consists in studying the hydraulic, mechanical and photocatalytic behavior of mixtures based on mineral powders of small particle size associated with the photocatalyst nanocomposite. Semi-quantitative analysis by XRD shows that the basic elements of the synthesized powder interact in the C-S-H phases which exist in different forms containing Al and Zn. The formed hydrates show an evolution of the Ca/Si ratio depending on the addition and the hydration time. The observations and analyzes by SEM-EDS of the pastes containing the additions are made. The additions are responsible for increasing the porosity accessible to water and reducing the apparent density and do not bring large variations to the compressive and flexural strengths of the mortar.

Keywords: Photocatalyst, cement, clinker, layered double hydroxides, dicalcium silicate, mortar, shell powder.

Table des matières

Liste des figures	9
Liste des tableaux	13
Liste des photos.....	15
Introduction générale.....	18
Chapitre I : Etude bibliographique	21
I.1. Introduction	22
I.2. Généralités sur les Ciments Portland	22
I.2.1. Les phases cimentaires	23
I.2.1.1. Les silicates calciques	23
I.2.1.2. Les aluminates calciques	24
I.2.2. Propriétés hydrauliques des phases du ciment Portland	25
I.2.2.1. Hydratation de silicates calciques	25
I.2.2.2. Hydratation des aluminates calciques	26
I.2.2.3. Cinétique de l'hydratation	26
I.2.3. Propriétés des hydrates formés	29
I.2.3.1. Les Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H).....	29
I.2.3.1.1. Le rapport Ca/Si.....	30
I.2.3.1.2. Structures analogues des C-S-H	31
I.2.3.1.3. Morphologie et caractéristique lamellaire des C-S-H	34
I.2.3.1.4. Densité et teneur en eau dans les C-S-H.....	36
I.2.3.2. La Portlandite	37
I.2.3.3. L'aluminium dans les C-S-H.....	37
I.2.3.4. Le zinc dans les C-S-H.....	38
I.2.3.5. Autres hydrates.....	39
I.2.4. Considérations expérimentales	39
I.3. Les hydroxydes doubles lamellaires	41
I.3.1. Introduction	41
I.3.2. Historique	42
I.3.3. Formule et description structurale des HDL.....	42
I.3.4. Synthèse des HDL	43

I.3.5. Applications des HDL et de leurs dérivés	44
I.4. Photocatalyse pour l'environnement	46
I.4.1. Photocatalyse hétérogène	47
I.4.2. Photocalyseurs	49
I.4.2.1. Le dioxyde de titane TiO_2	50
I.4.2.2. L'oxyde de zinc ZnO	52
I.4.2.3. Le couplage des oxydes $ZnO/TiO_2/Zn_2TiO_4$ comme photocatalyseurs	53
I.5. Conclusion.....	54
Chapitre II : Description des techniques expérimentales.....	56
II.1. Synthèse à l'état solide	57
II.2. Mesure des propriétés physico-chimiques.....	57
II.2.1. Analyse minéralogique par la diffraction des rayons X	57
II.2.2. Fluorescence X.....	59
II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF	59
II.2.4. Observation au Microscopie Electronique à Balayage	60
II.2.5. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau	63
II.2.6. Mesure de la perméabilité au gaz	65
II.2.6.1. Introduction.....	65
II.2.6.2. Principe de la mesure	65
II.2.6.3. Prétraitement des éprouvettes	67
II.2.6.4. Calcul de la perméabilité	67
II.2.7. Spectroscopie UV-Visible.....	68
II.3. Mesure des propriétés mécaniques : Résistance en flexion et compression.....	69
Chapitre III : Synthèse et performance photocatalytique des oxydes nanocomposites... 71	71
C_ Zn-Al-Ti.....	71
III.1. Introduction.....	72
III.2. Synthèse du nanocomposite C_ Zn-Al-Ti	72
III.3. Caractérisation du nanocomposite C_ Zn-Al-Ti.....	73
III.3.1. Diffraction des rayons X.....	73
III.3.2. Spectroscopie IRTF	76
III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	77
III.4. Spectrophotométrie UV-Visible.....	79
III.5. Effet mémoire des nanocomposites C_ Zn-Al-Ti	81

III.6. Conclusion	82
Chapitre IV: Minéralogie de l'hydratation des silicates bi-calciques en présence du nanocomposite C_Zn-Al-Ti	84
IV.1. Introduction	85
IV.2. Synthèse de la poudre du silicate bicalcique C₂S	85
IV.3. Caractérisation de la poudre synthétisée de C₂S.....	86
IV.3.1. Diffraction des Rayons X	86
IV.3.2. Spectroscopie IRTF	87
IV.4. Hydratation du silicate bicalcique additionné du nanocomposite C_Zn-Al-Ti... ..	88
IV.4.1. Préparation des échantillons	88
IV.4.2. Analyse par DRX des échantillons hydratés.....	89
IV.4.3. Évolution du rapport Ca/Si	93
IV.5. Conclusion.....	94
Chapitre V : Propriétés hydrauliques et photocatalytiques des phases du clinker incorporant les nanocomposites C_Zn-Al-Ti.....	95
V.1. Introduction.....	96
V.2. Produits de départ et préparation des mélanges	97
V.2.1. Produits de départ.....	97
V.2.2. Préparation des mélanges	99
V.3. Analyse par DRX des échantillons hydratés	100
V.4. Analyse par spectroscopie IRTF des échantillons hydratés	111
V.5. Analyse par MEB/EDS des échantillons hydratés.....	116
V.6. Interprétation structurale des phases C-S-H identifiées.....	118
V.6.1. Structures des phases C-S-H	118
V.6.2. Structures des phases C-Z-S-H	123
V.6.3. Structures des phases C-A-S-H.....	125
V.7. Performance photocatalytique	126
V.8. Conclusion	128
Chapitre VI : Synthèse et caractérisation d'un mortier à base de poudre de coquillage et nanocomposites C_Zn-Al-Ti.....	130
VI.1. Introduction	131
VI.2. Matériaux de départ et préparation des mortiers.....	131
VI.2.1. Matériaux de départ	131

VI.2.2. Formulation des mortiers	132
VI.2.3. Préparation des éprouvettes et conditions de cure	132
VI.3. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau	135
VI.4. Perméabilité apparente.....	137
VI.6. Résistance à la compression et à la flexion.....	138
VI.7. Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie à Dispersion d'Energie	140
VI.8. Conclusion.....	145
Conclusion générale	146
Références bibliographiques	149

Liste des figures

Figure I. 1 : Dépendance de la température des 7 polymorphes du silicate tricalcique pur (alite) [14]	23
Figure I. 2 : Dépendance de la température des cinq polymorphes du silicate bicalcique pur [14]	24
Figure I. 3: Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment [18].....	28
Figure I. 4 : Evolution de la microstructure de la pâte de ciment ; (A) : période de dissolution, (B) : période dormante, (C) : période d'accélération, (D) : Période de décélération et (E) : période stable [21]	28
Figure I. 5 : Images MEB d'une pâte du ciment Portland durcie à partir des surfaces de fractures. (A) Hydratation très précoce, (B) plus avancée (7 jours) [22].....	29
Figure I. 6 : Couche de C-S-H constituée d'octaèdres de calcium et de silicates tétraédriques liés à travers les deux côtés. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate et les atomes d'oxygène sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé et en sphère rouge. B- tétraèdre pontant (Bridgin), P- non pontant (Paired) [32]	32
Figure I. 7 : Structure cristalline de Tobermorite 11 Å proposée par Hamid [30].....	32
Figure I. 8 : Structure cristalline de Tobermorite proposée par Merlino [33].....	33
Figure I. 9 : Structure cristalline de la Jennite projetée selon la direction [010] (en haut) et [100] (en bas). Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate et les atomes d'oxygène sont présentés respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé et en sphère rouge. B- tétraèdre pontant (Bridgin), P- non pontant (Paired), H- groupe hydroxyle [31]	34
Figure I. 10 : Images AFM de la surface d'une pâte de ciment hydratée en contact avec un monocristal de calcite avec deux grossissements Les nanoparticules de C-S-H sont clairement identifiées. Les zones les plus sombres correspondent aux pores [38]	35
Figure I. 10 bis : Résultat de l'affinement Rietveld sur un échantillon de rapport Ca/Si = 3/2. La ligne bleue représente le schéma DRX du C-S-H [42].....	36
Figure I. 11 : Structure de Ca(OH) ₂ (les atomes d'hydrogène complètent la coordination tétraédrique de chaque atome d'oxygène) [14]	37
Figure I. 12 : Hydrotalcite naturelle originaire de la Norvège [79]	42
Figure I. 13: Représentation schématique de la structure classique des HDL [84].....	43
Figure I. 14 : Représentation simplifiée du processus de calcination et de reconstruction des HDL [118].....	46

Figure I. 15 : Mécanisme de synthèse de dégradation photocatalytique de composés organiques utilisant un semi-conducteur à base d'oxyde métallique (OM) comme photocatalyseur, (BV : bande de valence, BC : bande de conduction) [127].....	49
Figure I. 16 : Procédé de réaction au TiO ₂ [156]	52
Figure II. 1 : Dispositif expérimental de l'analyse par diffraction des rayons X.....	58
Figure II. 2 : Représentation schématique d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	61
Figure II. 3 : Poire de diffusion	61
Figure II. 4 : a) Schéma représentatif du dispositif expérimental de mesure de la perméabilité b) Cellule de perméabilité axial	66
Figure II. 5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [182].....	69
Figure III. 1 : Diffractogramme RX du Zn-AL HDL.....	74
Figure III. 2 : Diffractogramme RX du C_Zn-AL	74
Figure III. 3 : Diffractogramme RX du Zn-AL-Ti HDL.....	74
Figure III. 4 : Diffractogramme RX du C_Zn-AL-Ti	75
Figure III. 5 : Spectre IRTF du C_Zn-Al-Ti	77
Figure III. 6 : Images MEB de (a) C_Zn-Al et de (b) C_Zn-Al-Ti.....	77
Figure III. 7 : Images MEB C_Zn-Al-Ti.....	78
Figure III. 8 : Analyse EDS du C_Zn-Al-Ti et la localisation de l'analyse (002).....	79
Figure III. 9 : Performances photocatalytiques des échantillons synthétisés C_Zn-Al-Ti et C_Zn-Al comparés au TiO ₂ commercial.....	80
Figure III. 10 : Activité photocatalytique des échantillons synthétisés C_Zn-Al-Ti et C_Zn-Al comparés au TiO ₂ commercial	80
Figure III. 11 : Diffractogrammes RX du processus d'hydratation du nanocomposite C_Zn-Al-Ti	82
Figure IV. 1 Diffractogramme RX de la poudre C ₂ S synthétisée à 1000 °C	87
Figure IV. 2 : Spectre IRTF de la poudre C ₂ S synthétisée à 1000 °C.....	88
Figure IV. 3 : Diffractogrammes RX des pâtes de C ₂ S + 1% de C_Zn-Al-Ti.....	90
Figure IV. 4 : Diffractogrammes RX des pâtes de C ₂ S + 3% de C_Zn-Al-Ti.....	92
Figure IV. 5 : Evolution du rapport global Ca/Si des échantillons hydratés en fonction du temps	94

Figure V. 1 : Diffractogramme RX du clinker anhydre	97
Figure V. 2 : Spectre IRTF du clinker anhydre	98
Figure V. 3 : Diffractogrammes RX des pâtes de CR en fonction du temps	102
Figure V. 4 : Diffractogrammes RX des pâtes de C1 en fonction du temps	103
Figure V. 5 : Diffractogrammes RX des pâtes de C3 en fonction du temps	104
Figure V. 6 : Diffractogrammes RX des pâtes de C5 en fonction du temps	106
Figure V. 7 : Diffractogrammes RX des pâtes de C10 en fonction du temps	107
Figure V. 8 : Diffractogrammes RX des pâtes de C20 en fonction du temps	108
Figure V. 9 : Evolution du rapport global Ca/Si des échantillons hydratés en fonction du temps	111
Figure V. 10 : Spectres IRTF des pâtes CR en fonction du temps	113
Figure V. 11 : Spectres IRTF des pâtes C1 en fonction du temps	113
Figure V. 12 : Spectres IRTF des pâtes C3 en fonction du temps	114
Figure V. 13 : Spectres IRTF des pâtes C5 en fonction du temps	114
Figure V. 14 : Spectres IRTF des pâtes C10 en fonction du temps	115
Figure V. 15 : Spectres IRTF des pâtes C20 en fonction du temps	115
Figure V. 16 : Micrographes MEB de pâtes de clinker CR (A), C1 (B), C3 (C), C5 (D), C10 (E) et C20 (F) après 90 jours d'hydratation	117
Figure V. 17 : Image MEB et analyse EDS - Echantillon C10	118
Figure V. 18 : Représentation schématique de la structure de la Clinotobermorite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène et les molécules d'eau sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge et en sphère grise	119
Figure V. 19 : Représentation schématique de la structure de la Rosehahnite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène et les molécules d'eau sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge et en sphère noire....	120
Figure V. 20 : Représentation schématique de la structure du Silicates de calcium hydratés. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène et les molécules d'eau sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge et en sphère noire.....	121
Figure V. 21 : Représentation schématique de la structure de la Reinhardbraunsite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate et les atomes d'oxygène sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé et en sphère rouge	122

Figure V. 22 : Représentation schématique de la structure de la Clinohedrite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène, les molécules d'eau et les atomes de zinc sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge, en sphère noire et en sphère verte.....	124
Figure V. 23: Représentation schématique de la structure de la Junitoite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène, les molécules d'eau et les atomes de zinc sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge, en sphère noire et en sphère verte.....	124
Figure V. 24 : Représentation schématique de la structure de la Gismondine. Les atomes de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène, les molécules d'eau et les atomes d'aluminium sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge, en sphère noire et en sphère grenat	126
Figure V. 25 : Activité photocatalytique et $\ln(C/C_0)$ des pâtes de clinker CR, C1, C3, C5, C10 et C20 après 6 mois	128
Figure VI. 1 : Masse volumique apparente des éprouvettes après 28 jours de cure dans l'eau	136
Figure VI. 2 : Porosité accessible à l'eau des éprouvettes après 28 jours de cure dans l'eau	137
Figure VI. 3 : Perméabilité des éprouvettes de 28 jours de cure dans l'eau	138
Figure VI. 4 : Résistance à la compression des éprouvettes de 4×4×16 cm après 28 jours de cure dans l'eau.....	139
Figure VI. 5 : Résistance à la flexion des éprouvettes de 4×4×16 cm après 28 jours de cure dans l'eau.....	140
Figure VI. 6 : Images MEB et spectres EDS des mortiers CS après 28 jours d'hydratation .	142
Figure VI. 7 : Images MEB et spectres EDS des mortiers CSO10T1 après 28 jours d'hydratation	143
Figure VI. 8 : Images MEB et spectres EDS des mortiers CSO10N1 après 28 jours d'hydratation	144

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker Portland [14]	23
Tableau IV. 1: Pourcentages massiques des produits utilisés pour la synthèse de la phase C ₂ S.	86
Tableau IV. 2 : Analyse semi-quantitative de la poudre C ₂ S.....	87
Tableau IV. 3 : Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des composants de la poudre C ₂ S [214,215].....	88
Tableau IV. 4 : Nomenclature des échantillons préparés.....	89
Tableau IV. 5: Analyse semi-quantitative des hydrates formés des échantillons avec 1% de C ₂ Zn-Al-Ti après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation.....	90
Tableau IV. 6 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés des échantillons avec 3% de C ₂ Zn-Al-Ti après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation.....	93
Tableau V. 1 : Analyse chimique du clinker (% en masse)	97
Tableau V. 2 : Composition minéralogique du clinker (% en masse).....	97
Tableau V. 3 : Principales vibrations observées dans la poudre du clinker Portland [228,229]	98
Tableau V. 4 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de CR après 2, 7, 28 et 90 jours.....	102
Tableau V. 5 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C1 après 2, 7, 28 et 90 jours.....	103
Tableau V. 6 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C3 après 2, 7, 28 et 90 jours.....	105
Tableau V. 7 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C5 après 2, 7, 28 et 90 jours.....	106
Tableau V. 8 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C10 après 2, 7, 28 et 90 jours.....	107
Tableau V. 9 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C20 après 2, 7, 28 et 90 jours.....	109
Tableau V. 10 : Rapports Ca/Si des hydrates C-S-H dans les pâtes après 2, 7, 28 et 90 d'hydratation.....	111

Tableau V. 11 : Principales vibrations observées dans les différents clinker Portland hydratés [228,229]	116
Tableau VI. 1: Analyse chimique de la poudre de coquillage PC (% en masse)	132
Tableau VI. 2 : Formulation des éprouvettes cylindriques et prismatiques	132

Liste des photos

Photo II. 1 : Appareil de spectroscopie (FT/IR JASCO 4600).....	60
Photo II. 2 : Microscope électronique à balayage Joel JSM-7100F couplé à l'EDS	63
Photo II. 3 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT100 couplé à l'EDS.....	63
Photo II. 4 : Le matériel expérimental pour la détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau	64
Photo II. 5 : Cellule de perméabilité axiale en PVC	67
Photo II. 6 : Dispositifs expérimentaux pour les essais de flexion (a) et de compression (b) .	70
Photo III. 1 : Synthèse du Zn-Al HDL	73
Photo IV. 1 : Pâtes de C ₂ S sur des lames en verre, séchés à l'air	89
Photo V. 1 : (A) Confection des éprouvettes dans des moules cylindriques et (B) exemple d'échantillons finis	100
Photo V. 2 : Schéma du dispositif de la photocatalyse	100
Photo VI. 1 : Malaxeurs pour la préparation du liant (A) et la confection des mortiers (B)..	133
Photo VI. 2 : Les moules pour la confection des éprouvettes	134
Photo VI. 3 : Bac d'eau pour la conservation des éprouvettes.....	135

Notations cimentières

C : CaO : Oxyde de Calcium (Chaux)

S : SiO₂ : Quartz (Silice)

A : Al₂O₃ : Oxyde d'Aluminium

F : Fe₂O₃ : Oxyde de Fer

\bar{S} : SO₃: Trioxyde de soufre

H : H₂O : L'eau

$C\bar{S}$: CaSO₄: Sulfate de Calcium (Anhydrite)

$C\bar{S}H_2$: CaSO₄.2H₂O : Sulfate de Calcium dihydraté (Gypse)

CS : CaSiO₂ : Pseudowollastonite

C₂S : Ca₂SiO₄ : Silicate bicalcique

C₃S : Ca₃SiO₅ : Silicate tricalcique

C₃A : Ca₃Al₂O₆ : Aluminate tricalcique

C₄AF : Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ : Aluminoferrite tétracalcique

C-S-H : xCaO.ySiO₂.zH₂O : Silicate de calcium hydraté

CH : Ca(OH)₂ : Portlandite

AFt : C₆A \bar{S} ₃H₃₂: Ettringite

AFm : 3C₄A \bar{S} H₁₂ : Monosulfoaluminate

Liste des publications

- **F. Amor**, A. Diouri, I. Ellouzi, F. Ouanji, Development of Zn-Al-Ti mixed oxides-modified cement phases for surface photocatalytic performance, *Case Stud. Constr. Mater.* 9 (2018) e00209. doi:10.1016/J.CSCM.2018.E00209.
- **F. Amor**, A. Diouri, S. Kamali-Bernard, Mortar's design from shell powders associated with LDH nanocomposite Ti - Zn -type, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 2739–2747.
- **F. Amor**, A. Diouri, A. Boukhari, Mineralogy of C-S-H belite hydrates incorporating Zn-Al-Ti layered double hydroxides, in: *MATEC Web Conf.*, 2018. doi:10.1051/mateconf/201714901020.
- **F. Amor**, A. Diouri, I. Ellouzi, F. Ouanji, M. Kacimi, High efficient photocatalytic activity of Zn-Al-Ti layered double hydroxides nanocomposite, in: *MATEC Web Conf.*, 2018. doi:10.1051/mateconf/201714901087.
- A. Bouregba, A. Diouri, **F. Amor**, H. Ez-Zaki, O. Sassi, Valorization of glass and shell powders in the synthesis of Belitic clinker, in: *MATEC Web Conf.*, 2018. doi:10.1051/mateconf/201714901021.
- H. Ez-Zaki, A. Diouri, A. Bouregba, **F. Amor**, S. Chhaiba, O. Sassi, Y. El Rhaffari, Ecofriendly bricks elaborated from coal waste of Moroccan Jerrada Mining, in: *MATEC Web Conf.*, 2018. doi:10.1051/mateconf/201714901043.

Introduction générale

Les problématiques environnementales et de durabilité font de plus en plus part des préoccupations des industriels des matériaux de construction et de la société civile, elles occupent également une place importante dans le domaine de la recherche scientifique. Le béton ou le ciment photocatalytique est un produit à progrès innovant qui permet au phénomène photocatalytique de se produire dans le matériau de construction lui-même. Le matériau possède un potentiel important pour réduire les polluants atmosphériques tels que les composés organiques volatils (COV), les oxydes de soufre (SO_x), et les oxydes d'azote (NO_x). Le mécanisme photocatalytique n'est pas nouveau, le processus est appliqué depuis les années 1960 [1]. L'accent a été mis sur les technologies de traitement de l'eau, mais l'application de l'oxydation photocatalytique aux matériaux de construction suscite l'intérêt depuis les années 1990 [2]. Le processus utilise le pouvoir de la partie ultraviolette (UV-A) de la lumière solaire pour accélérer l'oxydation naturelle et décomposer les polluants déposés en surface du béton. Au cours des dix dernières années, les technologies photocatalytiques ont été appliquées aux matériaux à base de verre, de céramique et de ciment. Plus récemment, la photocatalyse a été intégrée directement dans les matériaux de construction. Le ciment photocatalytique est également connu sous le nom de ciment autonettoyant, car il contribue à la réduction de la pollution atmosphérique [3].

Le ciment Portland est le principal matériau liant du béton, il est l'un des matériaux de construction les plus utilisés au monde grâce à ses propriétés intrinsèques et aux faibles coûts de sa fabrication par rapport à d'autres matériaux de construction. Il peut être produit dans tous les pays industrialisés du monde car les matières premières (calcaire, argile et gypse) sont facilement disponibles partout. Le clinker, formé à partir du mélange de calcaire et d'argile à haute température, est le principal constituant du ciment. Le silicate de calcium hydraté C-S-H est la phase majoritaire résultante de l'hydratation du ciment anhydre et dont dépend l'évolution des propriétés mécaniques. De nombreuses recherches en science des matériaux se concentrent sur la compréhension des mécanismes de stabilité de phase par comparaison aux structures connues de phases naturelles, afin de reproduire les propriétés spécifiques et sélectives de ces macromolécules ou nanostructures. Dans la nature, il existe une famille de matériaux dont la structure est très proche de celle des C-S-H synthétiques. Les C-S-H se distinguent par leur rapport Ca/Si qui définit le type de la structure cristalline [4].

L'intérêt de l'étude des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) réside dans leurs propriétés d'échange anionique et électrochimiques et leurs utilisations en catalyse hétérogène. La neutralisation de molécules organiques ou inorganiques peut être envisagée par leur adsorption ou incorporation dans ces phases. Les domaines d'application sont vastes, on peut trouver l'élimination de NO_3^- , PO_4^{3-} , le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides en agriculture, et le traitement des eaux par procédés de séparation. Ainsi, les HDL ont récemment été étudiés comme matériaux écologiques pouvant être utilisés comme photocatalyseurs ou supports de photocatalyseurs [5,6]. Très peu de travaux portent sur l'utilisation des HDL dans les matériaux de construction. Le traitement thermique (activation) des HDL conduit à la destruction de la structure lamellaire en formant des oxydes mixtes métastables non stoechiométriques caractérisés par une surface spécifique plus grande [7].

L'incorporation d'oxydes mixtes à base de Zn-Al-Ti dans des mortiers à base de ciment améliore la cristallinité et la microdureté, conférant ainsi de nouvelles propriétés photocatalytiques aux matériaux de construction traditionnels. En revanche, l'introduction de ces oxydes dans la matrice cimentaire conduit à un système plus stable en ce qui concerne la répartition des phases C-S-H et les propriétés mécaniques de surface [8]. Le couplage d'oxydes peut être utilisé pour améliorer l'activité photocatalytique [9], il est très utile pour séparer efficacement les paires électron-trou afin d'augmenter l'efficacité des photons et pour développer de nouveaux photocatalyseurs activés par la lumière visible [10].

L'objectif de cette thèse vise à évaluer l'effet de l'inclusion des oxydes mixtes à base de Zn-Al-Ti dérivés d'hydroxydes doubles lamellaires (nanocomposites) sur l'hydratation de différentes pâtes à ciment en suivant l'évolution minéralogique, mécanique et les performances photocatalytiques en fonction du temps. La recherche bibliographique et les résultats sont rapportés dans ce mémoire structuré en six chapitres.

Le premier chapitre rassemble une étude bibliographique sur le ciment Portland, son processus d'hydratation et une description générale des principaux produits d'hydratation. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une présentation des structures et des propriétés caractéristiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). La dernière partie résume les principes généraux et les secteurs d'application de la photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre résume les différentes techniques expérimentales utilisées pour synthétiser, caractériser et analyser nos échantillons.

Le troisième chapitre présente la synthèse et les différents types de caractérisation de la poudre synthétisée constituée de nanocomposites qui sera le principal ajout dans les diverses applications proposées ainsi qu'une étude des performances photocatalytiques des produits synthétisés en comparaison avec l'oxyde de titane commercial.

Le quatrième chapitre a pour objet de présenter une étude minéralogique des hydrates des silicates bicalciques en présence de quantités variables du nanocomposite synthétisé, un suivi des phases utilisées est réalisé par diffraction des rayons X en fonction du temps d'hydratation dans un but de caractériser les hydrates formés et de déterminer les rapports Ca/Si dans les phases formées et comparer leur polymorphismes.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons une étude sur l'effet de l'ajout des oxydes mixtes dérivés des HDL sur l'hydratation de la pâte de clinker en suivant l'évolution minéralogique des phases hydratées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en fonctions du temps, et la microstructure des échantillons par microscopie électronique à balayage. L'activité photocatalytique est effectuée par la dégradation du bleu de méthylène sous la lumière UV.

Enfin le sixième chapitre est consacré à l'étude du comportement hydraulique et mécanique de mélanges de mortier à base de poudres de coquillage associées aux photocatalyseurs et nanocomposites. Dans cette partie, les mortiers sont fabriqués et caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Particulièrement le mortier normalisé permet d'évaluer la classe du liant obtenu par rapport aux ciments classiques disponibles sur le marché. Des essais de perméabilité sont réalisés pour évaluer les propriétés de durabilité du mortier. Les essais mécaniques de compression et de flexion sont également réalisés afin d'évaluer les comportements mécaniques associés aux ajouts.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, notre objectif est de faire étude bibliographique sur le ciment Portland, et de présenter les outils et les notions qui permettent de comprendre les phases formées lors de l'hydratation des phases cimentaires, notamment la phase du silicate de calcium hydraté (le constituant majoritaire des produits d'hydratation). Ainsi, une description sur le paramètre le plus important qui définit cette phase, le rapport molaire Ca/Si, est menée afin de déterminer le type du silicate de calcium hydraté formé. La deuxième partie de ce chapitre présente les propriétés et la structure des hydroxydes doubles lamellaires, les méthodes de synthèse leurs applications ainsi les oxydes mixtes dérivés des HDL calcinés. À la fin du chapitre, nous présentons la photocatalyse hétérogène, le mécanisme de la dégradation photocatalytique et enfin les différents oxydes utilisés comme photocatalyseurs.

I.2. Généralités sur les Ciments Portland

Le ciment est un liant hydraulique qui se constitue principalement de composés d'oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium, de fer et de petites quantités d'autres oxydes. Au début du 19^e siècle, Joseph Aspdin, un maçon, a d'abord fait un ciment hydraulique appelé le ciment Portland dont le nom a été donné à cause de sa ressemblance à la pierre calcaire de la péninsule anglaise de Portland [11]. Depuis, le ciment Portland est produit par le mélange intime des matériaux calcaires et argileux ou d'autres matériaux contenant de la silice, l'alumine et l'oxyde de fer, le mélange est calciné dans un four à une température d'environ 1450°C pour la production du clinker, ensuite ce dernier est broyé avec de petites quantités (3-5%) de gypse [12].

Le clinker, le principale constituant du ciment Portland, se compose d'oxydes métalliques provenant, pour la plus grande part, de roches naturelles extraites de carrières [13]: les calcaires apportent l'oxyde de calcium, les argiles apportent la silice, l'alumine et l'oxyde de fer et les marnes apportent les quatre oxydes à la fois. Les quatre principaux sont l'oxyde de calcium (CaO), le dioxyde de silicium (SiO₂), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃), ils représentent environ 95% en masse. Les oxydes sont combinés dans le clinker pour former les quatre minéraux anhydres principaux de composition minéralogique moyenne typique indiquée dans le tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker Portland [14]

Phase minérale	Ca_3SiO_5	Ca_2SiO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
Abréviation	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
% massique	50-70	15-30	5-15	5-10

I.2.1. Les phases cimentaires

I.2.1.1. Les silicates calciques

L'alite C_3S : Connue par son équivalent naturel sous le nom d'Hatrurite, est un silicate tricalcique Ca_3SiO_5 . Il est le constituant le plus important de tous les clinkers de ciment Portland normaux. L'alite réagit relativement rapidement avec l'eau, dans les ciments Portland normaux ; la phase C_3S est la plus responsable du développement de la résistance à l'âge de 28 jours. Les ions typiquement incorporés dans le réseau cristallin d'alite sont Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} [4]. Jusqu'à présent, il existe sept polymorphes connus entre la température ambiante et 1070 °C: trois tricliniques (T), trois monocliniques (M) et une rhomboédrique (R) (Figure I. 1). En raison des incorporations dans le réseau cristallin de l'alite, les polymorphes M_1 et M_3 sont présents principalement dans le clinker industriel. Durant le refroidissement du clinker de 1450°C à la température ambiante, il se produit l'inversion du polymorphe R en M_3 ou en M_1 , formant ainsi de petits cristaux (M_3) riches en substituants ou de grands cristaux et pauvres en ions substitués (M_1). Les différents polymorphes ne montrent pas de différences significatives dans les propriétés hydrauliques [15].

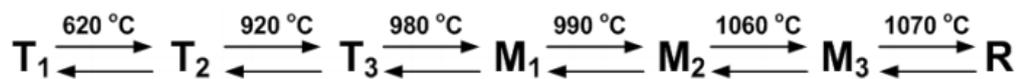


Figure I. 1 : Dépendance de la température des 7 polymorphes du silicate tricalcique pur (alite) [14]

La bélite C_2S : La deuxième plus importante phase du clinker dans le ciment Portland, est le silicate bicalcique Ca_2SiO_4 , comporte 60-65% de CaO, 29-35% de SiO_2 et 4-6% d'oxydes substitués, principalement Al_2O_3 et Fe_2O_3 , mais aussi K_2O , Na_2O , MgO , SO_3 et P_2O_5 . Elle réagit lentement avec l'eau, contribuant ainsi peu à la résistance pendant les 28 premiers jours, mais essentiellement à l'augmentation de la résistance à long terme. Après un an, les résistances obtenues à partir d'une alite pure et une bélite pure sont à peu près égaux dans des conditions comparables. La bélite cristallise en cinq polymorphes: α -bélite, α'_H -bélite, α'_L -bélite (H =

"High" et L = "Low"), β -bélite et γ -bélite (Figure I. 2), qui diffèrent dans les propriétés structurales et hydrauliques. Les variétés α' sont les formes les plus hydrauliques de la bélite, alors que la γ -bélite est un polymorphe non hydraulique et ne tient pas compte de la prise et du durcissement du ciment. La β -bélite est également un polymorphe hydraulique, mais moins que les polymorphes α' . C'est le polymorphe le plus commun dans le clinker Portland industriel [4,14]. La figure I. 2 montre la dépendance de la température des cinq polymorphes de C_2S .

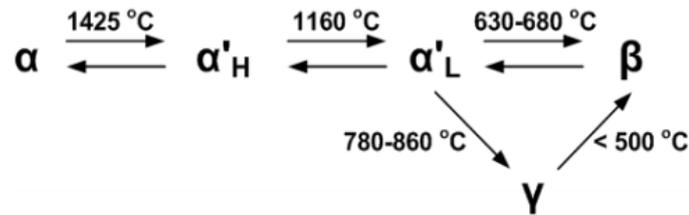


Figure I. 2 : Dépendance de la température des cinq polymorphes du silicate bicalcique pur [14]

I.2.1.2. Les aluminates calciques

La célite C_3A est le composant le plus réactif du clinker de ciment Portland. Le C_3A pur se compose de 62% de CaO et de 38% de Al_2O_3 et ne présente pas de polymorphes dépendant de la température. Il est l'aluminate tricalcique $Ca_3Al_2O_6$ dont la composition et la structure sont sensiblement modifiées par l'incorporation d'ions étrangers, en particulier Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ et K^+ . Cette phase réagit rapidement avec l'eau et peut provoquer un durcissement indésirable à moins qu'un adjuvant de régulation, en général du gypse, ne soit ajouté [4,14].

La ferrite C_4AF est l'alumino-ferrite tétracalcique $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ et contient 46% de CaO , 21% d' Al_2O_3 et 33% de Fe_2O_3 . Cependant dans le clinker industriel, elle apparaît jusqu'à 10% en poids d'oxydes incorporés (principalement du MgO). Cette phase est composée de n'importe quelle composition de solution solide de $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, avec $0 < x < 0,7$ dont le nom est typiquement appelé Brownmillerite. La dénotation C_4AF ne représente qu'un seul point de cette série pour $x = 0,5$ [16]. La composition de la ferrite est sensiblement modulée par la variation du rapport Al/Fe et par l'incorporation d'ions étrangers. La vitesse à laquelle la phase C_4AF réagit avec l'eau semble être quelque peu variable par rapport à C_3A , peut-être due à des différences de composition ou d'autres caractéristiques [4,14].

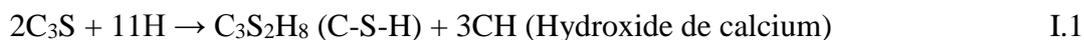
I.2.2. Propriétés hydrauliques des phases du ciment Portland

Dans la chimie du ciment, le terme «hydratation» désigne la totalité des changements qui se produisent lorsqu'un ciment anhydre, ou l'une de ses phases constitutives, est mélangé avec de l'eau. Les réactions chimiques en cours sont généralement plus complexes que de simples conversions de composés anhydres en hydrates correspondants. Un mélange de ciment et d'eau qui provoque la prise et le durcissement s'appelle une pâte, la signification de ce terme est étendue pour inclure le matériau durci. Le rapport eau/ciment (E/C) ou eau/solide (E/S) se réfère aux proportions en masse; pour une pâte, il est généralement de 0,3 à 0,6 reflétant les proportions stœchiométriques des réactions d'hydratation des phases silicates et aluminates de calcium du clinker [4].

Il existe deux types de réactions sous-jacentes au processus d'hydratation: l'hydratation à travers la solution et l'hydratation à l'état solide. L'hydratation à travers la solution implique la dissolution des composés anhydres en leurs constituants ioniques, la formation d'hydrates dans la solution et la précipitation éventuelle des hydrates. L'hydratation à l'état solide se produit directement à la surface des composés de ciment anhydre sans que les composés ne se dissolvent [17].

I.2.2.1. Hydratation de silicates calciques

Lorsque les quatre minéraux (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) sont en contact avec l'eau, des produits d'hydratation sont formés. Les silicates de calcium sont constitués de silicate tricalcique et de silicate bicalcique. Les deux silicates de calcium induisent des réactions d'hydratation très similaires. Les équations I.1 et I.2 décrivent la réaction d'hydratation des silicates de calcium. Le principal produit d'hydratation est le silicate de calcium hydraté (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium [18]. Le gel C-S-H joue le rôle d'un liant de la pâte de ciment et il a un effet sur la résistance et la durabilité du béton. Selon B. S. Hamad [19], les silicates C_2S et C_3S produisent un gel C-S-H d'environ 82% et 61%, respectivement. Le rapport Ca/Si du gel C-S-H (1.5 dans les réactions I.1 et I.2) varie généralement de 1.2 à 2.3 avec une moyenne de 1.75 [20].



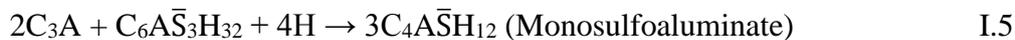
I.2.2.2. Hydratation des aluminates calciques

L'aluminate tricalcique (C₃A) réagit immédiatement avec l'eau et présente une prise presque instantanée « fausse prise ». Les premiers hydrates formés sont généralement de formules C₂AH₈; C₄AH₁₃ ; C₄AH₁₉ [14] qui sont des hydrates thermodynamiquement instables et évoluent en hydrates C₃AH₆ plus stables (équation I.3). L'hydratation rapide de C₃A peut être ralentie par l'ajout de gypse. Par conséquent, les produits d'hydratation finaux varient en fonction de la teneur en gypse. Les produits d'hydratation de C₃A sont généralement formés d'ettringite en premier temps et de monosulfoaluminate plus tard (équation I.3 et I.5). La précipitation de l'ettringite contribue à la rigidification, au durcissement et au développement précoce de la résistance. Après la déplétion du sulfate, l'ettringite devient instable et se converti progressivement en monosulfoaluminate (équation I.4). Si une nouvelle source de sulfate est ajoutée, le monosulfoaluminate peut à nouveau se convertir en ettringite. L'aluminate tricalcique (C₃A) contribue peu à la résistance de la pâte de ciment.

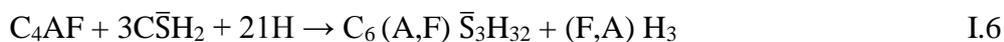
Sans gypse:



En présence du gypse:



L'hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF) est similaire aux produits d'hydratation de C₃A. Les réactions d'hydratation sont plus lentes et impliquent moins de chaleur. Deux hydrates possibles peuvent se former en fonction de la disponibilité du gypse (Équations I.6 et I.7).



I.2.2.3. Cinétique de l'hydratation

Au fil du temps, l'hydratation du ciment due aux réactions des minéraux ci-dessus avec l'eau produit un dégagement de chaleur unique qui peut être suivie en utilisant un calorimètre isotherme inductif. D'un point de vue cinétique, le processus d'hydratation s'articule autour de cinq stades. Un processus d'hydratation typique est illustré à la figure I. 3. Les données issues des études de la chaleur d'hydratation peuvent être utilisées pour caractériser le comportement

de prise et de durcissement des ciments et pour prédire l'augmentation de la température. P. K. Mehta et P. J. M. Monteiro [17] ont rapporté l'étude du taux de dégagement de chaleur des pâtes de ciment pendant la période de durcissement et de durcissement précoce.

Stade I (période de dissolution) ; la réaction se produit juste après le contact avec l'eau car les ions dissous réagissent avec la phase C_3A et le gypse. La formation d'ettringite, produite immédiatement après les réactions initiales d'hydratation, réduit fortement la vitesse de réaction dans la dernière partie de la période I. Cette étape a peu d'effet sur la résistance du béton. Le système entre alors dans une période dormante (Période II).

Stade II (période d'induction « dormante ») ; la pâte du ciment évolue lentement pendant les premières minutes jusqu'à plusieurs heures suivant la nature du ciment. La pâte reste à l'état plastique et permet la dissolution maximale des ions Ca^{2+} . Cette étape ne développe pas la résistance du béton, cependant elle est importante pour la maniabilité et le transport du béton car cette étape permet de transporter facilement le béton vers un chantier.

Stade III (période d'accélération) ; les phases alite (C_3S) et belite (C_2S) commencent à s'hydrater et libèrent de la chaleur. Dans cette étape, la prise du ciment commence et la production de chaleur est rapidement accélérée. Les silicates atteignent un taux d'hydratation élevé à la fin de cette période. La résistance de la pâte du ciment est développée à ce stade où nous avons la fin de la prise et le commencement précoce du durcissement. Par conséquent, la période d'accélération est une caractéristique très importante dans le béton.

Stade IV (période de décélération) ; le taux de dégagement de chaleur diminue de nouveau et passe à un processus de diffusion contrôlée. Dans cette étape, l'épaisseur des particules hydratées augmente et la surface des parties non hydratées diminue. La couche d'hydrates de ciment agit comme une zone de diffusion pour contrôler la perméabilité de l'eau et des ions dissous. L'ettringite est transformée en une phase de monosulfate qui est parfois considérée comme la contribution thermique de l'hydratation de C_3A (les résultats du calorimètre pour le ciment peuvent typiquement montrer un épaulement au niveau de la courbe).

Stade V (période stable) ; la couche épaisse d'hydrates autour des particules de ciment réduit remarquablement la vitesse d'hydratation. Il est difficile pour les hydrates à ce stade de se précipiter car l'espace initialement rempli d'eau est recouvert de ciment hydraté. L'hydratation est entièrement contrôlée par le processus de diffusion.

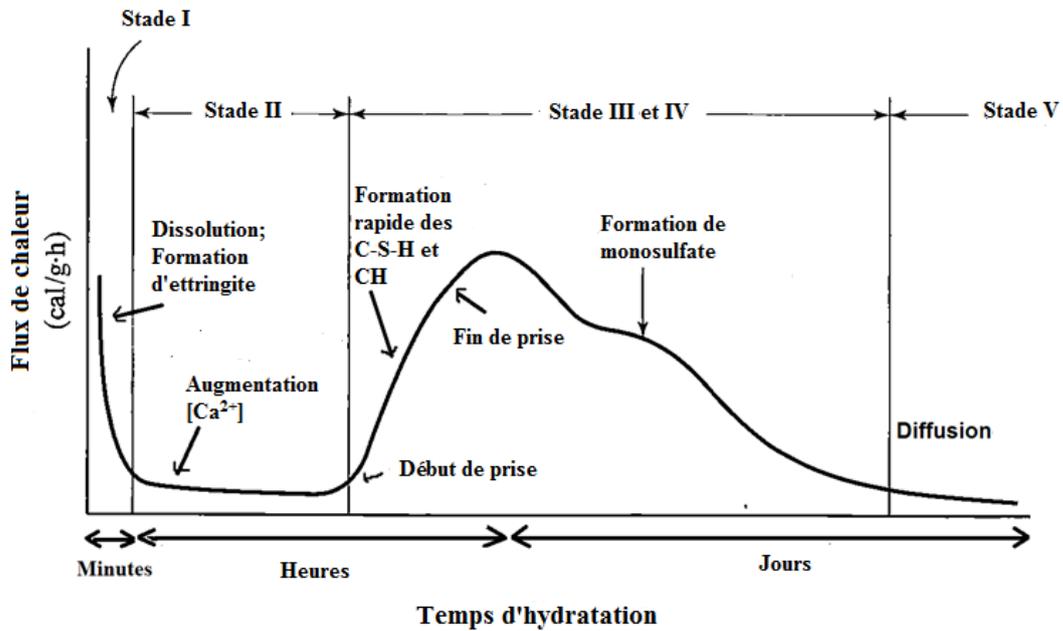


Figure I. 3: Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment [18]

Vernet et Cadoret [21] ont étudié l'évolution de la microstructure d'un mortier à faible rapport E/C. La figure I. 4, tirée de cette étude, illustre les cinq stades décrits sur la courbe de calorimétrie.

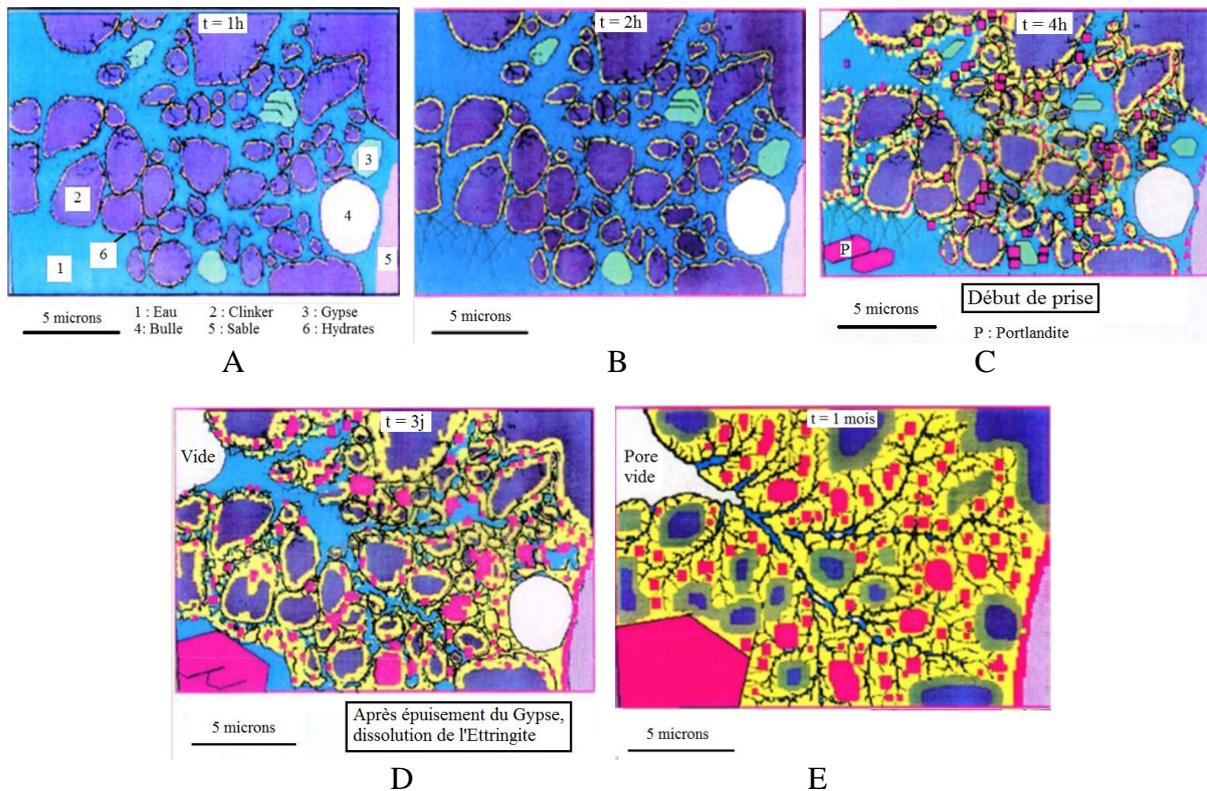


Figure I. 4 : Evolution de la microstructure de la pâte de ciment ; (A) : période de dissolution, (B) : période dormante, (C) : période d'accélération, (D) : Période de décélération et (E) : période stable [21]

La figure I. 5 montre des images au microscope électronique d'une pâte de ciment durcie à différents stades après hydratation. Nous pouvons voir que les grains C-S-H ont des tailles de l'ordre du micromètre.



Figure I. 5 : Images MEB d'une pâte de ciment Portland durcie à partir des surfaces de fractures. (A) Hydratation très précoce, (B) plus avancée (7 jours) [22]

I.2.3. Propriétés des hydrates formés

I.2.3.1. Les Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H)

Le ciment est l'un des systèmes les plus complexes à décrire du point de vue composition chimique, structure cristalline ou morphologie des phases solides produites par l'hydratation. Jusqu'à aujourd'hui, il est difficile de caractériser les hydrates de ciments plus spécialement les silicates de calcium hydratés malgré les nombreuses recherches effectuées dans ce domaine. La compréhension des relations structure-propriétés reste donc difficile à mettre en évidence. Le gel C-S-H est le principal produit d'hydratation issu de l'hydratation du ciment et occupe environ 50 à 60% du volume solide de la pâte de ciment hydratée. Ce composé est le principal liant qui donne la résistance au béton.

Les C-S-H sont des minéraux synthétiques, qui présentent toutefois certaines similitudes avec des minéraux naturels. Ainsi dans la nature, il existe une famille de matériaux dont la structure est très proche des C-S-H synthétiques. Ces composés ont servi de modèles pour élaborer une représentation adéquate de la structure des C-S-H. De nombreux silicates de calcium hydratés cristallins sont connus. La plupart sont formés uniquement dans des conditions hydrothermales, c'est à dire dans des systèmes aqueux sous pression, à des températures supérieures à 100°C. Les C-S-H peuvent être préparés à partir du mélange de C₃S ou C₂S broyé avec de l'eau à

température ordinaire, mais ne montrent pas une grande similitude avec le gel C-S-H formé dans les pâtes de ciment ordinaire. Deux autres phases cristallines peuvent être préparées dans des suspensions aqueuses inférieures à 100°C et montrent des relations beaucoup plus proches, ce sont la Tobermorite ($C_5S_6H_9$) et la Jennite ($C_9S_6H_{11}$). Différents types de silicates de calcium hydratés semi-cristallins sont de structures intermédiaires entre ces composés et le gel C-S-H. Deux d'entre elles sont relativement bien définies de types C-S-H (I) et C-S-H (II), qui sont étroitement liés à la Tobermorite et à la Jennite respectivement [4].

I.2.3.1.1. Le rapport Ca/Si

Le paramètre stoechiométrique le plus important qui définit les C-S-H est le rapport molaire CaO/SiO_2 dans la structure (rapport Ca/Si). Il est possible de calculer le rapport Ca/Si du C-S-H en déterminant la teneur en hydroxyde de calcium [23] et les matériaux n'ayant pas réagi ou par le calcul des teneurs des C-S-H formés en utilisant des méthodes analytiques telles que l'analyse thermo-gravimétrique ou la diffraction quantitative des rayons X. Le rapport Ca/Si dans les hydrates de silicate de calcium couvre généralement une moyenne de 0,7 à 2,0 avec une valeur de 1,75 pour celle du ciment Portland hydraté [20].

Comme précédemment cité, Taylor [24] a démontré l'existence de deux types de C-S-H, C-S-H (I) pour des rapports faibles ($Ca/Si < 1,5$) avec une structure similaire à celle de Tobermorite et C-S-H (II) pour des rapports plus élevés ($Ca/Si > 1,5$) avec une structure qui se rapproche de celle d'un autre minéral lamellaire naturel, Jennite. Cependant, peu de chercheurs ont été capables de reproduire les C-S-H (II). Nonat, par conséquent, a suggéré une catégorisation de trois types de systèmes C-S-H: C-S-H (I) pour les rapports $Ca/Si < 1$, C-S-H (II) pour $1 < Ca/Si < 1.5$ et C-S-H (III) pour $Ca/Si > 1.5$ [25,26]. Les changements les plus significatifs dans la structure des C-S-H quand le rapport Ca/Si diminue sont l'augmentation à la fois de la longueur des chaînes de silicate et de la distance entre les couches des C-S-H. La surface spécifique des C-S-H augmente visiblement lorsque le rapport Ca/Si devient inférieur à 1. Ces caractéristiques affectent le comportement physico-chimique du C-S-H. Le rapport Ca/Si moyen des C-S-H varie aussi avec l'âge et le degré d'hydratation d'une pâte de C_3S durcie [27]. Selon l'analyse MET, les valeurs des rapports Ca/Si de la pâte C_3S âgée de 1 mois, 3 mois, 3,5 ans et 26 ans sont de $1,71 \pm 0,05$, $1,77 \pm 0,20$, $1,74 \pm 0,13$ et $1,75 \pm 0,05$, respectivement.

I.2.3.1.2. Structures analogues des C-S-H

Dans la littérature nous trouvons au moins trente minéraux cristallins [11] qui pourraient ressembler à la composition du gel C-S-H. Selon des études de Microscopie Electronique à Transmission (MET) [28] et de Diffraction des Rayons X (DRX) [29], le gel C-S-H présente des structures en couches comme celles de la Tobermorite [30] et la Jennite [31].

-La Tobermorite :

La Tobermorite est un minéral sous forme de silicate de calcium hydraté. Elle est présente dans la nature dans différents gisements dispersés à travers le monde, elle tient son nom de l'île de Tobermory en Ecosse. Il existe trois isomorphes structuraux caractérisés par la taille de l'espace interfeuillelet : la Tobermorite 14 Å, 11 Å et 9 Å. La Tobermorite 11 Å a une structure en couches et se compose d'un feuillelet central de calcium avec des chaînes de silicate placées à l'intérieur des feuillelets comme indiqué dans la figure I. 6. Les chaînes dites Dreirketten, dont deux tétraèdres «pontant» pointent vers le feuillelet de Ca et un tétraèdre « non pontant» lié à l'intercouche, forment une unité de base (période) pour la répétition. Les chaînes de silicate les plus proches ne sont pas alignées "tête à tête" mais plutôt décalées d'une certaine quantité. Les atomes de calcium et les molécules d'eau sont présents entre deux couches de feuillelets de calcium-silicium.

La Tobermorite 11 Å a deux structures différentes: la structure proposée par Hamid (figure I. 7) qui est un affinement décrivant la Tobermorite comme des couches indépendantes et la structure de Merlino (figure I. 8) qui considère la Tobermorite comme des couches chimiquement liées. La différence majeure entre les deux structures est la connexion d'intercouche entre les tétraèdres pontant. Comme le montrent les deux figures, la connexion tête-à-tête des tétraèdres pontants forme une liaison Si-O-Si ionique-covalente avec les feuillelets de silicate de calcium voisins. En outre, le comportement thermique de la Tobermorite étudiée par plusieurs techniques expérimentales indique la transformation de la Tobermorite de 14 Å à 9 Å par une transformation à 11 Å identifiée par le chauffage à 80°C-100 °C et la transformation à 9 Å pour une température allant à 300°C [34].

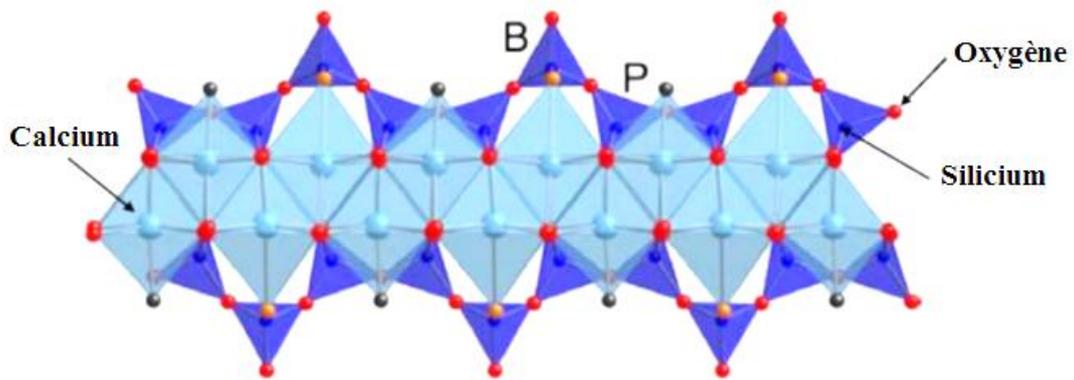


Figure I. 6 : Couche de C-S-H constituée d'octaèdres de calcium et de silicates tétraédriques liés à travers les deux côtés. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate et les atomes d'oxygène sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé et en sphère rouge. B- tétraèdre pontant (Bridgin), P- non pontant (Paired) [32]

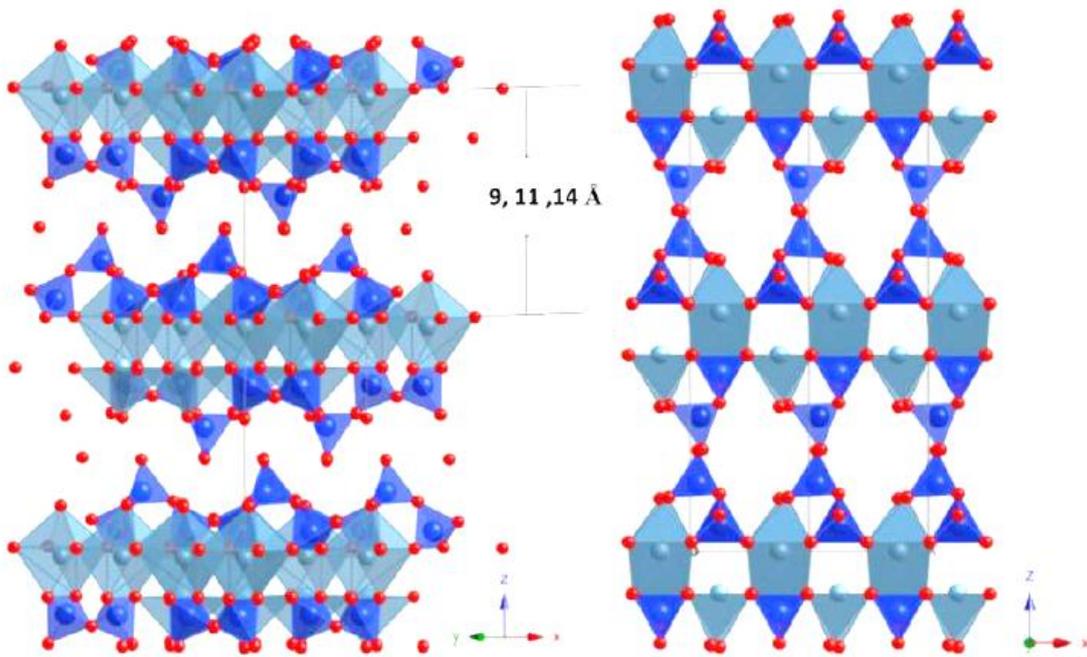


Figure I. 7 : Structure cristalline de Tobermorite 11 Å proposée par Hamid [30]

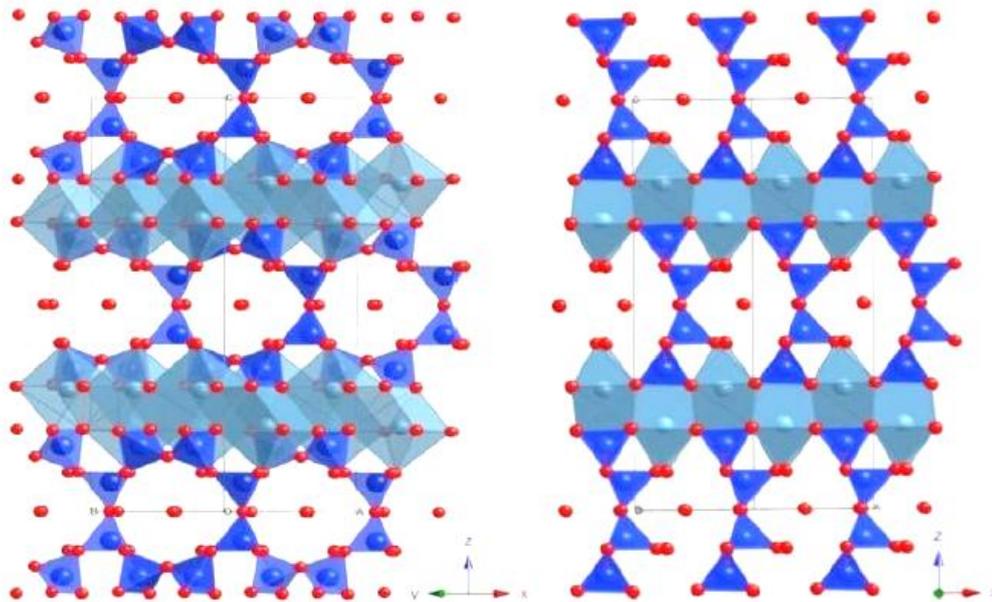


Figure I. 8 : Structure cristalline de Tobermorite proposée par Merlino [33]

-La Jennite :

La Jennite est un minéral naturel rare à base de silicate qui a été découvert pour la première fois en 1966 dans les carrières de Crestmore, États-Unis. Son nom vient de son découvreur: Clarence Marvin Jenni. Bonaccorsi *et al.* [31] ont résolu la structure cristalline de la Jennite représentée sur la figure I. 9 dans deux projections différentes, ils ont abouti à la formule $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La structure est composée de trois entités : des rubans d'octaèdre de calcium, des chaînes de silicate de type Wollastonite et un octaèdre de calcium sur les centres d'inversion. Ces rubans liés les uns aux autres donnent une structure en couches de forme zigzag à l'octaèdre de calcium. Les chaînes de silicate aident à lier fermement ces rubans distincts. A partir de l'analyse des liaisons hydrogène reliant les molécules H_2O , nous concluons que les atomes d'oxygènes et les anions hydroxyles coexistent dans la Jennite. Le rapport Ca/Si dans la Jennite atteint 1.5, une valeur supérieure à celle de la Tobermorite et beaucoup plus proche du rapport Ca/Si moyen d'un ciment hydraté.

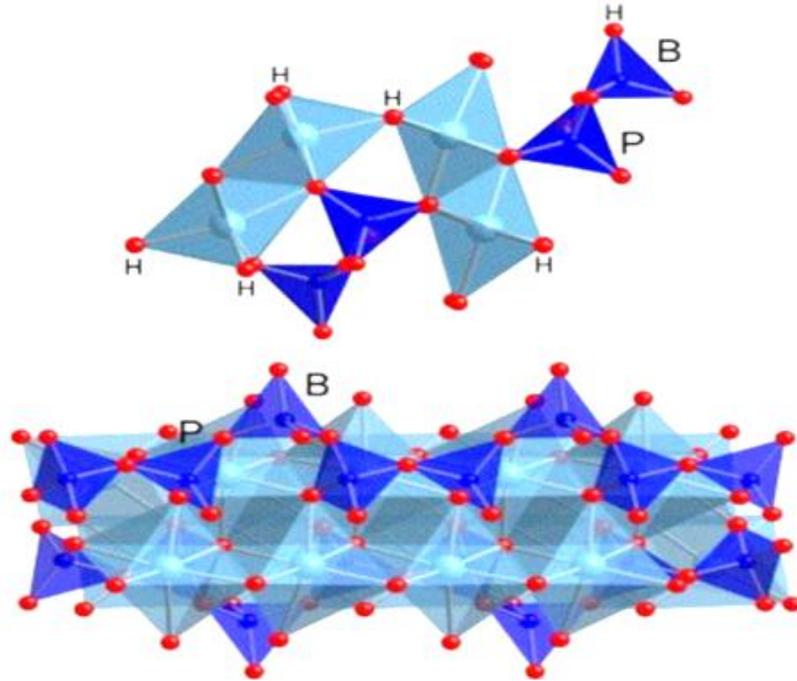


Figure I. 9 : Structure cristalline de la Jennite projetée selon la direction [010] (en haut) et [100] (en bas). Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate et les atomes d'oxygène sont représentés respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé et en sphère rouge. B- tétraèdre pontant (Bridgin), P- non pontant (Paired), H- groupe hydroxyle [31]

I.2.3.1.3. Morphologie et caractéristique lamellaire des C-S-H

La morphologie des C-S-H peut être observée à l'échelle de moins de 1 μm par la microscopie à force atomique (AFM). A partir des photos de l'AFM montrées sur la figure I. 10, les particules C-S-H sont de forme granulaire et l'organisation de la structure de ces particules peuvent être observée. Ainsi, le gel C-S-H dans une pâte de ciment hydratée, est constitué d'un réseau de nanoparticules ; l'image d'un seul grain de C-S-H montre clairement une dimension de 530x710 nm [35]. En outre, de récentes séries de tests de nano-indentation prouvent les propriétés mécaniques granulaires des particules C-S-H [36] et les tests de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) [37] indiquent également l'existence d'une agrégation de nanoparticules. Ces nanoparticules sont appelées comme unités de construction de base des C-S-H.

À l'échelle nanométrique, de multiples techniques telles que : AFM, Résonance Magnétique Nucléaire(RMN), DNPA, Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS), Microscopie Electronique à Transmission en Chambre Noire (DFTEM) ont été essayées pour examiner la structure moléculaire des C-S-H. Néanmoins, ces méthodes ne permettent pas d'observer la

structure de manière directe et aucun modèle cohérent n'a été proposé en utilisant une seule technique de test.

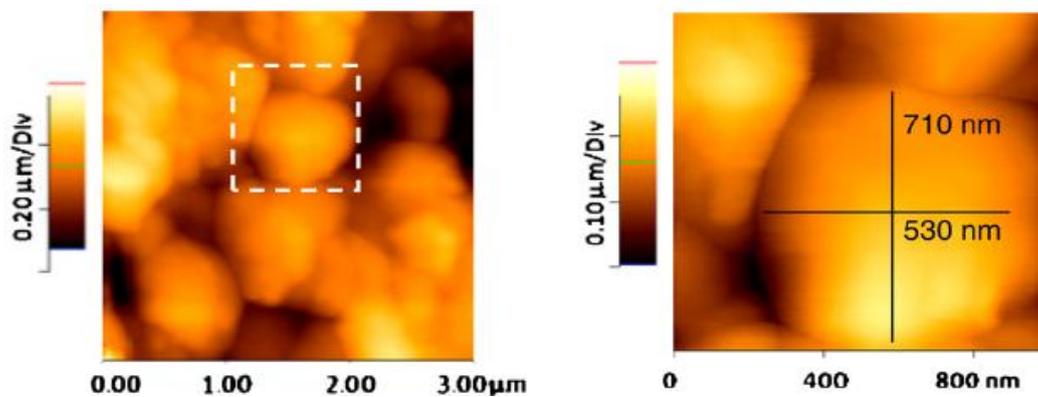


Figure I. 10 : Images AFM de la surface d'une pâte de ciment hydratée en contact avec un monocristal de calcite avec deux grossissements Les nanoparticules de C-S-H sont clairement identifiées. Les zones les plus sombres correspondent aux pores [38]

- **Caractéristiques lamellaires**

La diffraction des rayons X est un outil très puissant pour étudier et comprendre la structure du C-S-H nanocristallin. Les résultats de DRX des C-S-H avec des rapports Ca/Si variant de 0,6 à 1,7 sont en accord avec la Tobermorite nanocristalline qui est un cristal de silicate de calcium lamellaire [30]. Étant donné que les diagrammes de diffraction des rayons X des C-S-H présentent quelques maxima de diffraction larges et faibles, cette phase est souvent décrite comme une phase amorphe aux rayons X [39-41]. Ceci implique que la structure cristalline des C-S-H n'aurait pas d'ordre à longue distance. Cependant, d'après les données de la littérature, la DRX montre les maxima de diffraction aux $7,4^\circ$ (12,0 Å), $16,7^\circ$ (5,3 Å), $29,1^\circ$ (3,1 Å), $32,0^\circ$ (2,8 Å), $49,8^\circ$ (1,8 Å), $55,0^\circ$ (1,7 Å) et $66,8^\circ$ (1,4 Å) (figure I. 10 bis). La plupart des pics observés sont intenses, asymétriques et larges. Les maxima à $7,4^\circ$ (12,0 Å) changent de position et d'intensité avec la variation du rapport Ca/Si du C-S-H [42]. A partir des modèles de DRX, nous pouvons dire que le C-S-H est une structure lamellaire. Cependant, en comparaison avec d'autres structures en couches, l'élargissement des raies dans les spectres peut être attribué à la taille nanométrique du cristal, alors que l'asymétrie peut être attribuée à un trouble turbostratique. Ce trouble est défini comme des translations aléatoires parallèles aux couches se produisant entre des couches successives d'une manière systématique.

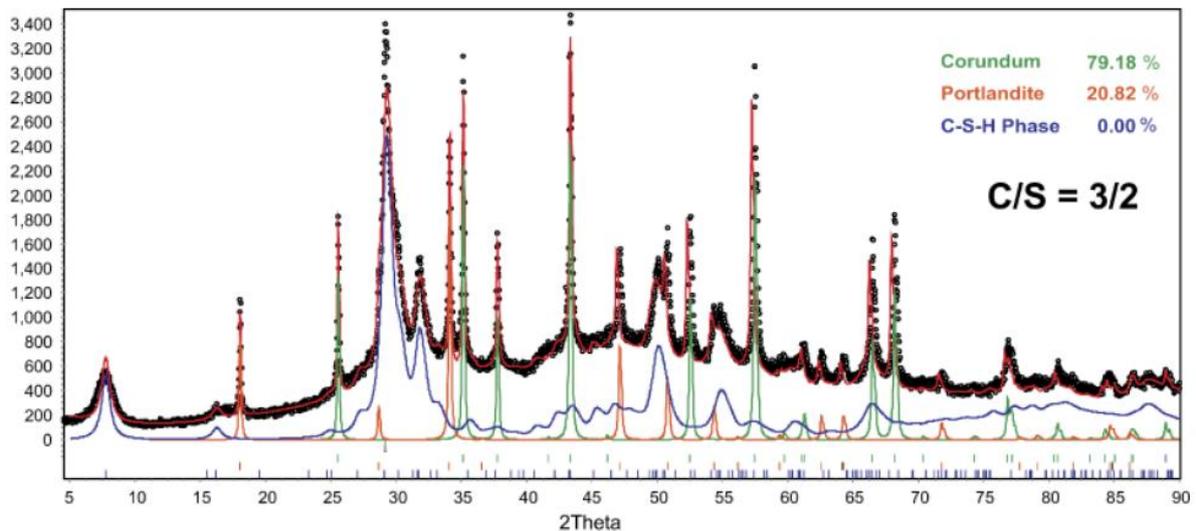


Figure I. 10 bis : Résultat de l'affinement Rietveld sur un échantillon C-S-H de rapport Ca/Si = 3/2. La ligne bleue représente le schéma DRX du C-S-H [42]

I.2.3.1.4. Densité et teneur en eau dans les C-S-H

La densité du gel C-S-H est étroitement liée à la teneur en eau dans les pores du gel. D'après la pycnométrie à l'eau, la densité du C-S-H séché, de formule $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est de 2860 kg/m^3 [43]. Récemment, des techniques de diffusion telles que les rayons X et les neutrons ont été utilisés pour déterminer la densité et la teneur en eau des globules C-S-H avec une grande précision sans recours aux méthodes de séchage [37]. La formule chimique du C-S-H est $\text{Ca}_{1.7}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.80}$ et sa densité est de 2604 kg/m^3 . Ces résultats définissent la surface chimiquement active dans le ciment et aident à résoudre un problème important et de longue date concernant la distribution de l'eau dans la nanostructure des C-S-H. Lorsque le gel C-S-H est saturé en eau, la formule approximative est de $(\text{CaO})_{1.7}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, y compris l'eau liquide entre les particules, dont le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ est égal à 4 [14]. L'élimination de l'eau liquide sous l'humidité relative de 11% abaisse le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ vers une teneur en eau de 2 molécules d'eau par atome de silicium. Par ailleurs, il existe une méthode de séchage plus poussé appelée D-drying, où en chauffant à 105°C sous vide, qui permet d'éliminer toute l'eau des pores en plus de l'eau présente dans l'espace interfeuille, résultant ainsi à un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de l'ordre de 1.3 à 1.5, il reste alors de l'eau non évaporable 'eau structurale'. Actuellement, il n'existe aucune méthode permettant d'atteindre la teneur exacte des différents types d'eau.

I.2.3.2. La Portlandite

La Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, en notation cimentaire CH) est une phase présente sous une forme relativement pure avec de petites quantités d'ions étrangers. Elle est présente sous forme d'agrégats cristallins, ils forment des amas dont la taille peut varier de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres et la taille peut augmenter avec le rapport E/C et la durée d'hydratation [44]. La portlandite possède une structure en feuillets (Figure I. 11) et se présente sous la forme de fines plaquettes hexagonales. Les atomes de calcium sont en coordination octaédrique et les atomes d'oxygène en coordination tétraédrique [14].

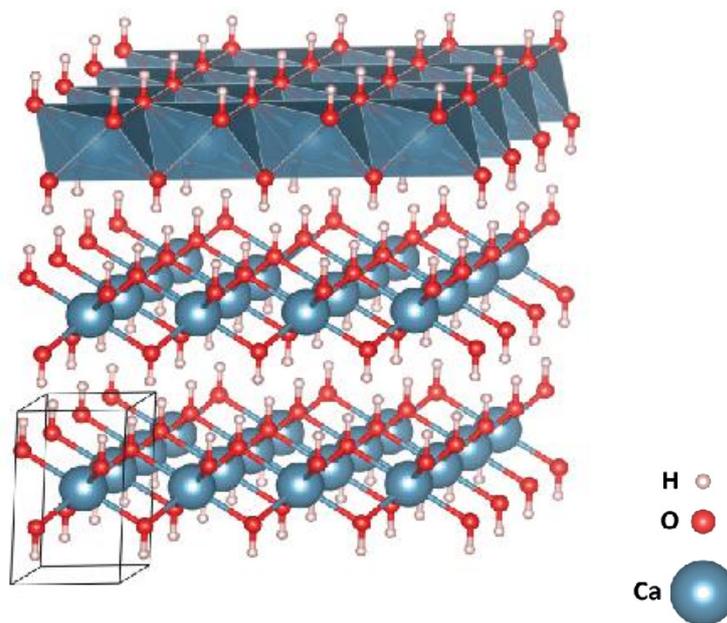


Figure I. 11 : Structure de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (les atomes d'hydrogène complètent la coordination tétraédrique de chaque atome d'oxygène) [14]

La Portlandite n'a que peu d'intérêt au niveau des résistances mécaniques, mais sa solubilité importante ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$ à 25 °C) apporte la basicité permettant de tamponner le pH de la solution interstitielle à 12,6 et protégeant ainsi les armatures en acier du béton contre la corrosion. Alors elle est la principale source d' OH^- , qui confère aux pores internes de la pâte de ciment durcie son pH élevé [45].

I.2.3.3. L'aluminium dans les C-S-H

Kalousek [46] fut le premier chercheur à montrer, en 1957, que les ions aluminates peuvent être incorporés dans la structure de la Tobermorite en suggérant la possibilité de la formation de

solutions solides par substitution du Si dans les tétraèdres. Par la suite, en 1967, Copeland et *al.* [47] ont observé que le broyage des C-S-H avec les phases Aluminate Ferrite monosubstituée (AFm) avait par conséquent la disparition des phases AFm, ce qui peut être expliqué par l'insertion d'aluminium dans la structure des C-S-H. Des travaux ultérieurs de Richardson et Groves [48] indiquent qu'il se produit une substitution du silicium par de l'aluminium et qu'il se limite aux tétraèdres pontant. Ils ont démontré que le rapport Al/Ca augmentait linéairement avec le rapport Si/Ca. La conclusion générale est que, dans les produits d'hydratation des pâtes de ciment Portland, Al^{3+} peut se présenter comme un substituant dans les C-S-H pour former le C-A-S-H suffisamment cristallin pour être détectables par DRX ou par des méthodes thermiques.

I.2.3.4. Le zinc dans les C-S-H

Plus récemment, le rôle du gel C-S-H en tant que milieu de fixation le plus probable a été de plus en plus reconnu [49–51]. En particulier, l'incorporation de Zn^{2+} dans l'inter-couche du C-S-H (I). Les réactions chimiques du zinc avec les minéraux de ciment ont suscité un intérêt précoce car le Zn est connu pour interagir avec les grains de clinker pendant l'hydratation et retarder la prise. Lieber et Gebauer [52] ont démontré, par diffraction des rayons X, la formation intermédiaire du zincate de calcium cristallin $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ au début de l'hydratation. Après quelques jours de réaction, le zincate de calcium et aucune phase solide de Zn ne sont plus détectables. A l'aide de l'analyse par microsonde, ils ont conclu que le Zn a été incorporé dans le gel C-S-H.

Les réactions d'échange de cations de Ca avec Zn dans les silicates de calcium cristallins tels que la Tobermorite ($C_5S_6H_5$), la Xonotlite (C_6S_6H) et la Wollastonite (β -CS) ont été étudiées par Komarneni et *al.* [53]. Ils ont proposé que l'échange se produit quasiment à la surface des trois silicates de calcium. Cependant, l'étendue était plutôt faible par rapport à la sorption globale, qui était principalement causée par la précipitation de carbonates et d'hydroxydes sur les surfaces, même dans des conditions neutres. Contrairement à ces résultats, Labhsetwar et Shrivastava [54] ont rapporté un échange de Ca-Zn allant jusqu'à 25% atomique dans une Tobermorite de 1,1 nm dans des conditions neutres. Ils ont conclu que les ions Ca présents dans l'intercouche de la Tobermorite sont impliqués dans la réaction d'échange. Puisque le C-S-H (I) est une forme imparfaite de la structure Tobermorite, alors des réactions similaires sont supposées se produire dans le C-S-H (I).

Il semble d'après la littérature qu'il n'y ait pas d'accord sur le mécanisme de sorption pertinent de Zn en C-S-H. Tous les mécanismes possibles tels que l'adsorption, l'échange d'ions, la formation de solution solide, ainsi que la précipitation doivent être pris en compte pour notre étude sur l'hydratation du ciment en présence de Zn, ainsi que dans la formation de phases C-S-H incorporant le zinc qui seront nommées plus tard C-Z-S-H.

I.2.3.5. Autres hydrates

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressé seulement aux systèmes C-S-H, où l'hydratation s'effectue à partir des phases silicates C_3S et C_2S , alors que le ciment s'hydrate en présence de phases aluminates « C_3A et C_4AF » et du gypse $C\bar{S}H_2$. En effet, la teneur en C_3A et C_4AF de nos ciments est faible, conduisant ainsi pendant l'hydratation à la formation principalement des C-S-H et légèrement de la Portlandite.

I.2.4. Considérations expérimentales

La carbonatation des matériaux cimentaires implique normalement une réaction chimique entre le dioxyde de carbone atmosphérique et les produits d'hydratation du ciment. Les principaux hydrates de ciment, à savoir le silicate de calcium hydraté, l'hydroxyde de calcium et divers hydrates d'aluminate ou de ferro-aluminate de calcium, réagissent pour produire du carbonate de calcium, du gel de silice et des oxydes d'aluminium et de fer hydratés, tandis que le sulfate initialement présent dans le ciment redevient du gypse après une carbonatation complète [55]. La carbonatation du ciment conduit généralement à une augmentation de sa résistance à la compression mais elle est nuisible pour le béton armé car le pH du fluide interstitiel dans la pâte de ciment diminue et la corrosion de l'acier enrobé peut alors se produire [56].

En général, la carbonatation du ciment peut être décrite comme la solvatation des ions calcium de la phase solide par les ions de CO_2 , qui précipitent ensuite dans l'espace poreux du mélange sous forme de $CaCO_3$, formant un produit solidifié [57]. Le carbonate de calcium $CaCO_3$ a trois formes cristallines anhydres [58–60]: la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite est la forme la plus stable en conditions standards de température et de pression. C'est un minéral abondant et utilisé comme matière première dans le ciment Portland. Il peut également être mélangé avec le ciment déjà produit en tant que filler.

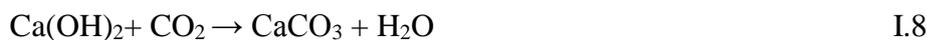
La réaction entre le solide et le gaz CO_2 a lieu à la surface du solide lorsque l'eau existe. Cela signifie que la réaction dépend de l'adsorption chimique du CO_2 . La réaction de carbonatation est basée sur le mécanisme séquentiel suivant:

1. Diffusion de CO_2 (g) dans la couche gazeuse entourant le solide
2. Diffusion de CO_2 (g) à travers le solide
3. Solvatation du CO_2 (g) en CO_2 (aq) dans l'eau interstitielle
4. Hydratation du CO_2 (aq) en H_2CO_3 (aq)
5. Ionisation de H_2CO_3 en H^+ , HCO_3^- et CO_3^{2-}
6. Dissolution des phases contenant du calcium en Ca^{2+}
7. Nucléation de CaCO_3 (s)
8. Précipitation des phases solides

Carbonatation du ciment hydraté

La principale source d'ions de calcium dans le ciment Portland hydraté est la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. D'autres produits d'hydratation sont également capables de libérer des ions calcium dans certaines conditions. Les réactions chimiques qui caractérisent les réactions de carbonatation sont décrites dans cette section.

L'équation (I.8) décrit le processus chimique qui caractérise la réaction de carbonatation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$. C'est une réaction exothermique irréversible qui libère environ 7,7 kJ/mole de chaleur [61].

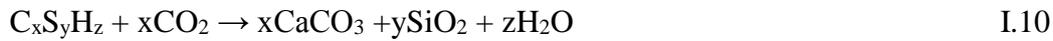


Alors que la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ joue un rôle prédominant dans le processus de carbonatation, d'autres constituants du composé hydraté peuvent être davantage convertis. Comme le montre l'équation (I.9), la carbonatation modifie la composition du gel C-S-H en diminuant sa teneur en calcium [62].



Au fur et à mesure que la réaction continue, le rapport Ca/Si continue de décroître jusqu'à ce que les C-S-H soient complètement décalcifiés et finalement transformés en carbonate de

calcium et en gel de silice hautement polymérisé (équation (I.10)) [61,63]. Ce gel est un acide stable et il conserve une morphologie similaire à l'hydrate d'origine [64].



Les C-S-H se décomposent en carbonate de calcium par une réaction pseudomorphique qui n'entraîne aucun changement de morphologie, alors que les $Ca(OH)_2$ se dissolvent dans la phase aqueuse où ils réagissent avec le dioxyde de carbone dissous et précipitent sous forme de carbonate de calcium [65].

A part les $Ca(OH)_2$ et les C-S-H, de petites quantités d'aluminates de calcium hydratés (C-A-H), de ferrites (C-F-H) et de sels hydratés complexes qui existent dans le système cimentaire peuvent également être carbonatés et se décomposer par la formation finale de $CaCO_3$, de silice et d'alumine hydratés, d'oxyde ferrique et de sulfate de calcium hydraté. Le CO_2 attaque le $Ca(OH)_2$ en premier et n'attaque pas les autres composés jusqu'à ce que le pH devient inférieur à 12,4, valeur d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium [61].

Selon Taylor [14], la carbonatation peut probablement être plus importante dans les études de laboratoire que dans les mélanges pratiques de béton. C'est le cas dans ce travail, les échantillons sont hydratés en petites quantités (1g pour chaque pâte de ciment).

I.3. Les hydroxydes doubles lamellaires

I.3.1. Introduction

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires ou HDL ont de plus en plus attiré l'attention en raison de leurs applications potentielles au cours de ces dernières années [66–68]. De plus, en raison de leurs propriétés uniques, les HDL et leurs oxydes métalliques mixtes, après calcination, ont été largement étudiés dans le domaine de la photocatalyse, la dépollution et dans les réactions des catalyseurs et plus récemment comme photocatalyseurs dans les matériaux de construction [8,69–72]. L'introduction d'oxydes mixtes dérivés d'HDL dans les ciments peut améliorer les propriétés photocatalytiques et conduire à un système plus stable en ce qui concerne la répartition des phases C-S-H et les propriétés mécaniques de surface [8]. C'est dans ce contexte que nous avons évalué plus tard l'effet de l'ajout de ces oxydes sur l'hydratation des ciments.

I.3.2. Historique

Le premier hydroxyde double lamellaire découvert a été l'hydrotalcite $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$, figure I. 12. L'hydrotalcite porte son nom pour sa teneur en eau (hydro) et aussi sa ressemblance avec le talc (talc-ite). La structure et les propriétés n'ont pas été entièrement caractérisées avant les années 1960 où Allmann et Taylor ont déterminé la structure par diffraction des rayons X sur poudre [73,74]. Le point important concernant les hydroxydes lamellaires de type hydrotalcite est que lors de la calcination, ils forment des mélanges d'oxydes des métaux [75].

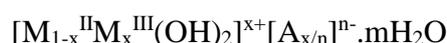
Les premières applications dans les domaines tels que l'échange d'ions ou la catalyse ont été effectuées au début des années 70. En 1971, Miyata, *et al* [76] ont effectués les premières études sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. Ensuite en 1975, Bröcker et Kaempfer [77], puis Miyata [78] en 1977, utilisèrent les hydrotalcites comme catalyseurs d'hydrogénation.



Figure I. 12 : Hydrotalcite naturelle originaire de la Norvège [79]

I.3.3. Formule et description structurale des hydroxydes doubles lamellaires HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires sont une famille de composés naturels et synthétiques ayant la formule générale suivante [80–82] :



Où M^{II} et M^{III} représentent respectivement les métaux divalents et trivalents, x est la fraction du cation trivalent dans la structure [$x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$], n est la charge d'anion, m est le nombre de molécule d'eau [83] et A^{n-} est l'anion entre les couches, la figure I. 13 montre une

structure générale HDL. Dans les matériaux HDL actuels, les métaux divalents peuvent être Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc., les métaux trivalents peuvent être Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , etc. De nombreux anions peuvent être utilisés y compris les Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} et plusieurs anions organiques. Les HDL sont également connus sous le nom de composés de type hydrotalcite (en raison de leurs similarités structurales avec ce minéral) ou d'argiles anioniques. Ils sont structurellement constitués de couches de type brucite $[Mg(OH)_2]$, avec une charge positive nette due à la substitution partielle de métaux divalents (M^{2+}) par des métaux trivalents (M^{3+}), la substitution conduit à des valeurs de x comprises entre 0,2 et 0,4. Cette charge positive est efficacement dispersée uniformément à travers chaque couche, entraînée par la répulsion des centres de charge positifs. Les anions sont attirés dans l'espace inter-couches avec les molécules d'eau, équilibrant ainsi la charge positive globale avec une charge négative d'amplitude égale.

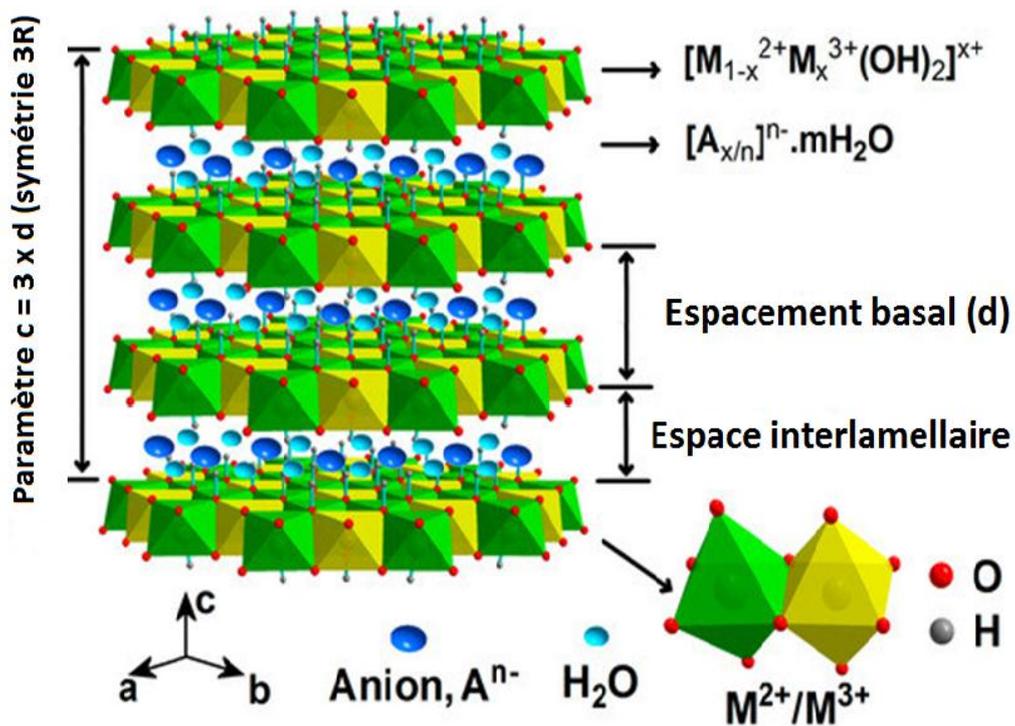


Figure I. 13: Représentation schématique de la structure classique des HDL [84]

I.3.4. Synthèse des HDL

Dans la littérature, il y a plusieurs méthodes pour synthétiser les matériaux HDL au laboratoire. La synthèse directe est la technique de préparation la plus largement utilisée [85], ce qui est le cas de la co-précipitation à pH constant ou indirectement dans le cas de l'échange anionique et

la calcination-reconstruction [86]. Les HDL peuvent être facilement préparés par co-précipitation à partir d'une solution de nitrates métalliques correspondants [87]. La méthode de précipitation la plus courante consiste à utiliser de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium pour former une couche intermédiaire de carbonate. Des oxydes mixtes se forment lorsque les HDL sont calcinés à des températures supérieures à 500 °C [88]. Le rapport M^{2+}/M^{3+} peut être contrôlé en dehors de la valeur de l'hydrotalcite traditionnelle de 3/1. Il a cependant été bien documenté que les matériaux HDL les plus cristallins se situent dans l'intervalle de $2,5 \leq M^{2+}/M^{3+} \leq 5$ [89,90]. Il existe des travaux sur des HDL synthétisés avec un rapport M^{2+}/M^{3+} en dehors de cet intervalle, mais des questions ont été soulevées concernant la pureté de la phase HDL [91,92]. La cristallinité des HDL synthétisés est affectée par la méthode de précipitation [93,94] et peut être améliorée en vieillissant la suspension aqueuse du précipité [82,95].

La co-précipitation est souvent réalisée par l'addition lente d'une solution de nitrate métallique à une solution d'hydroxydes et de carbonates. Comme l'addition est lente, le temps nécessaire pour précipiter les HDL peut atteindre une heure ou plus, au cours de laquelle le temps de vieillissement du précipité est déséquilibré. Valim *et al.* ont montré que la distribution de la taille des cristallites est plus large lorsqu'il n'y a pas d'étape supplémentaire de vieillissement [96]. Pinnavia *et al.* ont comparé l'étape de vieillissement au niveau de cristallinité de l'hydrotalcite et ils ont constaté une amélioration de la cristallinité avec une durée de vieillissement accrue [97].

I.3.5. Applications des HDL et de leurs dérivés

La diversité de la composition dans les couches et dans les anions inter-couche conduit à une variété fonctionnelle qui permet l'utilisation des HDL pour plusieurs applications dans les sciences des matériaux. Ces applications sont reflétées dans la littérature par de nombreux brevets dans le domaine industriel, médical et environnemental [98].

Les HDL ont une capacité d'échange d'anions élevée, et l'anion inter-couche peut être facilement échangé par des anions organiques et inorganiques. En raison des caractéristiques structurales intéressantes des HDL, ces matériaux ont été examinés pour un certain nombre d'applications telles que la photocatalyse [99], la catalyse [100–103], le piégeage d'anions polluants [104,105], l'adsorption du CO₂ [106,107], l'utilisation dans les médicaments [108,109] et comme additifs pour les applications des polymères [110,111]. Récemment, l'utilisation des HDL dans la synthèse de nanocomposites inorganiques/organiques est devenue

une nouvelle classe de matériaux. Les HDL synthétiques offrent une précision élémentaire et une homogénéité chimique pour la phase inorganique. Les nanocomposites HDL/polymère présentent des propriétés mécaniques, thermiques et de barrière aux gaz améliorées et une inflammabilité réduite. Les structures de type hydrocalumite ($\text{Ca}_2\text{Al-HDL}$) sont les sous-produits de l'hydratation du ciment et jouent plusieurs rôles importants [112–114] (c'est-à-dire accélérer ou retarder la réaction d'hydratation) pour créer les propriétés physiques souhaitées du béton prêt à l'emploi.

Pour améliorer les propriétés physiques de ces matériaux composites, l'incorporation des matériaux HDL à l'échelle nanométrique, peut être efficace. La capacité des nanoparticules HDL à améliorer les propriétés physiques et chimiques des matériaux a été exploitée dans de nombreuses applications. Par exemple, en raison de leur grande réactivité et de leur surface spécifique élevée, les nanoparticules sont actuellement utilisées en électronique, en pharmacie, en cosmétique, en biomédecine, en catalyse et en sciences des matériaux de façon générale [115].

Après la calcination, les hydroxydes doubles lamellaires sont transformés en oxydes mixtes hautement actifs dont les propriétés sont améliorées et acquièrent les caractéristiques suivantes [82]:

- Grandes surfaces spécifiques.
- Petites tailles de cristallites.
- L'effet mémoire qui permet de reconstituer dans des conditions douces la structure de l'hydroxyde double lamellaire quand le produit calciné est en contact avec des solutions aqueuses contenant divers anions. La figure I. 14 montre une représentation simplifiée de la structure d'un composé de type hydrotalcite, de la calcination et du processus de reconstruction.

En raison de ces propriétés, de nombreuses applications sont possibles comme photocatalyseurs pour la décomposition des polluants organiques [116], en tant que catalyseurs hétérogènes et en tant qu'absorbants d'ions pour la purification d'eau [117,118] et sur le piégeage d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [119] ou d'anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [120].

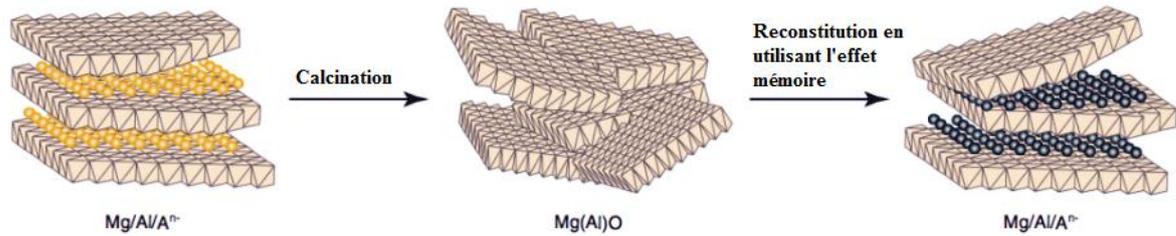


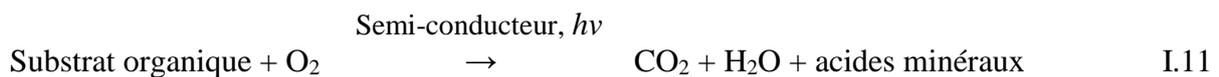
Figure I. 14 : Représentation simplifiée du processus de calcination et de reconstruction des HDL [118]

I.4. Photocatalyse pour l'environnement

La pollution de l'air et de l'eau est un problème majeur auquel sont confrontées les sociétés modernes. Au quotidien, les activités civiles, industrielles et militaires génèrent une énorme quantité de polluants organiques et inorganiques qui finissent inévitablement dans notre atmosphère, nos rivières, nos mers et nos sols. Les stratégies de réduction de la pollution atmosphérique reposent essentiellement sur : des filtres électrostatiques et des membranes pour réduire les particules fines, des processus chimiques et catalytiques pour purifier l'air des dangers tels que les SO_x, NO_x, CO, les composés organiques vaporisés et le formaldéhyde, etc.

Par rapport à d'autres techniques, la photocatalyse offre le grand avantage d'être très écologique. En effet, les seules exigences pour oxyder les matières organiques et inorganiques en outre du photocatalyseur (semi-conducteur) sont l'eau, l'oxygène et la lumière avec une énergie appropriée pour favoriser les transitions électroniques dans la structure de la bande du photocatalyseur.

Les composés organiques sont généralement minéralisés selon l'équation I.11, générant du dioxyde de carbone, de l'eau et des acides minéraux potentiels dérivés de groupes fonctionnels présents dans la structure organique [121]:



Dans cette thèse, nous avons effectué la photocatalyse hétérogène comme technique pour mesurer la dégradation du Bleu de Méthylène (BM) adsorbé sur la surface des ciments.

I.4.1. Photocatalyse hétérogène

Selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur via des réactions chimiques ; dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons par un photocatalyseur [122].

Un catalyseur est défini comme une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée comme réactif. Un catalyseur réduit l'énergie d'activation libre de la réaction globale et ne fait pas partie de l'équation stœchiométrique de la réaction [123]. La photocatalyse hétérogène produit une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique provoquée par un rayonnement visible, ultraviolet ou infrarouge absorbé par un photocatalyseur. Ceci peut être exprimé comme suit:



La photocatalyse hétérogène est une technique parmi les procédés d'oxydations avancées (POA), basée sur l'effet d'un semi-conducteur sur la dégradation des contaminants lorsqu'il est activé par la lumière UV. Les mécanismes de réaction dépendent de la formation d'un couple redox pour générer les radicaux hydroxyles OH^\bullet et d'autres oxydants forts (O_2^\bullet , HOO^\bullet , HOOH , HO^\bullet , OH^- , H_2O , h^+_{BV} , etc.) [124].

Mécanisme de la dégradation photocatalytique

Généralement, le mécanisme de la photocatalyse hétérogène à la surface de l'oxyde métallique (semi-conducteur) comporte quatre étapes essentielles : l'activation de l'oxyde métallique, la séparation des électrons et trous, la production de radicaux et finalement la dégradation des molécules organiques [125].

- Activation de l'oxyde métallique (OM)

L'étape d'activation par irradiation du photocatalyseur correspond à la formation d'une paire électrons-trous dans l'oxyde métallique suivant la réaction I.13.



- Séparation des électrons et trous

La durée de vie des paires (e^- / h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison est accompagnée d'une chaleur (Réaction I.14).



Par conséquent, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron se produit très rapidement. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien éviter cette recombinaison.

- Production de radicaux

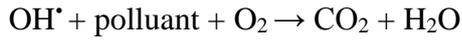
Les charges créées (e^- et h^+) migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec les substances adsorbées. Ces charges donnent au solide des propriétés oxydo-réductrices et provoquent des réactions avec les substances adsorbées sur le photocatalyseur qui peuvent accepter ou donner des électrons. Ce sont des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont responsables de la dégradation des polluants. La migration des électrons (e^-) vers les molécules à caractère accepteur (A) permet de les réduire, alors que les électrons-trous (e^- et h^+) sont transférés vers les molécules à caractère donneur (D) pour les oxyder.

Les électrons réagissent avec l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ permettant d'oxyder la matière organique suivant la réaction I.15. Les trous h^+ produisent des radicaux hydroxyles très réactifs OH^{\bullet} à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ions hydroxyles superficiels OH^- . Ces radicaux OH^{\bullet} , ayant un pouvoir oxydant élevé, sont responsables de la dégradation du polluant selon les réactions I.16 et I.17.



- Dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés (OH^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$) sont des oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés à la surface du semi-conducteur, jusqu'à la minéralisation. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone [126]. Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse selon la réaction I.18.



I.18

Enfin, un polluant en phase liquide, après une série de processus d'adsorption et de désorption, sera dégradé par le photocatalyseur et activé par les radicaux générés par UV. La figure I. 15 donne une schématisation sur tous les processus décrits dans un oxyde métallique.

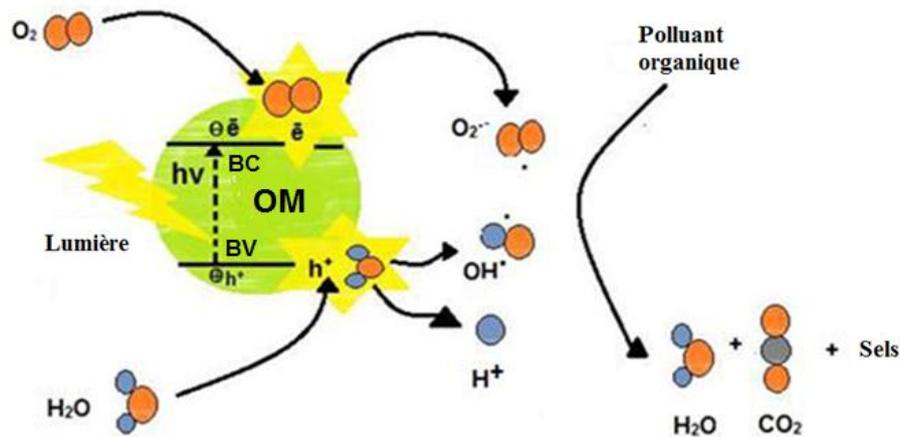


Figure I. 15 : Mécanisme de synthèse de dégradation photocatalytique de composés organiques utilisant un semi-conducteur à base d'oxyde métallique (OM) comme photocatalyseur, (BV : bande de valence, BC : bande de conduction) [127].

I.4.2. Photocatalyseurs

La photocatalyse hétérogène, utilisant différents photocatalyseurs à semi-conducteurs tels que les oxydes de titane et de zinc, a démontré une efficacité dans la dégradation des polluants et finalement dans la minéralisation complète [128–130].

La comparaison entre les photocatalyseurs est due à leurs activités élevées, leurs stabilités chimiques, leurs très faibles solubilités dans l'eau, leurs non toxicités, leurs faibles coûts et leurs caractéristiques écologiques [131]. Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite [127,132].

L'efficacité de la photocatalyse est liée au temps passé par les électrons et les trous à se rendre à la surface des particules. Pour les nanoparticules, le diamètre des particules est très petit, il est donc très facile pour les porteurs (e^- / h^+) de se déplacer de l'intérieur vers la surface et de

provoquer une réaction d'oxydation ou de réduction. Plus le diamètre de la particule est petit, plus le temps passé par les porteurs diffusés de l'intérieur vers la surface peut être réduit. Ceci peut obtenir une efficacité de séparation supérieure et une probabilité de combinaison électrons/trous inférieure. En conséquence, l'activité photocatalytique plus élevée peut être obtenue. Ainsi, l'oxyde de zinc de forme nano a une efficacité photocatalytique supérieure à celle de l'oxyde de zinc de forme non-nano [133–136].

Les photocatalyseurs utilisés comme ajout aux ciments dans notre travail, sont : Le dioxyde de titane TiO_2 , L'oxyde de zinc ZnO et les oxydes couplés $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ dont la description bibliographique est résumée dans les paragraphes suivants.

I.4.2.1. Le dioxyde de titane TiO_2

L'application de la photocatalyse aux matériaux de construction a commencé vers la fin des années 1980. Les travaux de Fujishima et Honda [1] au début des années soixante-dix sur les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane TiO_2 ont ouvert un nouveau domaine de recherche qui, peu après, offrait les solutions des alternatives valables pour la dépollution de l'air et de l'eau. Après deux décennies de cette découverte, le nombre de publications scientifiques dépassait 200 articles par an. En 2009, le nombre est plus de 2500 articles traitants la photocatalyse dont plus de 800 articles sur le traitement de l'air et de l'eau [121]. Ces chiffres reflètent le grand nombre d'applications présent sur le marché. Des exemples typiques sont: les réacteurs photocatalytiques pour le traitement des eaux [137,138], les purificateurs d'air ambiant et industriel contenant des membranes photocatalytiques [139], les verres autonettoyants et antibuée recouverts d'une fine couche de photocatalyseur [140] et les matériaux de construction (ciment, béton, pavés et autres) contenant des photocatalyseurs dans leurs structures solides et utilisés à la fois pour l'autonettoyage et pour l'assainissement de l'air [141–144].

Récemment, des matériaux à base de ciment photocatalytique (désignation commune pour un mélange de ciment et un photocatalyseur) ont été brevetés par Mitsubishi Materials Corporation et Italcementi S.P.A. (TX-Aria et TX-Arca) [144–146]. Dans tous ces matériaux de construction, le photocatalyseur actif est le TiO_2 anatase (la forme la plus active entre les deux autres polymorphes du TiO_2 ; rutile et brookite). La valeur d'énergie de la bande interdite est de 3,0 eV pour le rutile et de 3,2 eV pour la phase anatase; les deux formes n'absorbent la lumière

que dans la région ultraviolette [147,148]. Les principales raisons pour lesquelles le TiO_2 est, à ce jour, le photocatalyseur le plus utilisé pour de telles applications sont:

- Son caractère semi-conducteur non toxique.
- Sa couleur blanche brillante, donc très appropriée pour le béton de ciment blanc.
- Son faible coût comparé aux autres photocatalyseurs semi-conducteurs (constituant abondant, environ 0,63% de la croûte terrestre [149]).
- Son extrême stabilité ; il ne subit pas de corrosion photo-anodique (comme d'autres semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, par exemple: CdS [138]) et ne réagit pas avec les phases cimentaires.

Deux effets importants liés à la nature des revêtements à base du TiO_2 photoactif ont été découverts à cette époque:

- L'effet autonettoyant dû aux réactions redox favorisées par la lumière du soleil (ou en général, une faible lumière UV) sur la surface du photocatalyseur [150];
- Le caractère hydrophile photo-induit [151,152] de la surface du catalyseur, qui améliore l'effet autonettoyant (les matières inorganiques qui causent la saleté et les taches sur les surfaces peuvent être facilement éliminées en trempant l'eau entre la substance adsorbée et la surface TiO_2).

Bien que l'utilisation du ciment photocatalytique reste limitée par rapport au ciment ordinaire, de nombreux bâtiments et routes urbaines ont été conçus et construits depuis les années 2000 avec du béton et des pavés contenant du TiO_2 . Des exemples pertinents sont: l'église «Dives in Misericordia», Rome, Italie; La Cité des arts, Chambéry, France; Gare centrale de police, Bordeaux, France; Bâtiment Air France, Aéroport Roissy-Charles de Gaulle, France; Saint John's Court, La Rousse, Monaco; Plusieurs trottoirs et routes en Italie et le tunnel Léopold II, Bruxelles, Belgique [153].

L'application de la photocatalyse du TiO_2 sur le béton vise à atteindre deux objectifs principaux, l'effet autonettoyant évoqué ci-dessus et l'effet dépolluant dû à l'oxydation des oxydes d'azote (NO_x) dans l'atmosphère en NO_3^- , en particulier dans les canyons de rue (espace profond, étroit, semblable à une vallée au-dessus d'une rue dans une ville, créé pour de grands bâtiments des deux côtés) où les concentrations de NO_x peuvent être considérables en raison des gaz d'échappement des moteurs à combustion. Berdahl et Akbari [154] ont étudié le taux de dépollution du ciment photocatalytique comprenant environ 1% à 5% de nano-particules de

TiO₂ anatase. Les résultats ont montré que 1 m² de surface catalytique en TiO₂ peut éliminer jusqu'à 200 m³ de NO_x et environ 60 m³ de composés organiques volatils (COV) par jour.

Le TiO₂ peut être intégré à la surface d'un pavé en béton pour servir d'accélérateur à un processus d'oxydation naturel. Il favorise une décomposition plus rapide des NO_x et des SO_x dans l'air [3]. Comme le montre la figure I. 16, lorsque le TiO₂ est activé par la lumière UV, il décompose d'abord les gaz NO_x en acide nitrique (HNO₃) qui adhère ensuite aux gouttelettes d'eau. Ces gouttelettes d'eau seront ensuite emportées par la pluie. L'effet photocatalytique est associé à une oxydation réduite du monoxyde d'azote (NO) en nitrates et ces ions sont évacués de la surface. L'ensemble de la réaction entraîne une réduction significative de la concentration de polluants atmosphériques lors de son utilisation sur ou dans une structure en béton exposée aux UV et placée à proximité de la source de pollution [155].

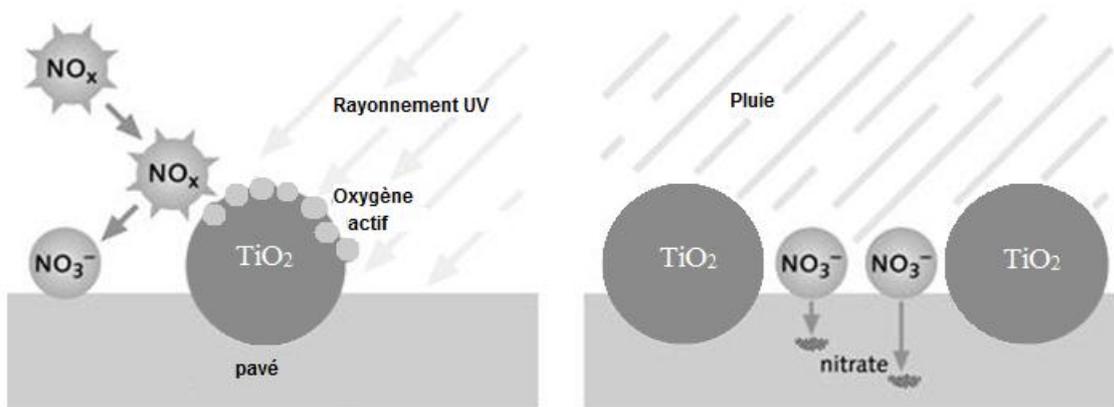


Figure I. 16 : Procédé de réaction au TiO₂ [156]

I.4.2.2. L'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc est choisi dans notre travail comme un constituant des HDL en raison de son activité photocatalytique et antimicrobienne dans le but de contribuer éventuellement à l'activité globale du nouveau nanocomposite constitué d'oxydes mixtes, dérivés des HDL Zn-Al-Ti. Le ZnO est de plus en plus reconnu comme une alternative appropriée au TiO₂ car son énergie de bande interdite est comparable à ce dernier, d'environ 3,3 eV à la température ambiante, ainsi que son mécanisme de dégradation photocatalytique [157,158]. Conformément au TiO₂, le ZnO est abondant dans la nature, non toxique, stable chimiquement et il a un faible coût [159]. L'un des grands avantages du ZnO, c'est qu'il absorbe une plus grande partie du spectre solaire que

le TiO₂. Certains des résultats expérimentaux les plus récents ont montré que le ZnO présentait en réalité des activités photocatalytiques supérieures à celles du TiO₂ et d'autres catalyseurs, tels que : CdS, WO₃, Fe₂O₃, SnO₂ et ZrO₂, en particulier pour la dégradation de colorants en solution aqueuse [160–163].

D'autres recherches ont indiqué que des nanoparticules de ZnO ont été utilisées dans des applications auto-nettoyantes dans des mortiers de ciment en raison de leurs propriétés photocatalytiques similaires à celles du TiO₂ [164–166]. Il a été mentionné que l'ajout de ZnO favorise la réactivité des matériaux à base de ciment en augmentant le taux d'hydratation et la chaleur dégagée par le ciment [167]. De plus, l'ajout de ZnO s'est révélé favorable pour réduire le taux de corrosion des barres d'acier incorporées dans le béton [168].

1.4.2.3. Le couplage des oxydes ZnO/TiO₂/Zn₂TiO₄ comme photocatalyseurs

Le couplage des oxydes cités pour former un nanocomposite peut être utilisé pour améliorer l'activité photocatalytique [9]. L'activité photocatalytique des systèmes ZnO-TiO₂ est de plus en plus étudiée dans le but de rechercher des matériaux plus efficaces pour les applications photocatalytiques [169,170]. La photoactivité de la phase ZnO et du spinelle ZnAl₂O₄ dans les composés HDL calcinés à 500 °C de type Zn–Al, dont les valeurs des bandes interdites sont de 3,2 eV et de 3,8 eV, respectivement [171], présente une activité photocatalytique importante [172]. S. Mayén-Hernández et *al.* [173] ont étudié l'activité photocatalytique de Zn₂TiO₄ + ZnO avec différents rapports Ti/Zn, ils ont conclu que la meilleure photocatalyse est pour un rapport Ti/Zn de 0,5. Selon J. Li et *al.* [7] et M. Hadnadjev-Kostic et *al.* [174], l'orthotitanate de zinc (Zn₂TiO₄) est formé à 500 °C. Il peut être utilisé dans différents domaines tels que les matériaux photocatalytiques, les pigments blancs, les sorbants catalytiques et autres matériaux [175].

La technique de semi-conducteurs couplés est très intéressante pour séparer efficacement les paires électron-trou afin d'augmenter l'efficacité des photons et de développer de nouveaux photocatalyseurs activés par la lumière visible [10]. Le couplage des semi-conducteurs (oxydes mixtes) ZnO/TiO₂/Zn₂TiO₄ modifie probablement les propriétés électroniques des nanocomposites synthétisés, conduisant ainsi à une activité photocatalytique plus élevée par rapport aux échantillons d'hydroxydes doubles lamellaires de type Zn-Al [174]. Les derniers travaux à ce propos montrent que l'incorporation d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti dans des mortiers à base de ciment a montré une amélioration de la cristallinité et de la microdureté, conférant ainsi de nouvelles propriétés photocatalytiques aux matériaux de construction traditionnels. D'autre

part, l'introduction de ces oxydes dans la matrice cimentaire conduit à un système plus stable en ce qui concerne la répartition des phases C-S-H et l'amélioration des propriétés mécaniques de surface [8].

I.5. Conclusion

Le ciment est liant hydraulique composé d'un mélange d'oxydes. Lorsqu'il est en contact avec de l'eau, ses oxydes s'hydratent pour former un matériau cohésif au bout de quelques heures. Le silicate de calcium hydraté C-S-H est la phase majoritaire résultant de l'hydratation du ciment anhydre et dont dépend l'évolution des propriétés mécaniques. Les C-S-H sont des matériaux nanocristallins ayant un ordre cristallin que sur de courtes distances. Les C-S-H se distinguent par le rapport molaire Ca/Si dont il définit le type de la structure. Il existe deux types des C-S-H ; les C-S-H de type (I) pour les faibles rapports $\text{Ca/Si} < 1,5$ dont la structure est similaire à celle de la Tobermorite et les C-S-H de type (II) pour les rapports plus élevés ($\text{Ca/Si} > 1,5$) avec une structure proche de celle d'un autre minéral lamellaire naturel, la Jennite.

La photocatalyse hétérogène est une technique parmi les procédés d'oxydations avancées basée sur l'effet de l'activation d'un oxyde à propriété semi-conducteur par la lumière UV pour la dégradation des contaminants. Les matériaux lamellaires sont largement utilisés dans les procédés de photocatalyse en raison de leurs stabilités, de leurs méthodes de préparation simple et de leurs faibles coûts. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont fait l'objet en raison des nombreuses possibilités d'application de ces matériaux dans des domaines très divers: catalyse, photocatalyse, environnement, et santé... Ces matériaux sont constitués de feuilles chargées positivement contenant cations divalents et trivalents. L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence d'anions intercalaires, solvatés par des molécules d'eau. Les HDL associés au zinc (utilisé en tant qu'addition en raison de son activité photocatalytique) contribuent à l'activité globale du nouveau nanocomposite Zn-Al-Ti.

Le ZnO est souvent considéré comme une alternative au TiO_2 car il peut absorber une plus grande fraction d'énergie du spectre solaire. Le traitement thermique des HDL conduit à la destruction de la structure lamellaire en formant des oxydes mixtes métastables non stoechiométriques caractérisés par une surface développée. L'introduction d'oxydes mixtes à base de Zn-Al-Ti dans la matrice cimentaire conduit à un système plus stable en ce qui concerne la répartition des phases C-S-H et les propriétés mécaniques de surface. L'incorporation de ce nanocomposite dans des mortiers à base de ciment améliore la cristallinité et la microdureté,

conférant ainsi de nouvelles propriétés photocatalytiques aux matériaux de construction traditionnels. Le couplage d'oxydes nanocomposites est utilisé pour améliorer l'activité photocatalytique et pour séparer efficacement les paires électron-trou afin d'augmenter l'efficacité des photons et pour développer de nouveaux photocatalyseurs activés par la lumière visible.

Cette étude bibliographique a constitué une motivation incitative au développement de nouveaux matériaux modifiés à base de phases cimentaires, dans ce travail, pour l'amélioration des performances de durabilité et de surface. L'actif photocatalytique TiO_2 a été choisi en raison de sa capacité à dégrader facilement les polluants. Un nouveau photocatalyseur nanocomposite inorganique, à base d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), associé avec les oxydes de Titane et de Zinc a été développé, afin d'étudier sa compatibilité avec les différentes pâtes étudiées. La recherche que nous menons consistera à étudier le comportement hydraulique, mécanique et photocatalytique de mélanges à base de poudres minérales de faible granulométrie associées au photocatalyseur nanocomposite Zn-Al-Ti HDL. L'étude des hydrates formés nécessite un suivi de l'évolution du rapport Ca/Si en fonction de l'ajout et du temps d'hydratation.

Chapitre II : Description des techniques expérimentales

II.1. Synthèse à l'état solide

La synthèse par diffusion à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. Cette technique est basée sur la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont intimement mélangées. Les réactifs, sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille, favorise la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs entrecoupés de broyage, jusqu'à l'obtention d'une seule phase.

Cette technique est assez facile à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important dans cette méthode. En effet la vitesse de la réaction et l'homogénéité du composé obtenu, dépendent de la diffusion à l'état solide qui est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires en utilisant de l'éthanol jusqu'à l'obtention de la phase demandée.

II.2. Mesure des propriétés physico-chimiques

II.2.1. Analyse minéralogique par la diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière et elle permet la détermination de la structure des phases cristallisées. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg selon l'équation II.1.

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{II.1}$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire,

n : ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X,

θ : angle d'incidence des rayons X.

Le schéma de principe du diffractomètre est donné sur la figure II. 1.

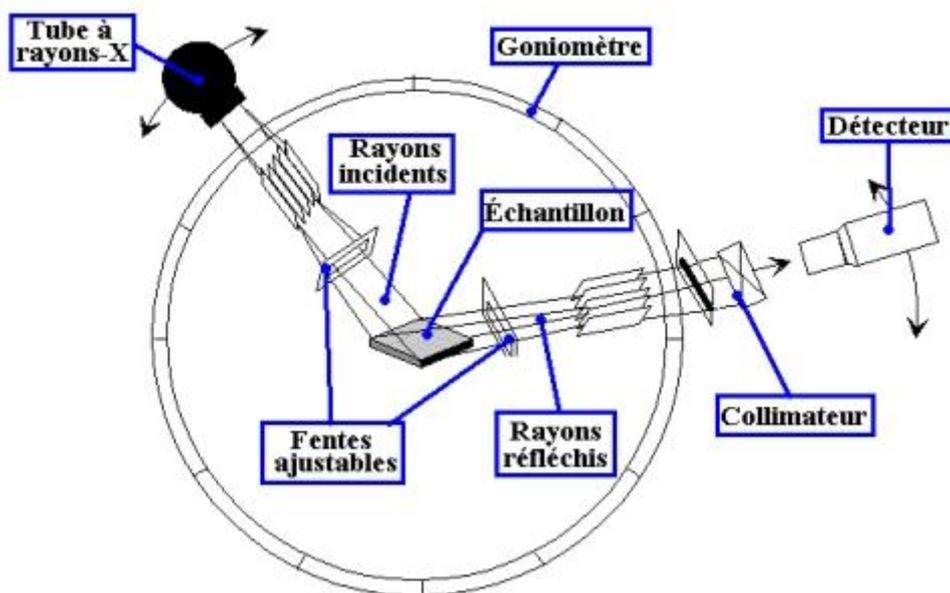


Figure II. 1 : Dispositif expérimental de l'analyse par diffraction des rayons X

La diffraction permet de caractériser et identifier un matériau ainsi de déterminer la taille des cristallites par la résolution de la formule de Scherrer suivant l'équation II.2.

$$L = K\lambda / \beta_e \cos\theta \quad \text{II.2}$$

Avec :

L: Diamètre moyen des cristallites dans une direction normale à la famille de plan (hkl).

K : Constante égale à 0,9 pour des cristallites isotropes ou quasi isotropes.

λ : Longueur d'onde de la source au cuivre.

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl).

β_e : Largeur à mi-hauteur corrigée de la raie (hkl), avec $\beta_e = (\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2}$

β : Largeur à mi-hauteur de la raie (hkl).

β_0 : largeur à mi-hauteur corrigée due à l'enregistrement instrumental et évaluée sur un échantillon étalon de silicium.

Afin de déterminer la composition des matériaux utilisés, les échantillons sont analysés par la diffraction des rayons X sur poudre. Les analyses sont effectuées au Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat. Les poudres sont étalées sur des lames planes de verre qui seront disposées sur un porte-échantillon tournant par un diffractomètre Siemens D5000. Cet appareil utilise le montage de BRAGG-BRENTANO

($\theta/2\theta$), et une radiation $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$. L'intervalle 2θ des spectres est compris entre 10° et 60° avec un pas de $0,04^\circ$.

L'analyse semi-quantitative est effectuée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rapport d'Intensité de Référence (RIR) introduite dans le programme d'analyse de l'appareil, basée sur la mesure de l'intensité d'un ou de plusieurs pics pour chaque minéral présent et de l'étalon interne ajouté à partir des échantillons en vrac, suivant la méthode proposée par Hillier [176]. La méthode (RIR) et la méthode de Rietveld donnent des résultats similaires avec une précision d'environ $\pm 3\%$ pour un niveau de confiance de 95%.

II.2.2. Fluorescence X

La fluorescence X est un outil puissant pour l'analyse non destructive de matériaux avec de larges applications dans la science et l'industrie. Cette technique est amplement utilisée pour l'analyse élémentaire qualitative et quantitative ainsi que pour connaître les répartitions totales, massiques ou atomiques des différents atomes et permettre d'évaluer la composition chimique des matériaux analysés.

Les échantillons sont identifiés sur un spectromètre à fluorescence X Philips PW1404 fonctionnant à 40 kV et 70 mA et équipé d'un tube Sc-Mo, du logiciel Super-Q et de quatre cristaux d'analyse: PX-1, GE, LIF200 et LIF220.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par

conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Les spectres IR-TF sont enregistrés à l'aide d'un appareil FT/IR JASCO 4600 (Photo II. 1).

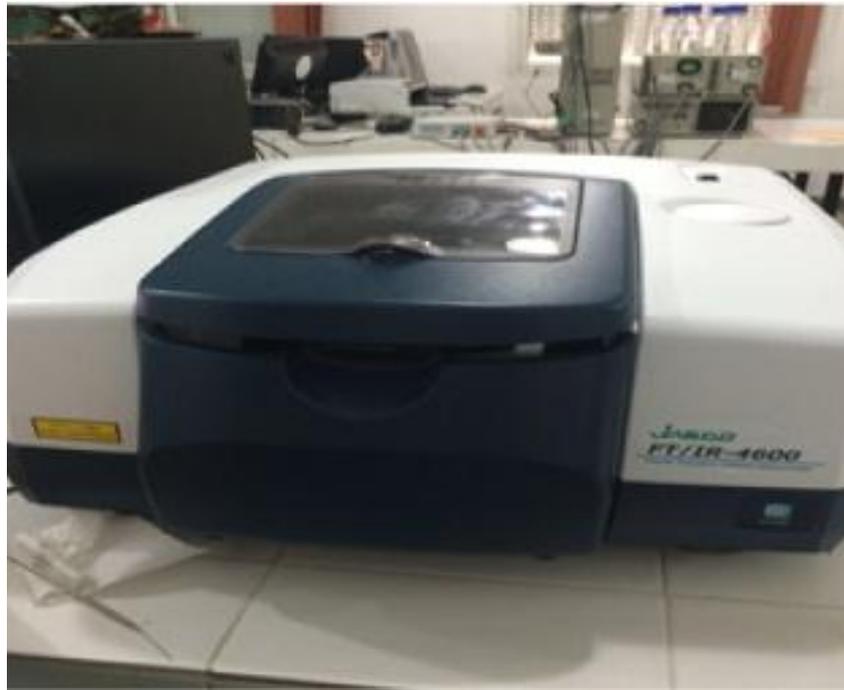


Photo II. 1 : Appareil de spectroscopie (FT/IR JASCO 4600)

II.2.4. Observation au Microscopie Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (Figure II. 2). Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Lorsque le faisceau d'électrons incidents frappe la surface de l'échantillon, il produit plusieurs phénomènes : émission d'électrons secondaires, émission d'électrons rétrodiffusés, émission de rayon X, émission d'électrons Auger, émission d'électrons transmis et cathodoluminescence. La zone influencée est sous la forme d'une poire, appelée « poire de diffusion (Figure II. 3),

dont elle dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

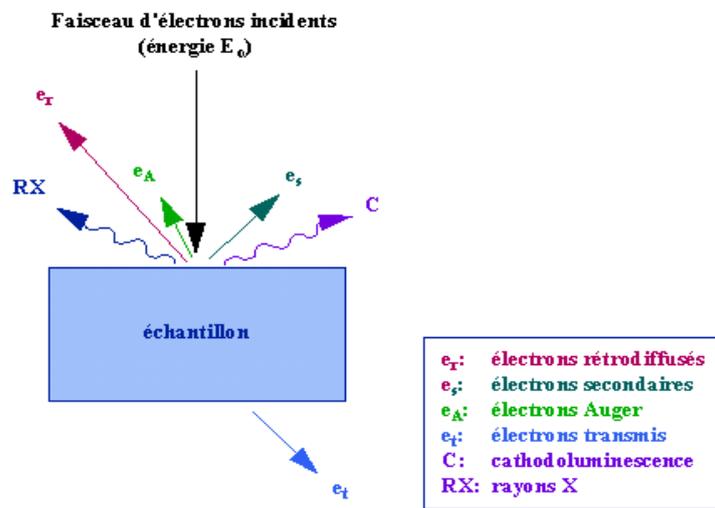


Figure II. 2 : Représentation schématique d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

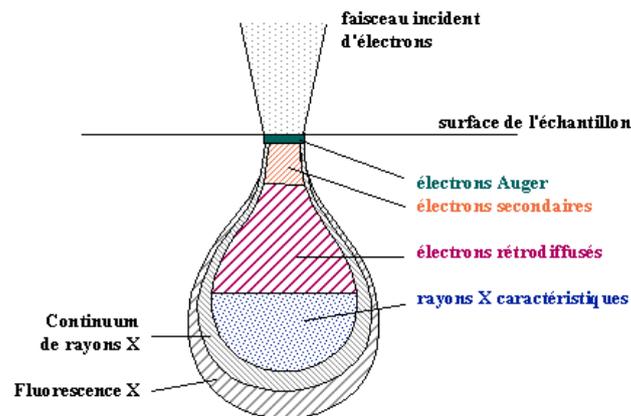


Figure II. 3 : Poire de diffusion

Nous nous intéressons aux électrons secondaires, les images que nous avons obtenues sont apportées par le phénomène d'émission d'électrons secondaires. Les électrons secondaires, ayant l'énergie d'environ quelques dizaines d'eV, émis en chaque point sous l'impact du faisceau (d'un diamètre de l'ordre de quelques nm) sont collectés grâce à un champ électrique positif de l'ordre de 500V sur un scintillateur. Les photons produits sont transmis à l'aide d'une

fibre optique jusqu'à la couche sensible d'un photomultiplicateur situé à l'extérieur du système et le signal, ainsi amplifié, module la brillance de l'oscilloscope cathodique.

Le rendement d'émission des électrons secondaires (produits sur une profondeur inférieure à 5 nm) est fonction du numéro atomique des atomes constitutifs du matériau, mais surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm).

Les analyses sont effectuées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse de l'Université de Rennes 1, un MEB à effet de champ de marque JEOL JSM-7100F destiné à l'observation d'échantillons a été utilisé pour une partie de cette étude (Photo II. 2). Pour préparer les échantillons, il suffit de déposer l'échantillon sur un scotch carbone double face. Les échantillons sont rendus conducteurs par une métallisation au carbone avant d'être observés au MEB.

La deuxième partie des analyses est réalisée par un Microscope Electronique à Balayage de la Faculté des sciences Rabat. L'appareillage est de type JEOL IT 100 (photo II. 3), il permet l'accès à la taille des particules jusqu'à 4 nm. Equipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS), cet appareil permet, de plus, une microanalyse (qualitative, quantitative) des poudres et solide. Le MEB nécessite peu de difficulté pour la préparation de l'échantillon ; cependant, celui-ci doit être conducteur électrique, ou rendu conducteur par métallisation afin d'éviter les effets d'accumulation des électrons. La métallisation est effectuée avec un revêtement par pulvérisation d'or sur la surface comme une couche ultramince de 2nm.



Photo II. 2 : Microscope électronique à balayage Joel JSM-7100F couplé à l'EDS

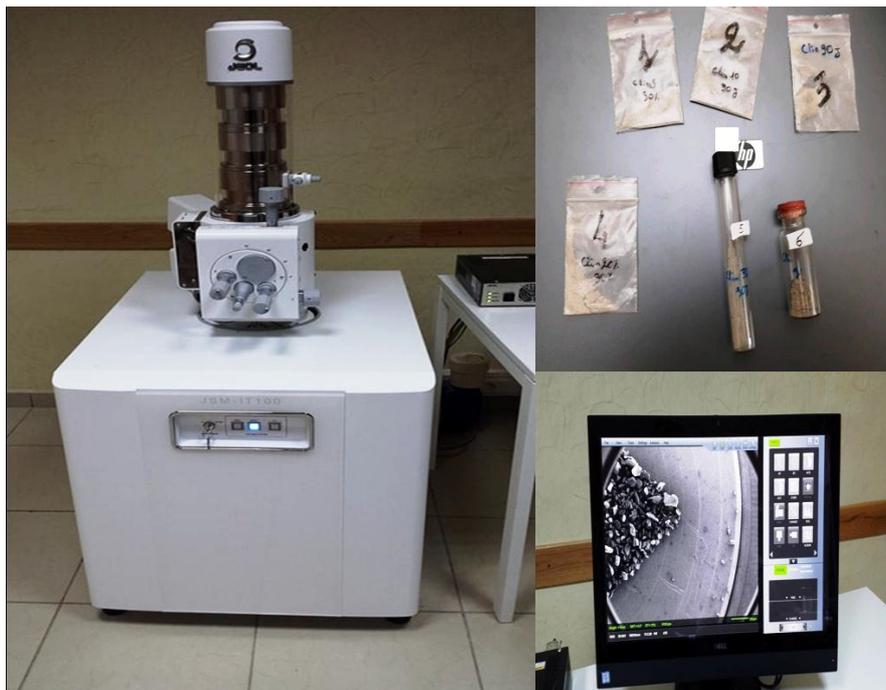


Photo II. 3 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT100 couplé à l'EDS

II.2.5. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau

La masse volumique apparente et la porosité accessible à l'eau sont déterminées sur des échantillons cylindriques de 40 mm de diamètre et 80 mm de hauteur. Le protocole d'essai est conforme aux recommandations du groupe AFREM [177]. La procédure adoptée est la

suivante: Les échantillons sont d'abord maintenus sous vide pendant 24h dans une cloche à vide, ils sont ensuite immergés dans l'eau et maintenus sous vide pendant 48h. La détermination du volume de l'échantillon est alors réalisée par pesée dans l'air et dans l'eau grâce à un dispositif de pesée hydrostatique. Pour obtenir la masse sèche, les échantillons sont séchés à $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ jusqu'à masse constante (Photo II. 4).



Photo II. 4 : Le matériel expérimental pour la détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau, ε , est enfin exprimée en pourcentage volumétrique selon l'équation suivante :

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

La masse volumique ρ_a est donnée par l'équation suivante :

$$\rho_a = \rho_{\text{eau}} \times M_{\text{sec}} / (M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}) \quad \text{II.4}$$

Avec :

M_{air} est la masse de l'échantillon saturé dans l'air

M_{eau} est la masse de l'échantillon saturé dans l'eau

M_{sec} est la masse de l'échantillon à la fin du séchage

II.2.6. Mesure de la perméabilité au gaz

II.2.6.1. Introduction

La perméabilité est un paramètre mesurable indiquant la capacité d'un milieu poreux à laisser traverser un fluide (liquide ou gaz). Elle est liée à la structure interne de l'espace poreux et d'une manière spéciale de la connectivité des pores. C'est une propriété de transport macroscopique exprimant la relation entre le gradient de pression imposé à un fluide pour traverser le milieu et le débit sortant [178].

Le mortier est un matériau poreux dont la taille des pores est très variable de quelques nanomètres jusqu'à quelques millimètres. Ainsi, la mesure de la perméabilité peut évaluer la microstructure d'un mortier. Plusieurs avantages se présentent lors de la mesure de la perméabilité par l'écoulement d'un gaz inerte (hélium, azote, argon...) ; cette méthode est plus rapide, il n'y a pas d'interactions du gaz avec le milieu poreux donc pas de modification de la microstructure. Cependant, il faut tenir compte de divers paramètres qui peuvent avoir un impact sur les résultats de cette mesure : la compressibilité des gaz, les effets d'inertie lorsque le débit du gaz est trop important, les effets moléculaires lorsque le débit de gaz est faible.

II.2.6.2. Principe de la mesure

Nous avons choisi de mesurer la perméabilité des mortiers étudiés à l'aide d'un perméamètre à charge constante. Le principe consiste à maintenir une différence de pression de gaz constante entre deux extrémités de l'échantillon, et à mesurer le débit résultant lorsque le régime permanent est établi.

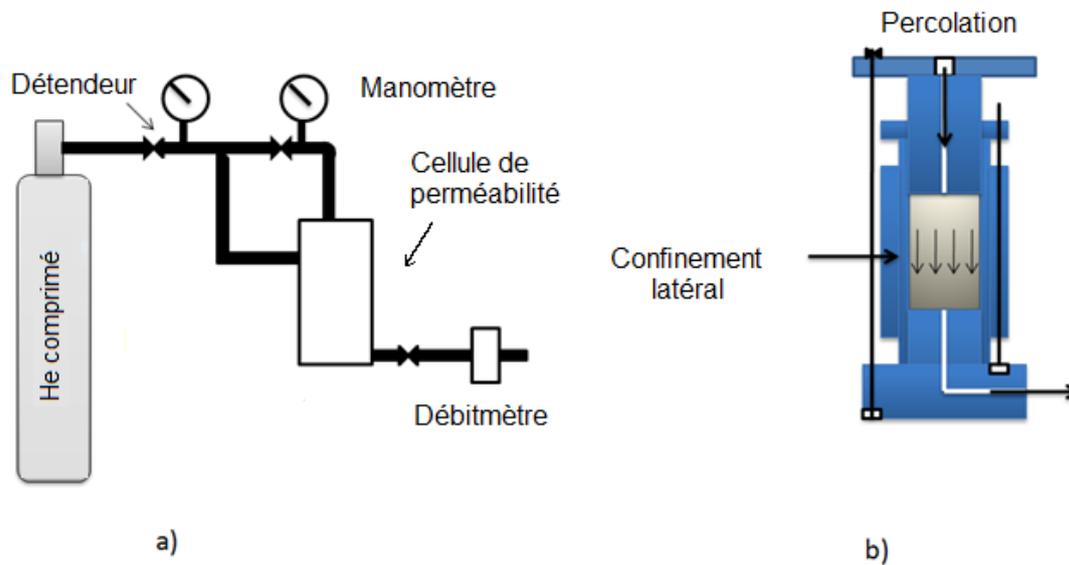


Figure II. 4 : a) Schéma représentatif du dispositif expérimental de mesure de la perméabilité
b) Cellule de perméabilité axiale

Le dispositif expérimental est illustré dans la figure II. 4. L'échantillon cylindrique ($\text{Ø}40 \times 80$ mm) est placé dans la cellule de perméabilité axiale en PVC. Cette cellule permet d'injecter le gaz de percolation et d'assurer l'étanchéité latérale de l'échantillon par l'intermédiaire d'une membrane en caoutchouc frettée par le gaz de confinement. Une bouteille d'hélium de 20 MPa munie d'un détendeur permet de délivrer le gaz de percolation (jusqu'à 6 bars en pression absolue) et également le gaz de confinement ayant une valeur constante de 9 bars en pression absolue. La sortie de la cellule est munie d'un débitmètre massique permettant de mesurer le débit gazeux libéré (Photo II. 5). L'utilisation de débitmètre massique est en fonction du débit de sortie de l'échantillon. Un système d'acquisition de données de LabView permet de suivre l'évolution du débit de sortie avec le temps de percolation.

L'hélium est choisi comme le gaz percolant pour cette étude. C'est un choix pratique puisque (i) l'hélium a une très faible masse moléculaire par rapport aux autres gaz. Comme la perméabilité est inversement proportionnelle à la masse moléculaire du gaz percolant, l'utilisation de l'hélium permet d'avoir des débits plus facilement quantifiables. (ii) L'hélium a un rayon atomique très faible. Ceci permet au gaz de percoler les pores les plus fins du ciment hydrate.



Photo II. 5 : Cellule de perméabilité axiale en PVC

II.2.6.3. Prétraitement des éprouvettes

Après l'utilisation des éprouvettes testées pour les mesures de la masse volumique apparente et la porosité accessible à l'eau, elles sont séchées dans un four ventilé à 105°C pendant 2 jours jusqu'à une masse constante. Cette procédure est très rapide, mais elle peut endommager la structure de la pâte de ciment durcie à cause du séchage et aussi augmenter la perméabilité [179,180]. Les échantillons sont ensuite conservés dans un dessiccateur afin de les protéger de l'humidité ambiante.

II.2.6.4. Calcul de la perméabilité

La perméabilité d'un matériau peut être déduite à partir du débit massique à la sortie de l'éprouvette. Dans le cas d'un fluide incompressible purement visqueux (l'eau par exemple) traversant un milieu poreux saturé par ce fluide, la loi de Darcy peut être utilisée directement pour calculer la perméabilité K_v de ce milieu. Dans le cas d'un fluide compressible (gaz de l'hélium par exemple), la loi de Darcy ne peut pas être appliquée directement pour calculer la perméabilité à cause de la compressibilité du gaz et son écoulement non visqueux.

Nous supposons alors que l'écoulement du gaz est purement visqueux quand le régime permanent est établi. La perméabilité apparente K_a liée à la pression appliquée est calculée par l'application de la loi de Darcy. Dans le cas de la perméabilité d'un échantillon à charge

constante, en mesurant le débit volumique à la sortie Q_2 , la perméabilité apparente peut être obtenue directement par la formule :

$$K_a = \frac{2 \cdot \mu \cdot Q_2 \cdot L \cdot P_2}{S \cdot (P_1^2 - P_2^2)} \quad \text{II.5}$$

Où :

L : la hauteur de l'échantillon (m)

S : la surface transversale de l'échantillon (m²)

μ : le coefficient de viscosité du gaz (Pa.s)

P_1 : la pression absolue appliquée (Pa)

P_2 : la pression atmosphérique (Pa)

II.2.7. Spectroscopie UV-Visible

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons. Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique ou l'absorbance d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Pour cela, il faut passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (Figure II. 5). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit [181] :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l \quad \text{II.6}$$

Avec :

ϵ : Coefficient d'extinction (mol⁻¹.cm⁻¹.L).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

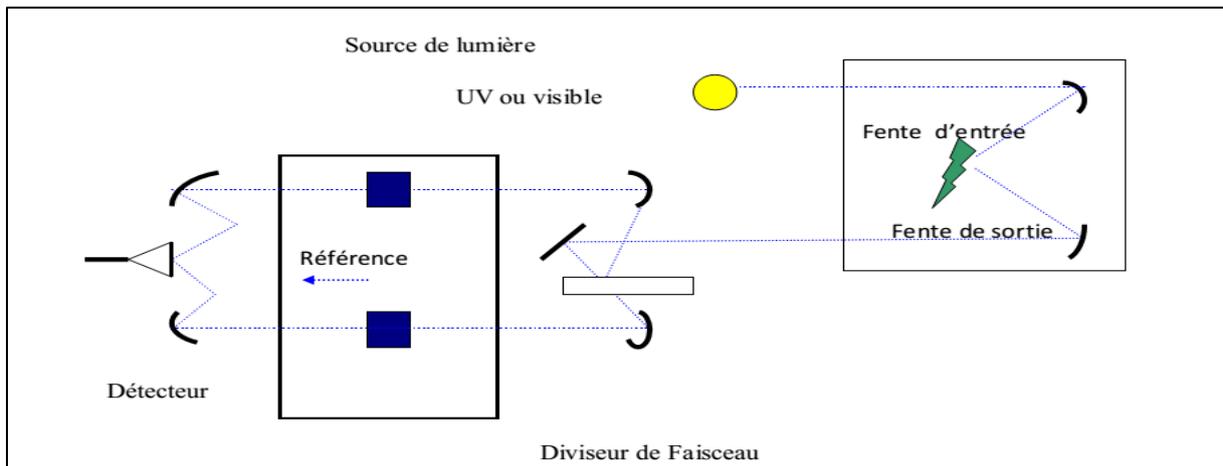
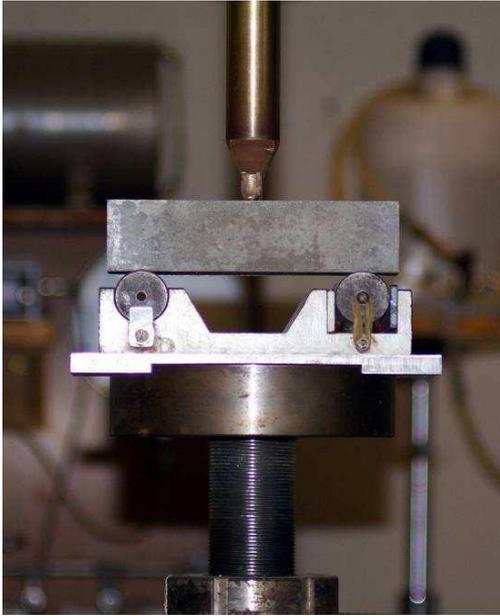


Figure II. 5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [182]

II.3. Mesure des propriétés mécaniques : Résistance en flexion et compression

Les essais de flexion et de compression ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques 4x4x16cm conformément aux consignes de la norme NF EN 196-1 [183]. Chaque éprouvette est d'abord soumise à un essai de flexion 3 points. Ensuite, les deux demi-éprouvettes sont testées en compression jusqu'à la rupture (Photo II. 6). La résistance en compression d'une formulation est la moyenne arithmétique des quatre résultats individuels obtenus à partir de quatre déterminations effectuées sur un ensemble de deux prismes. Si un résultat parmi les quatre varie de plus de $\pm 10\%$ par rapport à la moyenne, ce résultat est éliminé et la moyenne arithmétique est calculée à partir des trois résultats restants. Si un résultat parmi les trois varie de plus de $\pm 10\%$ par rapport à leur moyenne, l'ensemble des résultats est rejeté. Les essais ont été réalisés à l'aide d'une presse mécanique de type Instron® d'une capacité de 200 kN. L'acquisition des données (la force et le déplacement de la traverse de la presse) est assurée par le logiciel de la presse. L'essai est piloté en déplacement avec une vitesse de 0,5mm/min



a



b

Photo II. 6 : Dispositifs expérimentaux pour les essais de flexion (a) et de compression (b)

**Chapitre III : Synthèse et performance
photocatalytique des oxydes nanocomposites
C_ Zn-Al-Ti**

III.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, plusieurs recherches portant sur la photocatalyse ont été étudiées comme méthode alternative d'élimination du polluant colorant organique [184,185]. Ces dernières années, la synthèse de matériaux lamellaires a attiré une attention considérable et elle a été largement utilisée dans les procédés de photocatalyse en raison de leur stabilité, de leur méthode de préparation simple et de leur faible coût [186]. Le zinc est sélectionné comme métal constituant des HDL en raison de son activité photocatalytique et antimicrobienne dans le but de contribuer éventuellement à l'activité globale du nouveau nanocomposite Zn-Al-Ti [8]. Le ZnO est souvent considéré comme une alternative au TiO₂ car il peut absorber une plus grande fraction d'énergie du spectre solaire [187]. De nombreuses recherches ont révélé que les photocatalyseurs HDL présentent une performance d'élimination efficace des contaminants organiques [188,189]. De plus, plusieurs études sur les photocatalyseurs HDL à base de Zn-Ti ont rapporté que ces matériaux présentaient les performances photocatalytiques les plus élevées dans la dégradation des polluants organiques [188,190].

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la synthèse et les différents types de caractérisation de la poudre nanocomposite à base des oxydes mixtes ZnO-Al₂O₃-TiO₂ nommée dans ce travail par l'abréviation C_Zn-Al-Ti, qui sera le principal ajout dans les diverses applications de cette thèse. Nous présentons aussi une étude comparative entre les photocatalyseurs synthétisés C_Zn-Al, C_Zn-Al-Ti et le TiO₂ commercial de forme Anatase.

III.2. Synthèse du nanocomposite C_Zn-Al-Ti

Une solution acide de précurseurs Zn(NO₃)₂.6H₂O, Al(NO₃)₃.9H₂O et une solution basique de 0.67 M Na₂CO₃ et de 2.25 M NaOH sont ajoutées simultanément (4 cm³/min) avec un rapport Zn/Al = 3 de façon à ajuster un pH constant entre 9 et 9.5 à une température constante de 45 °C pendant deux heures (photo III. 1). Un précipité blanc nommé Zn-Al HDL est formé après séchage de 12h à 100°C dans l'étuve. L'imprégnation humide de TiO₂ sur l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al est utilisée pour la préparation des Zn-Al-Ti HDL. Le procédé d'imprégnation par voie humide est réalisé en utilisant la suspension de TiO₂ Anatase dilué (3% en masse) dans une solution basique de 0,67 M Na₂CO₃ et chargé sur la poudre calcinée Zn-Al HDL. Le complexe hydraté obtenu est séché à 100 °C pendant 12 h, lavé et calciné à 500°C pendant 5 h afin d'obtenir une poudre d'oxydes mixtes noté C_Zn-Al-Ti. Ce dernier, est caractérisé par

DRX, IRTF et MEB-EDS et a subi le test photocatalytique par la dégradation du bleu de méthylène (MB) sous irradiation UV.



Photo III. 1 : Synthèse du Zn-Al HDL

Les activités photocatalytiques des matériaux sont évaluées via la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) sous irradiation à la lumière UV à l'aide d'une lampe de 125 W. La réaction photocatalytique est réalisée dans un réacteur Pyrex contenant 10 ppm de MB et 0,5 g/L du photocatalyseur. Le mélange est vigoureusement agité dans le noir pendant 60 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. La suspension est centrifugée pour séparer la phase solide du liquide, puis analysée avec un spectrophotomètre UV-Vis. Des diagrammes d'étalonnage basés sur la loi de Beer-Lambert sont établis en reliant l'absorbance à la concentration.

III.3. Caractérisation du nanocomposite C_Zn-Al-Ti

III.3.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des phases obtenues par la diffraction des rayons X et les différentes étapes de la synthèse du C_Zn-Al-Ti avant et après calcinations sont illustrés dans les figures III. 1, III. 2, III. 3 et III. 4.

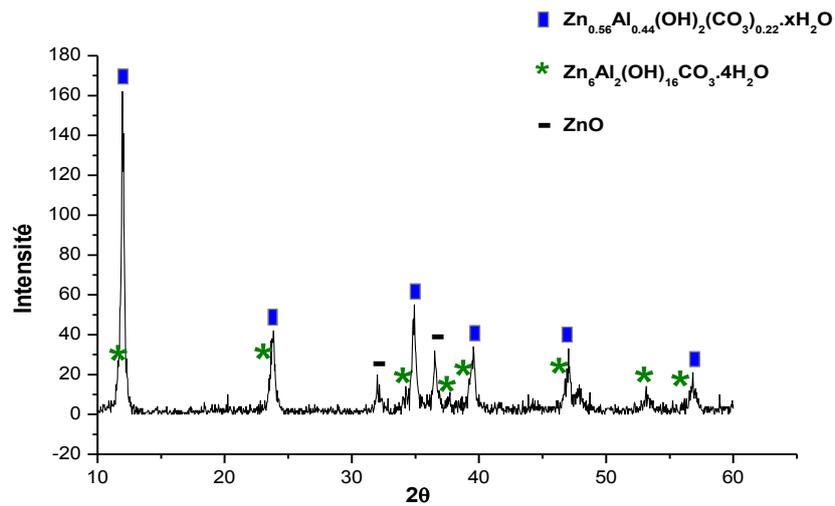


Figure III. 1 : Diffractogramme RX du Zn-Al HDL

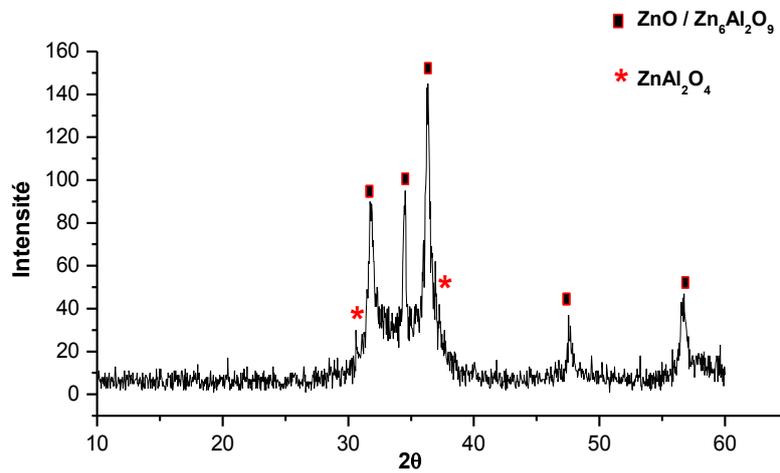


Figure III. 2 : Diffractogramme RX du C_Zn-Al

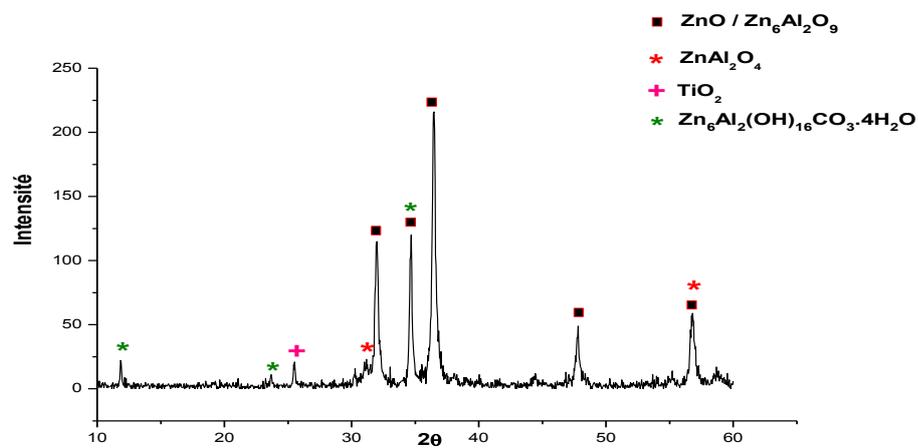


Figure III. 3 : Diffractogramme RX du Zn-Al-Ti HDL

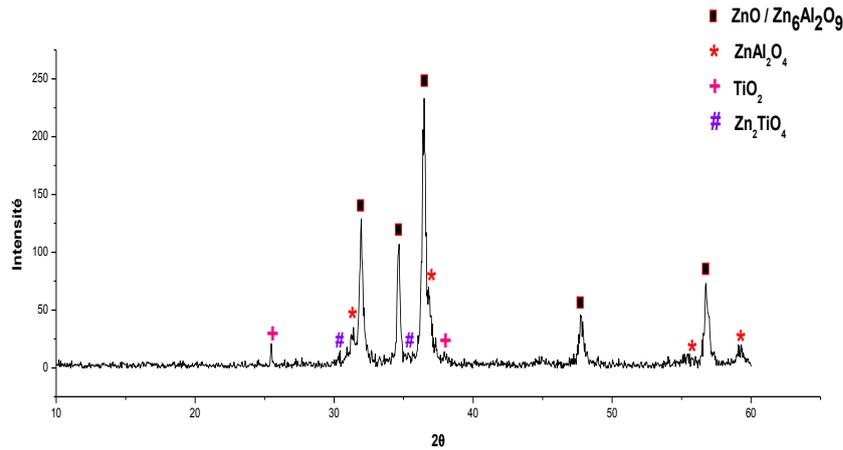


Figure III. 4 : Diffractogramme RX du C_Zn-Al-Ti

Le diffractogramme de la figure III. 1 montre un diagramme caractéristique de type hydroxydes doubles lamellaires HDL par la formation de deux phases HDL ; une phase stœchiométrique de formule $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ et l'autre non stœchiométrique de formule $Zn_{0.56}Al_{0.44}(OH)_2(CO_3)_{0.22} \cdot xH_2O$, ces deux phases présentent des pics très intenses montrant bien qu'elles sont majoritaires. Lors de la première calcination à 500 °C de la phase Zn-Al HDL, nous pouvons constater la disparition des raies de diffraction correspondant aux HDL, c'est à dire que la structure est détruite, ce qui a entraîné l'apparition des oxydes ZnO, $Zn_6Al_2O_9$ et la phase spinelle $ZnAl_2O_4$ ainsi que la disparition des carbonates (figure III. 2). Après l'imprégnation du TiO_2 sur le C_Zn-Al, le TiO_2 est détecté dans le diffractogramme en faible intensité du fait de sa légère concentration. Toutefois, nous constatons l'apparition en faible intensité de la phase HDL $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ qui s'est produite à cause de l'hydratation lors du procédé d'imprégnation humide (figure III. 3). Ce phénomène révèle l'effet mémoire par la reconstitution des HDL calcinés [191]. Après la deuxième calcination (figure III. 4), les phases dominantes détectées sont attribuées aux oxydes ZnO et $Zn_6Al_2O_9$. La formation de la phase spinelle $Zn_6Al_2O_9$ est produite par la réaction de ZnO et Al_2O_3 . Selon T. Wang et al. [192], les oxydes composites ZnO- $Zn_6Al_2O_9$ sont obtenus par calcination à 500°C du précurseur $Zn_xAl_y(OH)_2(CO_3)_z \cdot H_2O$. Les réflexions des intensités les plus élevées de ZnO sont situées à 31,85°, 34,61° et 36,47° et de la phase $Zn_6Al_2O_9$ sont à 32,07°, 34,76° et 36,62°. Les réflexions de la phase $Zn_6Al_2O_9$ sont observées sous forme d'épaulements dans les bandes de ZnO. Nous pouvons voir la formation des phases spinelles $ZnAl_2O_4$ et Zn_2TiO_4 à faible intensité. Le ZnO et le TiO_2 (anatase) détectés proviennent de la partie n'ayant pas réagi [193,194]. Ces résultats

sont en accord avec des études antérieures réalisées sur la synthèse de photocatalyseur actif à base de Zn-Al-Ti [9,174,193,195–197].

L'intérêt de la calcination du Zn-Al-Ti HDL est de détruire la forme HDL : $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de former des oxydes mixtes ZnO/TiO₂/Zn₂TiO₄. Le Zn₂TiO₄, tel le TiO₂ et le ZnO, est un produit essentiel pour l'activité photocatalytique [174]. La reconstruction de la structure HDL a eu lieu pendant le processus d'imprégnation sous l'effet des oxydes mixtes Zn-Al qui ont la capacité de rétablir la structure d'hydroxyde lamellaire quand ils sont exposés à l'eau et aux anions [198].

III.3.2. Spectroscopie IRTF

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée sur l'échantillon C_Zn-Al-Ti (Figure III. 5). Elle montre l'apparition de la bande située à 3400 cm⁻¹ due aux vibrations d'étirement O-H des groupes hydroxyles des HDL et des molécules d'eau interlamellaires [199]. Le pic à 1351 cm⁻¹ peut être attribué aux composés amorphes contenant les ions Zn²⁺ et Al³⁺ où l'aluminium peut être combiné avec le ZnO pour former les oxydes mixtes non stoechiométriques de type Zn(Al)O [197,200–203]. Le pic à 1540 cm⁻¹ est généralement attribué à la présence du TiO₂, ce qui concorde avec les résultats de la DRX. Selon la littérature, toutes les bandes d'absorption-vibration détectées dans l'intervalle 800-400 cm⁻¹ sont généralement attribuées aux bandes vibratoires M-O et O-M-O, où dans ce cas M désigne Zn, Al et Ti [204], c'est ce qui a été bien détecté sur la bande à environ 670 cm⁻¹ indiquant ainsi la présence de la phase ZnO. D'autres vibrations proches de 393 cm⁻¹ peuvent être attribuées au ZnO [205], sachant que dans notre cas le domaine infrarouge commence à 400 cm⁻¹.

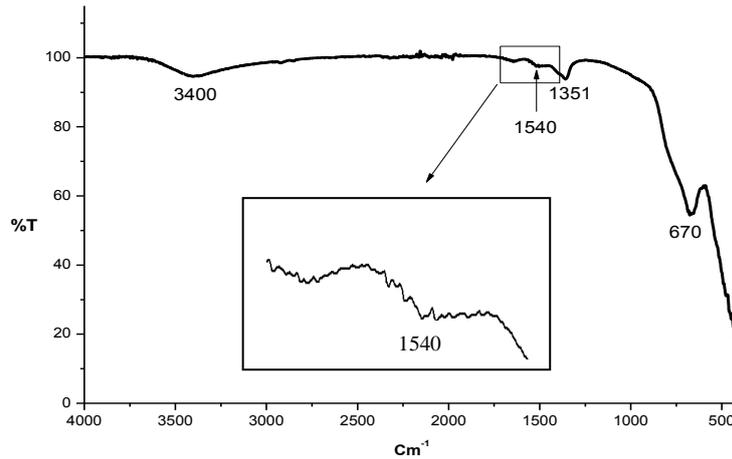


Figure III. 5 : Spectre IRTF du C_Zn-Al-Ti

III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La taille des particules et la morphologie des échantillons sont évaluées à l'aide de l'analyse par le MEB (JSM-7000F FE-SEM). Les images MEB des échantillons C_Zn-Al et C_Zn-Al-Ti sont présentées dans les figures III. 6(a) et 6(b) respectivement. L'analyse MEB des échantillons montre une distribution non uniforme. En outre, les images révèlent que tous les échantillons sont agglomérés et possèdent des particules larges et grumeleuses. L'analyse par le MEB indique la même morphologie pour les C_Zn-Al et C_Zn-Al-Ti.

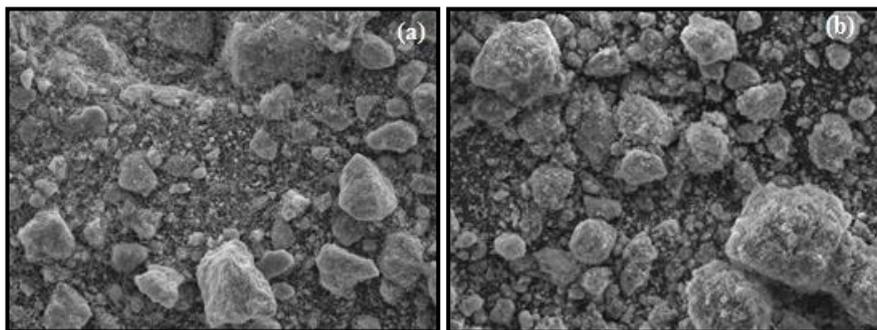


Figure III. 6 : Images MEB (x5000) de (a) C_Zn-Al et de (b) C_Zn-Al-Ti

La taille des particules et la morphologie de l'échantillon C_Zn-Al-Ti sont évalués à l'aide de l'analyse par le MEB (JEOL JSM-IT100) couplé à un détecteur de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), figure III. 7. Comme observé dans les images, la morphologie du nanocomposite est la même comparée avec celle des échantillons de la figure III. 6 au niveau de la texture et la taille nanométrique des particules. Ces particules sont attribuées aux oxydes

mixtes ZnO et Zn(Al)O. La morphologie du C_Zn-Al-Ti est différente de celle du rose des sables typique aux HDL et de ses oxydes dérivés [194,206]. La forme lamellaire des HDL est détruite lors du processus de calcination, ce qui est approuvé dans les résultats précédents de la DRX.

Pour la génération des spectres EDS, une analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie est utilisée (les résultats de l'un des emplacements mesurés dans la zone 1 sont présentés à la figure III. 8). L'analyse chimique élémentaire de la surface de l'échantillon C_Zn-Al-Ti a confirmé l'incorporation réussie des constituants Zn, Al et Ti dans la matrice d'oxydes mixtes. Sachant que la concentration en Zn incluse dans la synthèse du nanocomposite est 3 fois supérieure à la concentration en Al pour atteindre la formule $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ avant la calcination et ensuite la destruction de cette phase en oxydes mixtes, ceci est confirmé par l'intensité plus élevée de Zn par rapport aux autres éléments. L'analyse EDS n'a pas détecté d'impuretés dans toutes les zones de la surface de l'échantillon.

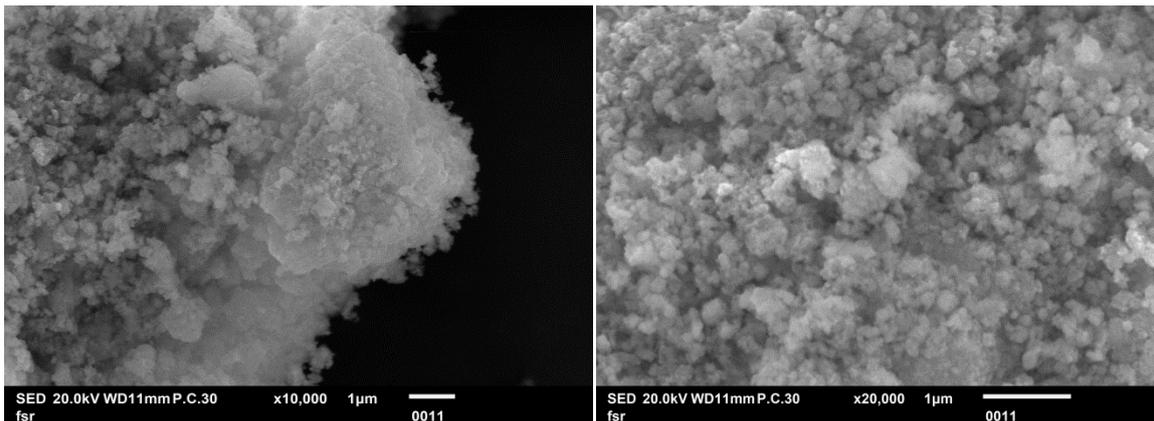


Figure III. 7 : Images MEB C_Zn-Al-Ti

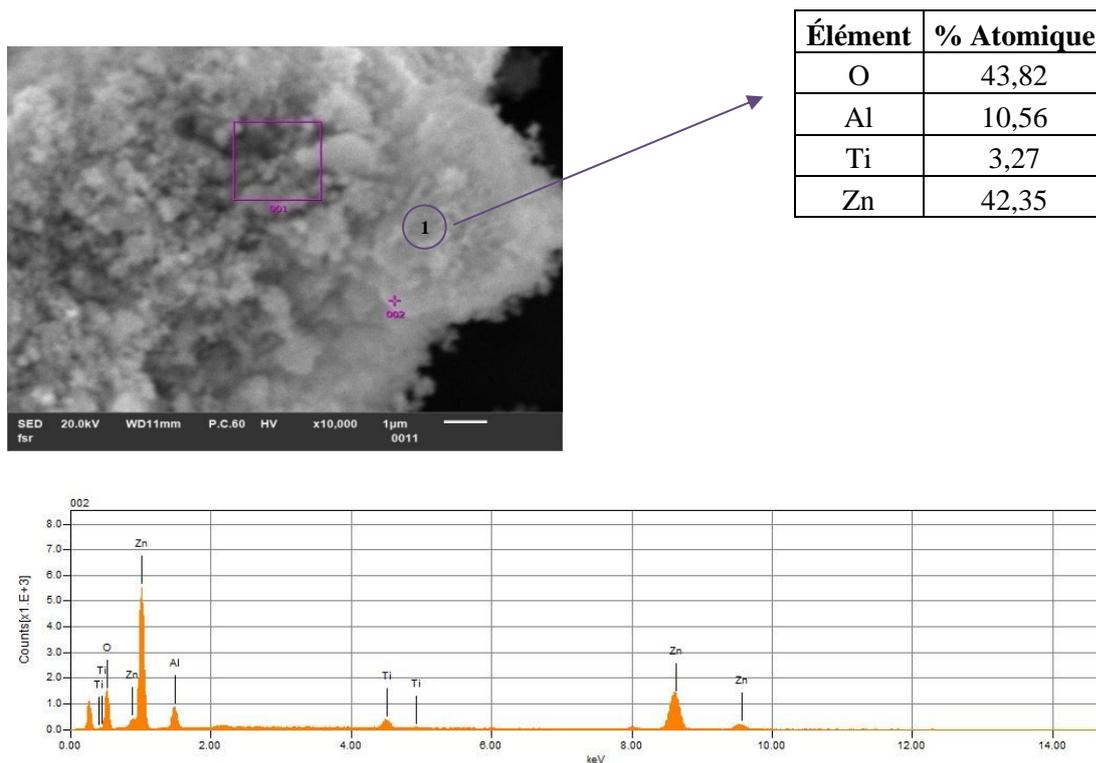


Figure III. 8 : Analyse EDS du C_Zn-Al-Ti et la localisation de l'analyse (1)

III.4. Spectrophotométrie UV-Visible

L'étude de la dégradation du bleu de méthylène (BM) de formule $C_{16}H_{18}ClN_3S$ est utilisée afin d'évaluer les performances photocatalytiques des échantillons préparés. Avant les tests photocatalytiques, les performances d'adsorption sont réalisées. La figure III. 9 montre le tracé linéaire de la dégradation de BM, qui suit un comportement cinétique de pseudo-premier ordre par l'équation ci-dessous [207]:

$$\ln(C/C_0) = -Kt \quad \text{III.1}$$

Où C_0 est la concentration en Bleu de Méthylène dans l'obscurité au temps $t=0$, et C est la concentration en Bleu de Méthylène de l'échantillon sous lumière UV au temps défini, K est la constante de vitesse de la réaction photocatalytique (min^{-1}).

Nous présentons également le résultat de la dégradation du BM en fonction de l'activité photocatalytique nommée aussi l'efficacité d'élimination, figure III. 10. Les mesures sont calculées suivant l'équation suivante :

$$A(\%) = [(C_0 - C)/C_0] * 100 \quad \text{III.2}$$

Les figures III. 9 et III. 10 montrent la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous l'irradiation UV. Les résultats indiquent que les concentrations du BM ont diminué. Il est remarquable que tous les échantillons présentent une activité photocatalytique élevée, cependant, le C_Zn-Al-Ti présente les meilleures performances. On peut donc en conclure que les nanocomposites en oxydes mixtes dérivés des HDL ont montré la plus importante dégradation du BM et présentent une activité photocatalytique beaucoup plus élevée que le TiO₂ commercial.

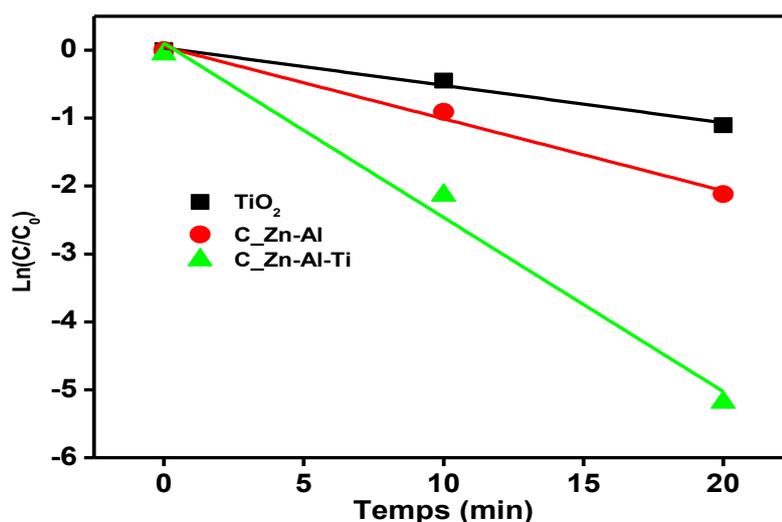


Figure III. 9 : Performances photocatalytiques des échantillons synthétisés C_Zn-Al-Ti et C_Zn-Al comparés au TiO₂ commercial

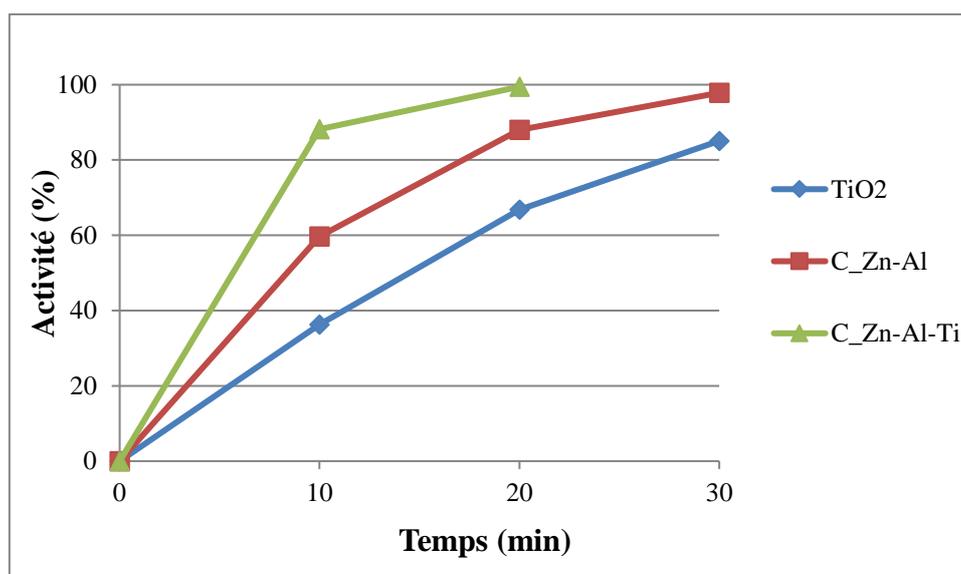


Figure III. 10 : Activité photocatalytique des échantillons synthétisés C_Zn-Al-Ti et C_Zn-Al comparés au TiO₂ commercial

Le bleu de méthylène est dégradé à environ 99 % en 20 minutes pour le C_Zn-Al Ti. Cela pourrait être attribué au fait que les matériaux à base d'oxydes mixtes sont riches en groupes OH et favorisent l'activité du dioxyde de titane. Cependant, au même temps photocatalytique, le taux de dégradation par du BM pour le C_Zn-Al et le TiO₂ n'est que de 87 % et 66 %, respectivement. L'augmentation de l'activité photocatalytique pourrait être attribuée à l'efficacité de la séparation rapide des électrons et des trous. Le C_Zn-Al-Ti présente une dégradation plus élevée par rapport aux autres échantillons. De nombreux chercheurs ont rapporté et discuté sur les performances photocatalytiques des HDL incorporant le Zn [208,209]. Les Zn-Al HDL peuvent avoir deux espèces actives telles que le superoxyde O₂^{•-} et les radicaux hydroxyles OH[•] sous irradiation UV pour éliminer le BM. Mohapatra et *al.*, et Li et *al.*, [209,210] ont prouvé que le O₂^{•-} joue un rôle clé dans l'initiation du processus photocatalytique dans les systèmes photocatalytiques HDL.

Cette étude comparative sur les poudres synthétisées C_Zn-Al-Ti, C_Zn-Al et le TiO₂ commercial est pertinente pour choisir le nanocomposite ayant les meilleures performances. Le C_Zn-Al-Ti va être par la suite ajouté dans les systèmes de ciment/mortier avec de faibles pourcentages.

III.5. Effet mémoire des nanocomposites C_Zn-Al-Ti

L'hydratation du C_Zn-Al-Ti est effectuée et suivie par DRX pour identifier l'effet mémoire des HDL. L'évolution du processus d'hydratation pendant 1 mois et 1 an est illustrée aux diagrammes de diffraction RX de la figure III. 11. L'effet mémoire est mis en évidence par l'apparition des pics caractéristiques de la structure HDL de formule Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O. Cette phase apparaît en faible intensité après 1 mois et devient plus abondante après 1 an d'hydratation. Cela peut s'expliquer par le fait que le processus de reconstitution s'établit lentement.

Selon P. Kowalik et *al.* [211], le processus de reconstitution se produit lors de l'ajout d'eau aux oxydes mixtes formés après calcination. Les analyses thermogravimétriques ATG ont montré qu'après calcination à 400°C, les carbonates résiduels peuvent rester. La quantité de carbonates résiduels a été trop petite pour que la forme HDL soit la phase dominante après l'hydratation.

Selon M. Hadnadjev-Kostic et *al.* [174], quand la quantité du TiO₂ imprégnée sur les Zn-Al est supérieure à 1%, l'effet mémoire et la reconstitution des HDL calcinés sont limités à cause de

la formation de phases stables de ZnO et Zn₂TiO₄. Par contre il a été conclu que la présence du TiO₂ dans les systèmes Zn-Al conduit à une amélioration de la cristallisation.

L'inhibition de l'effet mémoire est donc une caractéristique intéressante du photocatalyseur à base de Zn-Al-Ti. On pourrait en conclure que la stabilité des oxydes mixtes est un indicateur important du fait que les interactions du TiO₂ avec les HDL Zn-Al peuvent soutenir la stabilité complexe des oxydes mixtes Zn-Al-Ti et améliorer l'activité sur une période plus longue.

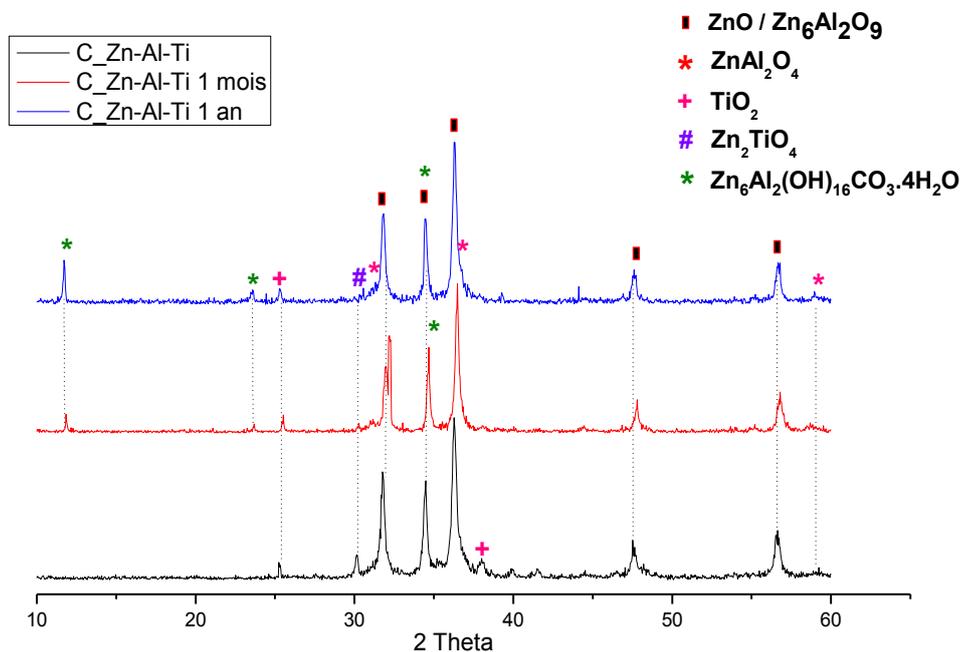


Figure III. 11 : Diffractogrammes RX du processus d'hydratation du nanocomposite C_Zn-Al-Ti

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rassemblé les résultats relatifs à la synthèse et la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires. La méthode de coprécipitation directe a été utilisée pour la synthèse de l'échantillon Zn-Al HDL. Les HDL calcinés incorporant le TiO₂ nommés C_Zn-Al-Ti se constituent d'oxydes mixtes ZnO, Zn₆Al₂O₉, TiO₂ et de phases spinelles ZnAl₂O₄ et Zn₂TiO₄. Tous les échantillons ont présenté une activité photocatalytique élevée avec une élimination complète du bleu de méthylène. L'amélioration des performances

photocatalytiques pourrait être attribuée à l'amélioration de la formation des paires électron-trou. Le processus photocatalytique correspond au modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

L'oxyde de titane ajouté a une grande influence sur les interactions avec les Zn-Al HDL. Il peut également assurer la stabilité du système photocatalytique, limitant ainsi l'effet mémoire indésirable des HDL et améliorant les performances photocatalytiques dans la lumière solaire.

Cette nouvelle technique de couplage d'oxydes à base de TiO_2 /HDL est très attrayante pour séparer efficacement les paires électron-trou afin d'accroître l'efficacité des photons et de développer de nouveaux photocatalyseurs activés par la lumière visible. Les avantages de ce nanocomposite peuvent se résumer à la préparation simple et peu coûteuse, la stabilité du système photocatalytique et le rendement élevé de la photodégradation, rendent ce matériau intéressant pour des applications dans les matériaux de construction.

**Chapitre IV: Minéralogie de l'hydratation des
silicates bi-calciques en présence du
nanocomposite C_Zn-Al-Ti**

IV.1. Introduction

Pour des raisons écologiques (réduction des émissions de CO₂), les ciments bélitiques à faible teneur en alite et constitués essentiellement en bélite C₂S, ont fait l'objet de beaucoup de recherches ces dernières années afin de substituer le clinker Portland ordinaire. Pour mieux comprendre la réactivité de ce ciment, l'étude de l'hydratation de la phase C₂S, silicate bicalcique, est une chose primordiale.

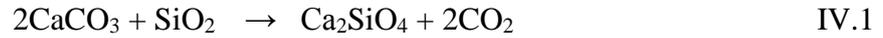
Le ciment Portland Ordinaire est un système multi phases complexe, son hydratation regroupe plusieurs processus simultanés de dissolution/précipitation [29]. Dès l'instant où le ciment est mis en contact avec l'eau de gâchage, les phases silicatées C₃S et C₂S réagissent rapidement avec H₂O pour former des hydrates bien moins solubles que ces phases. Néanmoins, malgré le fait que les premiers hydrates se forment quasiment immédiatement, l'hydratation peut se prolonger durant plusieurs années [212]. Lorsque le ciment est hydraté, les réactions au cours du gâchage forment des C-S-H en libérant des ions Ca²⁺ et OH⁻ [213], ces deux espèces se combinent et forment la portlandite. Le silicate bicalcique (C₂S) donne les mêmes produits avec des quantités faibles et une cinétique lente par rapport à C₃S. Dans le ciment Portland le silicate bicalcique présente trois polymorphe α-C₂S, β-C₂S et γ-C₂S (métastable), il a une composition qui varie entre 20%-25% dans le clinker. L'hydratation plus lente du C₂S, après 28 jours, conduit à l'amélioration des résistances à long terme. Des essais sur l'alite et la bélite ont mis en évidence que les résistances à long terme sont comparables et que seule la cinétique d'hydratation est différente [24].

Dans ce chapitre nous présentons une étude minéralogique sur les hydrates des silicates bicalciques en présence des quantités variables (1% et 3% en masse) du nanocomposite C_Zn-Al-Ti synthétisé et caractérisé dans le chapitre précédent. Un suivi des phases utilisées est réalisé par DRX après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation dans un but de caractériser les hydrates formés et déterminer les rapports Ca/Si dans les phases formées et comparer la nature des C-S-H formés au cours du temps.

IV.2. Synthèse de la poudre du silicate bicalcique C₂S

La synthèse de la phase C₂S a été effectuée par la cuisson d'un mélange finement broyé constitué de la silice (SiO₂) et de la calcite (CaCO₃) avec l'ajout de 1% en masse du phosphate de monoammonium ((NH₄)H₂PO₄) qui utilisé comme dopant pour stabiliser la variété β-C₂S,

le mélange est soumis à un traitement thermique à différentes températures 500 °C, 800 °C et 1000 °C pendant 24, 12 et 8h respectivement, suivie d'un refroidissement rapide à l'air. Les traitements thermiques sont entrecoupés par broyage avec l'ajout de l'éthanol dont le rôle est d'augmenter la réactivité des produits. La réaction chimique adoptée pour cette synthèse est la suivante :



Les pourcentages massiques correspondants sont rapportés dans le tableau IV. 1.

Tableau IV. 1: Pourcentages massiques des produits utilisés pour la synthèse de la phase C₂S.

Composés	Proportion en masse %
SiO ₂	23
CaCO ₃	77

IV.3. Caractérisation de la poudre synthétisée de C₂S

IV.3.1. Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme RX de la phase C₂S traitée synthétisée à 1000°C est illustré dans la figure IV. 1. Les phases majoritaires sont attribuées aux pics de la phase C₂S avec ses deux polymorphes ; la forme α-C₂S du système cristallin orthorhombique et la forme β-C₂S du système cristallin monoclinique. La chaux est présente en faible quantité du fait de la partie non réagie du CaO avec le SiO₂. D'après l'analyse semi-quantitative du tableau IV. 2, la phase β-C₂S est la plus dominante. β-C₂S, c'est la variété hydraulique la plus réactive et la plus commune des clinkers Portland industriels [4,14].

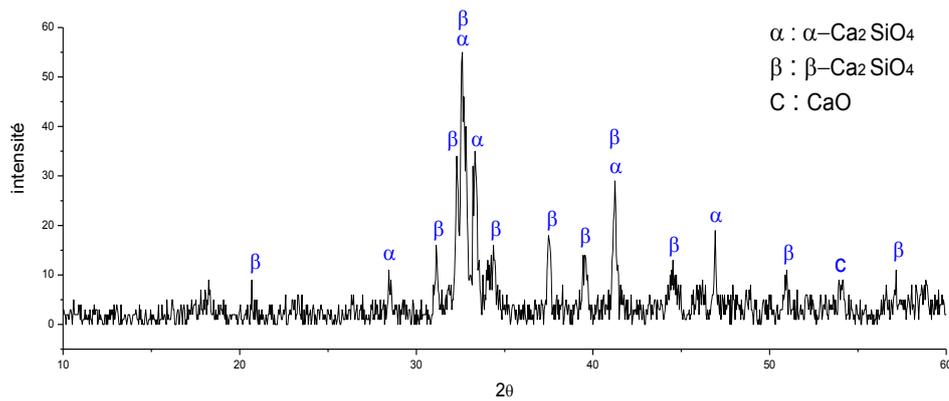


Figure IV. 1 Diffractogramme RX de la poudre C₂S synthétisée à 1000 °C

Tableau IV. 2 : Analyse semi-quantitative de la poudre C₂S

Phases	Composition %
β-C ₂ S	52.36
α-C ₂ S	44.42
CaO	3.21

IV.3.2. Spectroscopie IRTF

Le spectre IRTF de la poudre de C₂S traitée à 1000°C est présenté dans la figure IV. 2. Les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des composants de la poudre C₂S sont décrites dans le tableau IV. 3. La majorité des bandes d'absorptions détectées correspondent aux groupes silicates SiO₄⁴⁻. Les bandes d'absorptions des deux polymorphes du silicate bi-calcique α-Ca₂SiO₄ et β-Ca₂SiO₄ sont attribuées à (ν₃) (étirement antisymétrique) situées autour de 800-1000 cm⁻¹ et à (ν₄) (vibrations de déformations triplement dégénérées hors du plan) situées autour de 400-540 cm⁻¹ [214]. La bande d'absorption située à 1480 cm⁻¹ correspond à la liaison Ca-O [215].

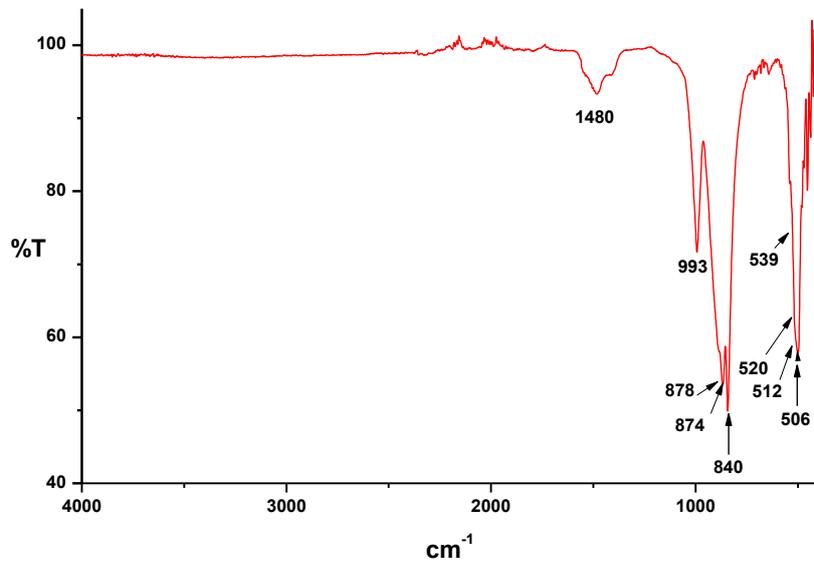


Figure IV. 2 : Spectre IRTF de la poudre C₂S synthétisée à 1000 °C

Tableau IV. 3 : Bandes d’absorption infrarouge caractéristiques des composants de la poudre C₂S [214,215]

Bandes IRTF caractéristiques cm ⁻¹	Liaisons interatomiques	Constituants
840, 874, 983	v3	β-Ca ₂ SiO ₄
512, 520, 539	v4	
878	v3	α-Ca ₂ SiO ₄
506	v4	
1480	v Ca-O	CaO

IV.4. Hydratation du silicate bicalcique additionné du nanocomposite C_Zn-Al-Ti

IV.4.1. Préparation des échantillons

Deux échantillons sont préparés à partir de la poudre C₂S synthétisée et l’addition de 1% et 3% en masse du nanocomposite C_Zn-Al-Ti. La nomenclature des échantillons est donnée dans le tableau IV. 4. La désignation, par exemple, de l’échantillon C2S3HDL7J signifie une addition de 3% de C_Zn-Al-Ti à la poudre de C₂S et que l’hydratation de l’échantillon est suivie au 7^e jour.

Les masses des poudres fines sont mélangées à sec, après homogénéisation, les échantillons sont hydratés avec un rapport Eau/Ciment (E/C) = 0,5. Chaque pâte (1g pour chaque échantillon) est étalée sur une lame en verre (4*4 cm) et séchée à l'air (photo IV. 1). Après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation, les pâtes sont mouillées avec de l'acétone et broyée à l'aide d'un mortier en agate. L'alcool est utilisé pour arrêter l'hydratation. Chaque échantillon est analysé par diffraction des rayons X.



Photo IV. 1 : Pâtes de C₂S sur des lames en verre, séchés à l'air

Tableau IV. 4 : Nomenclature des échantillons préparés

Temps d'hydratation	C₂S+ 1% C_Zn-Al-Ti	C₂S+ 3% C_Zn-Al-Ti
2 jours	C2S1HDL2J	C2S3HDL2J
7 jours	C2S1HDL7J	C2S3HDL7J
28 jours	C2S1HDL28J	C2S3HDL28J
90 jours	C2S1HDL90J	C2S3HDL90J

IV.4.2. Analyse par DRX des échantillons hydratés

La figure IV. 3 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons C₂S + 1% de C_Zn-Al-Ti hydratée pendant 2, 7, 28 et 90 jours. Le tableau IV. 5 résume l'analyse semi-quantitative des hydrates formés et leurs rapports Ca/Si en fonction du temps. Le rapport Ca/Si global pour les phases C-S-H est calculé comme la somme de toutes les proportions de chaque phase C-S-H observée multipliée par son propre facteur Ca/Si.

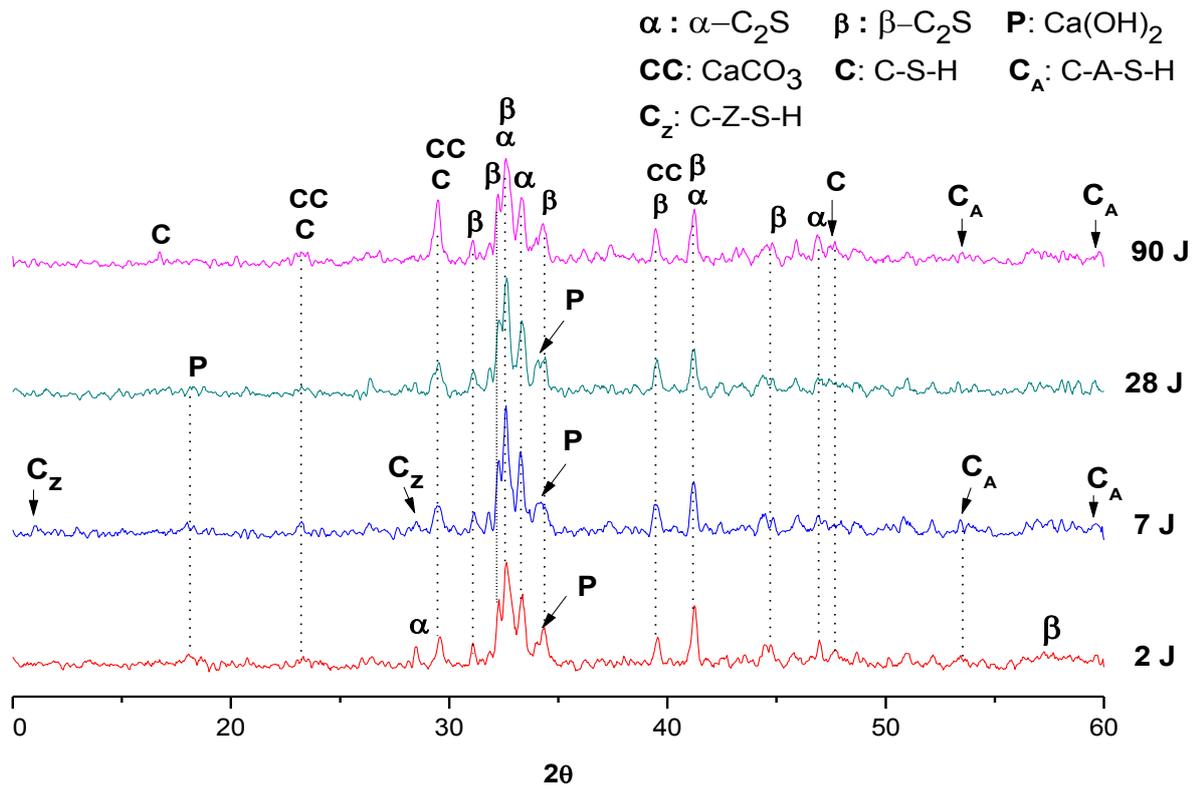


Figure IV. 3 : Diffractogrammes RX des pâtes de C₂S + 1% de C_{Zn-Al-Ti}

Tableau IV. 5: Analyse semi-quantitative des hydrates formés des échantillons avec 1% de C_{Zn-Al-Ti} après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicates bicalciques (C ₂ S)	α -Ca ₂ SiO ₄ + β -Ca ₂ SiO ₄	57.27	49.59	44.62	38.13	-
	Calcite	CaCO ₃	7.03	7.67	10.81	13.01	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH) ₂	9.80	10.24	11.22	-	-
	Clinotobermorite (C-S-H)	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₇)(H ₂ O) ₅	16.52	13.63	20.47	17.65	0.83
	Silicates de calcium hydrates (C-S-H)	Ca ₆ Si ₃ O ₁₂ .H ₂ O	-	6.17	-	15.8	2
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	-	-	12.78	11.38	2.5
	Lawsonite (C-A-S-H)	Ca ₄ Al ₈ Si ₃₆ O ₄₈ .16H ₂ O	8.8	4.73	-	4.03	0.11
	Clinohedrite (C-Z-S-H)	CaZn(SiO ₄)(H ₂ O)	-	7.22	-	-	1
Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.146	0.314	0.489	0.751	

L'analyse des résultats obtenus montre que les principaux produits d'hydratation de la poudre $C_2S + 1\%$ de $C_{Zn-Al-Ti}$ sont les phases $\alpha-C_2S$ et $\beta-C_2S$, la Portlandite et les silicates de calcium hydraté (figure IV. 3). Nous remarquons que les phases C-S-H se présentent sous formes de différentes solutions solides incluant différentes proportions des éléments Al et Zn. Au 2^e jour d'hydratation, nous avons une faible quantité des phases C-S-H dont la présence est de formule $Ca_5(Si_6O_{17})(H_2O)_5$ (Clinotobermorite).

Au 7^e jour d'hydratation, il y a l'apparition d'autres hydrates de formules $Ca_6Si_3O_{12}.H_2O$ et $CaZn(SiO_4)(H_2O)$ avec diminution du pourcentage de la Clinotobermorite, alors que la teneur de la Portlandite continue à augmenter. Après 28 jours d'hydratation la teneur de la Clinotobermorite augmente après la diminution observée à 7 jours, ceci peut s'expliquer par la transformation au 7^e jour de cette phase en d'autres hydrates incorporant les éléments des HDL. Ces phases sont identifiées sous les formes de $CaZn(SiO_4)(H_2O)$ et $Ca_4Al_8Si_{36}O_{48}.16H_2O$. En parallèle de l'augmentation de la Clinotobermorite, à 28 jours, nous observons la formation de la phase Reinhardbraunsite $Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$ avec un pourcentage de 12.78%. Au 90^e jour d'hydratation, nous remarquons également la formation de différentes formes de C-S-H avec une légère diminution de la phase C_2S et la consommation totale de la Portlandite $Ca(OH)_2$, ces résultats sont en accord avec les travaux de H. El-Didamony et *al.* [216]. Les phases hydratées formées à un jeune âge, avant 7 jours, sont essentiellement constituées de phases cristallines avec un faible rapport Ca/Si inférieur à 1 alors qu'à moyen terme, 28 à 90 jours, les phases identifiées deviennent plus lourdes en calcium et le rapport Ca/Si augmente et peut dépasser 2. L'hydratation du C_2S montre la présence des composés C-S-H cristallisés avec des pourcentages qui augmentent et deviennent plus abondants au 90^e jour, cela s'explique par le caractère connu de cette phase dont l'hydratation est lente et participe à la création de résistances à long terme [212].

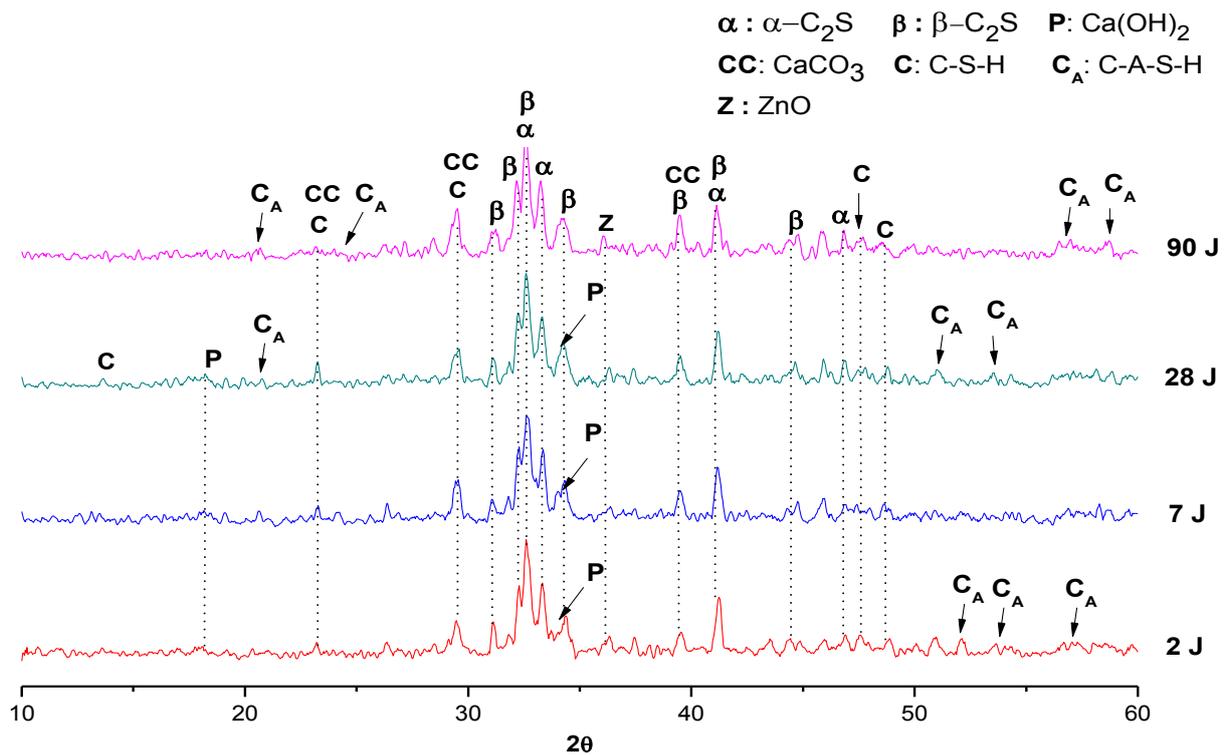


Figure IV. 4 : Diffractogrammes RX des pâtes de C₂S + 3% de C_Zn-Al-Ti

La figure IV. 4 montre les diagrammes de diffraction des rayons x des échantillons C₂S + 3% de C_Zn-Al-Ti hydratée pendant 2, 7, 28 et 90 jours. Le tableau IV. 6 présente l'analyse semi-quantitative des hydrates formés et leurs rapports Ca/Si calculés en fonction du temps. Les observations pour les échantillons avec l'ajout de 3% de C_Zn-Al-Ti sont quasiment similaires à celles attribuées aux échantillons avec 1% d'addition. À ce pourcentage, les réflexions en faible intensité du Zincite ZnO commence à être détecter dans toutes les pâtes de C₂S. On voit bien la formation de la Clinotobermorite de formule Ca₅(Si₆O₁₇)(H₂O)₅ de type C-S-H et la Portlandite Ca(OH)₂ qui sont les principaux produits d'hydratation des silicates de calcium. En fonction du temps d'hydratation, la teneur de la Clinotobermorite a augmenté du 2 à 90 jours. Les éléments de base des HDL Zn-Al-Ti ont aussi interagi dans cette hydratation par la formation des hydrates où l'Al est incorporé, ces hydrates apparaissent dès le deuxième jour d'hydratation et ont pour formule C-A-S-H, et par la présence des oxydes ZnO. Les ions aluminates peuvent être incorporés dans la structure des C-S-H par substitution du Si dans les tétraèdres pour former les C-A-S-H [46].

Tableau IV. 6 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés des échantillons avec 3% de C_Zn-Al-Ti après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicates bicalciques (C ₂ S)	$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	54.32	44.33	36.54	28.84	-
	Calcite	CaCO_3	7.23	7.74	7.81	8.24	-
	Zincite	ZnO	2.82	2.51	2.11	1.36	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH)_2	8.019	9.42	7.06	-	-
	Clinotobermorite (C-S-H)	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{H}_2\text{O})_5$	16.77	18.93	19.20	24.29	0.83
	Silicates de calcium hydratés (C-S-H)	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	16.40	-	-	2
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	-	-	-	15.77	2.5
	Silicates de calcium hydratés (C-S-H)	$\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	16.32	-	2
	Hibschite (C-A-S-H)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.53}(\text{OH})_{5.88}$	10.05	-	-	11.44	1.96
	Lawsonite (C-A-S-H)	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{36}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-	-	10.84	10.04	0.11
Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.336	0.485	0.497	0.831	

IV.4.3. Évolution du rapport Ca/Si

A partir des tableaux IV. 5 et IV. 6 nous traçons en fonction du temps l'évolution des rapports Ca/Si des différents hydrates formés (figure IV. 5). La figure montre clairement qu'en fonction du temps d'hydratation le rapport Ca/Si global augmente, et les rapports Ca/Si avec l'ajout de 3% de C_Zn-Am-Ti sont supérieurs à ceux de 1%. L'échantillon C2S3HDL90J a atteint une valeur maximale de 0.831 par rapport aux autres mélanges. Alors que plusieurs travaux s'accordent à démontrer que la variation de la stœchiométrie des C-S-H en termes de rapport Ca/Si varie avec la concentration de la chaux en solution dans laquelle elle est en équilibre, ainsi plus la concentration en chaux est élevée, plus le rapport Ca/Si du C-S-H est élevé [217,218]. Ceci est approuvé par la formation, pour les échantillons à 3% d'ajouts, de plusieurs phases C-S-H riches en Ca, c.à.d. avec un rapport Ca/Si important comme dans la formation de la Reinhardbraunsite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$.

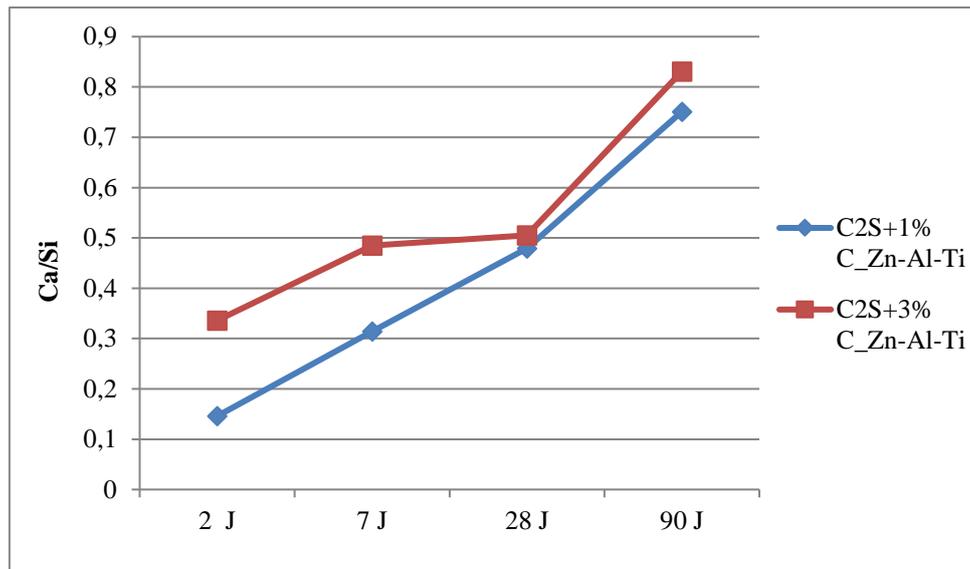


Figure IV. 5 : Evolution du rapport global Ca/Si des échantillons hydratés en fonction du temps

IV.5. Conclusion

L'étude établie dans ce chapitre examine les aspects minéralogiques de l'hydratation de la phase bélite incorporant les oxydes mixtes dérivés des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al-Ti quand les proportions du nanocomposite C_Zn-Al-Ti ajouté varient de 1% à 3%. Les résultats peuvent être résumés comme suit:

- En fonction du temps d'hydratation, nous observons une lente augmentation des quantités des phases C-S-H formées et une diminution de la phase Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ceci peut contribuer à l'augmentation des résistances mécaniques de la phase C_2S connue par son caractère d'hydratation lent et qui participe essentiellement à la création de la résistance à long terme.
- Les éléments de base des Zn-Al-Ti ont interagi dans les phases C-S-H et sont présents sous formes de différentes solutions solides incluant différentes proportions des éléments Al et Zn.
- Les phases hydratées formées avant 7 jours sont essentiellement constituées de phases cristallines avec un faible rapport Ca/Si inférieur à 1 tandis qu'à moyen terme, 28 à 90 jours, les phases identifiées deviennent plus riches en calcium et le rapport Ca/Si augmente et peut dépasser 2, comme dans la formation de la Reinhardbraunsite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$.

Chapitre V : Propriétés hydrauliques et photocatalytiques des phases du clinker incorporant les nanocomposites C_Zn-Al-Ti

V.1. Introduction

Récemment, plusieurs recherches sont focalisées sur l'étude des performances photocatalytiques des nanoparticules dans les bétons et les ciments. Notamment les nanoparticules d'oxyde de titane TiO_2 et d'hydroxydes doubles lamellaires. Ces nanocomposites ont des propriétés photocatalytiques qui peuvent être explorées dans les surfaces des béton pour la dépollution, l'auto-nettoyage et l'auto-désinfection [219,220]. L'oxyde de zinc ZnO est souvent considéré comme un substituant du TiO_2 , car il peut absorber une plus grande fraction d'énergie du spectre solaire [187]. La plupart des recherches publiées indique que le ZnO est identifié comme étant le plus prometteur parmi autres photocatalyseurs en raison de ses propriétés photocatalytiques et photoluminescentes [221–224]. D'autres recherches ont révélé que les nanoparticules de ZnO avaient été utilisées dans des applications autonettoyantes dans des mortiers de ciment en raison de leurs propriétés photocatalytiques analogues à celles du TiO_2 [164–166]. Il a été mentionné que l'ajout de ZnO favorise la réactivité des matériaux à base de ciment en augmentant le taux d'hydratation et la chaleur dégagée par le ciment [167].

Certaines recherches sur les matériaux à base de ciment contenant le TiO_2 ont montré que l'introduction de ces nanoparticules modifie les propriétés concernant l'abrasion, la dureté, la résistance, ainsi que la cinétique du processus d'hydratation [225–227]. Selon J. Li et *al.* [7] et M. Hadnadjev-Kostic et *al.* [174], l'orthotitanate de zinc (Zn_2TiO_4) est formé à 500 °C. C'est le cas dans notre étude. Le Zn_2TiO_4 peut être utilisé dans différents domaines tels que les matériaux photocatalytiques, le pigment blanc, les sorbants catalytiques... [175]. Le couplage de semi-conducteurs, c.à.d. les phases détectées ($\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Zn}_2\text{TiO}_4$) après calcination des HDL, modifie probablement les propriétés électroniques des nanocomposites synthétisés, conduisant ainsi à une activité photocatalytique plus élevée par rapport aux échantillons HDL à base de Zn-Al [174]. L'incorporation d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti dans des mortiers à base de ciment peut améliorer la cristallinité et la microdureté, conférant ainsi de nouvelles propriétés photocatalytiques aux matériaux de construction traditionnels. En revanche, l'introduction de ces oxydes dans la matrice cimentaire peut conduire à un système plus stable en ce qui concerne la répartition des phases C-S-H et les propriétés mécaniques de surface [8].

Ce chapitre a pour but d'étudier l'effet de l'inclusion des oxydes mixtes dérivés d'hydroxydes doubles lamellaires sur l'hydratation de la pâte de clinker en suivant l'évolution minéralogique des phases hydratées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à 2, 7, 28 et 90 jours. Les échantillons sont également analysés par microscopie

électronique à balayage. L'activité photocatalytique est enfin étudiée par le suivi de la dégradation du bleu de méthylène sous lumière UV en fonction du temps.

V.2. Produits de départ et préparation des mélanges

V.2.1. Produits de départ

Le tableau V. 1 et V. 2 illustrent la composition chimique et minéralogique du clinker Portland ordinaire (CPO) utilisé pour l'hydratation des pâtes de clinker avec addition d'oxydes mixtes noté précédemment dans le chapitre III sous le nom de C_Zn-Al-Ti à des proportions de 1, 3, 5, 10 et 20% en masse pendant 2, 7, 28 et 90 jours. La minéralogie est étudiée aussi par diffraction des rayons X (figure V. 1). Les silicates tricalciques et bicalciques sont les principales phases identifiées. Le clinker contient également de la Brownmillerite (C_4AF) et de la Celite (C_3A). Des quantités minimales de quartz sont également présentes.

Tableau V. 1 : Analyse chimique du clinker (% en masse)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
%	20.08	4.91	3.22	65.55	2.36	2.04	0.90	0.29	0.10	0.19

Tableau V. 2 : Composition minéralogique du clinker (% en masse)

Phases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
%	61.19	11.49	7.57	9.79

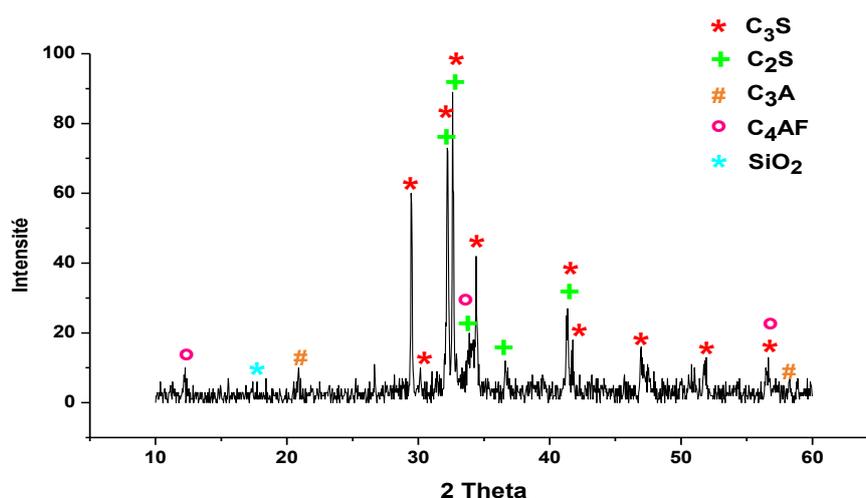


Figure V. 1 : Diffractogramme RX du clinker anhydre

Le spectre infrarouge du clinker industriel utilisé (figure V. 2) montre une large bande d'absorption entre 883 et 920 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement asymétriques Si-O, c'est une bande caractéristique de la phase C_3S . On note aussi la présence d'autres bandes situées à 520 et 1120 cm^{-1} et qui sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation de la liaison Si-O des phases siliceuses [228]. Par contre, les phases aluminates n'apparaissent pas, du fait que les phases silicate représentent 80% du clinker et les phases aluminates seulement 20%. Le tableau V. 3 rassemble les différentes bandes observées et leurs attributions.

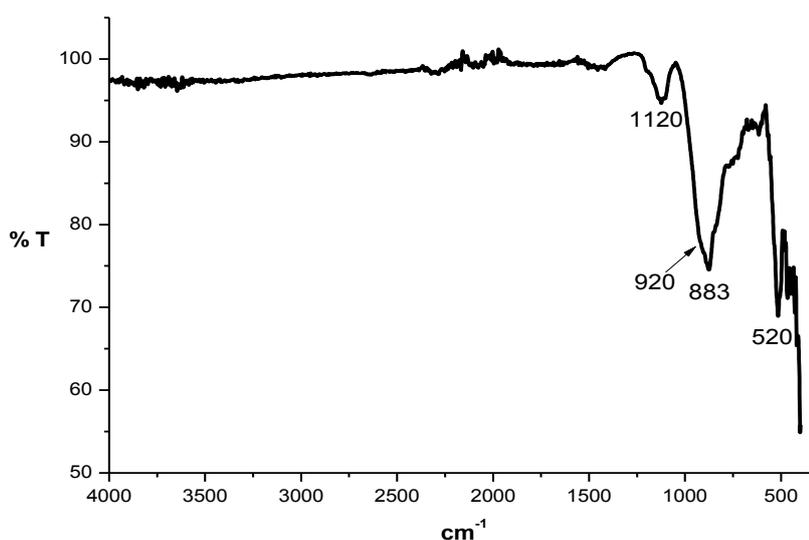


Figure V. 2 : Spectre IRTF du clinker anhydre

Tableau V. 3 : Principales vibrations observées dans la poudre du clinker Portland [228,229]

Bandes IRTF caractéristiques cm^{-1}	Liaisons interatomiques	Constituants
883-920	ν Si-O	Silicates (C_3S et C_2S)
520	δ Si-O-Si	
1120	ν Si-O-Si	

V.2.2. Préparation des mélanges

Six séries de pâtes de clinker sont préparées pour réaliser les différentes caractérisations, la pâte de clinker de référence noté CR, les pâtes de clinker mélangées avec 1, 3, 5, 10 et 20% en masse de C_Zn-Al-Ti sont notés respectivement C1, C3, C5, C10 et C20. Les pâtes sont hydratées avec de l'eau distillée avec un rapport E/C = 0,4. Chaque pâte de 1g pour chaque échantillon est étalée sur une lame en verre (4*4 cm) et séché à l'air. Après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation, les pâtes sont mouillées avec de l'acétone et broyée à l'aide d'un mortier en agate. L'alcool est utilisé pour arrêter l'hydratation. Les échantillons sont analysés par DRX, FTIR et MEB-EDS.

Pour le test de la photocatalyse, les pâtes sont préparées avec la même formulation pour l'étude de la minéralogie des pâtes de clinker, c.à.d. les échantillons sont mélangés avec 0, 1, 3, 5, 10 et 20% en masse de C_Zn-Al-Ti un rapport E/C = 0,4 dans des moules cylindriques de Ø41 x h50 mm. Après 6 mois de durcissement, les échantillons sont retirés de l'eau et séchés pendant 24h à température ambiante. Les éprouvettes sont découpées en cercles réguliers de diamètre intérieur 40 - 41 mm, de hauteur 5 - 7 mm et d'un poids de 20 - 22 g (photo V. 1). Etant donné que les échantillons sont des systèmes poreux et capables d'absorber des liquides, les échantillons coupés sont introduits dans 10 ppm de bleu de méthylène (BM) dans un cristalliseur (24h) par un contact direct entre les sites de surface actifs et le colorant. Après la période d'absorption pour établir l'équilibre d'adsorption-désorption, la solution de MB est remplacée par une nouvelle solution de colorant MB de 10 ppm. L'irradiation est réalisée en utilisant une lampe halogène UV-125 W pendant 4 heures (photo V. 2). La réaction est suivie par un échantillonnage successif à des intervalles de temps irréguliers. Des diagrammes d'étalonnage basés sur la loi de Beer-Lambert sont établis en reliant l'absorbance à la concentration.



A

B

Photo V. 1 : (A) Confection des éprouvettes dans des moules cylindriques et (B) exemple d'échantillons finis

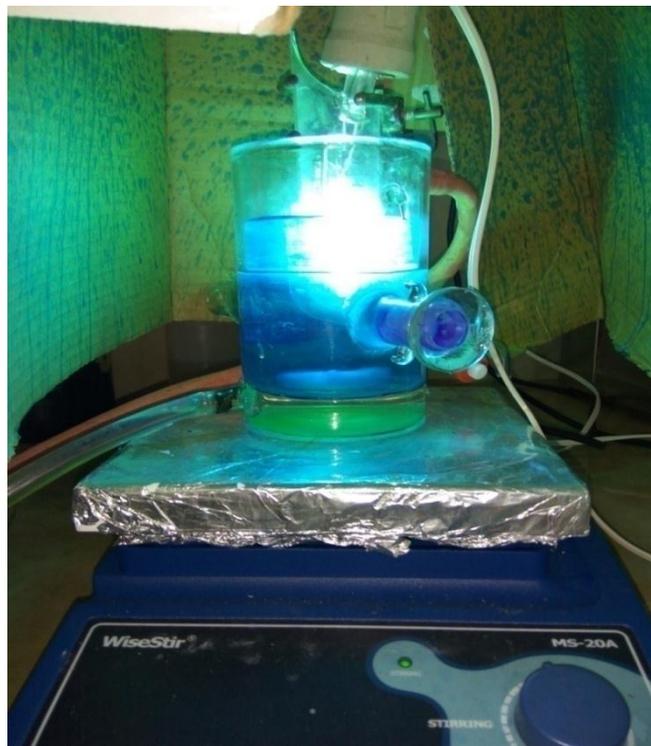


Photo V. 2 : Schéma du dispositif de la photocatalyse

V.3. Analyse par DRX des échantillons hydratés

Les figures V. 3, V. 4, V. 5, V. 6, V. 7 et V. 8 présentent les diffractogrammes des rayons X des échantillons de clinker hydratés CR, C1, C3, C5, C10 et C20 pendant 2, 7, 28 et 90 jours. Les tableaux V. 4, V. 5, V. 6, V. 7, V. 8 et V. 9 donnent leurs analyses semi-quantitatives des

hydrates formés et leurs rapports Ca/Si en fonction du temps. L'analyse des résultats a montré la formation des principaux produits d'hydratation des ciments Portland ordinaires; la Portlandite et les silicates de calcium hydratés (C-S-H) à partir du deuxième jour dans tous les échantillons de clinker Portland, avec des teneurs croissantes en C-S-H et une quasi-stabilité pour les valeurs de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en fonction du temps. Nous observons aussi la formation de la calcite CaCO_3 dans tous les mélanges, sa teneur augmente en fonction du temps d'hydratation. À 1% d'ajout de C_Zn-Al-Ti, l'apparition des éléments de base des oxydes mixtes Zn-Al-Ti n'est pas détectée à cause du faible pourcentage ajouté. Cependant, à 3% d'ajout, les phases C-S-H incorporant du zinc sont détectées. Ces phases sont la Clinohedrite $\text{CaZn}(\text{SiO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la Junitoite $\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, notées C-Z-S-H. A partir de 5% des oxydes mixtes ajoutés, il se forme pour la première fois les phases C-A-S-H provenant de l'aluminium de la poudre de Zn-Al-Ti. L'ion Al^{3+} est présent en tant que substituant dans les C-S-H pour former les C-A-S-H, suffisamment cristallins pour pouvoir être détectés par DRX. A 10% d'addition, le pourcentage élevé des oxydes mixtes Zn-Al-Ti est clairement visible par la présence importante de Zincite ZnO , et des phases C-Z-S-H dont les proportions augmentent en fonction du temps d'hydratation. Dans la dernière série à haut pourcentage C_Zn-Al-Ti (20%), nous observons la formation de nouvelles phases hydratées C-S-H avec différentes stœchiométries. À ce pourcentage, il y a l'apparition d'une nouvelle phase caractéristique des oxydes mixtes de formule $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}_9$. Le Zn_2TiO_4 n'est détecté dans aucun échantillon à cause de sa faible teneur dans la poudre C_Zn-Al-Ti. L'effet mémoire du C_Zn-Al-Ti et la reconstitution de la structure HDL ne sont pas détectés non plus dans tous les mélanges même à pourcentage élevé de l'ajout.

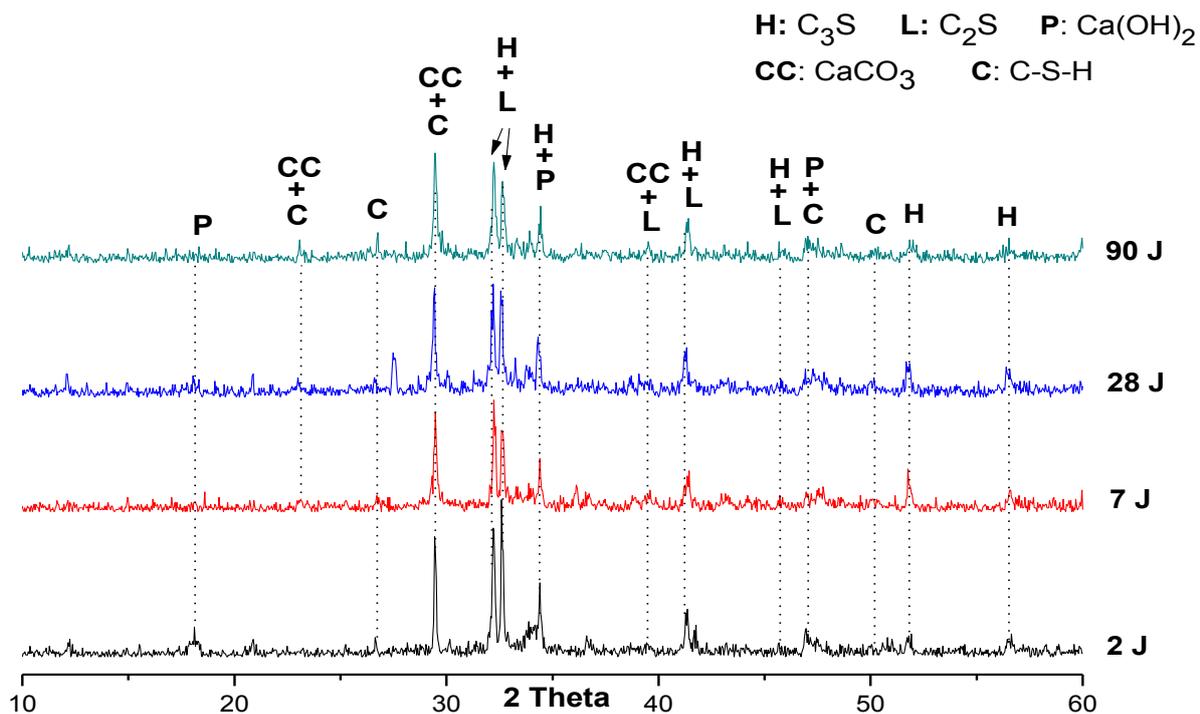


Figure V. 3 : Diffractogrammes RX des pâtes de CR en fonction du temps

Tableau V. 4 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de CR après 2, 7, 28 et 90 jours

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicate tricalcique (C ₃ S)	Ca₃SiO₅	41.18	32.19	28.58	25.74	-
	Larnite (C ₂ S)	Ca₂SiO₄	29.27	27.39	25.15	22.67	-
	Calcite	CaCO₃	6.03	6.02	6.11	9.21	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH)₂	10.67	9.21	8.28	4.45	-
	Rosehahnite (C-S-H)	Ca₃Si₃O₉. H₂O	-	-	11.72	12.78	1
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂	-	-	11.14	12.41	2.5
	Clinotobermorite (C-S-H)	Ca₅(Si₆O₁₇)(H₂O)₅	8.87	8.98	9.01	10.89	0.83
	Silicates de calcium hydratés (C-S-H)	Ca₆Si₃O₁₂.H₂O	3.51	13.39	-	-	2
	Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.143	0.342	0.470	0.546

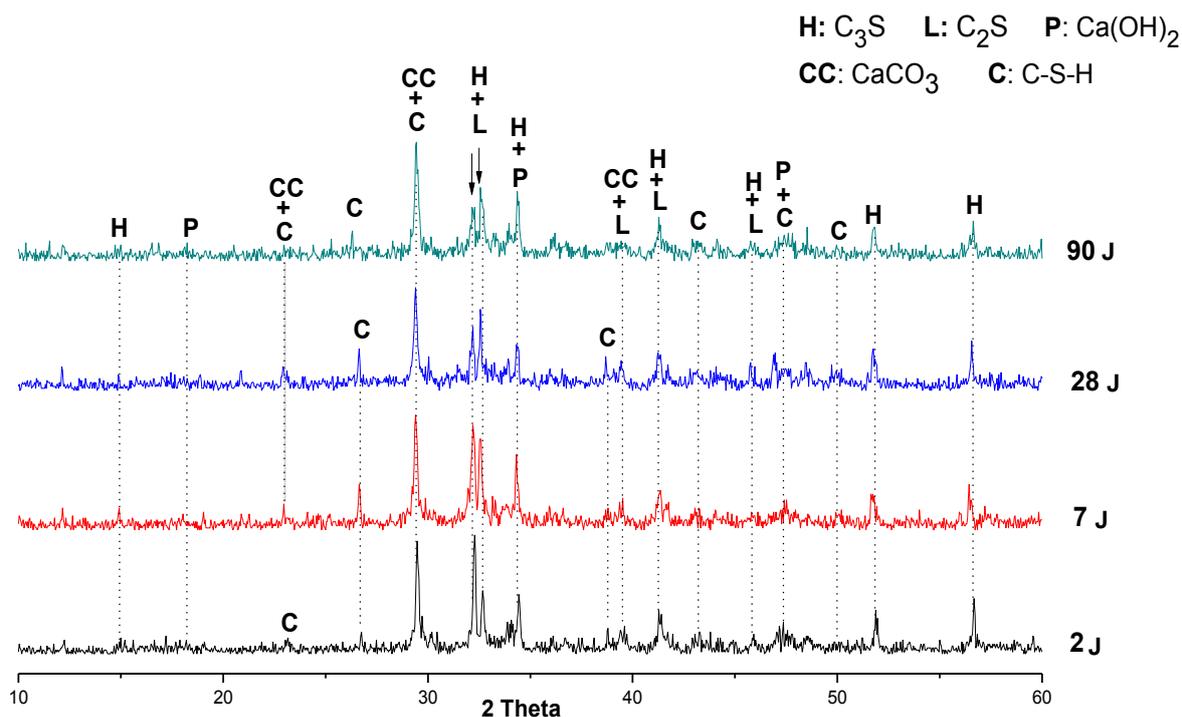


Figure V. 4 : Diffractogrammes RX des pâtes de C1 en fonction du temps

Tableau V. 5 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C1 après 2, 7, 28 et 90 jours

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicate tricalcique (C ₃ S)	Ca ₃ SiO ₅	32.54	29.42	25.23	23.15	-
	Larnite (C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₄	29.40	28.53	23.69	20.09	-
	Calcite	CaCO ₃	7.58	5.02	8.65	11.71	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH) ₂	5.39	6.26	6.22	5.32	-
	Clinotobermorite (C-S-H)	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₇)(H ₂ O) ₅	9.09	10.51	12.11	13.47	0.83
	Roseahnite (C-S-H)	Ca ₃ Si ₃ O ₉ .H ₂ O	7.41	8.71	10.87	11.04	1
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	8.22	11.49	12.23	13.17	2.5
	Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.355	0.445	0.514	0.551

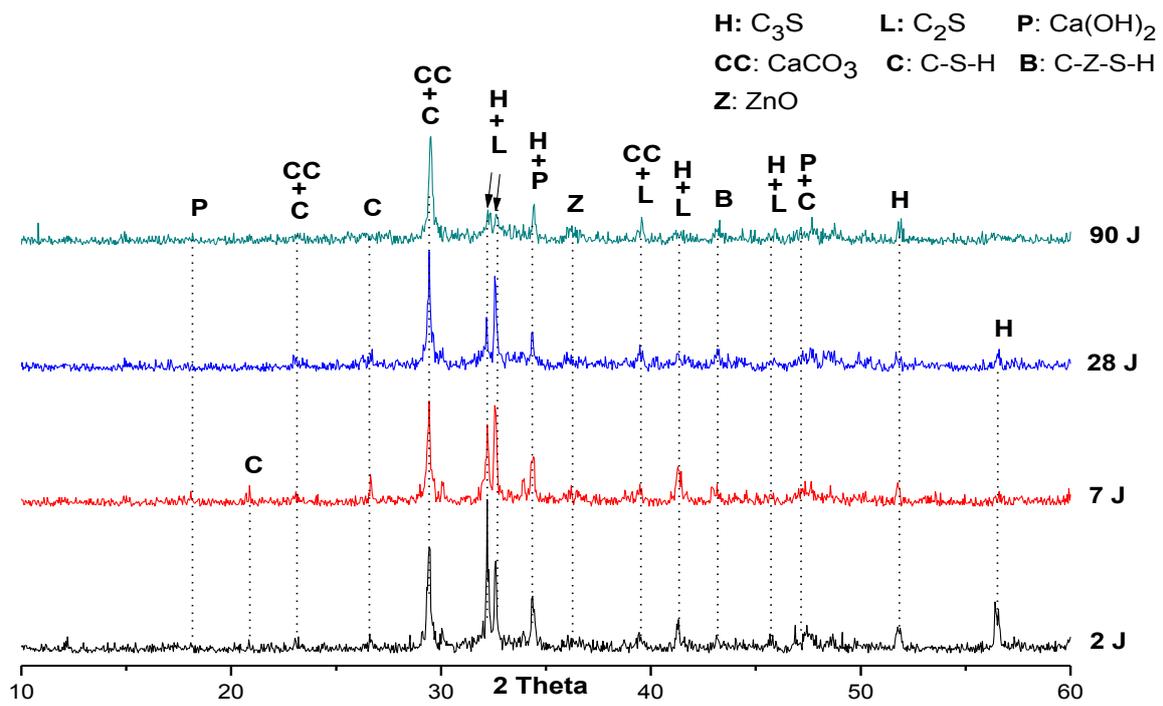


Figure V. 5 : Diffractogrammes RX des pâtes de C3 en fonction du temps

Tableau V. 6 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C3 après 2, 7, 28 et 90 jours

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicate tricalcique (C ₃ S)	Ca ₃ SiO ₅	29.02	24.32	21.11	18.15	-
	Larnite (C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₄	27.55	23.29	16.49	9.24	-
	Zincite	ZnO	1.84	1.93	2.05	2.40	-
	Calcite	CaCO ₃	5.15	6.03	8.31	15.71	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH) ₂	2.76	2.42	1.87	1.72	-
	Roseahnite (C-S-H)	Ca ₃ Si ₃ O ₉ .H ₂ O	9.83	7.47	7.29	11.70	1
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	8.69	13.16	17.42	11.29	2.5
	Clinobermorite (C-S-H)	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₇)(H ₂ O) ₅	8.92	7.05	9.92	11.41	0.83
	Clinohedrite (C-Z-S-H)	CaZn(SiO) ₄ .H ₂ O	6.23	7.14	7.35	10.67	0.25
	Junitoite (C-Z-S-H)	CaZn ₂ Si ₂ O ₇ .H ₂ O	-	7.11	8.16	7.64	0.5
	Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.405	0.515	0.649	0.558

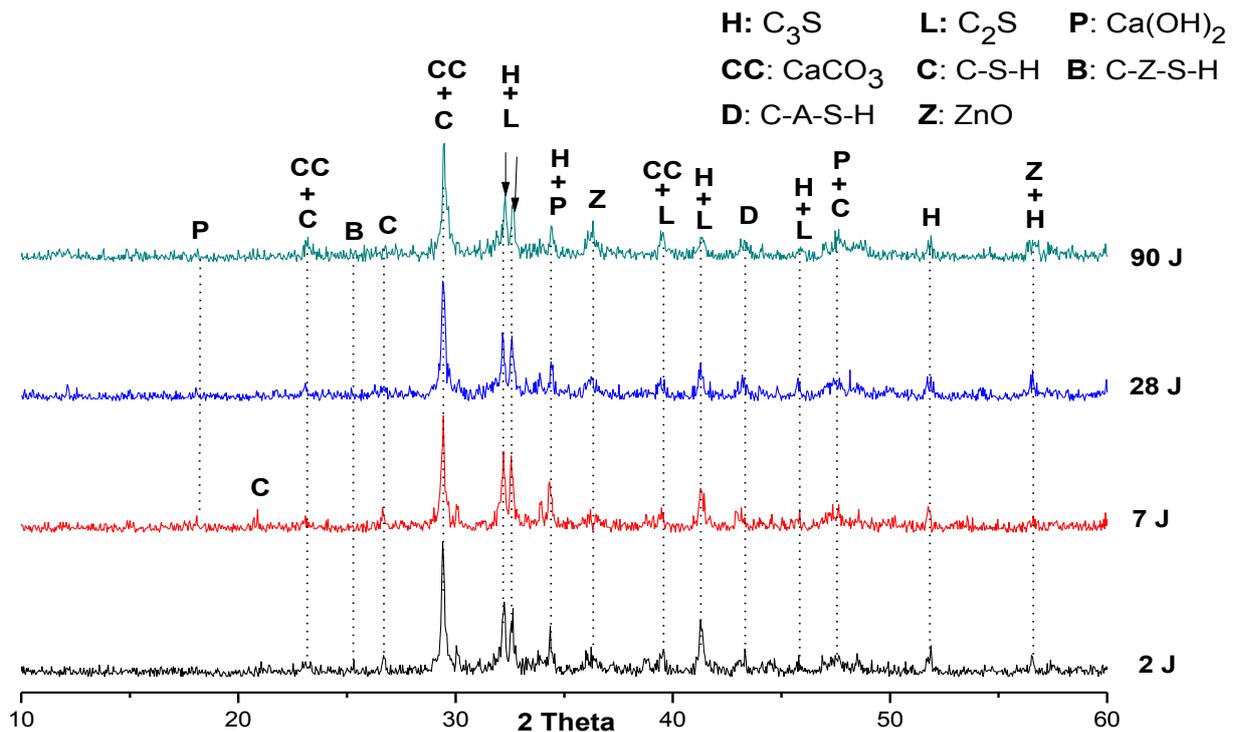


Figure V. 6 : Diffractogrammes RX des pâtes de C5 en fonction du temps

Tableau V. 7 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C5 après 2, 7, 28 et 90 jours

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicate tricalcique (C ₃ S)	Ca₃SiO₅	31.71	30.12	29.83	25.17	-
	Larnite (C ₂ S)	Ca₂SiO₄	27.6	26.08	23.89	18.53	-
	Zincite	ZnO	5.14	5.66	5.74	5.92	-
	Calcite	CaCO₃	9.35	8.23	8.32	14.64	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH)₂	5.25	5.58	4.86	3.67	-
	Clinotobermorite (C-S-H)	Ca₅(Si₆O₁₇)(H₂O)₅	9.44	8.85	9.23	10.88	0.83
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂	3.22	9.74	8.65	9.79	2.5
	Junitoite (C-Z-S-H)	CaZn₂Si₂O₇.H₂O	5.21	4.01	4.05	6.15	0.5
	Gismondine (C-A-S-H)	Ca₄Al₈Si₈O₃₂.16H₂O	2.03	1.30	2.25	4.12	0.5
	Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.195	0.343	0.324	0.365

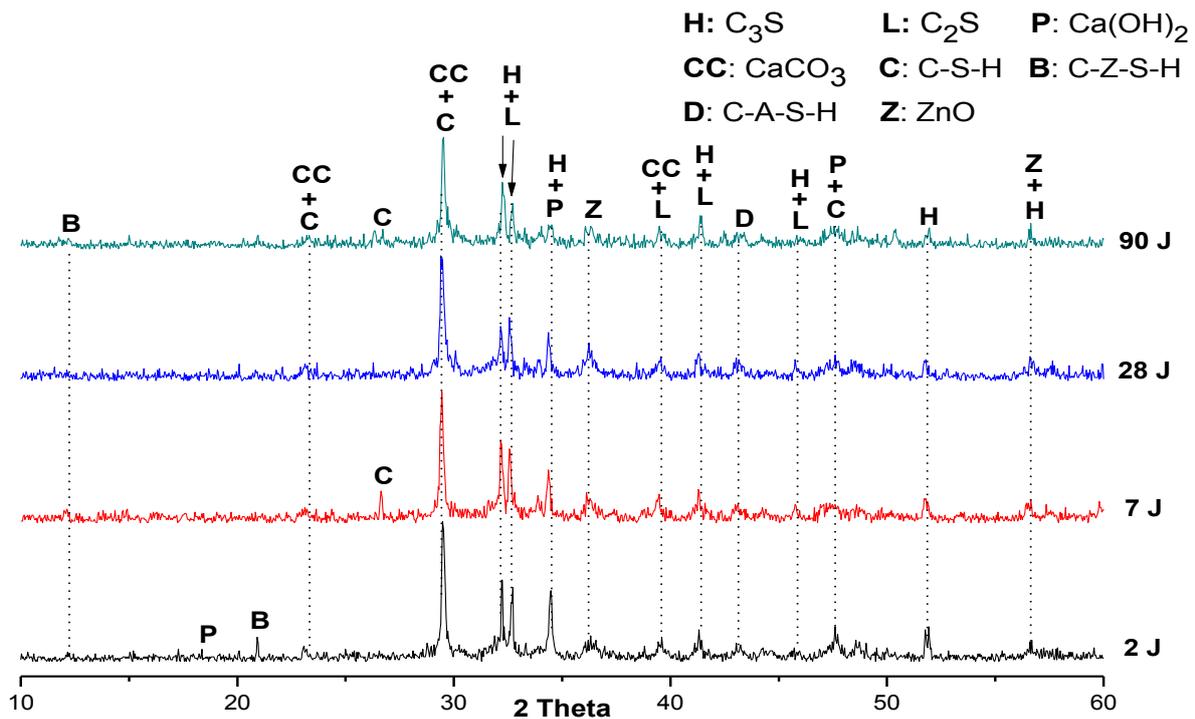


Figure V. 7 : Diffractogrammes RX des pâtes de C10 en fonction du temps

Tableau V. 8 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C10 après 2, 7, 28 et 90 jours

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicate tricalcique (C ₃ S)	Ca ₃ SiO ₅	30.07	26.39	25.36	24.71	-
	Larnite (C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₄	21.25	20.55	18.91	16.88	-
	Zincite	ZnO	7.79	8.12	8.85	7.81	-
	Calcite	CaCO ₃	10.45	9.87	8.75	11.34	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH) ₂	4.64	4.18	5.16	4.67	-
	Clinotobermorite (C-S-H)	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₇)(H ₂ O) ₅	11.62	10.17	13.25	15.64	0.83
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	4.22	9.74	7.75	7.51	2.5
	Clinohedrite (C-Z-S-H)	CaZn(SiO) ₄ .H ₂ O	7.57	8.15	9.71	8.76	0.25
	Gismondine (C-A-S-H)	Ca ₄ Al ₈ Si ₈ O ₃₂ .16H ₂ O	1.87	2.11	1.84	1.88	0.5
	Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.230	0.358	0.337	0.348

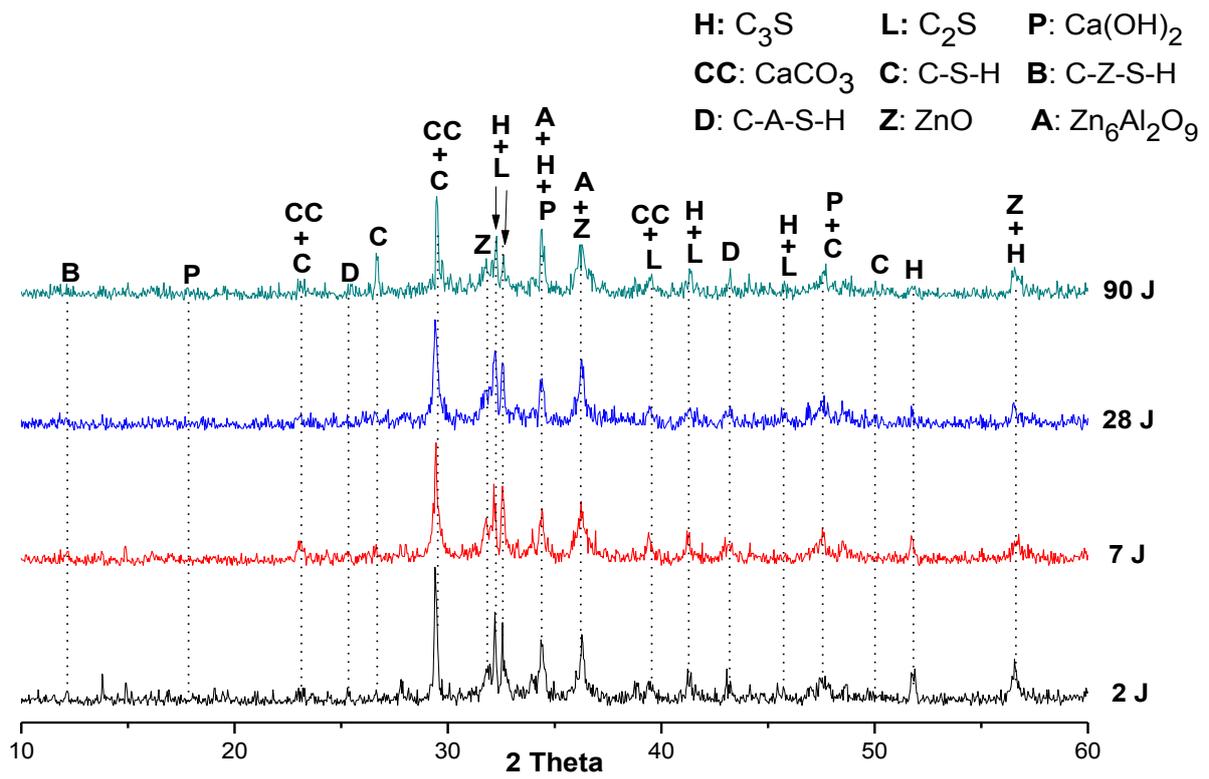


Figure V. 8 : Diffractogrammes RX des pâtes de C20 en fonction du temps

Tableau V. 9 : Analyse semi-quantitative des hydrates formés dans les pâtes de C20 après 2, 7, 28 et 90 jours

	Nomenclature des phases	Formules	Pourcentages des phases				Ca/Si
			2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	
Phases anhydres	Silicate tricalcique (C ₃ S)	Ca ₃ SiO ₅	21.87	20.26	19.19	17.61	-
	Larnite (C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₄	18.17	17.34	17.15	15.34	-
	Zincite	ZnO	11.94	10.61	11.18	11.54	-
	Oxyde de zinc et d'aluminium	Zn ₆ Al ₂ O ₉	1.16	3.75	4.31	5.71	-
	Calcite	CaCO ₃	7.01	6.51	6.03	9.64	-
Phases hydratées	Portlandite (CH)	Ca(OH) ₂	3.89	-	3.25	2.84	-
	Clinotobermorite (C-S-H)	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₇)(H ₂ O) ₅	14.63	18.42	14.38	10.64	0.83
	Reinhardbraunsite (C-S-H)	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	8.12	8.54	9.75	10.75	2.5
	Clinohedrite (C-Z-S-H)	CaZn(SiO) ₄ .H ₂ O	8.32	8.15	8.37	9.54	0.25
	Junitoite (C-Z-S-H)	CaZn ₂ Si ₂ O ₇ .H ₂ O	2.02	3.41	4.43	4.23	0.5
	Gismondine (C-A-S-H)	Ca ₄ Al ₈ Si ₈ O ₃₂ .16H ₂ O	2.87	2.91	1.84	2.13	0.5
	Ca/Si global observé pour les phases C-S-H			0.369	0.418	0.415	0.412

Les résultats indiquent un comportement similaire dans toutes les pâtes de clinker, c'est-à-dire une diminution des phases anhydres et une augmentation des phases hydratées avec le temps de durcissement. Alors que les silicates de calcium hydratés ont la formule générale $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, ils possèdent un ordre de structure nanométrique local qui les rend difficiles à être identifier par diffraction des rayons X [30]. Selon H. F. W. Taylor [14], la carbonatation peut probablement être plus importante dans les études de laboratoire que dans les mélanges concrets de béton. C'est le cas dans notre étude par l'utilisation de petites quantités hydratées (1 g pour chaque pâte). La faible teneur en Portlandite observée peut être due à la formation de calcite, qui réagit avec le CO₂ provenant de l'air et qui pénètre sous forme gazeux dans les pores des pâtes de clinker, se dissout dans la solution interstitielle des pores et réagit particulièrement dans notre cas avec le Ca(OH)₂ [230]. Ou bien ce phénomène peut être dû à la présence du ZnO qui modifie la cinétique du processus d'hydratation. La présence de zinc dans le système C₃S-

H₂O interrompt clairement la formation d'hydroxyde de calcium. Il semble que l'influence du ZnO sur l'hydratation du C₃S puisse s'expliquer en termes de théorie du revêtement protecteur. Cette théorie suppose que dans les premiers stades de l'hydratation, les grains de C₃S sont entourés d'une couche imperméable d'hydrate hautement désordonné, la phase C-S-H, qui empêche la réaction ultérieure. La présence de ZnO provoque un resserrement de cette couche imperméable, résultant de la précipitation de l'hydroxyde de zinc. L'hydroxyde de zinc ainsi formé est une substance amorphe indétectable par DRX. En présence de la couche C-S-H imprégnée d'hydroxyde de zinc, l'hydratation de C₃S est empêchée [231].

La figure V. 9 et le tableau V. 9 présentent les rapports Ca/Si des pâtes étudiées à partir de l'analyse semi-quantitative d'hydrates de C-S-H formés après 2, 7, 28 et 90 d'hydratation. En fonction du temps, le rapport Ca/Si des silicates de calcium hydratés a augmenté presque pour tous les échantillons.

L'échantillon C3 a atteint une valeur maximale par rapport aux autres mélanges pour chaque jour d'hydratation. Après 28 jours d'hydratation, le rapport atteint 0,649 et diminue légèrement au 90^e jour. Après 5% d'addition, les valeurs du rapport Ca/Si commencent à diminuer par rapport aux CR, C1 et C3. Cela peut être dû à la quantité importante du clinker (riche en calcium) remplacée par des oxydes mixtes Zn-Al-Ti. Ces résultats sont en accord avec le chapitre précédent et avec différentes études montrant que la variation de la stœchiométrie des C-S-H présentée par le rapport Ca/Si varie avec la concentration de CaO dans la solution ; plus la concentration du CaO est importante plus la valeur du rapport Ca/Si est supérieure [217,218]. Ce qui concorde bien avec l'étude du chapitre précédent ; elle montre qu'en fonction du temps d'hydratation (2 à 90 jours) et de la quantité d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti, le rapport global Ca/Si augmente [191]. Dans le cas de l'étude établie dans ce chapitre, le rapport Ca/Si observé ne dépasse pas 0,649 et donc les C-S-H formés sont de type I.

Tableau V. 10 : Rapports Ca/Si des hydrates C-S-H dans les pâtes après 2, 7, 28 et 90 d'hydratation

	Pâtes	2 jours	7 jours	28 jours	90 jours
Ca/Si	CR	0.118	0.350	0.470	0.546
	C1	0.355	0.445	0.514	0.551
	C3	0.405	0.515	0.649	0.558
	C5	0.195	0.343	0.324	0.365
	C10	0.230	0.358	0.337	0.348
	C20	0.369	0.418	0.415	0.412

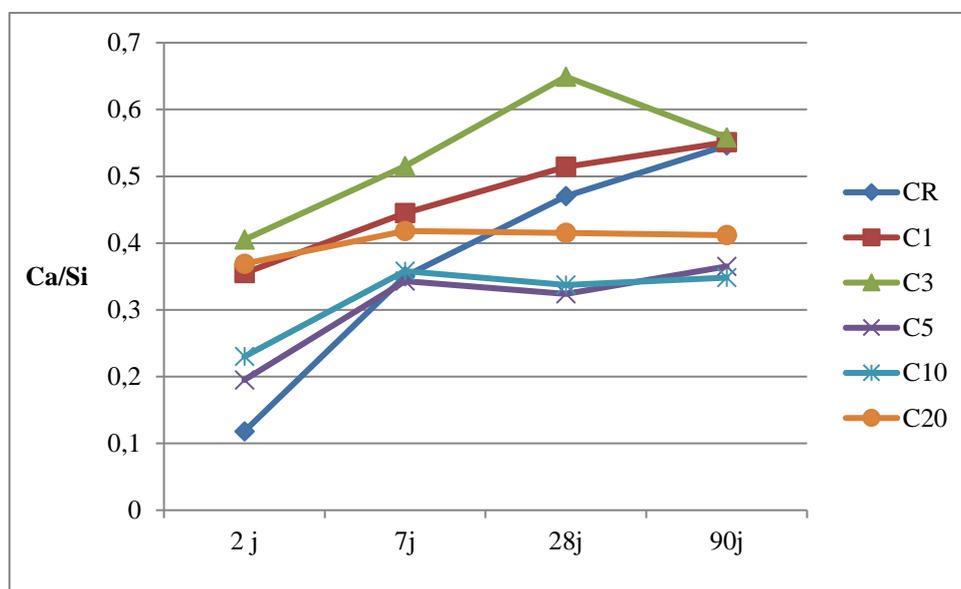


Figure V. 9 : Evolution du rapport global Ca/Si des échantillons hydratés en fonction du temps

V.4. Analyse par spectroscopie IRTF des échantillons hydratés

Le suivi de l'hydratation des pâtes de ciments peut être effectué par la spectroscopie infrarouge [228] et permet d'identifier certains produits mal cristallisés ou présents en faible quantité non détectables par la diffraction des rayons X. Les figures V. 10, V. 11, V. 12, V. 13, V. 14 et V. 15 présentent les spectres IRTF à 2, 7, 28 et 90 jours des pâtes CR, C1, C3, C5, C10 et C20. Le tableau V. 11 donne l'identification des principales phases hydratées par la spectroscopie IRTF.

Pour tous les échantillons étudiés, la bande autour de 3400 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de l'eau intercalée. Cette région du spectre infrarouge est caractéristique des interactions entre les groupes O-H, les molécules H_2O et les anions inter-feuillets [232]. Ainsi, nous observons une légère augmentation de la bande d'eau à environ 3400 cm^{-1} en fonction du temps d'hydratation, liée à la présence de produits hydratés. Il y a aussi l'apparition d'un petit pic à 3643 cm^{-1} caractéristique de la formation de la Portlandite attribuée aux vibrations de déformation O-H. La large bande autour de $1410\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$, la bande à environ 872 cm^{-1} et la bande autour de 712 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'ions carbonates [197,201], ces bandes augmentent avec le temps d'hydratation dans tous les mélanges, cela est dû à la carbonatation des échantillons séchés à l'air par les réactions du CO_2 atmosphérique avec le Ca(OH)_2 .

Les bandes à 1080 cm^{-1} et les bandes aux 512 et 920 cm^{-1} indiquent également les vibrations des liaisons Si-O qui peuvent révéler la présence des silicates calciques C_2S et C_3S . L'hydratation des silicates de calcium entraîne la formation des C-S-H qui peuvent être observés par le déplacement ou la diminution des bandes à 512 cm^{-1} et 920 cm^{-1} à la bande à 980 cm^{-1} . Cette modification est liée au changement d'environnement de la liaison Si-O des C_2S et C_3S en C-S-H. Ces bandes (attribuée aux vibrations générées par les groupes SiO_4 qui sont responsables de la formation des silicates de calcium hydratés [233]) augmentent en fonction du temps d'hydratation au détriment de la diminution des bandes caractéristique aux C_2S et C_3S .

Les bandes entre 800 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux bandes vibratoires M-O et O-M-O, où M désignent Zn, Al et Ti. Les bandes attribuées aux C-S-H ne sont pas abondantes en raison de la perturbation due à la carbonatation. Malgré la carbonatation des pâtes de clinker qui perturbe légèrement l'analyse des spectres FTIR, il est clairement observé le réarrangement de la structure cristalline qui s'est produit lors de l'hydratation des clinkers, c'est-à-dire que les bandes d'absorption caractéristiques du clinker anhydre sont remplacées par celles des produits d'hydratation. L'analyse FTIR a complété l'analyse DRX au niveau de la présence des phases hydratées.

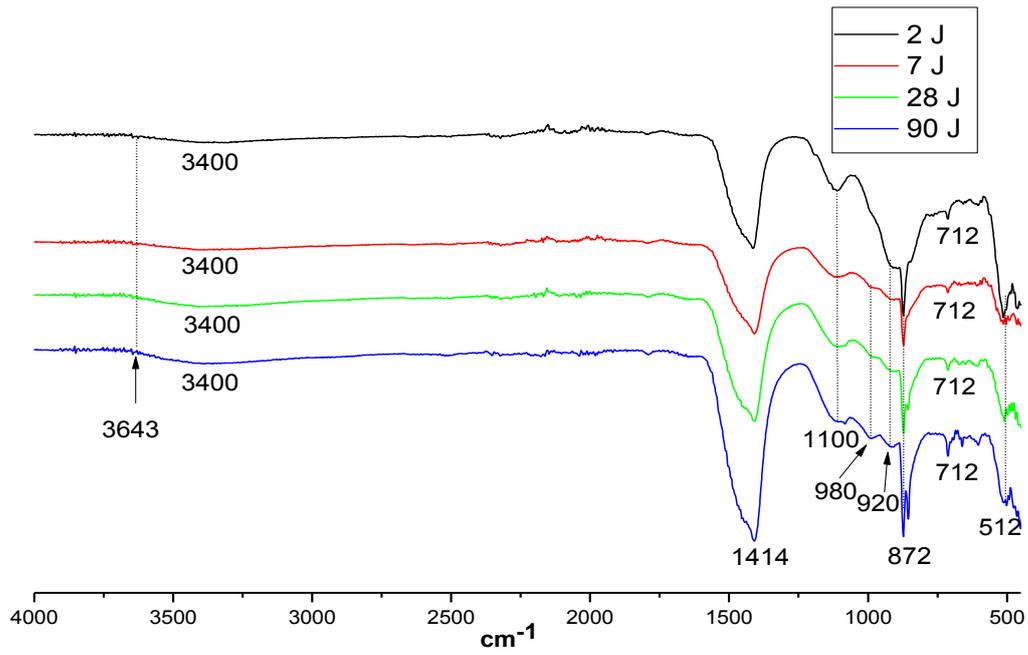


Figure V. 10 : Spectres IRTF des pâtes CR en fonction du temps

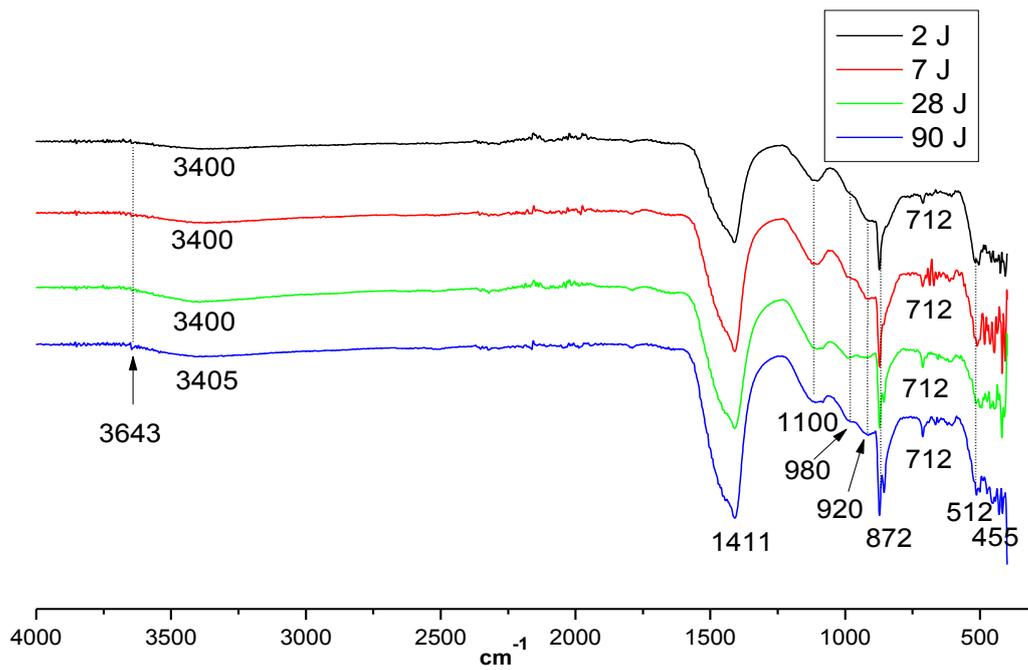


Figure V. 11 : Spectres IRTF des pâtes C1 en fonction du temps

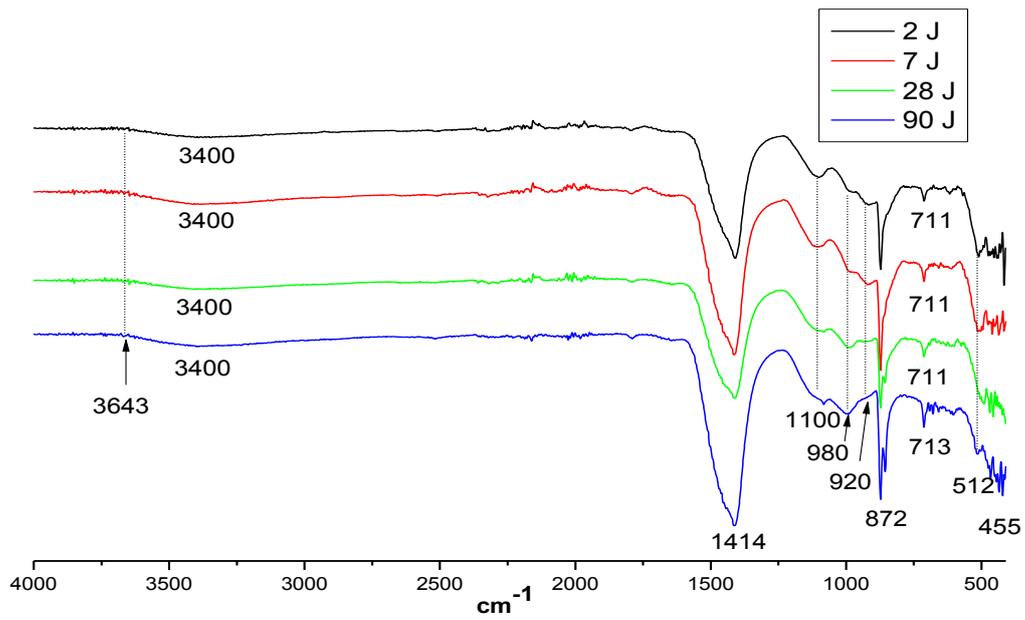


Figure V. 12 : Spectres IRTF des pâtes C3 en fonction du temps

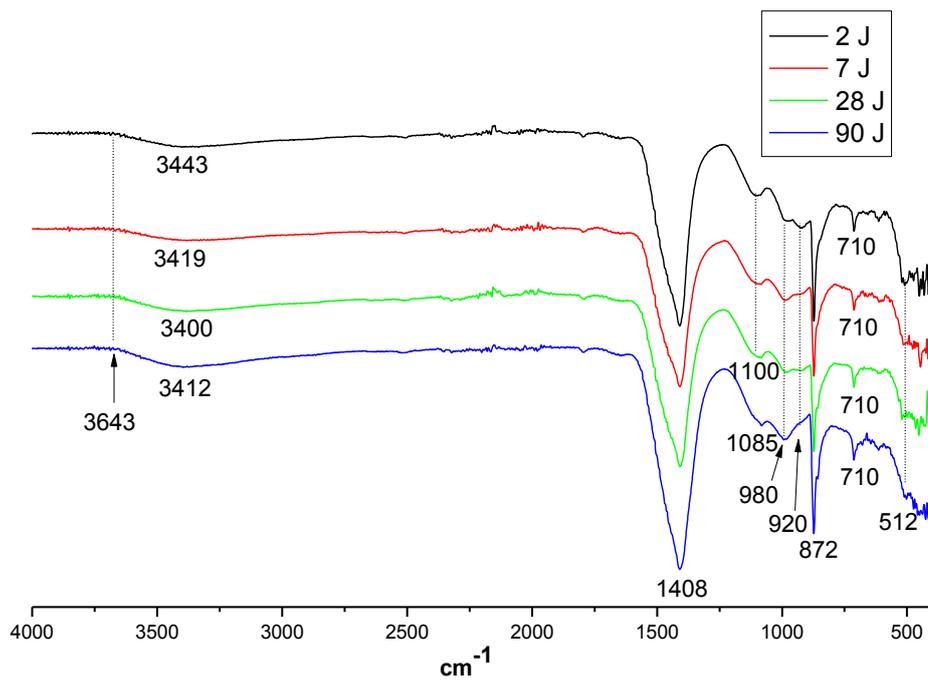


Figure V. 13 : Spectres IRTF des pâtes C5 en fonction du temps

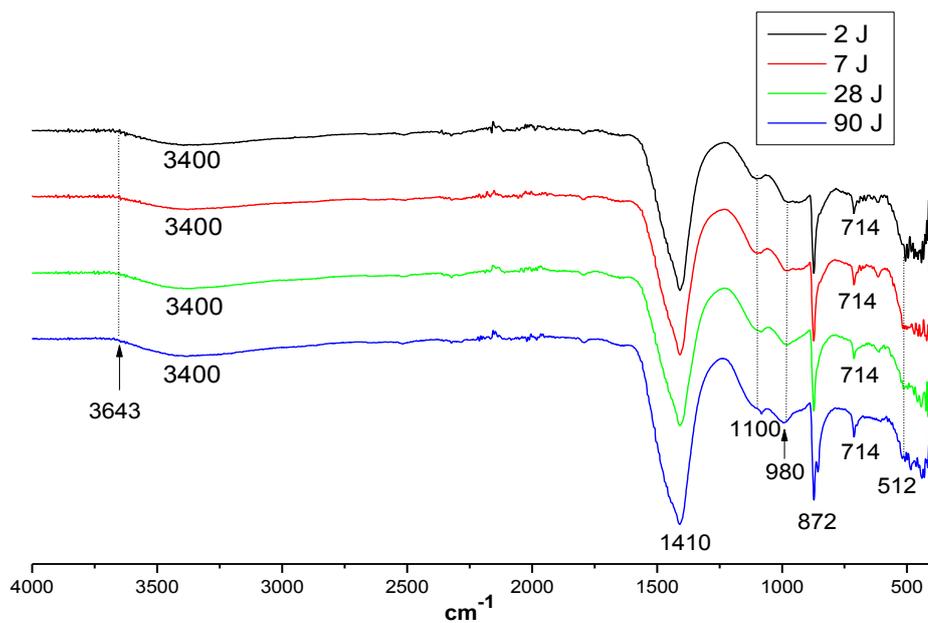


Figure V. 14 : Spectres IRTF des pâtes C10 en fonction du temps

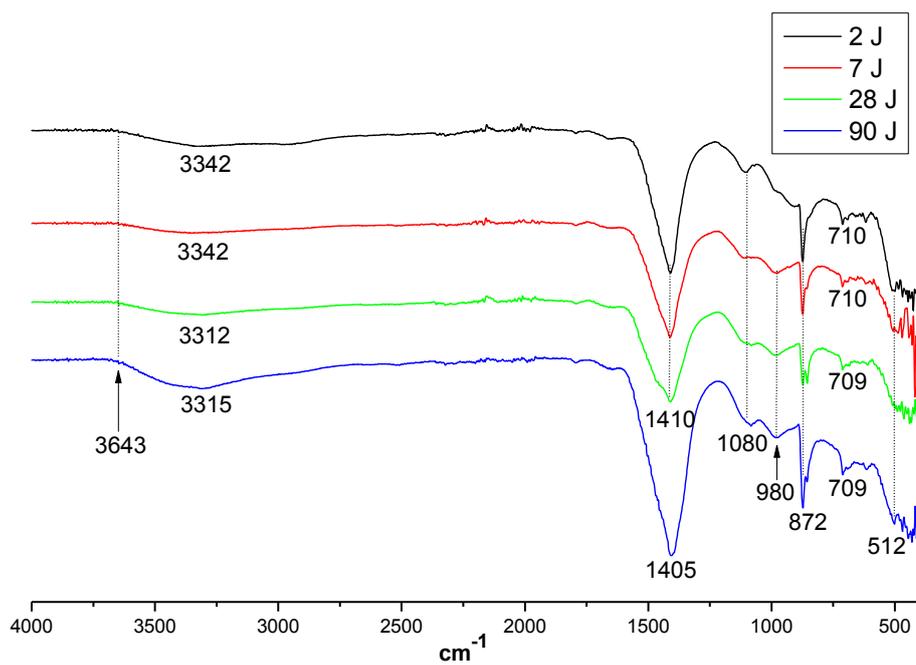


Figure V. 15 : Spectres IRTF des pâtes C20 en fonction du temps

Tableau V. 11 : Principales vibrations observées dans les différents clinker Portland hydratés [228,229]

Bandes IRTF caractéristiques cm⁻¹	Liaisons interatomiques	Constituants
920	v Si-O	Silicates C ₃ S et C ₂ S
512	δ Si-O-Si	
1080-1100	v Si-O-Si	
1405-1414 872 710-713	v C-O	Carbonates de calcium CaCO ₃
980	v Si-O	Silicates de calcium hydratés C-S-H
3643	v O-H	Portlandite Ca(OH) ₂
3300-3450	v O-H	Eau H ₂ O

V.5. Analyse par MEB/EDS des échantillons hydratés

La microstructure des pâtes de clinker est déterminée par le microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-IT100 couplé à un détecteur de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les micrographies de la figure V. 16 montrent l'aspect général des échantillons CR (A), C1 (B), C3 (C), C5 (D), C10 (E) et C20 (F) après 90 jours d'hydratation. La structure des échantillons avec l'ajout d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti (C1 et C3) a une porosité importante par rapport à la pâte de clinker de référence, Figure V. 16 (A). Cela peut s'expliquer par la légèreté développée, ce qui concorde avec notre étude précédente [234]; elle a montré que l'ajout de nanoparticules est responsable de l'augmentation de la porosité accessible à l'eau et de la réduction de la densité apparente.

La comparaison de la pâte de clinker de référence et des pâtes contenant les nanoparticules révèle que les échantillons avec les ajouts présentent une meilleure répartition des phases C-S-H, ces phases étant plus prononcées dans les pâtes C3 et C10 (figure V. 16 (C), (E)); nous pouvons dire que, avec 10% d'ajouts, le processus de durcissement est meilleur par rapport aux autres mélanges et que la structure fibreuse est détectée comme la phase la plus dominante. On peut en conclure que l'effet positif du nanocomposite sur le taux de cristallisation peut s'expliquer par la présence de noyaux de cristallisation supplémentaires dans le système [225,226]. D'autre part, l'échantillon avec le pourcentage élevé d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti (C20)

présente un mélange compact, ce qui est dû au remplissage des pores par les nanoparticules, concluant ainsi la présence des éléments de base du C_Zn-Al-Ti.

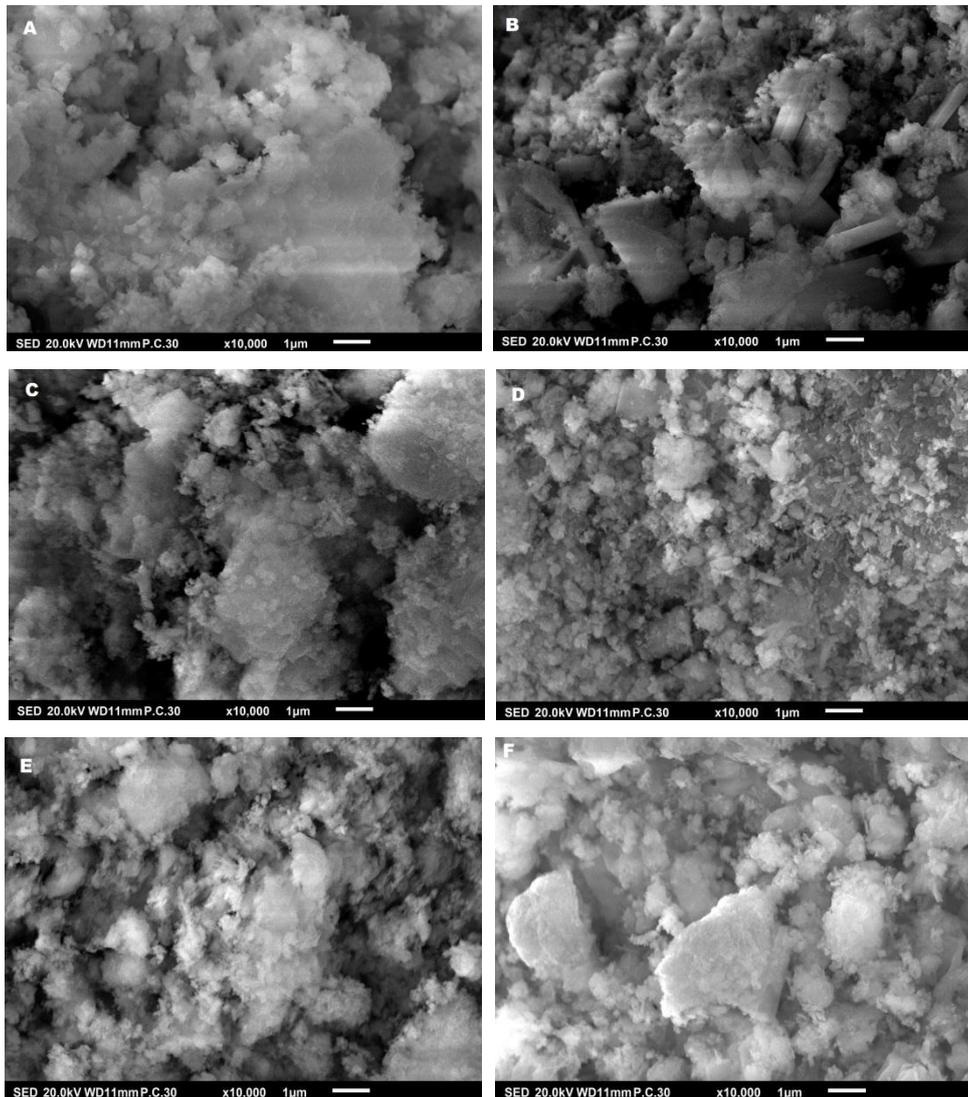


Figure V. 16 : Micrographes MEB de pâtes de clinker CR (A), C1 (B), C3 (C), C5 (D), C10 (E) et C20 (F) après 90 jours d'hydratation

- **Analyse dispersive en énergie (EDS)**

Une analyse approfondie à un grossissement de 40.000 sur certains échantillons (figure V. 16 - échantillon C10 à titre d'exemple) nous a permis de voir la microstructure en feuillets des hydroxydes doubles lamellaires ne dépassant pas les dimensions de 0,5 µm. Les analyses EDS en différents points de cette structure montrent l'incorporation des éléments Zn, Al et Ti dans des proportions variables.

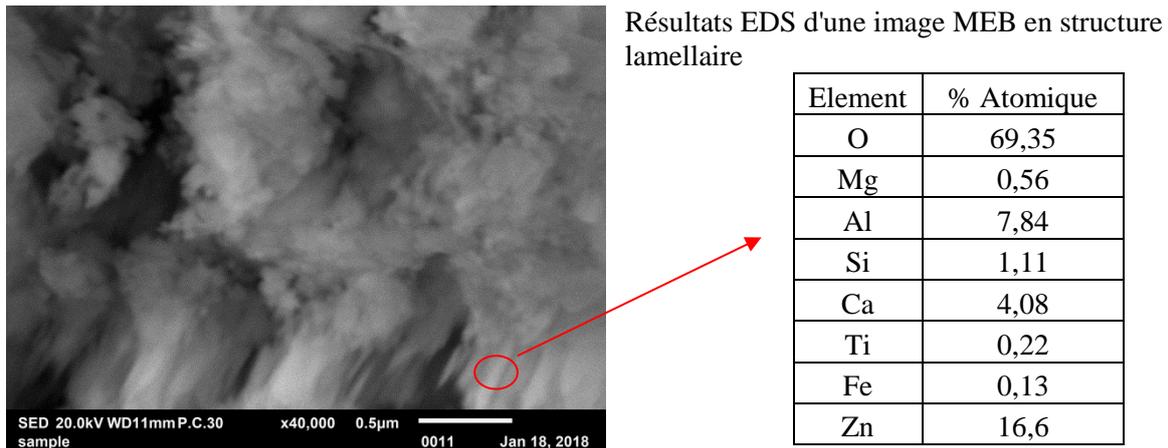


Figure V. 17 : Image MEB et analyse EDS - Echantillon C10

V.6. Interprétation structurale des phases C-S-H identifiées

Dans cette partie, nous avons choisi de présenter les structures des différents C-S-H formés dans les différentes pâtes de clinker. Les structures sont dessinées par le logiciel Diamond 2.1d [235] à partir des fichiers CIF (Crystallographic Information File) publiés dans la littérature.

Les principales phases formées au cours du processus d'hydratation des ciments Portland sont les suivantes: la Tobermorite $\text{Ca}_{4,5}\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [30,236] et la Jennite $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [237]. Selon les conditions de basse pression et de température lors de leur formation dans le ciment, ces composés sont faiblement cristallins (gels) ou s'assemblent uniquement en fragments structuraux [24,236]. Les fragments structuraux avec les groupes $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ se développent d'abord pour former des espèces plus longues qui forment finalement des chaînes infinies [24].

V.6.1. Structures des phases C-S-H

- **Clinotobermorite $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Ca/Si} = 0.83$**

La clinotobermorite $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{H}_2\text{O})_5$ est un minéral rare dont la structure est liée à la tobermorite 11 Å. Elle se caractérise par la présence de désordres structurales (mis en évidence par la diffusion des réflexions avec k impair) qui, jusqu'à présent, empêchaient la détermination de sa structure réelle [238]. La structure de la Clinotobermorite, décrite en 1997 par Hoffman et Ambrester [239], est très comparable à la Tobermorite d'Hamid [30], avec une maille décalée de $a/2$, $b/2$.

La Clinotobermorite cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P1 et les paramètres de maille suivants $a = 11.274 \text{ \AA}$, $b = 7.344 \text{ \AA}$, $c = 11.468 \text{ \AA}$, $\alpha = 99.1800^\circ$, $\beta = 97.1900^\circ$, $\gamma = 90.0300^\circ$ avec un volume de 929.77 \AA^3 [240]. Sa structure est formée par des doubles chaînes octaédriques de calcium qui sont connectées par les arêtes selon l'axe b (figure V. 18). Ces chaînes sont connectées entre elles par des tétraèdres de silicium conduisant à un réseau tridimensionnel délimitant des tunnels le long de la direction [100], dans lesquels les atomes de calcium et les molécules d'eau sont localisés.

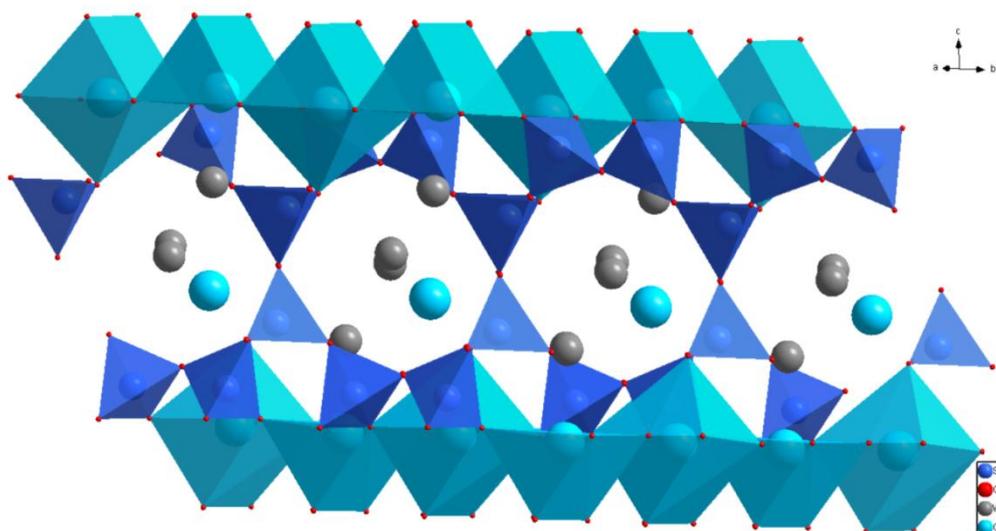


Figure V. 18 : Représentation schématique de la structure de la Clinotobermorite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène et les molécules d'eau sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge et en sphère grise

- **Rosehahnite $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}/\text{Si} = 1$**

La Rosenhahnite a été décrite pour la première fois en 1967 par Pabst et *al.* [241] en Californie. Elle est en forme de grains fins brisés de couleur chamois à blanche. Pabst et *al.* ont proposé la formule chimique de la rosenhahnite sous la forme $(\text{CaSiO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils ont montré que la déshydratation complète des cristaux de rosenhahnite à $420 - 540 \text{ }^\circ\text{C}$ produisait des monocristaux de $\beta\text{-CaSiO}_3$ (wollastonite), qui maintenaient une relation topotactique parfaite avec la Rosenhahnite mère [242].

La Rosenhahnite cristallise dans un système triclinique dont les dimensions sont : $a = 6.9550 \text{ \AA}$, $b = 9.4840 \text{ \AA}$, $c = 6.8120 \text{ \AA}$, $\alpha = 108.6400^\circ$, $\beta = 94.8400^\circ$, $\gamma = 95.8900^\circ$ et $V = 420.23 \text{ \AA}^3$;

groupe d'espace $P\bar{1}$ [242]. Sa structure est formée à partir des polyèdres de calcium et des tétraèdres de silicium SiO_4 , ces derniers sont liés entre eux par les sommets pour former le groupement $Si_3O_9(OH)_2$ (figure V. 19). L'octaèdre de calcium est lié à deux polyèdres CaO_7 par deux arêtes opposées donnant naissance à un trimère. Deux trimères sont connectés afin de former un hexamère qui est parallèle à la direction [110]. L'hexamère est lié avec le trisilicate $Si_3O_9(OH)_2$ pour former une charpente tridimensionnelle.

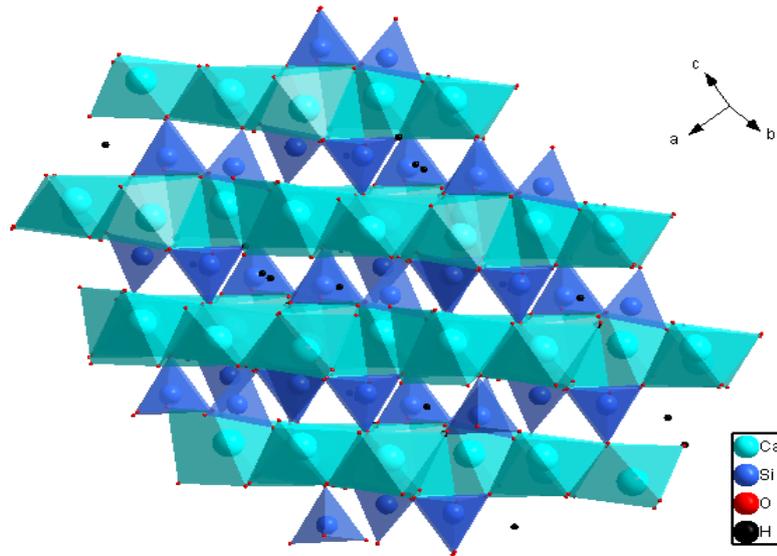


Figure V. 19 : Représentation schématique de la structure de la Roseahnite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène et les molécules d'eau sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge et en sphère noire

- **Silicates de calcium hydratés $Ca_6Si_3O_{12}.H_2O$, $Ca/Si = 2$**

Dans la littérature, la formule la plus proche au $Ca_6Si_3O_{12}.H_2O$ est attribuée à la Dellaite. Cette dernière est un minéral de silicate bicalcique hydraté très rare de formule ; $Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$ ou $3(Ca_2SiO_4).H_2O$, qui a été découvert pour la première fois par Agrell en 1965 à Kilchoan, en Écosse. Son équivalent synthétique a été étudié comme phase majeure d'hydrate de silicate de calcium (γ - C_6S_3H dans le système C-S-H) dans l'industrie du ciment [243].

Les paramètres du réseau direct des silicates de calcium hydratés sont $a = 6.8500 \text{ \AA}$, $b = 6.9500 \text{ \AA}$, $c = 12.9000 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.7500^\circ$, $\beta = 97.3300^\circ$, $\gamma = 98.2500^\circ$ et $V = 602.51 \text{ \AA}^3$; groupe d'espace $P\bar{1}$ [244]. La structure du $Ca_6Si_3O_{12}.H_2O$ est formée d'octaèdres de calcium et de

tétraèdres de silicium (figure V. 20). En effet, les octaèdres de calcium sont liés entre eux, de manière désordonnée et périodique, par les arêtes et par les sommets. Deux tétraèdres de silicium sont connectés avec les octaèdres par les sommets et le troisième est lié par les arêtes. Cette connexion conduit à une charpente tridimensionnelle. Les molécules d'eau sont localisées entre les polyèdres et absentes dans l'espace inter-foliaire.

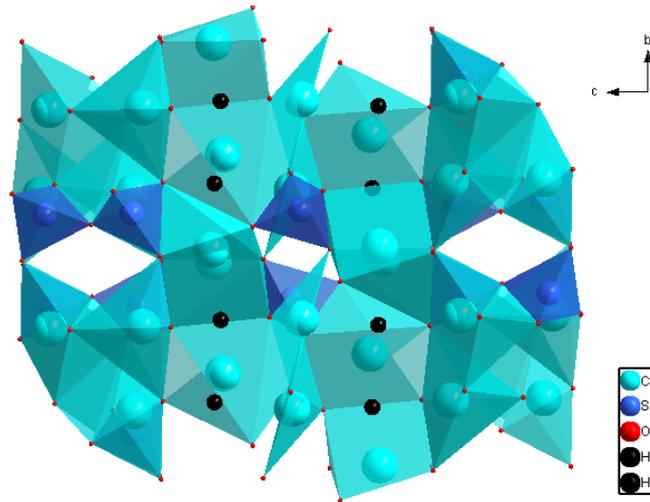


Figure V. 20 : Représentation schématique de la structure des Silicates de calcium hydratés. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène et les molécules d'eau sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge et en sphère noire

- **Reinhardbraunsite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$, $\text{Ca/Si} = 2.5$**

La Reinhardbraunsite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ a été synthétisée pour la première fois par Buckle et Taylor en 1958. D'après les propriétés cristallographiques, ils ont conclu qu'il s'agissait de l'analogue en calcium du minéral Chondrodite $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{F},\text{OH})_2$ et que, par conséquent, le nom équivalent "Calcio-Chondrodite" avait été choisi. Leurs cristaux sont translucides à transparents, de couleur rose pâle, lustrés et striés de blanc. Le nom minéral "Reinhardbraunsite" a été proposé par les auteurs à la mémoire du minéralogiste bien connu Reinhard Brauns (1861-1937) de l'Université de Bonn, Allemagne [245].

La Reinhardbraunsite cristallise dans le système monoclinique, $P 2_1/b$, avec $a = 8.9207 \text{ \AA}$, $b = 11.4481 \text{ \AA}$, $c = 5.0759 \text{ \AA}$, $\gamma = 108.3200^\circ$ et $V = 492.10 \text{ \AA}^3$ [246]. D'après la figure V. 21, la structure de la Reinhardbraunsite est constituée d'une chaîne en zigzag infinie d'octaèdres de

calcium le long de l'axe b. Ces feuillets créent des espaces où les atomes de calcium s'insèrent. Les molécules d'eau ne sont pas présentes dans cette structure puisque les atomes d'oxygènes et d'hydrogènes sont liés de façon à former l'hydroxyde OH.

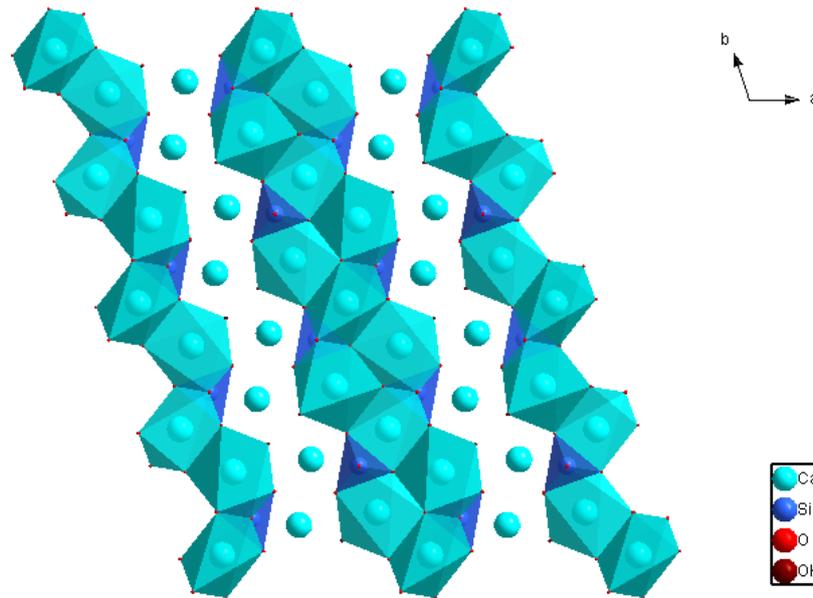


Figure V. 21 : Représentation schématique de la structure de la Reinhardbraunsite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate et les atomes d'oxygène sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé et en sphère rouge

Nous pouvons conclure que les C-S-H ayant les rapports Ca/Si les plus élevés ont les chaînes les plus courtes, et par conséquent les espaces inter-foliaires sont plus réduits. Cette modification de la polymérisation des chaînes de silicium est due à l'insertion d'ions calcium dans l'inter-foliaire qui crée des lacunes par soustraction des tétraèdres pontant [247].

Selon A. Nonat et X. Lecoq [26], l'augmentation du rapport Ca/Si dans un intervalle inférieur à 1.5 est principalement due à l'élimination des tétraèdres pontant et à l'insertion d'ions de calcium afin d'équilibrer les charges SiO_4^{4-} . Tandis quand le rapport $\text{Ca/Si} > 1.8$, l'augmentation est due à l'insertion d'ions calcium pour équilibrer les anions OH^- qui peuvent être localisés dans la structure à la place des silicates de pontage manquants. Les changements les plus significatifs dans la structure des C-S-H quand le rapport Ca/Si augmente sont la

diminution à la fois de la longueur des chaînes de silicate et de la distance entre les couches des C-S-H.

V.6.2. Structures des phases C-Z-S-H

- **Clinohédrite $\text{CaZn}(\text{SiO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca/Si} = 0.25$**

La Clinohédrite est un minéral silicaté rare. Sa composition chimique est un silicate hydraté de calcium et de zinc; $\text{CaZn}(\text{SiO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Elle cristallise dans le système monoclinique et elle est généralement incolore ou de couleur blanche à améthyste. Elle a été trouvée dans les mines de zinc de Franklin, New Jersey, États-Unis d'Amérique, en association avec d'autres minéraux de calcium et de zinc [248]. La Clinohédrite a été décrite pour la première fois en 1898 et tire son nom de la morphologie cristalline du grec Klino pour l'inclinaison et du Hedra pour le caractère facial incliné [249].

La Clinohédrite possède une maille monoclinique avec un groupe d'espace Cc et de paramètres $a = 5.0900 \text{ \AA}$, $b = 15.8290 \text{ \AA}$, $c = 5.3860 \text{ \AA}$, $\beta = 103.2600^\circ$ et $V = 422.38 \text{ \AA}^3$ [248]. La structure est formée par les polyèdres de calcium et de silicium comme le montre la figure V. 22. Les tétraèdres de SiO_4 ne forment pas des pyrosilicates $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ mais sont isolés. Les atomes de Zn sont coordonnés par quatre oxygènes formant un tétraèdre et les atomes de calcium sont liés à six atomes d'oxygène donnant naissance à un octaèdre déformé. L'atome d'oxygène de la molécule H_2O est lié uniquement à l'octaèdre de calcium.

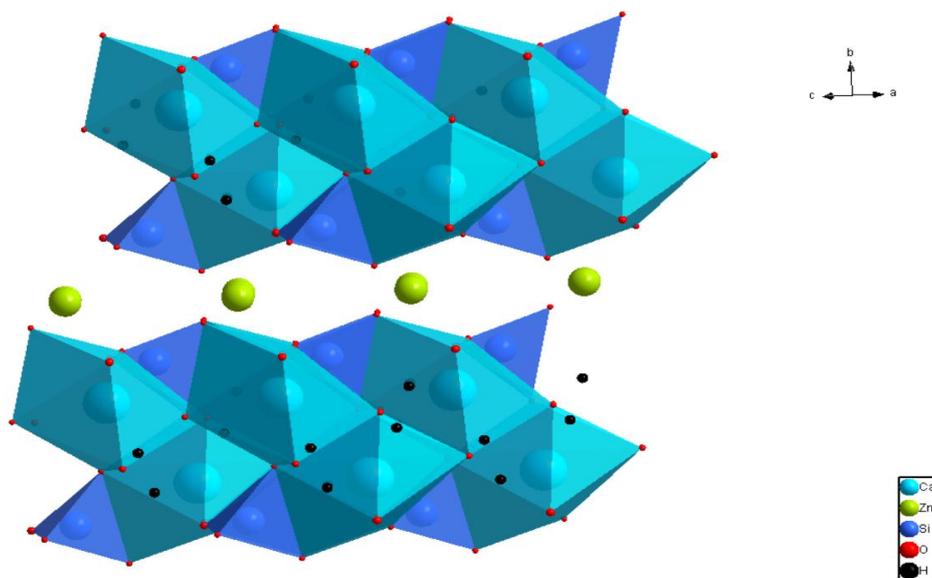


Figure V. 22 : Représentation schématique de la structure de la Clinohedrite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène, les molécules d'eau et les atomes de zinc sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge, en sphère noire et en sphère verte

- **Junitoite $\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ca/Si = 0.5**

La Junitoite est un minéral de formule $\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Elle a été découverte à l'Arizona, États-Unis et décrite en 1976. Ce minéral est nommé en l'honneur du chimiste des minéraux Jun Ito (1926–1978). La Junitoite est transparente à translucide et peut être incolore, blanche laiteuse ou coloré en raison de son altération. Les cristaux peuvent atteindre 5 millimètres ayant des faces de grande qualité [250].

La Junitoite cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace $\text{Ama}2$, les paramètres de maille sont les suivants : $a = 12.510 \text{ \AA}$, $b = 6.318 \text{ \AA}$, $c = 8.561 \text{ \AA}$ et $V = 676.48 \text{ \AA}^3$ [251]. La figure V. 23 est une vue suivant $[001]$ d'une partie de la structure délimitée approximativement par $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Deux tétraèdres de silicium sont liés entre eux par les sommets en formant un groupement pyrosilicate. Ce groupement est lié à un octaèdre de calcium par l'oxygène pontant, en formant une chaîne le long de l'axe c . Ces chaînes sont liées entre elles par les tétraèdres de zinc.

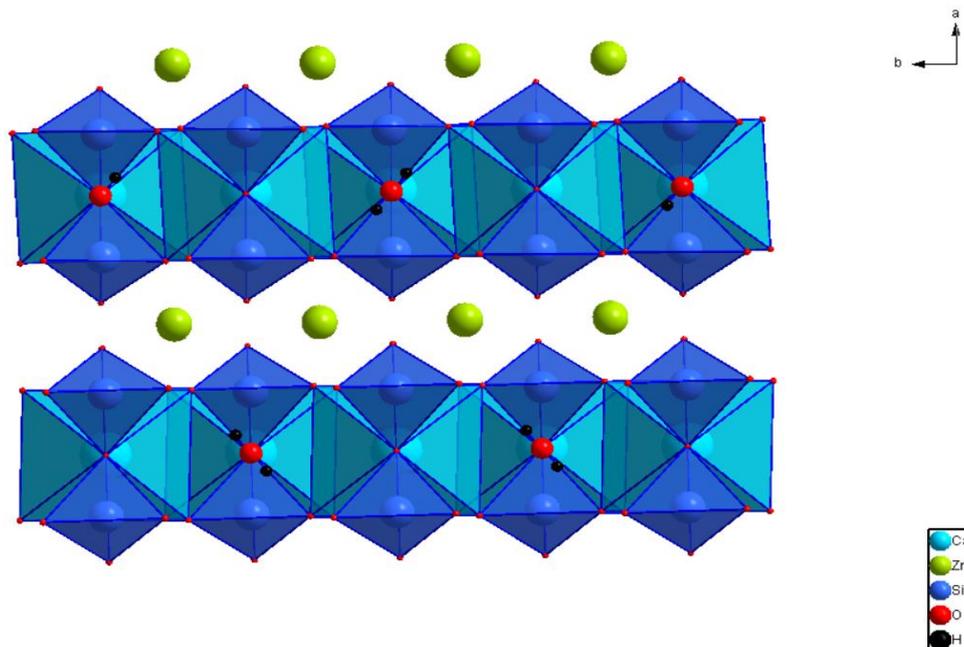


Figure V. 23: Représentation schématique de la structure de la Junitoite. Les octaèdres de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène, les molécules d'eau et les atomes de

zinc sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge, en sphère noire et en sphère verte

Comme il est connu, le zinc retarde l'hydratation du ciment en formant une couche d'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) amorphe ou de zincate de calcium ($\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) cristallin autour des grains anhydres au début de l'hydratation [64,252]. Comme le zincate de calcium disparaît au cours de l'hydratation du ciment, certains auteurs ont estimé que le zinc se fixait davantage dans la portlandite [253]. Cependant, plus récemment, le rôle du gel C-S-H en tant que moyen de fixation le plus probable a été de plus en plus reconnu [49,51,254]. En particulier, l'incorporation de Zn^{2+} dans la couche intermédiaire de C-S-H (I) [254]. Des travaux récents ont montré que les cations de métaux lourds, y compris le Zn^{2+} , peuvent remplacer le Ca^{2+} et être incorporés dans les C-S-H [53].

V.6.3. Structures des phases C-A-S-H

- **Gismondine $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Ca/Si = 0.5**

Le C-A-S-H est un hydrate de silicate de calcium dont il s'agit d'une forme structurellement imparfaite de la Tobermorite 14 \AA de composition et de longueur variables en anions (alumino) silicate [255]. La Gismondine est un minéral de type C-A-S-H dont la formule chimique est de $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Elle appartient à la famille des zéolites (cristaux formés d'un squelette microporeux d'aluminosilicate où les espaces vides connexes sont occupés par des molécules d'eau et des cations) ou un aluminosilicate de calcium hydraté. La Gismondine forme des cristaux incolores, bipyramidaux. Elle a été nommée en l'honneur du minéralogiste italien Carlo Giuseppe Gismondi (1762-1824). De nombreux spécimens ont été trouvés en Irlande et en Islande dans des laves basaltiques, ainsi que d'autres zéolites [256].

La structure de la Gismondine adapte une maille monoclinique avec le groupe d'espace $P 2_1/c$ (14) et les paramètres de maille : $a = 10,0197 \text{ \AA}$, $b = 10,6347 \text{ \AA}$, $c = 9,8323 \text{ \AA}$, $\beta = 92,511^\circ$ et un volume $V = 1046.69 \text{ \AA}^3$ [257]. La structure est formée par des rubans, construites de quatre chaînons de tétraèdres de silicium et d'aluminium et s'étendent dans les directions a et c . Ces rubans sont reliés latéralement pour former deux ensembles de canaux délimités par des anneaux presque circulaires à huit chaînons parallèle aux directions a et c (figure V. 24). Cette structure est ouverte avec des faibles pores.

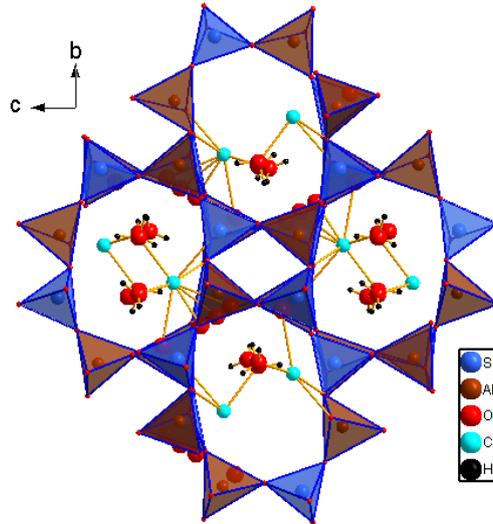


Figure V. 24 : Représentation schématique de la structure de la Gismondine. Les atomes de calcium, les chaînes de silicate, les atomes d'oxygène, les molécules d'eau et les atomes d'aluminium sont indiqués respectivement en bleu clair, en tétraèdre bleu foncé, en sphère rouge, en sphère noire et en sphère grenat

Des études ont montré qu'en présence d'ions aluminates avec les C-S-H, il se produit une substitution du silicium par de l'aluminium et qu'il se limite aux tétraèdres pontants [48]. Nous pouvons conclure que, dans les produits d'hydratation des pâtes de ciment Portland, Al^{3+} peut se présenter comme un substituant dans les C-S-H pour former le C-A-S-H.

V.7. Performance photocatalytique

Dans le chapitre III, nous avons étudié l'activité photocatalytique de la poudre d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti seule, les résultats ont montré d'excellentes performances de la dégradation de BM sous la lumière UV par rapport aux nanoparticules de TiO_2 commerciales et de C_Zn-Al. Le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène était presque de 100%, tandis que le TiO_2 n'atteint que 66% dans les mêmes conditions en 20 minutes, c'est pour cette raison que nous avons étudié cette poudre comme ajouts aux pâtes de clinker.

Dans cette partie, la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse sous irradiation UV est étudiée afin de tester l'activité photocatalytique des échantillons CR, C1, C3, C5, C10 et C20. La figure V. 25 montre la dégradation du BM en présence des échantillons préparés à

différents pourcentages (1%, 3%, 5%, 10% et 20%) pendant 6 mois d'hydratation sous l'eau. Les activités photocatalytiques sont respectivement de 8%, 9%, 18%, 26% et 27%, après irradiation pendant 4h. L'activité élevée peut être attribuée à la diffusion et à la séparation des paires électron-trou qui peuvent être fournies à partir des oxydes mixtes ajoutés ou à partir de l'efficacité de la séparation des porteurs de charge photogénérés et la migration rapide et facile des paires électron-trou photogénérées [258,259].

Nous constatons qu'en augmentant le pourcentage d'oxydes mixtes, l'activité photocatalytique devient plus importante. Ceci est dû à l'intercalation des différents anions qui peuvent modifier la distance inter-couche fournie par la forme lamellaire des HDL. Ces espaces facilitent la réaction entre les paires e^-/h^+ photogénérées et diminuent le taux de recombinaison des porteurs de charge [260,261]. L'amélioration de l'activité peut être attribuée aux matériaux HDL riches en groupes OH. Les groupes hydroxyle dans la surface peuvent être facilement convertis en radicaux OH^\bullet , qui sont les principales espèces responsables de la dégradation du colorant [262,263].

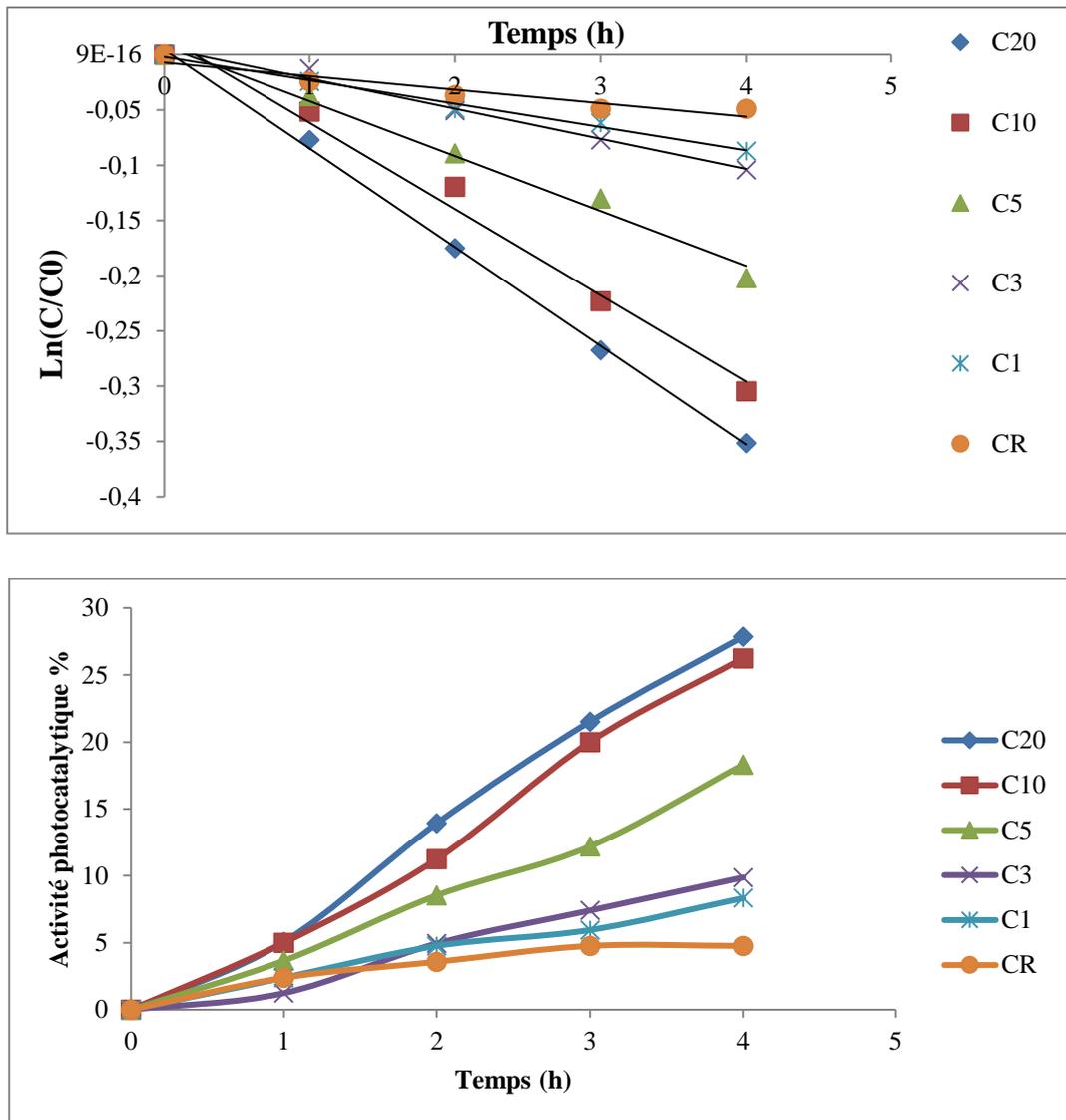


Figure V. 25 : Activité photocatalytique et $\ln(C/C_0)$ des pâtes de clinker CR, C1, C3, C5, C10 et C20 après 6 mois

V.8. Conclusion

Selon les résultats obtenus dans ce chapitre, nous pouvons confirmer que l'introduction de la poudre de photocatalyseur C_Zn-Al-Ti sur les pâtes de clinker confère de meilleures propriétés photocatalytiques. Les conclusions à tirer sont les suivantes:

- Les résultats de DRX montrent, en fonction du temps d'hydratation, une diminution des phases anhydres et une augmentation des phases hydratées. Les éléments de base de l'ajout C_Zn-Ti-Al interagissent dans les phases C-S-H qui se présentent sous différentes formes de phases comprenant Al et Zn et se présentent sous différents

oxydes, montrant une bonne incorporation dans les phases des silicates de calcium hydratés. L'évolution du rapport Ca/Si dans les phases cristallines hydratées montre une augmentation progressive qui se stabilise après 28 jours pour les échantillons contenant les proportions importantes d'oxydes mixtes. Le rapport Ca/Si ne dépasse pas 0,649 et, par conséquent, les particules des C-S-H modifiées formées sont de type I (structure similaire à la Tobermorite).

- Les images de MEB montrent que les pâtes contenant les ajouts présentent une meilleure répartition des phases C-S-H; cet effet positif du nanocomposite sur la vitesse de cristallisation pourrait s'expliquer par la présence de noyaux de cristallisation supplémentaires dans le système. L'analyse MEB confirme la présence d'éléments de base des Zn-Al-Ti HDL ne dépassant pas les dimensions de 0,5 μm .
- L'étude photocatalytique conclue que l'effet synergique entre le TiO_2 et le Zn-Al HDL contribue aux performances photocatalytiques globales et que plus le pourcentage d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti est élevé dans la matrice du liant, plus l'activité photocatalytique augmente.

**Chapitre VI : Synthèse et caractérisation d'un
mortier à base de poudre de coquillage et
nanocomposites C_Zn-Al-Ti**

VI.1. Introduction

Chaque année, une grande quantité de coquillages est jetée sur les côtes des mers et des océans du monde, ces déchets peuvent provoquer des problèmes environnementaux. La meilleure solution pour surmonter l'impact environnemental de ces déchets est de les réutiliser. Ballester et *al.* [264] ont constaté que l'ajout de poudre de coquillage dans les mortiers a amélioré la résistance à la compression et à la flexion. D'autres études [265, 266] ont démontré qu'en raison de la surface lisse et la grande taille des particules de la poudre de coquillage, elle pouvait avoir un impact négatif sur les propriétés mécaniques du mortier. Il est à noter que les poudres de coquillage sont entièrement constituées de carbonate de calcium avec peu d'impuretés [267, 268]. Lorsque ces poudres sont introduites dans le béton, l'ouvrabilité diminue avec le degré de substitution. Il a été constaté que l'ajout de la poudre de coquillage ne provoque pas de diminution de la résistance à la compression du béton à l'âge de 28 jours [269]. Le remplacement partiel du sable par de la poudre de coquillage dans le béton a un effet positif sur la résistance et la perméabilité à l'eau. Cependant, la poudre de coquillage n'a aucun effet négatif sur la carbonatation du béton [270].

La recherche menée dans ce chapitre consiste à étudier le comportement hydraulique et mécanique de mélanges de mortier à base de poudres de coquillage associées aux photocatalyseurs et nanocomposites C_Zn-Al-Ti dans le but de montrer que ses propriétés sont semblables à celles des mortiers normaux.

VI.2. Matériaux de départ et préparation des mortiers

VI.2.1. Matériaux de départ

Les matériaux utilisés pour la confection des mortiers normalisés sont :

- Ciment CEM I 52,5 N PM ES CP2 provient de la Lafarge France et se compose de 95 à 100% de clinker et de 0 à 5% de constituants secondaires.
- Sable normalisé CECN EN 196-1, il contient des grains fins, moyens et gros. Ce sable est fourni en sac de 1350 ± 5 g.
- Poudre de coquillage ($d < 100 \mu\text{m}$), dont l'analyse chimique indique une forte présence de calcium avec des traces de magnésium, du sodium et du phosphore (Tableau VI. 1).
- Poudre de TiO_2 anatase

- Poudre d'hydroxydes doubles lamellaires calcinés C_Zn-Al-Ti

Tableau VI. 1: Analyse chimique de la poudre de coquillage PC (% en masse)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SrO	PAF*
PC %	-	-	-	48	0.5	-	-	-	-	0.01	0.3	0.04	51

* : PAF : Perte au feu.

VI.2.2. Formulation des mortiers

Le choix de réaliser un mortier normalisé car il sert à définir certaines caractéristiques d'un liant (ciment + ajout) notamment sa classe vraie. Ce mortier est confectionné conformément à la norme NF EN 196-1 avec la composition suivante pour 3 éprouvettes :

- Sable : 1350g
- Liant : 450g
- Eau : 225g (E/C= 0,5)

Tableau VI. 2 : Formulation des éprouvettes cylindriques et prismatiques

Mortiers	Sable (S) %	Eau %	Liant			
			Ciment (C) %	Coquillage (O) %	TiO ₂ (T) %	C_Zn-Al-Ti (N) %
CS	66,7	11,1	22,2	0	0	0
CSO5	66,7	11,1	17,2	5	0	0
CSO5T1	66,7	11,1	16,2	5	1	0
CSO5N1	66,7	11,1	16,2	5	0	1
CSO5N3	66,7	11,1	14,2	5	0	3
CSO10	66,7	11,1	12,2	10	0	0
CSO10T1	66,7	11,1	11,2	10	1	0
CSO10N1	66,7	11,1	11,2	10	0	1
CSO10N3	66,7	11,1	9,2	10	0	3

VI.2.3. Préparation des éprouvettes et conditions de cure

Gâchage

Avant de préparer les mortiers, le ciment avec les différents ajouts (liant) sont homogénéisés dans un malaxeur (KitchenAid, photo VI. 1 (A)) selon le protocole suivant :

- a) Ajout du ciment dans la cuve du malaxeur
- b) Ajout de la moitié du liant suivi de malaxage à vitesse lente pendant 2 minutes
- c) Arrêt du malaxeur et raclage du fond et des parois de la cuve pour assurer une bonne homogénéisation
- d) Ajout de la deuxième moitié du liant et malaxage pendant 2 minutes à vitesse lente
- e) Arrêt du malaxeur et raclage du fond et des parois de la cuve pour assurer une bonne homogénéisation
- f) Malaxage pendant 3 minutes.



A



B

Photo VI. 1 : Malaxeurs pour la préparation du liant (A) et la confection des mortiers (B)

La gâchée est réalisée pendant 4 minutes conformément aux prescriptions de la norme NF EN 196-1 selon les étapes suivantes :

- a) Ajout de l'eau en premier dans la cuve du malaxeur (Batteur SAMA de 10 litres, photo VI. 1 (B)), puis ajout du liant et malaxage pendant 30s.
- b) Versement de sable en 30s au cours du malaxage.
- c) Augmentation de la vitesse de malaxage pendant 30s.
- d) Arrêt du malaxage pendant 1min 30s en ramenant à la spatule ce qui est au fond et au bord du bol vers le centre.
- e) Reprise du malaxage à grande vitesse pendant 1min et confection des éprouvettes.

Les mortiers sont confectionnés sur deux types d'éprouvettes : des éprouvettes cylindriques Ø4xh8 cm et prismatiques 4x4x16 cm (Photo VI. 2). Tous les moules sont en PVC et le moule prismatique contient 6 éprouvettes. Les éprouvettes cylindriques sont réservées à la caractérisation de la durabilité des mortiers et les prismatiques à la détermination de la résistance mécanique après 28 jours de cure dans l'eau.



Photo VI. 2 : Les moules pour la confection des éprouvettes

Démoulage et cure

Les moules sont placés dans une chambre humide avec une température moyenne de 20 ± 2 °C et humidité relative supérieure à 95%. Après 24h, les éprouvettes sont démoulées puis conservées dans un bac d'eau conditionnée à 20 ± 2 °C (Photo VI. 3). Les éprouvettes cylindriques Ø4xh8 cm sont utilisées pour mesurer la masse volumique apparente, la porosité accessible à l'eau et la perméabilité après 28 jours de cure dans l'eau. Les éprouvettes prismatiques 4×4×16 cm sont soumises à l'essai de compression et à l'essai de flexion 3 points après 28 jours.



Photo VI. 3 : Bac d'eau pour la conservation des éprouvettes

VI.3. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau

La Figure VI. 1 présente l'évolution de la masse volumique des éprouvettes $\text{Ø}4\text{x}8$ cm après 28 jours de cure dans l'eau à 20°C en fonction des différents mortiers. La valeur de chaque échantillon dans cette figure correspond à la moyenne des résultats obtenus sur trois éprouvettes. Nous observons une décroissance régulière de la masse volumique avec les différents ajouts. Cette baisse peut être attribuée à la présence d'une porosité plus importante dans les éprouvettes, ou bien par le fait que la poudre de coquillage a une masse volumique plus faible que le ciment. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la surface spécifique pratique des ajouts est plus importante que celle du ciment, plus les grains de la poudre sont fins plus la surface spécifique est importante [271]. Ceci peut avoir une bonne influence sur la légèreté des mortiers. Cependant, il est nécessaire d'ajouter plus d'eau dans le mélange si nous voulons avoir la même fluidité que le mortier de référence. Rappelant que le rapport E/C a été fixé à 0,5, par conséquent la fluidité du mortier décroît en fonction de la teneur en ajout.

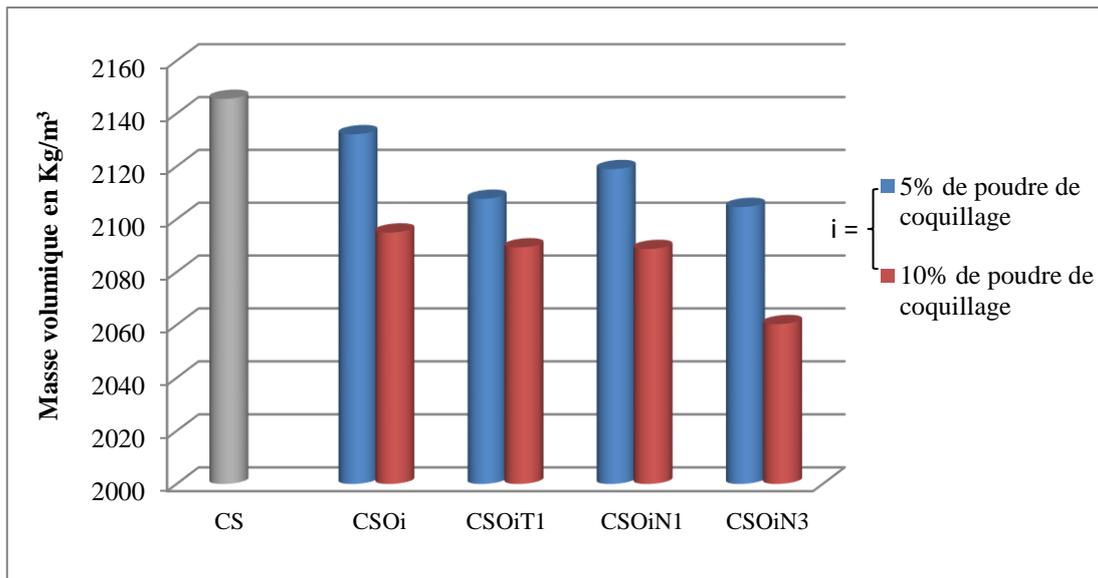


Figure VI. 1 : Masse volumique apparente des éprouvettes après 28 jours de cure dans l'eau

La porosité accessible à l'eau est un paramètre étroitement lié à la durabilité du matériau qui permet de quantifier le volume relatif des vides mais non sa connectivité [272]. La figure VI. 2 présente l'évolution de la porosité accessible à l'eau des mortiers en fonction des différents liants après 28 jours de cure dans l'eau. Dans cet essai, nous avons utilisé les mêmes mortiers qui ont servi à déterminer la masse volumique. Nous remarquons que la porosité accessible à l'eau évolue de façon inverse à la masse volumique.

Nous pouvons conclure de cette étude que la substitution partielle de ciment par la poudre de coquillage et les nanocomposites dans les mortiers cause une augmentation de la porosité accessible à l'eau et en même temps une baisse de la masse volumique apparente. Ainsi, la porosité accessible à l'eau est un paramètre important lors de l'interprétation des études de durabilité [273]. Le principal risque identifié en termes de durabilité des bétons est la pénétration des agents agressifs qui s'effectue principalement par transport à travers la porosité du milieu cimentaire [274].

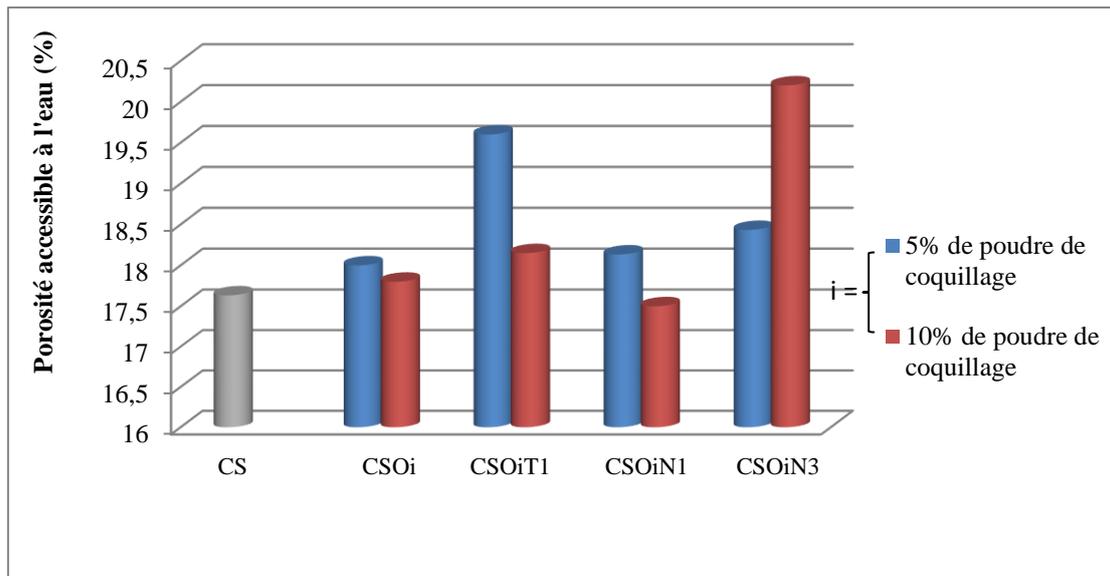


Figure VI. 2 : Porosité accessible à l'eau des éprouvettes après 28 jours de cure dans l'eau

VI.4. Perméabilité apparente

Nous avons utilisé les mêmes éprouvettes servies pour les tests de la masse volumique et la porosité accessible à l'eau après séchage à 105 °C. Les résultats des mesures sont présentés dans la figure VI. 3. Chaque valeur correspond à la moyenne des mesures réalisées sur trois éprouvettes. Les principales observations sont les suivantes :

- Tous les mortiers étudiés ont une perméabilité relativement faible de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-17} m^2 . Ces valeurs sont comparables à celle d'un béton ordinaire observé par Picandet [275].
- A l'exception du mortier CS05N3, les mortiers contenant les ajouts ont une perméabilité supérieure ou égale à celle du mortier de référence. Ce résultat est en concordance avec l'augmentation de la porosité observée par les mesures précédentes.
- La plus grande valeur de perméabilité est observée pour l'échantillon CS05T1.

Ces résultats montrent que l'introduction de la poudre de coquillage et des nanocomposites dans les mortiers en substitution du ciment ne nuit pas à la perméabilité du mortier. Bien que les mortiers contenant les ajouts ont des porosités accessibles à l'eau supérieures à celles du mortier de référence, leur perméabilité reste presque du même ordre de grandeur. On peut en déduire que ces porosités existent localement, et que l'introduction de ces ajouts ne fait pas augmenter la connectivité de ces porosités. D'une certaine manière, c'est un effet positif pour la durabilité du matériau [276]. La perméabilité aux gaz est considérée comme un indicateur majeur de la

durabilité du matériau, car elle régit la pénétration d'agents agressifs gazeux, comme le dioxyde de carbone ainsi que le transfert de vapeur d'eau liée au séchage du matériau [277].

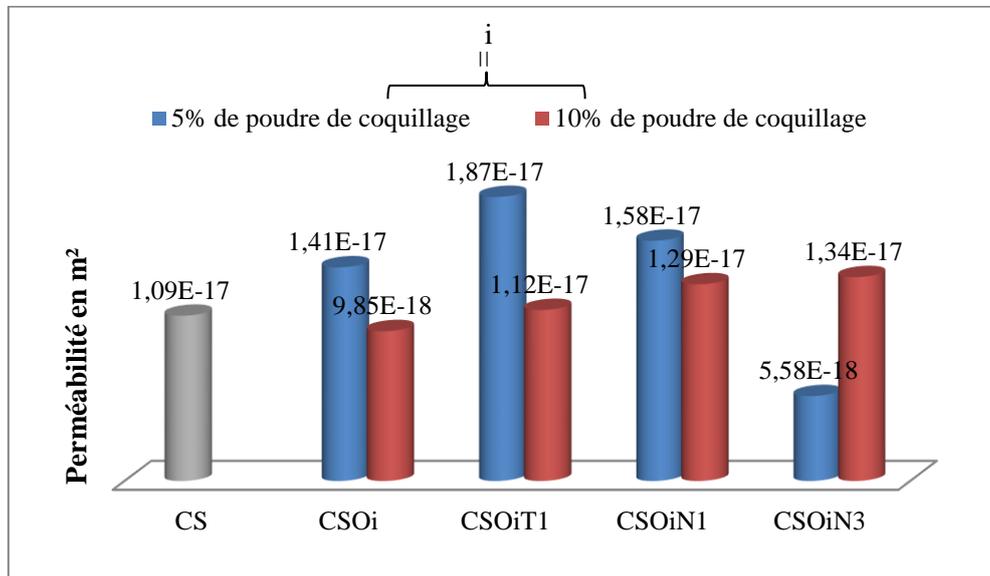


Figure VI. 3 : Perméabilité des éprouvettes de 28 jours de cure dans l'eau

VI.6. Résistance à la compression et à la flexion

La résistance à la compression est un critère important pour caractériser la réussite de la valorisation et définir la classe de la résistance des mortiers. La Figure VI. 4 représente l'évolution des résistances à la compression à 28 jours en fonction du pourcentage des différents mortiers. La résistance à la compression du mortier de référence est égale à 56,42 MPa étant la valeur maximale et qui dépasse de loin la résistance à la compression du ciment pur CEM I qui égale à 52,5 MPa. La valeur minimale de résistance dans cette figure est égale à 46,33 MPa observé pour le mortier CSO5N3. Nous obtenons pour les autres mortiers CSO5 / CSO10 / CSO5T1 / CSO10T1 / CSO5T1 / CSO10N1 / CSO10N3 les valeurs de 53,12 / 50,87 / 49,2 / 50,47 / 53,12 / 49,7 / 49,05 MPa, respectivement. Ces valeurs sont proches de la résistance à la compression du ciment pur. Nous pouvons en conclure que le remplacement d'une partie du ciment CEM I par les ajouts conduit à une légère baisse de la résistance à la compression. Ces résultats ne sont pas surprenants puisque les nanocomposites ajoutés n'ont pas les mêmes performances que le ciment Portland CEM I.

D'autre part, les résistances à la compression des mortiers contenant 10% de poudre de coquillage, à l'exception du mortier CSO10, sont nettement supérieures à ceux des mortiers avec 5% de poudre de coquillage. Ce résultat est comparable à celui observé par R. Chaid et *al.* [278] sur l'augmentation du pourcentage de calcaire qui est responsable de l'évolution mécanique, les calcaires agissent favorablement sur les propriétés mécaniques des bétons. En plus de leur rôle granulaire entraînant une compacité accrue et par voie de conséquence des résistances plus élevées. Selon Husson [279], les fillers calcaire peuvent avoir un effet accélérateur et participent à la formation des espèces hydratées suite à leur interaction avec le silicate tricalcique du ciment.

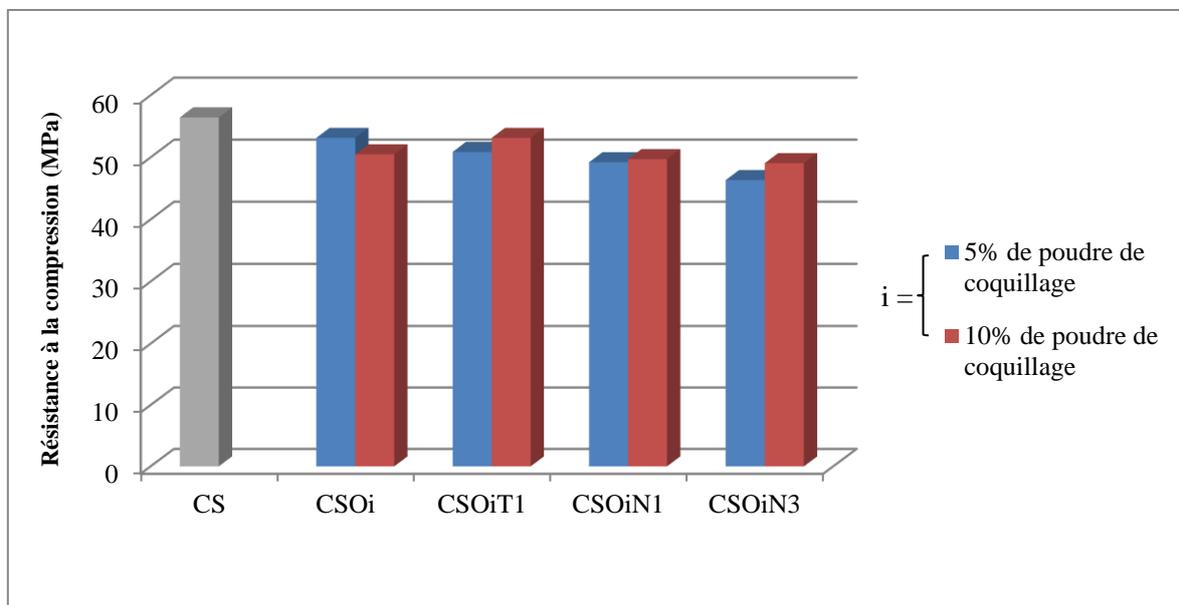


Figure VI. 4 : Résistance à la compression des éprouvettes de 4×4×16 cm après 28 jours de cure dans l'eau

Le développement de la résistance à la flexion pour les différents types de mortiers conservés dans l'eau est donné par la figure VI. 5. La résistance à la flexion diminue pour tous les mortiers à l'exception du mélange CSO5N1 et CSO5. La résistance la plus importante observée correspond au mortier CSO5N1. L'interprétation des résultats est identique à celle faite pour la résistance à la compression.

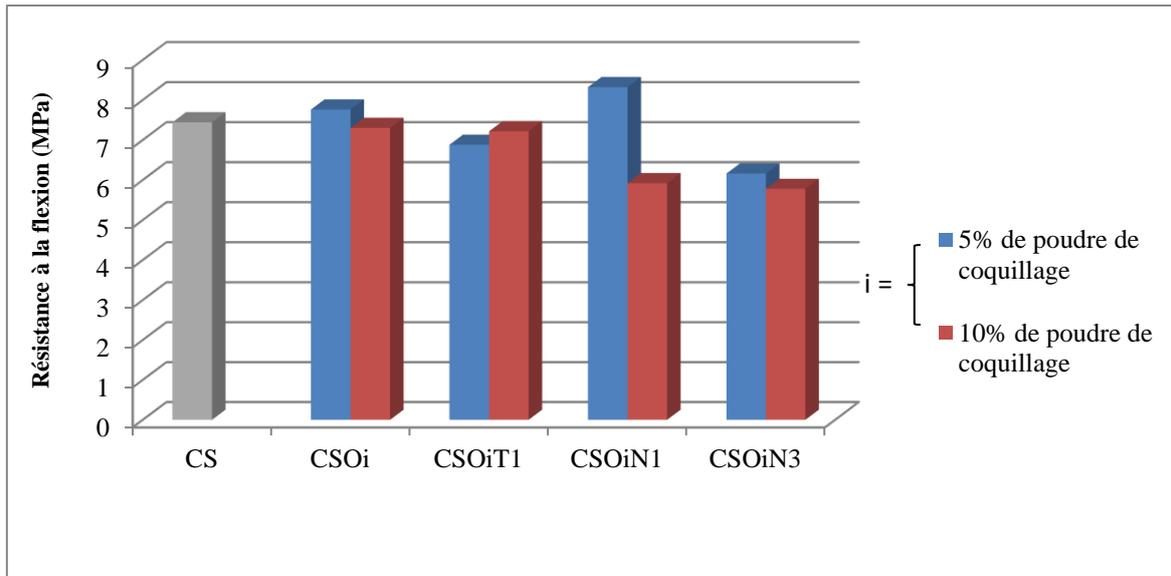


Figure VI. 5 : Résistance à la flexion des éprouvettes de 4×4×16 cm après 28 jours de cure dans l'eau

Selon S. Assié [280] et A. Bessa et *al.* [281], la première caractéristique qu'il convient de représenter en fonction de la résistance mécanique est la porosité accessible à l'eau. Ce paramètre est donc directement lié à la résistance mécanique du béton. En effet, dans notre étude, les résultats montrent que lorsque la porosité augmente, les résistances à la flexion et à la compression diminuent. Les mortiers CSOiN3 qui montrent les faibles valeurs des résistances, présentent aussi les valeurs les plus élevées de la porosité accessible à l'eau.

VI.7. Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie à Dispersion d'Energie

Dans cette partie, la microstructure est déterminée par un microscope électronique à balayage JEOL JSM-7100F couplé à un détecteur de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). L'observation au microscope électronique à balayage révèle la morphologie des composants communs des mortiers (C-S-H, Ettringite,...), et fournit une explication de ces changements dans la structure poreuse du mortier: la formation de C-S-H et d'Ettringite remplit les pores entre les grains et les hydrates déjà formés (en particulier les plus grands pores). Le choix de l'analyse MEB était sur les échantillons avec l'ajout de 10 % de la poudre de coquillage en raison des résultats optimaux obtenus et des quantités d'addition relativement élevées.

Les figures VI. 6, VI. 7 et VI. 8 présentent les micrographes et leurs spectres EDS des mortiers CS, CSO10T1 et CSO10N1. Les Images MEB montrent la présence de plaques de la Portlandite entourées par la pâte du ciment (C-S-H + Ettringite). Il est clairement remarqué que les ajouts (TiO_2 , poudre de coquillage et nanocomposite C_Zn-Al-Ti) agissent sur les éprouvettes, en donnant naissance à des C-S-H d'aspect très largement modifié (Echantillons CSO10T1 et CSO10N1). Les mortiers avec la poudre de coquillage ont une morphologie composée de grandes particules prismatiques qui ont augmenté la porosité. Nous notons également que l'échantillon CSO10T1 a plus de pores que les autres échantillons et que le mortier CS est le moins poreux, ce qui est confirmé dans les résultats précédents de porosité. La présence de pores peut être due à une mauvaise cohésion entre le liant et la poudre de coquillage, probablement à cause de la morphologie des particules disparates du calcaire. Cette morphologie des particules de calcaire jouant le rôle de fibres peut faciliter la formation d'un squelette renforcé, dans lequel les plus petites aiguilles d'hydrates de silicate de calcium pourraient combler les espaces entre les agrégats. Ces résultats sont en accord avec les résultats de P. Ballester [264].

Nous avons choisi d'exposer quelques spectres EDS des différentes zones mises en évidence par les observations au MEB. Les analyses EDS pour tous les échantillons étudiés montrent la présence des éléments O, Ca, C, Si, Fe, Al et S avec la présence des traces de K, Mg, Mn, Na et Cl.

Ci-dessous nous présentons les analyses EDS de quelques zones sur les surfaces des échantillons [276].

- Mortier de référence CS (figure VI. 6) :

- Spectre 2 : Portlandite
- Spectre 3 : C-S-H avec un rapport atomique Ca/Si = 1,7

- Mortier CSO10T1 (figure VI. 7) :

- Spectre 1 : Portlandite
- Spectre 2 : C-S-H avec un rapport atomique Ca/Si = 1,81
- Spectre 3 : Combinaison de la phase Ettringite et la phase C-S-H
- Spectre 4 : CaCO_3

- Mortier CSO10N1 (figure VI. 8) :

- Spectre 1 : CaCO_3
- Spectre 2 : C_3S
- Spectre 3 : C-S-H avec un rapport atomique $\text{Ca}/\text{Si} = 1.88$

Le rapport atomique Ca/Si des hydrates C-S-H est toujours compris entre 0,7 et 2 dans les pâtes durcies de C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$ et de ciment ordinaire [20], mais il est généralement inférieur dans la pâte de ciment mélangée [282]. Cependant lors de cette étude, les rapports Ca/Si des mortiers avec les ajouts ont augmenté par rapport au rapport Ca/Si du ciment de référence. Cela est dû à la présence du calcaire riche en Ca dans la poudre de coquillage. Il est noté que le rapport Ca/Si dépend de la concentration des ions calcium dans la solution interstitielle [283]. Les rapports Ca/Si observés sont compris entre 1,7 et 1,88 et, par conséquent, les particules des C-S-H formées sont de type II (structure similaire à la Jennite) [24].

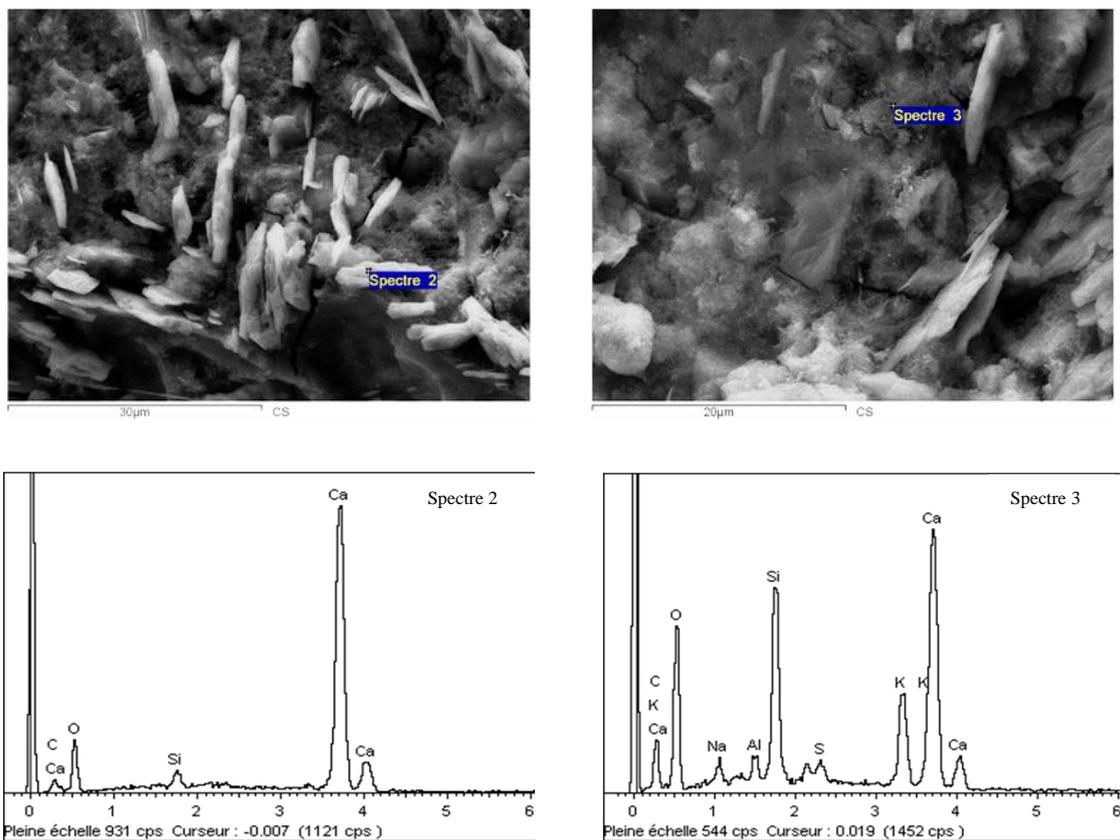


Figure VI. 6 : Images MEB et spectres EDS des mortiers CS après 28 jours d'hydratation

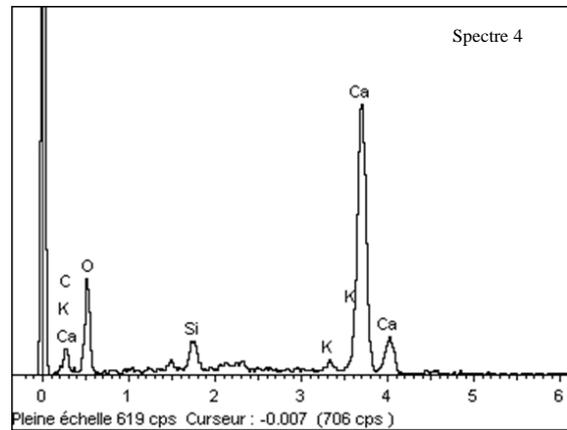
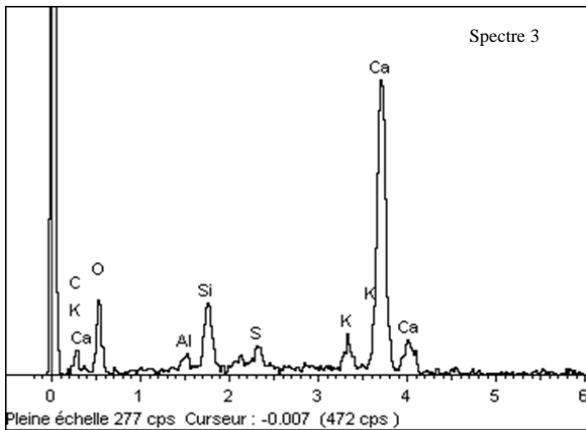
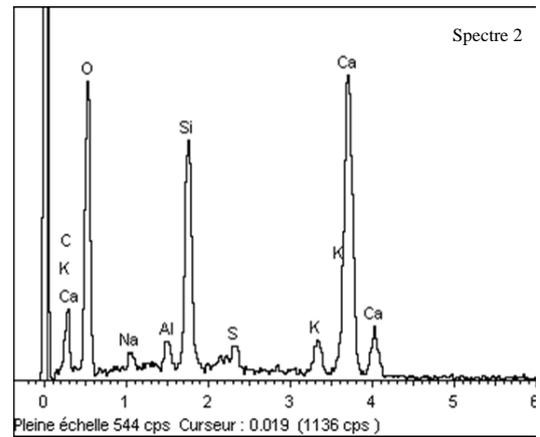
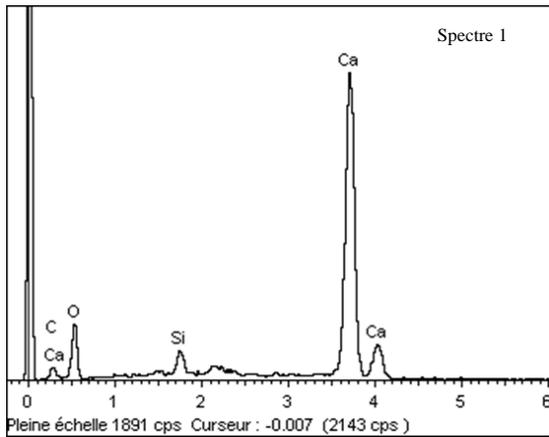
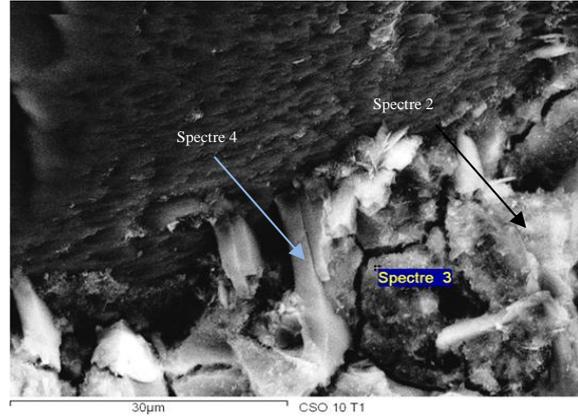
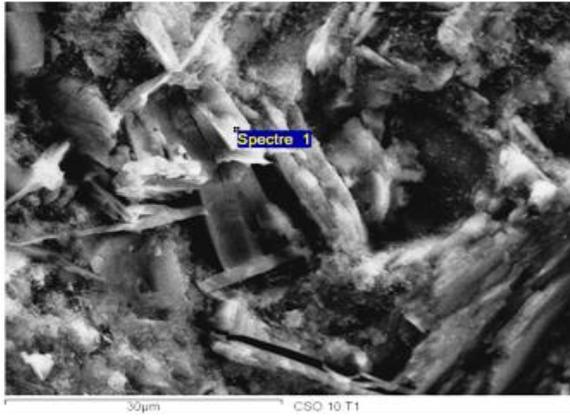


Figure VI. 7 : Images MEB et spectres EDS des mortiers CSO10T1 après 28 jours d'hydratation

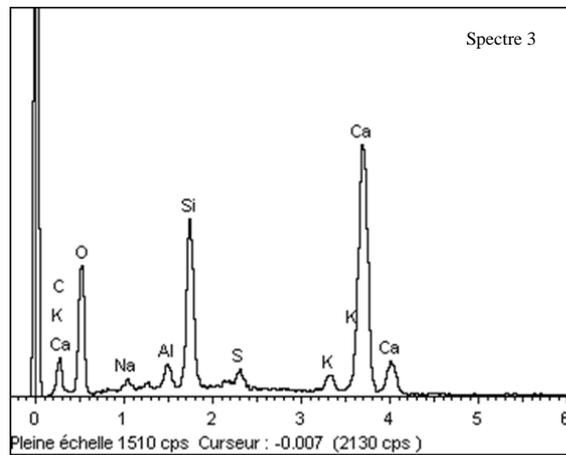
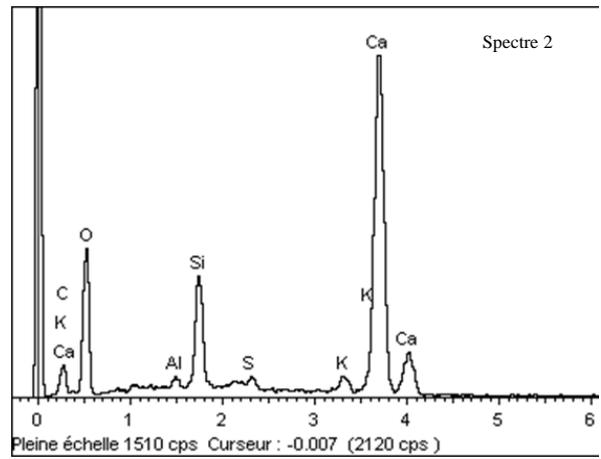
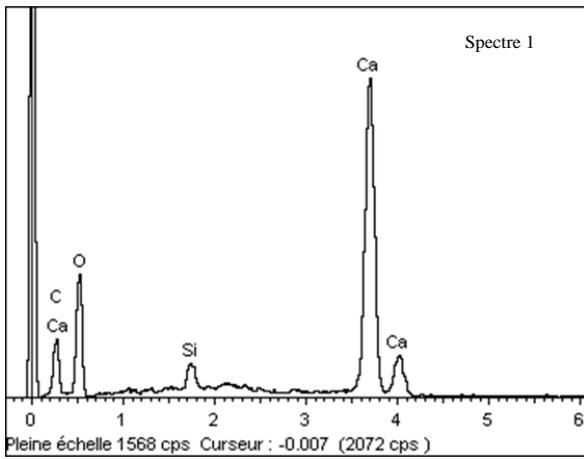
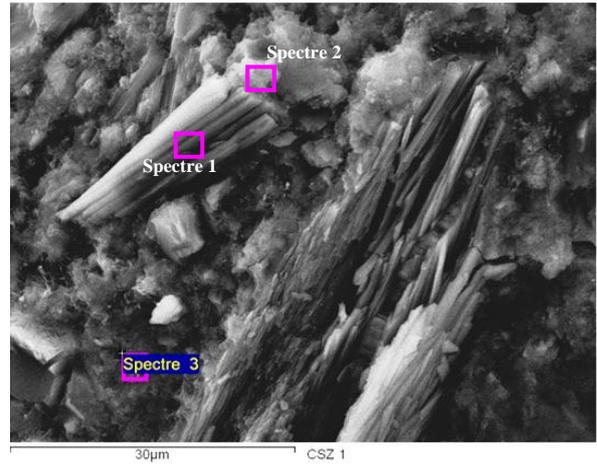
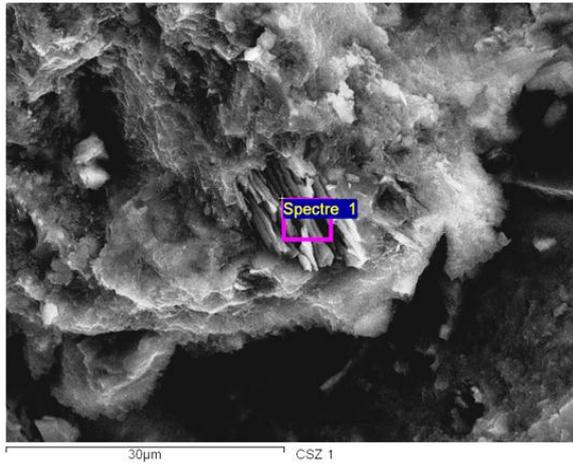


Figure VI. 8 : Images MEB et spectres EDS des mortiers CSO10N1 après 28 jours d'hydratation

VI.8. Conclusion

Le choix de la piste de valorisation de la poudre de coquillage avec un liant hydraulique a été fait en raison de la ressemblance de la composition chimique entre la poudre de coquillage et le calcaire. Ce choix est une solution idéale pour répondre aux deux exigences qui sont la gestion des coquillages en tant que déchet dans les bordures des plages et la réduction des consommations des ressources naturelles.

L'étude a permis l'évaluation du comportement des ajouts, nanocomposites (C_Zn-Al-Ti et TiO_2), poudre de coquillage, dans la matrice cimentaire. Les résultats montrent que l'introduction des ajouts dans le mortier n'influence pas considérablement la perméabilité du mortier. En revanche, ces ajouts sont responsables de l'augmentation de la porosité accessible à l'eau et de la réduction de la masse volumique apparente. Ces variations augmentent avec la teneur des ajouts dans les liants. Le remplacement partiel du ciment CEM I 52,5 par les ajouts conduit à une baisse négligeable de la résistance en compression et en flexion du mortier.

Les observations effectuées au microscope électronique à balayage révèlent la présence de plaques de portlandite entourées par la pâte de ciment (CSH + ettringite). Les mortiers avec la poudre de coquillage ont une morphologie différente par la présence de grosses particules prismatiques, ce qui entraîne l'apparition davantage de pores. L'analyse EDS a fourni des informations complémentaires sur la microstructure des hydrates formés telles que la phase C-S-H, la Portlandite et une structure combinée entre la phase C-S-H et l'Ettringite. Les phases C-S-H formées dans les mortiers hydratés après 28 jours sont de type C-S-H II (structure similaire à la Jennite). En résumé, ces résultats montrent une réelle possibilité d'utiliser des additions; nanocomposites, poudre de coquillage; probablement pour des applications spécifiques de matériaux à base de ciment.

Conclusion générale

Le ciment photocatalytique est une technologie innovante dans la science des matériaux qui présente des propriétés autonettoyantes et anti-pollution en présence de nanocomposites. Le travail réalisé dans cette thèse concerne la synthèse, la caractérisation et l'application de la poudre C_Zn-Al-Ti constituée de photocatalyseurs, dans l'hydratation des pâtes (C₂S et clinker). Egalement, des mortiers ont fait l'objet d'une étude sur les propriétés hydrauliques et mécaniques. L'ajout de nanoparticules de Zn-Al-Ti aux pâtes de ciments donne la possibilité de réduire les composés organiques déposés sur la matrice cimentaire, donnant ainsi au ciment la capacité de détruire les contaminants en les irradiant avec la lumière ultraviolette.

Les principales conclusions de cette thèse sont les suivantes :

La poudre C_Zn-Al-Ti est synthétisée avec succès par la méthode de coprécipitation directe et la stabilisation d'un mélange actif d'oxydes mixtes (ZnO, Zn₆Al₂O₉, TiO₂) et de phases spinelles (ZnAl₂O₄ et Zn₂TiO₄) issus de la calcination des hydroxydes doubles lamellaires à 500°C. L'échantillon a présenté une activité photocatalytique élevée et a permis une élimination complète du bleu de méthylène après 20 min sous irradiation UV. L'amélioration des performances photocatalytiques pourrait être attribuée à l'amélioration de la formation des paires électron-trou. L'effet mémoire des HDL ; c'est-à-dire la reconstitution de phase lamellaire après calcination ; est limité par l'introduction du TiO₂ dans la structure. En revanche, l'oxyde de titane a amélioré les performances photocatalytiques sous irradiation UV.

L'étude de l'hydratation de la phase bélite incorporant les oxydes mixtes dérivés des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al-Ti avec les pourcentages de 1 et 3% pendant 2, 7, 28 et 90 jours a été réalisée. Les résultats montrent qu'en fonction du temps d'hydratation, il y'a eu augmentation des phases C-S-H formés et diminution de la phase Portlandite Ca(OH)₂, c'est le caractère connu de la phase C₂S dont l'hydratation est lente et participe essentiellement à la création de la résistance à long terme. D'autre part, les éléments de base des Zn-Al-Ti ont interagit dans les phases C-S-H qui se sont présentés sous formes de différentes solutions solides incorporant différentes proportions des éléments Al et Zn. Finalement, d'après l'analyse semi-quantitative des hydrates formés, les C-S-H formés avant 7 jours ont un faible rapport Ca/Si inférieur à 1 tandis qu'à moyen terme, 28 à 90 jours, les phases identifiées deviennent plus riches en calcium et le rapport Ca/Si augmente et peut dépasser 2, comme dans la formation de la Reinhardbraunsite Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂.

L'hydratation de la pâte de clinker en présence des oxydes mixtes C₂S-Zn-Al-Ti (1, 3, 5, 10 et 20 % en masse) pendant 2, 7, 28 et 90 jours a été évaluée. L'analyse DRX a montré le même phénomène observé dans l'hydratation de la phase C₂S en ce qui concerne l'évolution des phases hydratées et la nature des C-S-H formés. Le rapport Ca/Si calculé à partir de l'analyse semi-quantitative n'a pas dépassé 0,664 et donc les C-S-H formés sont de type I (structure similaire à la Tobermorite). Les images MEB ont montré une meilleure répartition des phases C-S-H pour les échantillons mélangés avec l'ajout. L'effet positif du nanocomposite sur la vitesse de cristallisation pourrait s'expliquer par la présence de noyaux de cristallisation supplémentaires dans le système. L'analyse MEB/EDS confirme la présence d'éléments de base des Zn-Al-Ti HDL ne dépassant pas les dimensions de 0,5 µm. La dégradation du bleu de méthylène sous lumière UV est choisie comme test photocatalytique. L'étude conclue que l'effet synergique entre le TiO₂ et le Zn-Al contribue aux performances photocatalytiques globales et que plus le pourcentage d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti est élevé dans la matrice du liant, plus l'activité photocatalytique augmente.

La valorisation de la poudre de coquillage combiné avec les nanocomposites C₂S-Zn-Al-Ti et TiO₂ dans la matrice cimentaire a été évaluée. Les caractéristiques du mortier, telles que : la porosité accessible à l'eau, la masse volumique apparente, la perméabilité au gaz, ont été déterminées sur des éprouvettes cylindriques Ø4xh8 cm. Les résultats montrent que l'introduction des ajouts dans le mortier ne nuit pas à la perméabilité du mortier. En revanche, elle est responsable de l'augmentation de la porosité accessible à l'eau et la réduction de la masse volumique apparente. Ces variations augmentent en fonction de la teneur des ajouts dans les liants. Les résistances mécaniques des mortiers ont été déterminées selon la norme NF EN 196-1. Il s'agit de la résistance à la compression et à la flexion des éprouvettes 4x4x16 cm en mortier normalisé soumises à une cure de 28 jours dans l'eau à 20°C. Le remplacement partiel du ciment CEM I 52,5 par les ajouts conduit à une baisse négligeable de la résistance en compression et à la flexion des mortiers. Les images MEB ont montré la présence de plaques indiquant la présence de la Portlandite entourées par la pâte de ciment (C-S-H + Ettringite). La présence de la poudre de coquillage est reflétée par l'apparition de grosses particules prismatiques, entraînant ainsi plus de porosité à la surface des échantillons. L'analyse EDS a fourni des indications sur les éléments constitutifs des phases hydratées formées ; le C-S-H, la Portlandite et une structure combinée entre la phase C-S-H et l'Ettringite. Les phases C-S-H formées dans les mortiers hydratés après 28 jours sont de type C-S-H II (structure similaire à la Jennite). Cette étude a donc montré la faisabilité de l'utilisation des additions; nanocomposites,

TiO₂, poudre de coquillage; pour la confection de nouveaux mortiers à base de ciment Portland CEM I.

En résumé, ce travail de thèse a montré une réelle possibilité d'utiliser des nanocomposites d'oxydes mixtes Zn-Al-Ti probablement pour des applications spécifiques de matériaux à base de ciment. Cette nouvelle technique de couplage d'oxydes à base de TiO₂, HDL est très attrayante pour séparer efficacement les paires électron-trou afin d'accroître l'efficacité des photons et de développer de nouveaux photocatalyseurs activés par la lumière visible. Les avantages de ce nanocomposite, tels que la préparation simple et peu coûteuse, la stabilité du système photocatalytique et le rendement élevé de la photodégradation, rendent ce matériau intéressant pour les ciments photocatalytiques.

Références bibliographiques

- [1] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. doi:10.1038/238037a0.
- [2] O.M. Ishchenko, V. Rogé, G. Lamblin, D. Lenoble, TiO₂ and ZnO Based Materials for Photocatalysis: Material Properties, Device Architecture and Emerging Concepts, in: *Semicond. Photocatal. - Mater. Mech. Appl., InTech*, 2016. doi:10.5772/62774.
- [3] Essroc Italcementi Group, Concrete That Cleans Itself and the Environment - Course Details, in: *Present. Behalf Essroc Italcementi Gr. Constr. Indiana Conv. Center, Indianapolis, IN., 2009*.
- [4] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, Library (Lond). (1990).
- [5] R. Segni, Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite -avec M= Al, Fe, et Sc et X= SO₄, CrO₄, (2005). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00688377/> (accessed October 31, 2018).
- [6] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 139–150. doi:10.1016/J.CLAY.2011.02.007.
- [7] J. Li, B. Wu, Q. Zhang, H. Wang, Y. Li, Highly Luminescent Mesoporous Zn₂TiO₄:Eu³⁺ Material with Excellent Sensing and Removal Abilities for Heavy-Metal Ions, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 9568–9574. doi:10.1166/jnn.2016.11907.
- [8] T. Vulic, M. Hadnadjev-Kostic, O. Rudic, M. Radeka, R. Marinkovic-Neducin, J. Ranogajec, Improvement of cement-based mortars by application of photocatalytic active Ti–Zn–Al nanocomposites, *Cem. Concr. Compos.* 36 (2013) 121–127. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2012.07.005.
- [9] A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. bin Hussein, A. Zakaria, Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide, *J. Alloys Compd.* 539 (2012) 154–160. doi:10.1016/J.JALLCOM.2012.05.093.
- [10] H.G. Choi, S.M. Yong, D.K. Kim, Synthesis and Photocatalytic Properties of SnO₂-Mixed and Sn-Doped TiO₂ Nanoparticles, *Korean J. Mater. Res.* 22 (2012) 352–357. doi:10.3740/MRSK.2012.22.7.352.
- [11] R.G. Blezard, The History of Calcareous Cements, *Lea's Chem. Cem. Concr.* (2003) 1–23. doi:10.1016/B978-075066256-7/50013-8.
- [12] A.M. Neville, *Properties of Concrete*, 2011. doi:10.4135/9781412975704.n88.
- [13] J. Vignes, M.M.J. Bournazel, Une vie de ciment Expériences de chimie sur la mise en œuvre et les propriétés d'un matériau, *90* (1996) 57–80.
- [14] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry 2nd ed.*, Acad. Press Thomas Telford London. (1997).
- [15] G.C. Bye, *Portland Cement: Composition, Production and Properties*, (1999) 256. doi:10.1680/pccpap.27664.
- [16] D. Barthelmy, <http://webmineral.com/data/Brownmillerite.html>; (accessed in March 10, 2011), (n.d.).
- [17] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties, and materials*, 2006. doi:10.1036/0071462899.
- [18] S. Mindess, J.F. Young, D. Darwin, *Concrete*, Prentice Hall. (2003) 644.

- [19] B.S. Hamad, Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete, *Adv. Cem. Based Mater.* 2 (1995) 161–167. doi:10.1016/1065-7355(95)90017-9.
- [20] I.G. Richardson, Nature of C-S-H in hardened cements, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1131–1147. doi:10.1016/S0008-8846(99)00168-4.
- [21] C. VERNET, G. CADORET, *Les B.H.P., caractéristiques, durabilité, applications.*, Presses de l'école nationale des ponts et chaussés, 1992.
- [22] P.E. Stutzman, Scanning Electron Microscopy in Concrete Petrography, *Mater. Sci. Concr. Spec. Vol.* (2001) 59–72. <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/build01/PDF/b01086.pdf>.
- [23] V.S. Ramachandran, Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 677–684. doi:10.1016/0008-8846(79)90062-0.
- [24] H.F.W. Taylor, Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 464–467. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x.
- [25] A. Nonat, Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate, *Mater. Struct.* 27 (1994) 187–195. doi:10.1007/BF02473032.
- [26] A. Nonat, X. Lecoq, The Structure, Stoichiometry and Properties of C-S-H Prepared by C3S Hydration Under Controlled Condition, in: *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Cem. Mater.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998: pp. 197–207. doi:10.1007/978-3-642-80432-8_14.
- [27] I.G. Richardson, G.W. Groves, Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1001–1010. doi:10.1016/0008-8846(92)90030-Y.
- [28] G.W. Groves, Tem studies of cement hydration, *Mater. Res. Soc. Proc.* 85 (1987) 3–12. doi:<http://dx.doi.org/10.1557/PROC-85-3>.
- [29] A. Gmira, *Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment*, Université d'Orléans, 2003.
- [30] S.A. Hamid, The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}]\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 154 (1981) 189–198. doi:10.1524/zkri.1981.154.3-4.189.
- [31] E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor, The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1481–1488. doi:10.1016/j.cemconres.2003.12.033.
- [32] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158. doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.005.
- [33] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications, *Eur. J. Mineral.* 13 (2001) 577–590. doi:10.1127/0935-1221/2001/0013-0577.
- [34] T. Mitsuda, H.F.W. Taylor, Normal and anomalous tobermorites, *Mineral. Mag.* 42 (1978) 229–235. doi:10.1180/minmag.1978.042.322.09.
- [35] A. Nonat, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1521–1528. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.035.
- [36] G. Constantinides, F.-J. Ulm, The nanogranular nature of C-S-H, *J. Mech. Phys. Solids.*

- 55 (2007) 64–90. doi:10.1016/j.jmps.2006.06.003.
- [37] A.J. Allen, J.J. Thomas, H.M. Jennings, Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement, *Nat. Mater.* 6 (2007) 311–316. doi:10.1038/nmat1871.
- [38] A. Peled, J. Castro, W.J. Weiss, Atomic force and lateral force microscopy (AFM and LFM) examinations of cement and cement hydration products, *Cem. Concr. Compos.* 36 (2013) 48–55. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2012.08.021.
- [39] E. Gartner, K. Kurtis, P.J. Monteiro, Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 817–822. doi:10.1016/S0008-8846(00)00235-0.
- [40] R.J. Kirkpatrick, J.L. Yarger, P.F. McMillan, Y. Ping, X. Cong, Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite, *Adv. Cem. Based Mater.* 5 (1997) 93–99. doi:10.1016/S1065-7355(97)00001-1.
- [41] P. Mandaliev, R. Dähn, J. Tits, B. Wehrli, E. Wieland, EXAFS study of Nd(III) uptake by amorphous calcium silicate hydrates (C–S–H), *J. Colloid Interface Sci.* 342 (2010) 1–7. doi:10.1016/J.JCIS.2009.06.011.
- [42] K. Garbev, M. Bornefeld, G. Beuchle, P. Stemmermann, Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3015–3023. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02601.x.
- [43] S. Brunauer, D.L. Kantro, L.E. Copeland, The Stoichiometry of the Hydration of β -Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 761–767. doi:10.1021/ja01537a001.
- [44] T. Chaussadent, V. Baroghel-Bouny, N. Rafai, A. Ammouche, H. Hornain, Influence du rapport E/C sur l’hydratation, la microstructure et les déformations endogènes de pâtes de ciment durcies, *Rev. Française Génie Civ.* 5 (2001) 217–230. doi:10.1080/12795119.2001.9692303.
- [45] E. Gallucci, K. Scrivener, Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 492–501. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.01.001.
- [46] G.L. KALOUSEK, Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 74–80. doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x.
- [47] L.E. Copeland, E. Bodor, T.N. Chang, C.H. Weise, Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites, and sulfates, *Portl. Cem. Assoc R D Lab Bull.* 9 (1967) 61–74. <https://trid.trb.org/view/102158> (accessed June 4, 2018).
- [48] I.G. Richardson, G.W. Groves, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (CSH) gel in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 131–138. doi:10.1016/0008-8846(93)90143-W.
- [49] F. Ziegler, A.M. Scheidegger, C.A. Johnson, R. Dähn, E. Wieland, Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1550–1555. doi:10.1021/es001437+.
- [50] F. Ziegler, A. Reto Gieré, C. Annette Johnson, Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations, (2001). doi:10.1021/ES001768M.

- [51] I. Moulin, W.E.E. Stone, J. Sanz, J.-Y. Bottero, A. Francis Mosnier, C. Haehnel, Lead and Zinc Retention during Hydration of Tri-Calcium Silicate: A Study by Sorption Isotherms and ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, (1999). doi:10.1021/LA981062U.
- [52] J. Lieber, W., & Gebauer, Einbau von Zink in Calciumsilicathydrate, Zement-Kalk-Gips. 4 (1969) 161–164.
- [53] S. Komarneni, E. Breval, D.M. Roy, R. Roy, Reactions of some calcium silicates with metal cations, Cem. Concr. Res. 18 (1988) 204–220. doi:10.1016/0008-8846(88)90005-1.
- [54] N. Labhsetwar, O.P. Shrivastava, Cation exchange studies on cement hydration phase: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, React. Solids. 7 (1989) 225–233. doi:10.1016/0168-7336(89)80039-7.
- [55] L.J. Parrott, Cement and Concrete Association., Building Research Establishment., A review of carbonation in reinforced concrete., Cement and Concrete Association, 1987.
- [56] G.W. Groves, D.I. Rodway, I.G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes, Adv. Cem. Res. 3 (1990) 117–125. doi:10.1680/adcr.1990.3.11.117.
- [57] M. Fernández Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey, A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2 , J. Hazard. Mater. 112 (2004) 193–205. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2004.04.019.
- [58] C. Shivkumara, P. Singh, A. Gupta, M.S. Hegde, Synthesis of vaterite CaCO_3 by direct precipitation using glycine and l-alanine as directing agents, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 1455–1460. doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2006.01.026.
- [59] J.R. Clarkson, T.J. Price, C.J. Adams, Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 243. doi:10.1039/ft9928800243.
- [60] A.G. Xyla, P.G. Koutsoukos, Quantitative analysis of calcium carbonate polymorphs by infrared spectroscopy, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 85 (1989) 3165. doi:10.1039/f19898503165.
- [61] M.G. Richardson, Carbonation of reinforced concrete : its causes and management, Citis, 1988.
- [62] J.F. YOUNG, R.L. BERGER, J. BREESE, Accelerated Curing of Compacted Calcium Silicate Mortars on Exposure to CO_2 , J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 394–397. doi:10.1111/j.1151-2916.1974.tb11420.x.
- [63] M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, G. Platret, Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 1047–1058. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.04.002.
- [64] M. Yousuf, A. Mollah, T.R. Hess, Y.-N. Tsai, D.L. Cocke, An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc, Cem. Concr. Res. 23 (1993) 773–784. doi:10.1016/0008-8846(93)90031-4.
- [65] E.J. Reardon, B.R. James, J. Abouchar, High pressure carbonation of cementitious grout, Cem. Concr. Res. 19 (1989) 385–399. doi:10.1016/0008-8846(89)90028-8.
- [66] C. Zhen, R. Chen, L. Wang, G. Liu, H.-M. Cheng, Tantalum (oxy)nitride based photoanodes for solar-driven water oxidation, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 2783–2800.

doi:10.1039/C5TA07057K.

- [67] S. Xu, J. Yu, Y. Sun, S. Wu, Synthesis and characterization of organic intercalated layered double hydroxides and their application in bitumen modification, *Mater. Chem. Phys.* 152 (2015) 54–61. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.12.011.
- [68] L. Shen, X. Jiang, Z. Chen, D. Fu, Q. Li, T. Ouyang, Y. Wang, Chemical reactive features of novel amino acids intercalated layered double hydroxides in As(III) and As(V) adsorption, *Chemosphere.* 176 (2017) 57–66. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.02.100.
- [69] D. Li, Y. Ding, X. Wei, Y. Xiao, L. Jiang, Cobalt-aluminum mixed oxides prepared from layered double hydroxides for the total oxidation of benzene, *Appl. Catal. A Gen.* 507 (2015) 130–138. doi:10.1016/J.APCATA.2015.09.038.
- [70] Y. Du, Q. Wang, X. Liang, Y. He, J. Feng, D. Li, Hydrotalcite-like MgMnTi non-precious-metal catalyst for solvent-free selective oxidation of alcohols, *J. Catal.* 331 (2015) 154–161. doi:10.1016/J.JCAT.2015.08.013.
- [71] Y. Lee, J.H. Choi, H.J. Jeon, K.M. Choi, J.W. Lee, J.K. Kang, Titanium-embedded layered double hydroxides as highly efficient water oxidation photocatalysts under visible light, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 914. doi:10.1039/c0ee00285b.
- [72] F. Amor, A. Diouri, I. Ellouzi, F. Ouanji, Development of Zn-Al-Ti mixed oxides-modified cement phases for surface photocatalytic performance, *Case Stud. Constr. Mater.* 9 (2018) e00209. doi:10.1016/J.CSCM.2018.E00209.
- [73] R. ALLMANN, H.-H. LOHSE, E. HELLNER, Die Kristallstruktur des Koenenits, eine Doppelschichtstruktur mit zwei inkommensurablen Teilgittern, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 126 (1968) 7–22. doi:10.1524/zkri.1968.126.16.7.
- [74] H.F.W. Taylor, Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals, *Mineral. Mag.* 39 (1973) 377–389. doi:10.1180/minmag.1973.039.304.01.
- [75] H.-C. Liu, X.-Y. Yang, G.-P. Ran, E.-Z. Min, J.-K. Liu, P.-L. Ying, Q. Xin, C. Li, Structure and base properties of calcined hydrotalcites, *Chinese J. Chem.* 17 (2010) 319–330. doi:10.1002/cjoc.19990170403.
- [76] S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori, K. Tanabe, Physico-chemical Properties and Structure of Magnesia-alumina, *Nippon Kagaku Zassi.* 92 (1971) 514–519. doi:10.1246/nikkashi1948.92.514.
- [77] F.J. Bröcker and K. Kaempfer, Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren, *Chemie Ing. Techn.* 47 (1975) 513–522.
- [78] S. Miyata, Industrial use of hydrotalcite-like compounds, *Kagaku Gijutsushi MOL.* 15 (1977) 32–37.
- [79] [Webpage] MineralData, Hydrotalcite Image, (n.d.). <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1937#.WyKENTL7TIV> (accessed June 14, 2018).
- [80] K.A. Carrado, A. Kostapapas, S.L. Suib, Layered double hydroxides (LDHs), *Solid State Ionics.* 26 (1988) 77–86. doi:10.1016/0167-2738(88)90018-5.
- [81] W. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics.* 22 (1986) 135–141. doi:10.1016/0167-2738(86)90067-6.
- [82] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today.* 11 (1991) 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-

- K.
- [83] H-Zhu, Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite, in: Wars with T. Send. *Individ. Inq.*, 2001.
- [84] T. Li, H. Miras, Y.-F. Song, Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications, *Catalysts*. 7 (2017) 260. doi:10.3390/catal7090260.
- [85] J.W. Boclair, P.S. Braterman, Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts., *Chem. Mater.* 11 (1999) 298–302. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11542280> (accessed July 28, 2018).
- [86] M. Amine, D. Les, H. Doubles, U.C. Bernard, Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales, Thèse de doctorat, Université de Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, 2017, n.d.
- [87] D. Seebach, B. Seuring, H. O. Kalinowski, W. Lubosch, B. Renger, Synthesis and Determination of the Absolute Configuration of Pyrenophorin and Vermiculon, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 16 (1977) 264–265. doi:10.1002/anie.197702641.
- [88] J.S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores, Cyanoethylation of alcohols by activated Mg–Al layered double hydroxides: Influence of rehydration conditions and Mg/Al molar ratio on Brønsted basicity, *J. Catal.* 279 (2011) 196–204. doi:10.1016/J.JCAT.2011.01.018.
- [89] S.K. Sharma, P.A. Parikh, R. V. Jasra, Ruthenium containing hydrotalcite as a solid base catalyst for α,β -unsaturated carbonyl double bond isomerization in perfumery chemicals, *J. Mol. Catal. A Chem.* 317 (2010) 27–33. doi:10.1016/J.MOLCATA.2009.10.017.
- [90] M. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, R.J. R., U.F. J., Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the Sol–Gel Method, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 156–161. doi:10.1006/jssc.2002.9655.
- [91] J.J. Bravo-Suárez, E.A. Páez-Mozo, S. Ted Oyama, Microtextural properties of layered double hydroxides: a theoretical and structural model, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 1–17. doi:10.1016/J.MICROMESO.2003.10.003.
- [92] A.M. Fogg, V.M. Green, H.G. Harvey, D. O’Hare, New Separation Science Using Shape-Selective Ion Exchange Intercalation Chemistry, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1466–1469. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199912)11:17<1466::AID-ADMA1466>3.0.CO;2-1.
- [93] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, F. Rey, Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate, *J. Catal.* 134 (1992) 58–65. doi:10.1016/0021-9517(92)90209-Z.
- [94] W. Meng, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of magnetic material containing MgFe₂O₄ spinel ferrite from a Mg–Fe(III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 1–4. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2004.03.011.
- [95] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, A. Vaccari, Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 250–259. doi:10.1016/J.CLAY.2009.11.027.
- [96] Yun Zhao, Feng Li, Rui Zhang, and David G. Evans, X. Duan*, Preparation of Layered

- Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps, (2002). doi:10.1021/CM020370H.
- [97] E.L. Crepaldi, J.B. Valim, Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações, *Quim. Nova.* 21 (1998) 300–311. doi:10.1590/S0100-40421998000300011.
- [98] A.I. Khan, D. O’Hare, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3191–3198. doi:10.1039/B204076J.
- [99] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, E.A. Stefaniak, R. Van Grieken, P. Cool, E.F. Vansant, SnIV-containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO/SnO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 699–705. doi:10.1016/J.APCATB.2008.06.006.
- [100] V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a Mg²⁺/Al³⁺/CO₃- layered double hydroxide, *Catal. Letters.* 23 (1994) 361–367. doi:10.1007/BF00811370.
- [101] S. Bhattacharjee, T.J. Dines, J.A. Anderson, Synthesis and application of layered double hydroxide-hosted catalysts for stereoselective epoxidation using molecular oxygen or air, *J. Catal.* 225 (2004) 398–407. doi:10.1016/J.JCAT.2004.04.008.
- [102] F. Li, Q. Tan, D.G. Evans, X. Duan, Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalyst derived from hydrotalcite-like Co-Al layered double hydroxide precursor, *Catal. Letters.* 99 (2005) 151–156. doi:10.1007/s10562-005-2107-7.
- [103] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J.. Sueiras, Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions, *Appl. Catal. B Environ.* 30 (2001) 195–207. doi:10.1016/S0926-3373(00)00233-2.
- [104] S. V. Prasanna, R.A.P. Rao, P.V. Kamath, Layered double hydroxides as potential chromate scavengers, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 292–299. doi:10.1016/J.JCIS.2006.08.064.
- [105] T. Kameda, M. Saito, Y. Umetsu, Preparation of a composite material for the uptake of bisphenol A from aqueous solutions, the dodecylsulfate ion-intercalated MgAl layer-structured double hydroxide particles, *J. Alloys Compd.* 402 (2005) 46–52. doi:10.1016/J.JALLCOM.2005.03.085.
- [106] Q. Wang, H.H. Tay, D.J.W. Ng, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, A. Borgna, The Effect of Trivalent Cations on the Performance of Mg-M-CO₃ Layered Double Hydroxides for High-Temperature CO₂ Capture, *ChemSusChem.* 3 (2010) 965–973. doi:10.1002/cssc.201000099.
- [107] M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, and G. Q. (Max) Lu, J.C.D. da Costa*, Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration, (2006). doi:10.1021/IE060757K.
- [108] Z.P. Xu, G.S. Stevenson, C.-Q. Lu, G.Q. (Max) Lu, A. Perry F. Bartlett, P.P. Gray‡, Stable Suspension of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solution, (2005). doi:10.1021/JA056652A.
- [109] J.-H. Choy, J.-S. Jung, J.-M. Oh, M. Park, J. Jeong, Y.-K. Kang, O.-J. Han, Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives, *Biomaterials.* 25

- (2004) 3059–3064. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2003.09.083.
- [110] M.-F. Chiang, T.-M. Wu, Synthesis and characterization of biodegradable poly(l-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 110–115. doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2009.09.012.
- [111] E. Káfuňková, K. Lang, P. Kubát, M. Klementová, J. Mosinger, M. Šlouf, A.-L. Troutier-Thuilliez, F. Leroux, V. Verney, C. Taviot-Guého, Porphyrin-layered double hydroxide/polymer composites as novel ecological photoactive surfaces, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9423. doi:10.1039/c0jm00746c.
- [112] A.N. Christensen, T.R. Jensen, J.C. Hanson, Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, AFt, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide—calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1944–1951. doi:10.1016/J.JSSC.2003.12.030.
- [113] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2006.10.010.
- [114] L. Raki, J. Beaudoin, R. Alizadeh, J. Makar, T. Sato, L. Raki, J. Beaudoin, R. Alizadeh, J. Makar, T. Sato, *Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology*, Materials (Basel). 3 (2010) 918–942. doi:10.3390/ma3020918.
- [115] Y. Ju-Nam, J.R. Lead, Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications, *Sci. Total Environ.* 400 (2008) 396–414. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2008.06.042.
- [116] H. Liu, Q. Jiao, Y. Zhao, H. Li, C. Sun, X. Li, Mixed oxides derived from Cu–Co layered double hydroxide nanorods: Preparation, characterization and their catalytic activities, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 317–323. doi:10.1016/J.JALLCOM.2010.02.004.
- [117] H. Hattori, Heterogeneous Basic Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537–558. doi:10.1021/cr00035a005.
- [118] D. Tichit, B. Coq, Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials, *CATTECH.* 7 (2003) 206–217. doi:10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34.
- [119] J. Das, D. Das, G.P. Dash, K.M. Parida, Studies on Mg/Fe Hydrotalcite-Like-Compound (HTlc): I. Removal of Inorganic Selenite (SeO_3^{2-}) from Aqueous Medium, *J. Colloid Interface Sci.* 251 (2002) 26–32. doi:10.1006/JCIS.2002.8319.
- [120] D. Xue, E.D. G, Layered double hydroxides, Springer Berlin Heidelberg, New York, 119, 2005.
- [121] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
- [122] D.-A. Cazoir, Traitement d’eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales, n.d. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00755126> (accessed October 17, 2018).
- [123] M. Castellote, N. Bengtsson, Principles of TiO_2 Photocatalysis, in: *Appl. Titan. Dioxide Photocatal. to Constr. Mater.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011: pp. 5–10. doi:10.1007/978-94-007-1297-3_2.
- [124] J.R.A. Corena, Heterogeneous photocatalysis for the treatment of contaminants of emerging concern in water, 2015. <https://web.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-070915->

- 001746/unrestricted/jalvarez.pdf (accessed October 19, 2018).
- [125] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758. doi:10.1021/cr00035a013.
- [126] M.M. Khan, S.F. Adil, A. Al-Mayouf, Metal oxides as photocatalysts, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 462–464. doi:10.1016/J.JSCS.2015.04.003.
- [127] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 311–330. doi:10.1016/J.JENVMAN.2010.08.028.
- [128] S. Baruah, S. K. Pal, J. Dutta, Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment, *Nanosci. & Nanotechnology-Asia.* 2 (2012) 90–102. doi:10.2174/2210681211202020090.
- [129] M. Mehra, T.R. Sharma, Photo catalytic degradation of two commercial dyes in aqueous phase using photo catalyst TiO₂, (n.d.). www.pelagiaresearchlibrary.com (accessed November 28, 2018).
- [130] C. Chen, J. Liu, P. Liu, B. Yu, Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 1 (2011) 9–14. doi:10.4236/aces.2011.11002.
- [131] B. Köseoğlu, Methylene blue degradation in water using sol-gel made TiO₂ supported oxide photocatalysts, (2011). <http://openaccess.iyte.edu.tr/handle/11147/3090> (accessed November 28, 2018).
- [132] Y. Ohama, D. Van Gemert, Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials, State-of-the-art report of the RILEM technical committee 194-TDP, 2011. [https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=LwYgLW0nWu0C&oi=fnd&pg=PR3&dq=Ohama+Y.+and+Gemert+D.,%22+Application+of+Titanium+Dioxide+5+Photocatalysis+to+Construction+Materials%22,+RILEM+State+of+the+Art+Reports+3+\(2\)+\(2011\)+5-10.&ots=Dee3haN9wf&sig=Y2gcDtp](https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=LwYgLW0nWu0C&oi=fnd&pg=PR3&dq=Ohama+Y.+and+Gemert+D.,%22+Application+of+Titanium+Dioxide+5+Photocatalysis+to+Construction+Materials%22,+RILEM+State+of+the+Art+Reports+3+(2)+(2011)+5-10.&ots=Dee3haN9wf&sig=Y2gcDtp) (accessed November 28, 2018).
- [133] N. Elamin, A. Elsanousi, Synthesis of ZnO Nanostructures and their photocatalytic activity, *J. Appl. Indust. Sci.* 1 (2013) 32–35. <http://www.researchpub.org/journal/jais/number/vol1-no1/vol1-no1-5.pdf>.
- [134] A. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts.* 3 (2013) 189–218. doi:10.3390/catal3010189.
- [135] Meng Zh. and Juan Zh., Wastewater treatment by photocatalytic oxidation of Nano-ZnO, *Glob. Environ. Policy.* 12 (2008) 1–9. <http://www2.chuo-u.ac.jp/econ/gp/img/publish/Report-12.pdf#page=94> (accessed November 28, 2018).
- [136] M.L. Curri, R. Comparelli, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye, *Mater. Sci. Eng. C.* 23 (2003) 285–289. doi:10.1016/S0928-4931(02)00250-3.
- [137] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494–500. doi:10.1021/es00015a018.
- [138] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem.*

- Photobiol. A Chem. 108 (1997) 1–35. doi:10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
- [139] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier, New York, (1993) 820. https://books.google.fr/books/about/Photocatalytic_purification_and_treatmen.html?id=eBxSAAAAMAAJ&hl=fr (accessed October 9, 2018).
- [140] D.W. Sheel, R.J. McCurdy, S.J. Hurst, Method of depositing tin oxide and titanium oxide coatings on flat glass and the resulting coated glass, Patent Pilkington PLC., WO 98/06675, 1998.
- [141] TX Actice Applications - pavements (Italcementi Group), (n.d.). http://www.italcementi.it/ITA/Prodotti+servizi+e+qualita/Prodotti+Fotocatalitici/Realizz%0Aazioni/Gallerie_Realizzazioni/Pavimentazioni.htm.
- [142] A. Beeldens, Air purification by road materials: results of the test project in Antwerp, in: Int. RILEM Symp. Photocatal. Environ. Constr. Mater. 2007, Florence, Italy, Eds. P. Baglioni L. Cassar, RILEM Publ. Bagnaux, Fr., 2007: pp. 187–194.
- [143] L. Cassar, A. Beeldens, N. Pimpinelli, and G.L. Guerrini, Photocatalysis of cementitious materials, in: Int. RILEM Symp. Photocatal. Environ. Constr. Mater. Eds. L. Cassar P. Baglioni, RILEM, Florence, 2007, 2007: pp. 131–145.
- [144] R. Cucitore, S. Cangiano, and L. Cassar, High durability photocatalytic paving for reducing urban polluting agent, WO/2006/000565, 2006. <https://patents.google.com/patent/US8039100B2/en> (accessed September 27, 2018).
- [145] Y. Murata, H. Obata, H. Tawara, K. Murata, NO_x -cleaning paving block, Patent NO. 5861205, 1999. <http://www.freepatentsonline.com/5861205.html> (accessed January 19, 1999).
- [146] P. Baglioni, L. Cassar, K. Hashimoto, F. Filippone, International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials TDP 2007, (2007). http://rilem.net/gene/main.php?base=500218&id_publication=60 (accessed September 27, 2018).
- [147] T. Hathway, Titanium dioxide photocatalysis: studies of the degradation of organic molecules and characterization of photocatalysts using mechanistic organic chemistry, Grad. Theses Diss. (2009). doi:<https://doi.org/10.31274/etd-180810-740>.
- [148] J.B. Kim, S. Vigneswaran, G.J. Kim, S. Phuntsho, J. Kandasamy, L.D. Nghiem, Preparation of titanium dioxide nanoparticles from electrocoagulated sludge using sacrificial titanium electrodes Publication Details, (2010). doi:10.1021/es100333s.
- [149] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33–177. doi:10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2004.08.001.
- [150] K.H. and T.W. A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and applications, 1 Edn., BKC, Tokyo. (1999).
- [151] H. Irie, T.S. Ping, T. Shibata, K. Hashimoto, Reversible Control of Wettability of a TiO₂ Surface by Introducing Surface Roughness, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) D23. doi:10.1149/1.1979455.
- [152] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, Nature. 388 (1997) 431–432. doi:10.1038/41233.

- [153] B. Anne, B. Elia, PHOTOCATALYSE : LA ROUTE QUI PURIFIE L'AIR Aperçu de la présentation, in: Congrès Belge La Route, Liège 2013, n.d.
- [154] P. Berdahl, H. Akbari, Evaluation of titanium dioxide as a photocatalyst for removing air pollutants, Calif. Energy Comm. PIER Energy-Related Environ. Reseach Program, CEC-500-2007-112. (2008).
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.415.2402&rep=rep1&type=pdf> (accessed November 9, 2018).
- [155] M.M. Hassan, Quantification of the Environmental Benefits of Ultrafine/Nanotitanium Dioxide Photocatalyst Coatings for Concrete Pavement Using Hybrid Life-Cycle Assessment, *J. Infrastruct. Syst.* 16 (2010) 160–166. doi:10.1061/(ASCE)IS.1943-555X.0000016.
- [156] TioCem, Innovative building materials - reduction of pollution with TioCem, Light Southwest Cem. [Http://www.lehighpermanente.com/tiocem-New](http://www.lehighpermanente.com/tiocem-New). (2010).
- [157] M. Nirmala, M. Nair, K. Rekha, ... A.A.-A.J.B.A., U. 2010, Photocatalytic activity of ZnO nanopowders synthesized by DC thermal plasma, *African J. Basic Appl. Sci.* 2 (2010) 161–166.
- [158] T. Welderfael, O.P. Yadav, A.M. Taddesse, J. Kaushal, Synthesis, characterization and photocatalytic activities of Ag-N-codoped ZnO nanoparticles for degradation of methyl red, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 27 (2013) 221–232. doi:10.4314/bcse.v27i2.7.
- [159] H.-F. Yu, H.-Y. Chou, Preparation and characterization of dispersive carbon-coupling ZnO photocatalysts, *Powder Technol.* 233 (2013) 201–207. doi:10.1016/J.POWTEC.2012.09.004.
- [160] D. Mohsin, A. Juda, M.M.- IJET-IJENS, U. 2013, Thermodynamic and Kinetic Study for Aromatic Rings Effect on the Photooxidation rate, *Int. J. Eng. Technol. IJET-IJENS.* 13 (2013) 34–41.
- [161] S.-M. Lam, J.-C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review, *Desalin. Water Treat.* 41 (2012) 131–169. doi:10.1080/19443994.2012.664698.
- [162] R. Saravanan, H. Shankar, T. Prakash, V. Narayanan, A. Stephen, ZnO/CdO composite nanorods for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 277–280. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.09.030.
- [163] A. Sugunan, V.K. Guduru, A. Uheida, M.S. Toprak, M. Muhammed, Radially Oriented ZnO Nanowires on Flexible Poly-l-Lactide Nanofibers for Continuous-Flow Photocatalytic Water Purification, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3740–3744. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03986.x.
- [164] G. Kenanakis, D. Vernardou, N. Katsarakis, Light-induced self-cleaning properties of ZnO nanowires grown at low temperatures, *Appl. Catal. A Gen.* 411–412 (2012) 7–14. doi:10.1016/J.APCATA.2011.09.041.
- [165] S.A. Khayyat, M. Abaker, A. Umar, M.O. Alkattan, N.D. Alharbi, S. Baskoutas, Synthesis and Characterizations of Cd-Doped ZnO Multipods for Environmental Remediation Application, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 8453–8458. doi:10.1166/jnn.2012.6801.
- [166] L. Copeland, D. Kantro, G. Verbeck, Chemistry of hydration of Portland cement, (1960).
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.461.6808&rep=rep1&type=pdf>

- df (accessed October 31, 2018).
- [167] S.C. Taylor-Lange, K.A. Riding, M.C.G. Juenger, Increasing the reactivity of metakaolin-cement blends using zinc oxide, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 835–847. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2012.03.004.
- [168] O. Troconis de Rincón, O. Pérez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta, I. Sandoval, Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor, *Cem. Concr. Compos.* 24 (2002) 79–87. doi:10.1016/S0958-9465(01)00029-4.
- [169] M. Cristina Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán, H. D. Mansilla, Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO, *Chemosphere.* 41 (2000) 1193–1197. doi:10.1016/S0045-6535(99)00551-2.
- [170] T. Deguchi, K. Imai, H. Matsui, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, Rapid electroplating of photocatalytically highly active TiO₂-Zn nanocomposite films on steel, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4723–4729. doi:10.1023/A:1017927021397.
- [171] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 649–654. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x.
- [172] Lu Zou, Feng Li, Xu Xiang, and David G. Evans, X. Duan, Self-generated Template Pathway to High-Surface-Area Zinc Aluminate Spinel with Mesopore Network from a Single-Source Inorganic Precursor, (2006). doi:10.1021/CM0606124.
- [173] S.A. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, J.G. Mendoza-Alvarez, O. Zelaya-Angel, Photocatalytic Activity in Zn₂TiO₄ + ZnO Thin Films Obtained by the Sol-gel Process, *J. Adv. Oxid. Technol.* 10 (2007). doi:10.1515/jaots-2007-0115.
- [174] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO₂-Zn-Al LDH based photocatalysts, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1624–1633. doi:10.1016/j.appt.2014.05.015.
- [175] A. Mebrek, S. Alleg, S. Benayache, M. Benabdeslem, Preparation and characterization of spinel type Zn₂TiO₄ nanocomposite, *Ceram. Int.* 44 (2018) 10921–10928. doi:10.1016/J.CERAMINT.2018.03.153.
- [176] S. HILLIER, Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation, *Clay Miner.* 35 (2000) 291–302. <https://www.claysandminerals.com/sites/www.claysandminerals.com/files/documents/2000-Accurate-quant.pdf> (accessed January 4, 2019).
- [177] AFPC-AFREM, Détermination de la Masse Volumique Apparente et de la Porosité Accessible à l'Eau. Méthodes Recommandées pour la Mesure des Grandeurs Associées à la Durabilité, *Compte-rendu des Journées Techniques*, Toulouse, 1997.
- [178] M. Takarli, Comportement de matériaux constitutifs de barrages en enrochement : caractérisation minéralogique, physique, mécanique et altérabilité, <Http://www.theses.fr>. (2007). <https://www.theses.fr/2007ISAR0003> (accessed December 2, 2018).
- [179] S. Caré, Effect of temperature on porosity and on chloride diffusion in cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1560–1573. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2007.03.018.
- [180] A.A. Hamami, P. Turcry, A. Aït-Mokhtar, Influence of mix proportions on

- microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 490–498. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.11.019.
- [181] H. Mehlem, Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, Limoges, 2011. <https://www.theses.fr/2011LIMO4036> (accessed January 21, 2019).
- [182] V.P. V.A. Myamlin, *Electrochemistry of semiconductors*, Plenum Press. New York. (1987).
- [183] Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques. NF EN 196-1 Avril 2006, n.d.
- [184] Q. Wu, R. van de Krol, Selective Photoreduction of Nitric Oxide to Nitrogen by Nanostructured TiO₂ Photocatalysts: Role of Oxygen Vacancies and Iron Dopant, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 9369–9375. doi:10.1021/ja302246b.
- [185] R.-S. Juang, S.-H. Lin, P.-Y. Hsueh, Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 820–826. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2010.06.113.
- [186] N. Miyamoto, S. Yamamoto, Functional Layered Compounds for Nanoarchitectonics, *Supra-Materials Nanoarchitectonics.* (2017) 173–192. doi:10.1016/B978-0-323-37829-1.00007-9.
- [187] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 77 (2003) 65–82. doi:10.1016/S0927-0248(02)00255-6.
- [188] S.-J. Xia, F.-X. Liu, Z.-M. Ni, J.-L. Xue, P.-P. Qian, Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B, *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2013) 195–200. doi:10.1016/J.JCIS.2013.05.064.
- [189] L. Mohapatra, K.M. Parida, Zn–Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Sep. Purif. Technol.* 91 (2012) 73–80. doi:10.1016/J.SEPPUR.2011.10.028.
- [190] S.-J. Xia, F.-X. Liu, Z.-M. Ni, W. Shi, J.-L. Xue, P.-P. Qian, Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 570–579. doi:10.1016/J.APCATB.2013.07.060.
- [191] F. Amor, A. Diouri, A. Boukhari, Mineralogy of C-S-H belite hydrates incorporating Zn-Al-Ti layered double hydroxides, in: *MATEC Web Conf.*, 2018. doi:10.1051/mateconf/201714901020.
- [192] T. Wang, X. Wang, Y. Gao, Y. Su, Z. Miao, C. Wang, L. Lu, L. Chou, X. Gao, Reactive adsorption desulfurization coupling aromatization on Ni/ZnO-Zn₆Al₂O₉ prepared by Zn_xAl_y(OH)₂(CO₃)_z·xH₂O precursor for FCC gasoline, *J. Energy Chem.* 24 (2015) 503–511. doi:10.1016/J.JECHEM.2015.07.002.
- [193] M. Hadnadjev-Kostic, T.J. Vulic, D.B. Zoric, R.P. Marinković-Nedučan, The influence of the UV irradiation intensity on photocatalytic activity of ZnAl layered double hydroxides and derived mixed oxides, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q. / CICEQ.* 18 (n.d.) 295–303. doi:10.2298/CICEQ110923006H.
- [194] D. Carriazo, M. del Arco, E. García-López, G. Marcì, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, Zn,Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and

- photocatalytic activity in gas–solid regime, *J. Mol. Catal. A Chem.* 342–343 (2011) 83–90. doi:10.1016/J.MOLCATA.2011.04.015.
- [195] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, J. Ranogajec, R. Marinkovic-Neducin, A. Radosavljevic-Mihajlovic, Thermal and photocatalytic behavior of Ti/LDH nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013) 1155–1162. doi:10.1007/s10973-012-2226-5.
- [196] X. Wang, P. Wu, Z. Huang, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang, Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 95–103. doi:10.1016/j.clay.2014.03.016.
- [197] X. Cheng, X. Huang, X. Wang, D. Sun, Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 516–523. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.063.
- [198] J. Liu, G. Zhang, Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: a review, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8178–8192. doi:10.1039/C3CP54146K.
- [199] K.M. Parida, L. Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 131–139. doi:10.1016/J.CEJ.2011.10.070.
- [200] H. He, H. Kang, S. Ma, Y. Bai, X. Yang, High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 225–231. doi:10.1016/J.JCIS.2009.11.004.
- [201] H. Chen, F. Zhang, T. Chen, S. Xu, D.G. Evans, X. Duan, Comparison of the evolution and growth processes of films of M/Al-layered double hydroxides with M=Ni or Zn, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2617–2622. doi:10.1016/J.CES.2009.02.034.
- [202] S. Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. Forano, Immobilization of urease in ZnAl Layered Double Hydroxides by soft chemistry routes, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 190–201. doi:10.1016/J.MICROMESO.2007.02.033.
- [203] L. Qiu, W. Chen, B. Qu, Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 433–440. doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.09.009.
- [204] H. F. Z. L., New polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization method using nickel a-diimine catalyst supported on organo-modified ZnAl layered double hydroxide, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 3226–3232. doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2007.04.002.
- [205] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Preparation and characterization of ZnO–TiO₂ films obtained by sol-gel method, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2840–2845. doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2011.03.019.
- [206] T. Vulic, M. Hadnadjev, R. Marinkovic-Neducin, Structure and morphology of Mg–Al–Fe-mixed oxides derived from layered double hydroxides, *J. Microsc.* 232 (2008) 634–638. doi:10.1111/j.1365-2818.2008.02130.x.
- [207] H. Liu, B. Lin, L. He, H. Qu, P. Sun, B. Gao, Y. Chen, Mesoporous cobalt-intercalated layered tetratitanate for efficient visible-light photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 215–216

- (2013) 396–403. doi:10.1016/J.CEJ.2012.11.039.
- [208] K. Parida, L. Mohapatra, N. Baliarsingh, Effect of Co^{2+} Substitution in the Framework of Carbonate Intercalated Cu/Cr LDH on Structural, Electronic, Optical, and Photocatalytic Properties, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22417–22424. doi:10.1021/jp307353f.
- [209] L. Mohapatra, K. Parida, M. Satpathy, Molybdate/Tungstate Intercalated Oxo-Bridged Zn/Y LDH for Solar Light Induced Photodegradation of Organic Pollutants, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13063–13070. doi:10.1021/jp300066g.
- [210] H. Li, Q. Deng, J. Liu, W. Hou, N. Du, R. Zhang, X. Tao, Synthesis, characterization and enhanced visible light photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Zn-Al}$ layered double hydroxide hierarchical heterostructures, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1028–1037. doi:10.1039/C3CY00940H.
- [211] P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Próchniak, R. Bicki, P. Wiercioch, Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies, *Appl. Catal. A Gen.* 464–465 (2013) 339–347. doi:10.1016/J.APCATA.2013.05.048.
- [212] N.B. Singh, Hydrothermal synthesis of β -dicalcium silicate ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 52 (2006) 77–83. doi:10.1016/J.PCRYSGROW.2006.03.011.
- [213] S. Goñi, F. Puertas, M.S. Hernández, M. Palacios, A. Guerrero, J.S. Dolado, B. Zanga, F. Baroni, Quantitative study of hydration of C_3S and C_2S by thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 102 (2010) 965–973. doi:10.1007/s10973-010-0816-7.
- [214] F. Puertas, F. Triviño, Examinations by infra-red spectroscopy for the polymorphs of dicalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 127–133. doi:10.1016/0008-8846(85)90017-1.
- [215] J. Sunil, J. Vignesh, R. Vettumperumal, R. Maheswaran, R.A.A. Raja, The thermal properties of CaO-Nanofluids, *Vacuum* 161 (2019) 383–388. doi:10.1016/J.VACUUM.2019.01.010.
- [216] H. El-Didamony, A. Shararab, I. Helmy, S. Abd El-Aleem, Hydration Characteristics of Beta-C₂S in the Presence of Some Accelerators, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 1179. doi:10.1016/0008-8846(96)00103-2.
- [217] M. Grutzeck, A. Benesi, B. Fanning, Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 665–668. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06192.x.
- [218] H.F.W. Taylor, 726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures, *J. Chem. Soc.* 0 (1950) 3682. doi:10.1039/jr9500003682.
- [219] A. Folli, C. Pade, T.B. Hansen, T. De Marco, D.E. Macphee, TiO_2 photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 539–548. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.12.001.
- [220] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 582–590. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.07.009.
- [221] V. Houšková, V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, A. Andrea Kalendová, F. Opluštil, Zinc Oxide Prepared by Homogeneous Hydrolysis with Thioacetamide, Its Destruction of Warfare Agents, and Photocatalytic Activity, (2007). doi:10.1021/JP070878D.
- [222] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, A. Matej Halasa, Bao-Lian Su,

- Hierarchically Assembled Porous ZnO Nanoparticles: Synthesis, Surface Energy, and Photocatalytic Activity, (2007). doi:10.1021/CM071190G.
- [223] B. Kumar, S.-W. Kim, Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures, *Nano Energy*. 1 (2012) 342–355. doi:10.1016/J.NANOEN.2012.02.001.
- [224] Z.L. Wang, Energy harvesting for self-powered nanosystems, *Nano Res.* 1 (2008) 1–8. doi:10.1007/s12274-008-8003-x.
- [225] A. Nazari, S. Riahi, TiO₂ nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder, *Energy Build.* 43 (2011) 995–1002. doi:10.1016/J.ENBUILD.2010.12.025.
- [226] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete – A review, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2060–2071. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.03.014.
- [227] B.Y. Lee, K.E. Kurtis, Influence of TiO₂ Nanoparticles on Early C3S Hydration, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3399–3405. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03868.x.
- [228] F. Farcas, P.T. ciments (in F.B.L.P. Chaussées, U. 2001, La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Ifsttar.fr. (n.d.).
- [229] Marie MICHEL, Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009. <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2008ISAL0115/these.pdf>.
- [230] E. Possan, W.A. Thomaz, G.A. Aleandri, E.F. Felix, A.C.P. dos Santos, CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: A case study, *Case Stud. Constr. Mater.* 6 (2017) 147–161. doi:10.1016/J.CSCM.2017.01.007.
- [231] M. Gawlicki, D. Czamarska, Effect of ZnO on the hydration of Portland cement, *J. Therm. Anal.* 38 (1992) 2157–2161. doi:10.1007/BF01979629.
- [232] C. Branca, G. D'Angelo, C. Crupi, K. Khouzami, S. Rifici, G. Ruello, U. Wanderlingh, Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films, *Polymer (Guildf)*. 99 (2016) 614–622. doi:10.1016/J.POLYMER.2016.07.086.
- [233] F. Puertas, I. García-Díaz, M. Palacios, M.F. Gazulla, M.P. Gómez, M. Orduña, Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 175–186. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2009.11.011.
- [234] F. Amor, A. Diouri, S. Kamali-Bernard, Mortar's design from shell powders associated with LDH nanocomposite Ti - Zn -type, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 2739–2747.
- [235] & B. Brandenburg, K., M. DIAMOND, Version 2.1 e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (2001) 3.
- [236] H.F.W. Taylor, Tobermorite, jennite, and cement gel, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 202 (1992) 41–50. doi:10.1524/zkri.1992.202.14.41.
- [237] J. Gard, H. Taylor, G. Cliff, G. Lorimer, A reexamination of jennite, *Am. Mineral.* 62 (1977) 265–268. http://www.minsocam.org/ammin/AM62/AM62_365.pdf.
- [238] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes, and structural relationships, *Eur. J. Mineral.* 12 (2000) 411–429. doi:10.1127/0935-1221/2000/0012-0411.
- [239] C. Hoffmann, T.A.-Z. für Kristallographie, undefined 1997, Clinotobermorite, Ca₅[Si₃O₈(OH)]₂·4H₂O - Ca₅[Si₆O₁₇]·5H₂O, a natural C-S-H (I) type cement mineral:

- determination of the substructure, *Zeitschrift Fur Krist.* 212 (1997) 864–873.
- [240] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character, *Am. Mineral.* 84 (1999) 1613–1621.
- [241] E.B.G. and J.T.A. Pabst, A., Rosenhahnite, a new hydrous calcium silicate, from Mendocino County, California, *Am. Mineral.* (1967) 336–351.
- [242] C. Wan, G. Subrata, G. G. V., Rosenhahnite, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$: crystal structure and the stereochemical configuration of the hydroxylated trisilicate group, $[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$, *Am. Mineral.* 62 (1977) 503–512.
- [243] H. Shimazaki, R. Miyawaki, S. Matsubara, K. Yokoyama, M. Bunno, Occurrence and new data of dellaite from the Akagane mine, Japan, *J. Mineral. Petrol. Sci.* 103 (2009) 385–389. doi:10.2465/jmps.080214.
- [244] R.M. Ganiev, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, Crystal Structure of Cement Phase Y = $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$, *Sov. Phys. Dokl. Vol. 15*, p.85. 15 (1970) 85.
- [245] A. Kirfel, H.-M. Hamm, G. Will, The crystal structure of reinhardbraunsite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_2$, a new mineral of the calcio-chondrodite type, *Tschermaks Mineral. Und Petrogr. Mitteilungen.* 31 (1983) 137–150. doi:10.1007/BF01084766.
- [246] T.P. Kuznatsova, N.N. Nevskii, V. V Ilyukhin, N. V Belov, Refinement of the structure of calcium chondrodite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$, *Sov. Ohysics Crystallogr.* 25 (1980) 91–92.
- [247] C. Roos, Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H. Thèse Terre solide et enveloppes superficielles., Université de Poitiers, 2016. <http://theses.univ-poitiers.fr>.
- [248] C. Venetopoulos, P.J. Rentzeperis, Redetermination of the crystal structure of clinohedrite, $\text{CaZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift Für Krist.* 144 (1976) 377–392. doi:10.1524/zkri.1976.144.16.377.
- [249] version 1. . Mineral Data Publishing, Clinohédrite $\text{CaZn}(\text{SiO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2001. <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/clinohedrite.pdf>.
- [250] J. Anthony, R. Bideaux, K. Bladh, M. Nichols, Handbook of mineralogy, 1990.
- [251] H. Yang, N.G. Jenkins, R.T. Downs, Redetermination of junitoite, $\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 68 (2012) i73–i73. doi:10.1107/s1600536812037622.
- [252] G. Arliguie, J. Grandet, Influence de la composition d'un ciment portland sur son hydratation en presence de zinc, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 517–524. doi:10.1016/0008-8846(90)90096-G.
- [253] C.S. Poon, A.I. Clark, C.J. Peters, R. Perry, Mechanisms of metal fixation and leaching by cement based fixation processes, *Waste Manag. Res.* 3 (1985) 127–142. doi:10.1016/0734-242X(85)90071-0.
- [254] Felix Ziegler, Reto Gieré, C. Annette Johnson, Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations, *Environ. Sci. Techno.* 35 (2001) 4556–4561. doi:10.1021/ES001768M.
- [255] I.G. Richardson, Model structures for C-(A)-S-H(I), *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 70 (2014) 903. doi:10.1107/S2052520614021982.
- [256] W.A. Deer, R.A. Howie, Rock-forming Minerals Framework Silicates : Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. Second edition, The Geological Society, London, 2004.
- [257] R. Rinaldi, G. Vezzalini, Gismondine; The Detailed X-Ray Structure Refinement of Two

- Natural Samples, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 24 (1985) 481–492. doi:10.1016/S0167-2991(08)65317-3.
- [258] K. Parida, L. Mohapatra, Recent progress in the development of carbonate-intercalated Zn/Cr LDH as a novel photocatalyst for hydrogen evolution aimed at the utilization of solar light, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 1173–1178. doi:10.1039/C1DT10957J.
- [259] E.A. Reyes-Garcia, A. Yanping Sun, D. Raftery, Solid-State Characterization of the Nuclear and Electronic Environments in a Boron–Fluoride Co-doped TiO₂ Visible-Light Photocatalyst, (2007). doi:10.1021/JP070941Z.
- [260] F. Jiang, Z. Zheng, Z. Xu, S. Zheng, Preparation and characterization of SiO₂-pillared H₂Ti₄O₉ and its photocatalytic activity for methylene blue degradation, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1250–1256. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.045.
- [261] X. Zong, L. Wang, Ion-exchangeable semiconductor materials for visible light-induced photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 18 (2014) 32–49. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2013.10.001.
- [262] S.P. Paredes, M.A. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 914–919. doi:10.1016/J.JPCS.2011.03.017.
- [263] K. Lv, J. Yu, K. Deng, X. Li, M. Li, Effect of phase structures on the formation rate of hydroxyl radicals on the surface of TiO₂, *J. Phys. Chem. Solids.* 71 (2010) 519–522. doi:10.1016/J.JPCS.2009.12.026.
- [264] P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, Use of limestone obtained from waste of the mussel cannery industry for the production of mortars, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 559–564. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.01.004.
- [265] P. Lertwattanaruk, N. Makul, C. Siripattarapavat, Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering, *J. Environ. Manage.* 111 (2012) 133–141. doi:10.1016/J.JENVMAN.2012.06.032.
- [266] C.P. Woon, P.N. Shek, M.M. Tahir, A.B.H. Kueh, Compressive Strength of Ground Waste Seashells in Cement Mortars for Masonry and Plastering, *Appl. Mech. Mater.* 727–728 (2015) 167–170. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.727-728.167.
- [267] G.-L. Yoon, B.-T. Kim, B.-O. Kim, S.-H. Han, Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell, *Waste Manag.* 23 (2003) 825–834. doi:10.1016/S0956-053X(02)00159-9.
- [268] H.-Y. Wang, W.-T. Kuo, C.-C. Lin, C. Po-Yo, Study of the material properties of fly ash added to oyster cement mortar, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013) 532–537. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.11.021.
- [269] E.-I. Yang, S.-T. Yi, Y.-M. Leem, Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2175–2182. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2005.03.016.
- [270] H. Ez-zaki, A. Diouri, S. Kamali-Bernard, O. Sassi, O. Sassi, Composite cement mortars based on marine sediments and oyster shell powder, *Mater. Construcción.* 66 (2016) e080. doi:10.3989/mc.2016.01915.
- [271] R. Chattopadhyay, Introduction: types of technical textile yarn, *Tech. Text. Yarns.* (2010) 3–55. doi:10.1533/9781845699475.1.3.
- [272] G. Hermida, Influence du volume de pâte et de la concentration en ciment sur la

- performance du béton : vers le développement d'un béton à contenu minimal en pâte, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2008.
- [273] L. Linger, P.E. DENIS, M. CARCASSES, F. CASSAGNABERE, F. CUSSIGH, J. MAINHU, P. ROUGEAU, Influence de la porosité des granulats sur les propriétés de durabilité des bétons - Investigations menées dans le cadre de la construction de la NRL sur l'île de La Réunion, in: GC'2017, Cachan, France, 2017.
- [274] B. Touil, F. Ghomari, A. Bezzar, P.A. Khelidj, S. Bonnet, Etude des performances de durabilité des bétons locaux, n.d. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/576/1/Etude-des-performances-de-durabilite-des-betons-locaux.pdf> (accessed March 7, 2019).
- [275] V. Picandet, Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons, (2001). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01495714/> (accessed January 26, 2019).
- [276] H. Ez-zaki, Valorisation de sous-produits marins dans l'élaboration de mortiers composites à base de sédiments et poudres de coquillage., Université Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat, 2016.
- [277] Z.E.-A. Kameche, F. Ghomari, A. Khelidj, M. Choinska, La perméabilité relative comme indicateur de durabilité : Influence de l'état hydrique du béton et de la taille des éprouvettes., Depot Institutionnel l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen UABT. (2012). <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/1392> (accessed March 7, 2019).
- [278] R. Chaid, R. Jauberthie, A. Boukhaled, EFFET DE L'AJOUT CALCAIRE SUR LA DURABILITÉ DES BÉTONS, 2010. <http://lsj.cnrs.edu.lb/wp-content/uploads/2015/12/chaid.pdf> (accessed January 27, 2019).
- [279] S. Husson, Étude physicochimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers., (1991). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00844622/> (accessed January 27, 2019).
- [280] S. Assié, Durabilité des bétons auto-plaçants, (2004). <https://www.theses.fr/2004ISAT0024> (accessed January 27, 2019).
- [281] Bessa A., Bigas J.P., Gallias J-L., Evaluation de la contribution liante des additions minérales à la porosité, à la résistance en compression et à la durabilité des mortiers, in: 22ème Rencontres Univ. Génie Civ., 2004: pp. 1–8.
- [282] S.A. Rodger, G.W. Groves, Electron Microscopy Study of Ordinary Portland Cement and Ordinary Portland Cement-Pulverized Fuel Ash Blended Pastes, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1037–1039. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06265.x.
- [283] É. Nauleau, Évolution au cours du temps des propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires d'un puit géothermique basse énergie, (2013). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00920098/> (accessed January 29, 2019).