



Comportement des matrices cimentaires vis-à-vis de la lixiviation : Nouvelles données sur les molécules organiques



Dr. Cyril Guérandel
CTG-Italcementi, Guerville



Qualité environnementale des matériaux

Matériau cimentaire = matières organiques à l'état de traces

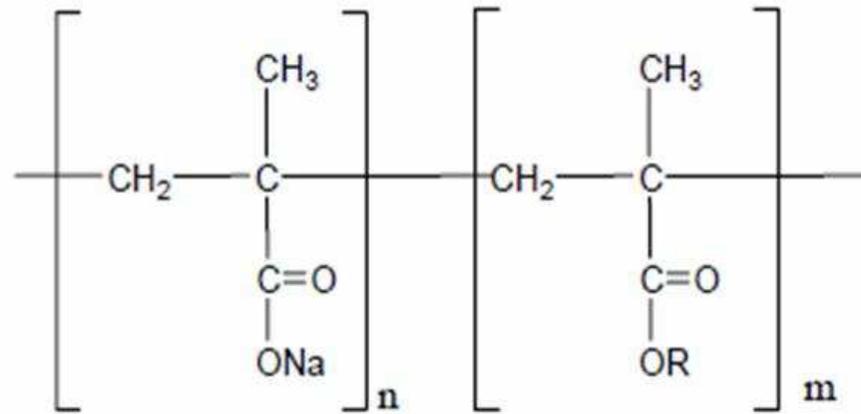
Etat de l'art : Molécules non lixiviées

- Utilisation et optimisation d'un essai de lixiviation accéléré
- Mise au point de techniques analytiques adaptées à l'étude de traces
- Validation du protocole : étude du piégeage des molécules organiques au cours de la lixiviation de pâtes pures dopés
 - Application : Lixiviation de mortiers et bétons

Superplastifiant

Permet d'augmenter l'ouvrabilité du ciment (facilite la mise en place du matériau)

Formulation de béton autoplaçant, béton ultra-haute performance,.....



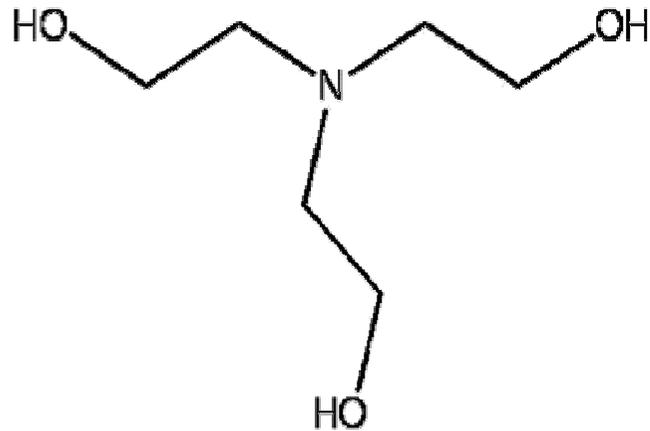
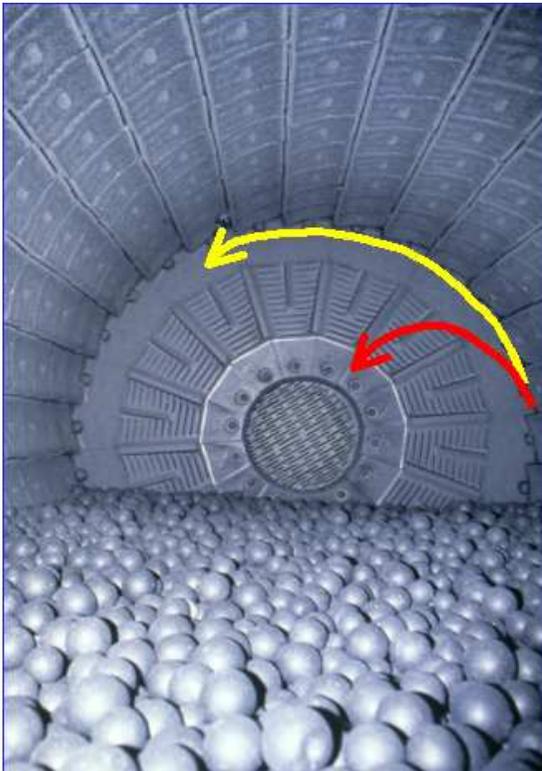
PolyCarboxylate-Co-Polyoxyde d'éthylène (PCP)



- ✓ Molécule polymérique non dangereuse
- ✓ 1 à 2 % par rapport à la masse de ciment
- ✓ Formules béton utilisées en contact avec l'eau potable

Agent de mouture

Augmente le rendement de l'opération de broyage



Agent de mouture à base de TriEthanolAmine (TEA)

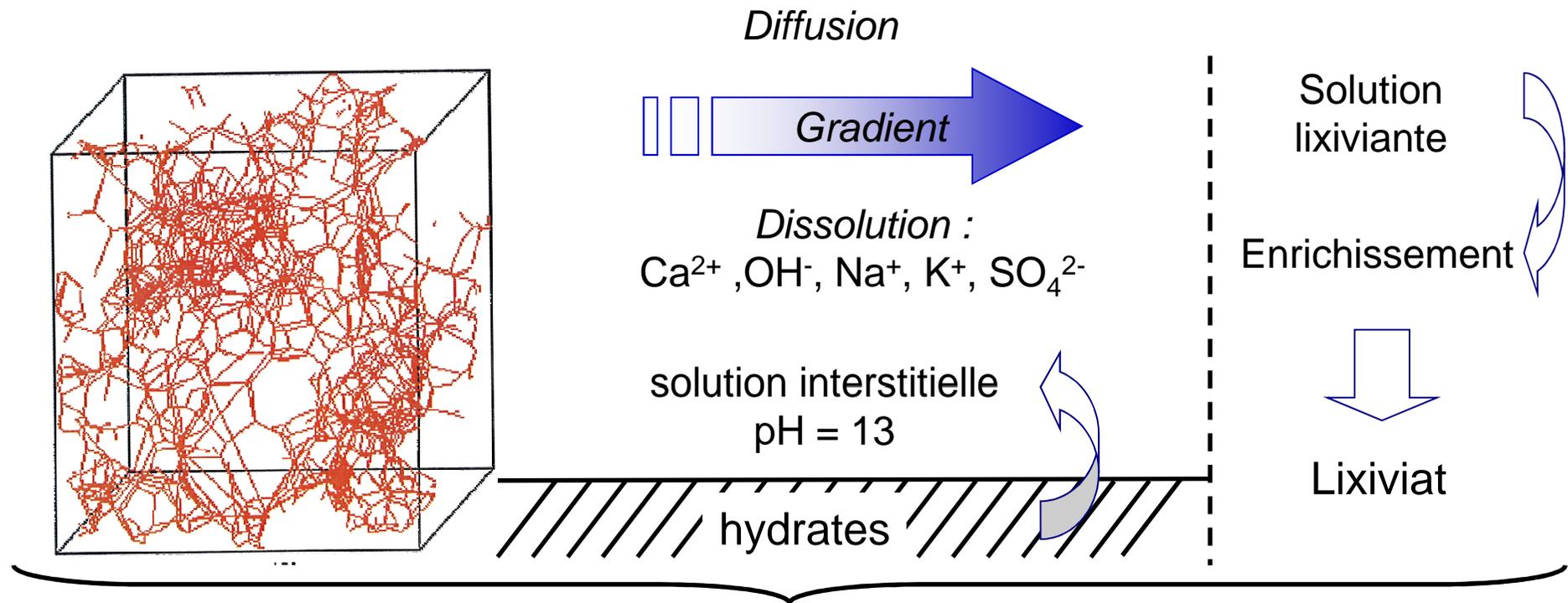
- ✓ Molécule utilisée dans la cosmétique
- ✓ TEA évite la réagglomération des grains de ciment au cours du broyage
- ✓ Dosage en TEA \approx 500 ppm

❖ Optimisation du protocole de lixiviation en conditions accélérées :

Technique CTG-LEACHCRETE

Processus de lixiviation

Lixiviation : épuise un matériau de ses éléments solubles par contact avec un liquide susceptible de les dissoudre



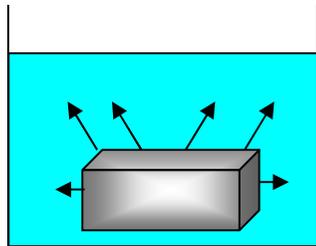
➤ **Technique de lixiviation adaptée** à l'étude des composés organiques dans la pâte de ciment

➤ **Technique analytique sensible** pour l'étude des lixiviats : spectrométrie de masse



Procédés existants

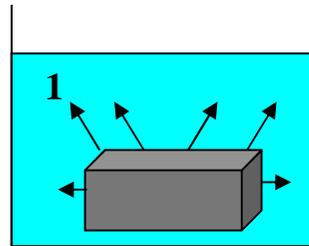
Statique



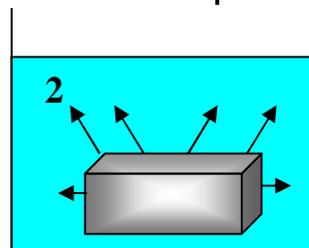
lixiviat = lixiviant

Le gradient de diffusion n'est pas maintenu

Semi dynamique

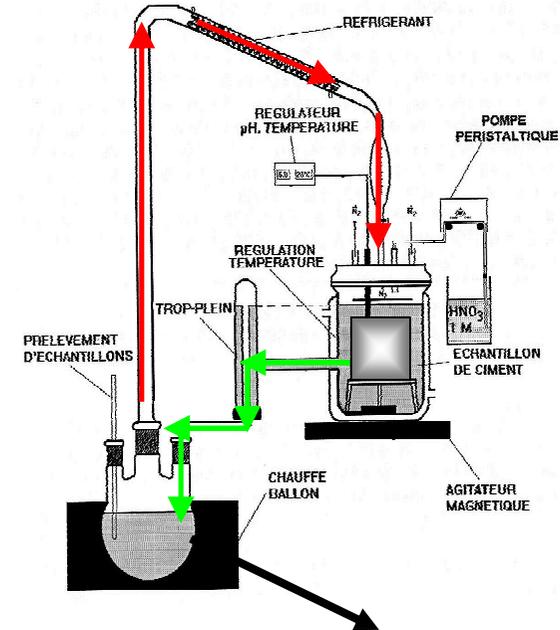


lixiviant est renouvelé à une certaine fréquence



Processus de lixiviation réamorcé (TANK TEST)

Dynamique



Accumulation des molécules lixiviées

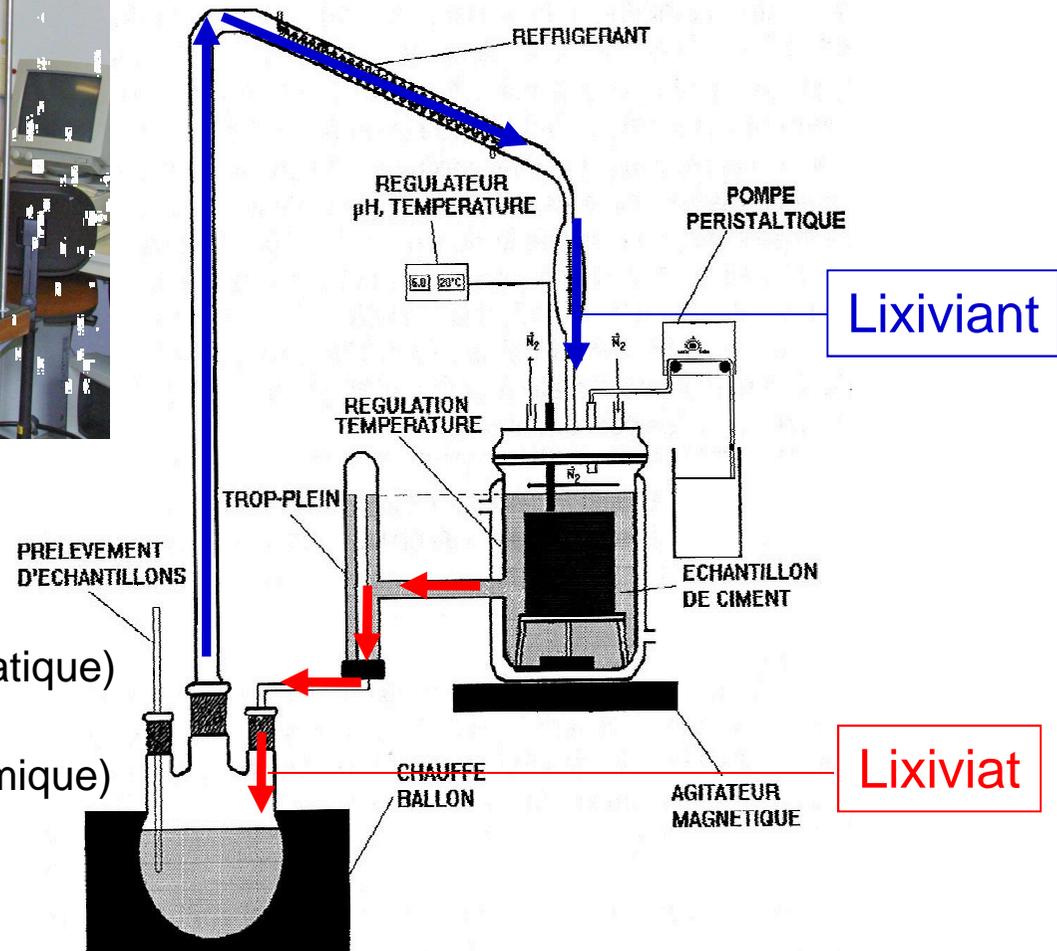
Processus de lixiviation Maintenu constant (CTG-LEACHCRETE)

Condition de lixiviation sévère

Procédés CTG-LEACHCRETE



[Moudilou 2000]



- ✓ Lixiviant régulé à pH = 7 → eau potable
- ✓ Rapport $S_{\text{Matériau}} / V_{\text{Lixiviant}} = 0,14 \text{ cm}^{-1}$ (Statique)
- ✓ 500 heures d'essais \approx 100 cycles (dynamique)

Procédés Tank test / CTG-LEACHCRETE

Technique semi-dynamique : Tank test

- Cube : 10x10 cm
- 64 jours, 6 renouvellements
→ **36 Litres**
- Rapport $S_{\text{Matériau}} / V_{\text{Lixiviant}}$ dynamique
= **0,003 cm⁻¹**
- Caractère agressif du lixiviant = **variable**
- Matière lixivié **dispersée dans 36 Litres**

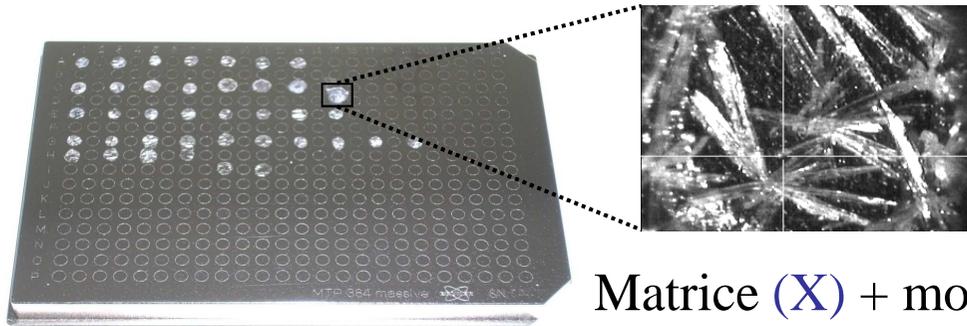
Technique dynamique : CTG-Leachcrete

- Cylindre : $\varnothing = 9$ cm, H = 10 cm
- 21 jours renouvellement perpétuel
→ **180 litres**
- Rapport $S_{\text{Matériau}} / V_{\text{Lixiviant}}$ dynamique
= **0,0016 cm⁻¹**
- Caractère agressif du lixiviant = **constant et maximum**
- Matière lixivié **accumulée dans un litre**
- 500 heures = 0,5% du calcium total lixivié

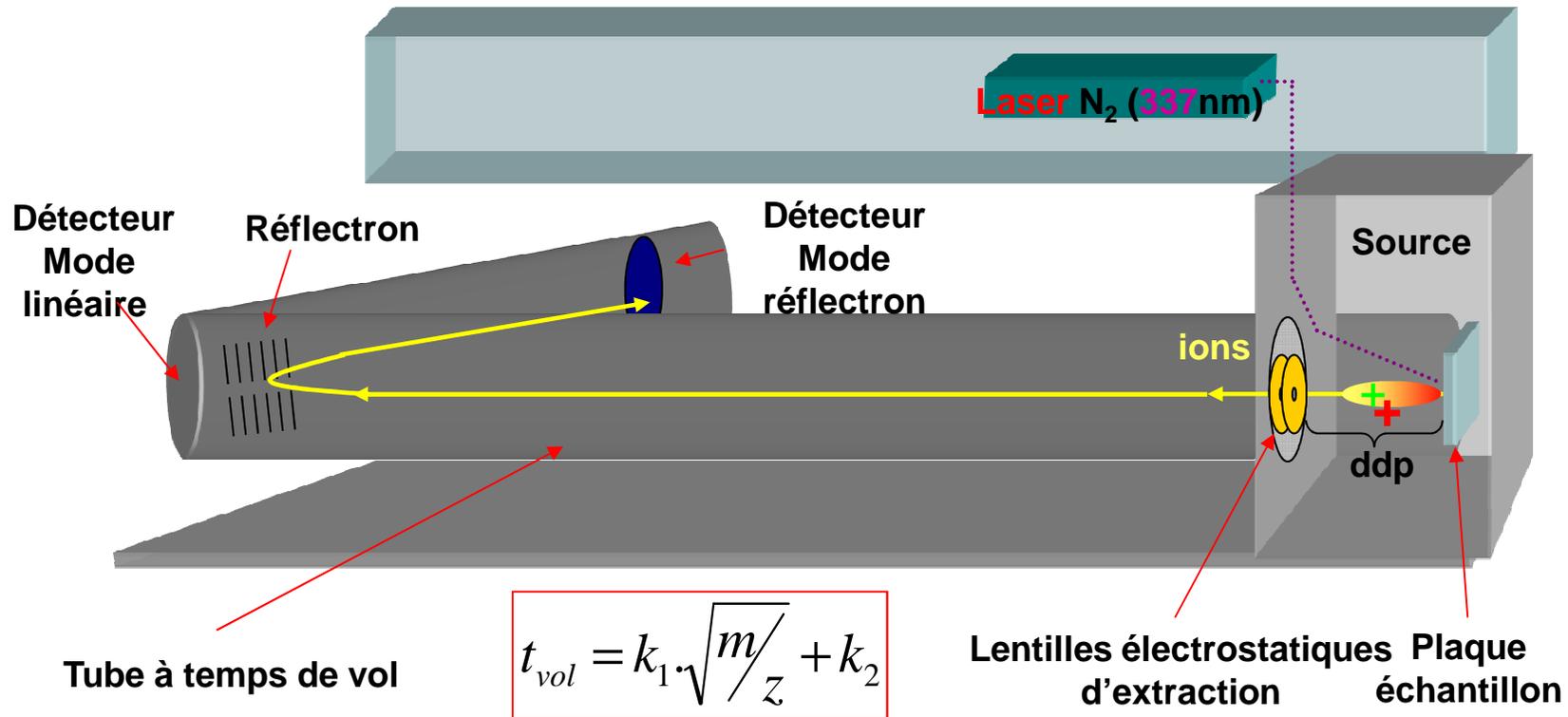
CTG-Leachcrete : Adapté à la lixiviation de traces à partir de matériaux massifs

❖ **Méthode d'analyse par spectrométrie de masse**

Ionisation MALDI et spectrométrie de masse à temps de vol (TOF)



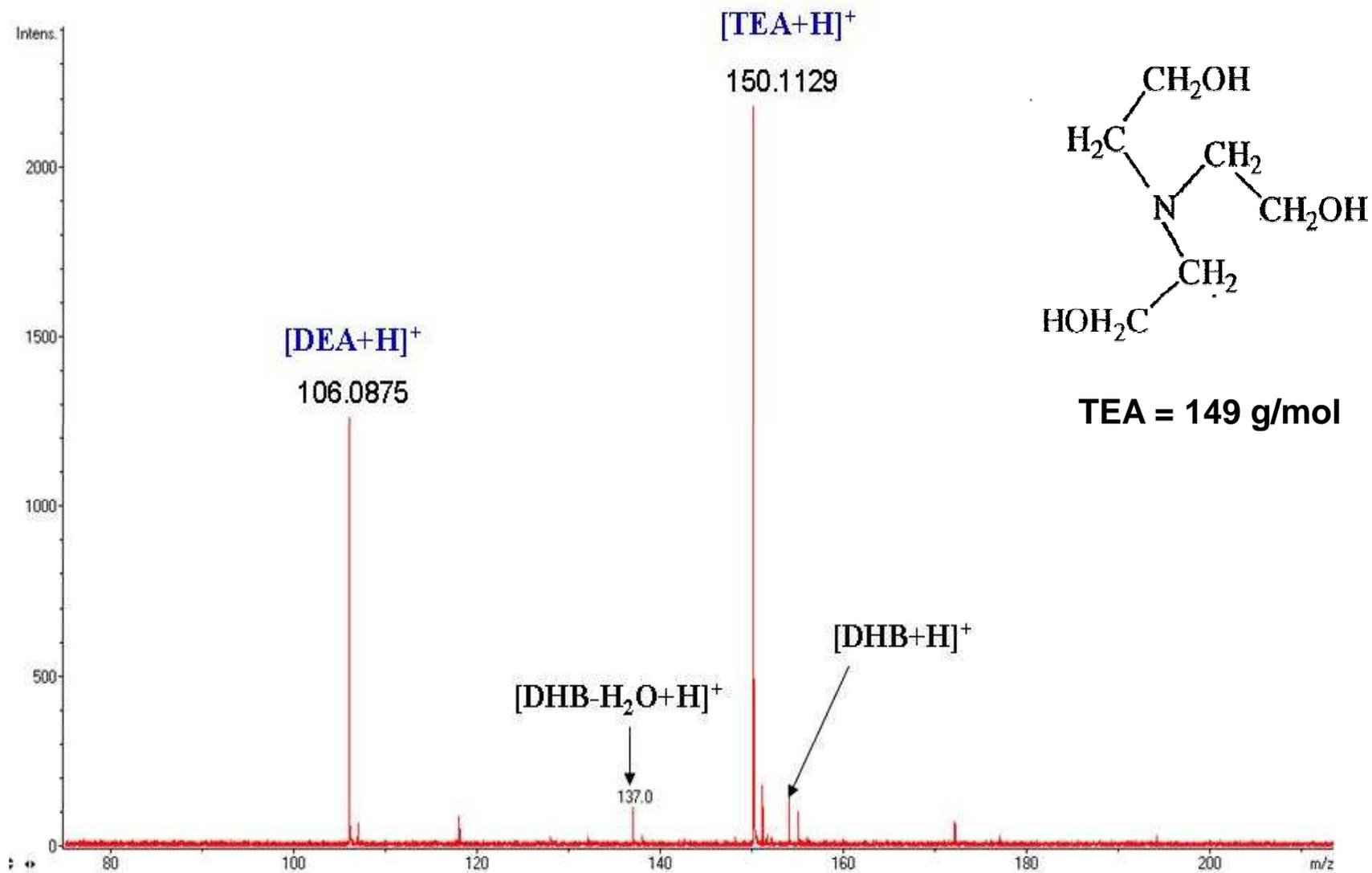
Matrice (X) + molécule cible (M)



Ionisation douce : formation d'ions « intacts » $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$

Détection de l'agent de mouture à base de TEA par MALDI-TOF

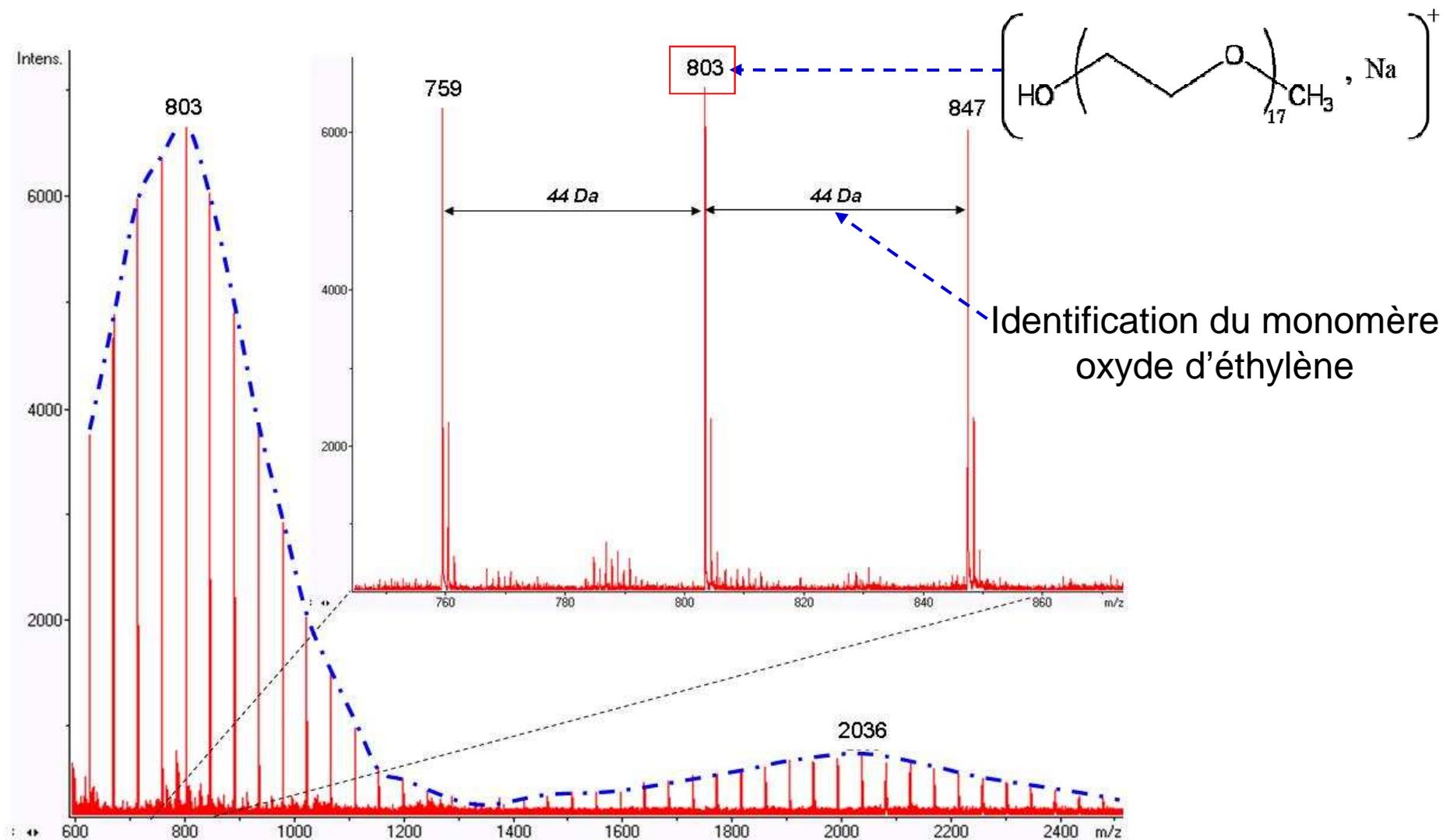
✓ Analyse : 1000 ppm d'agent de mouture (dosé à 60% de TEA)



Limite de détection sur lixiviat dopé = **60 ppb (0,06 ppm)**

Détection du superplastifiant : Cas du résidu de synthèse POE

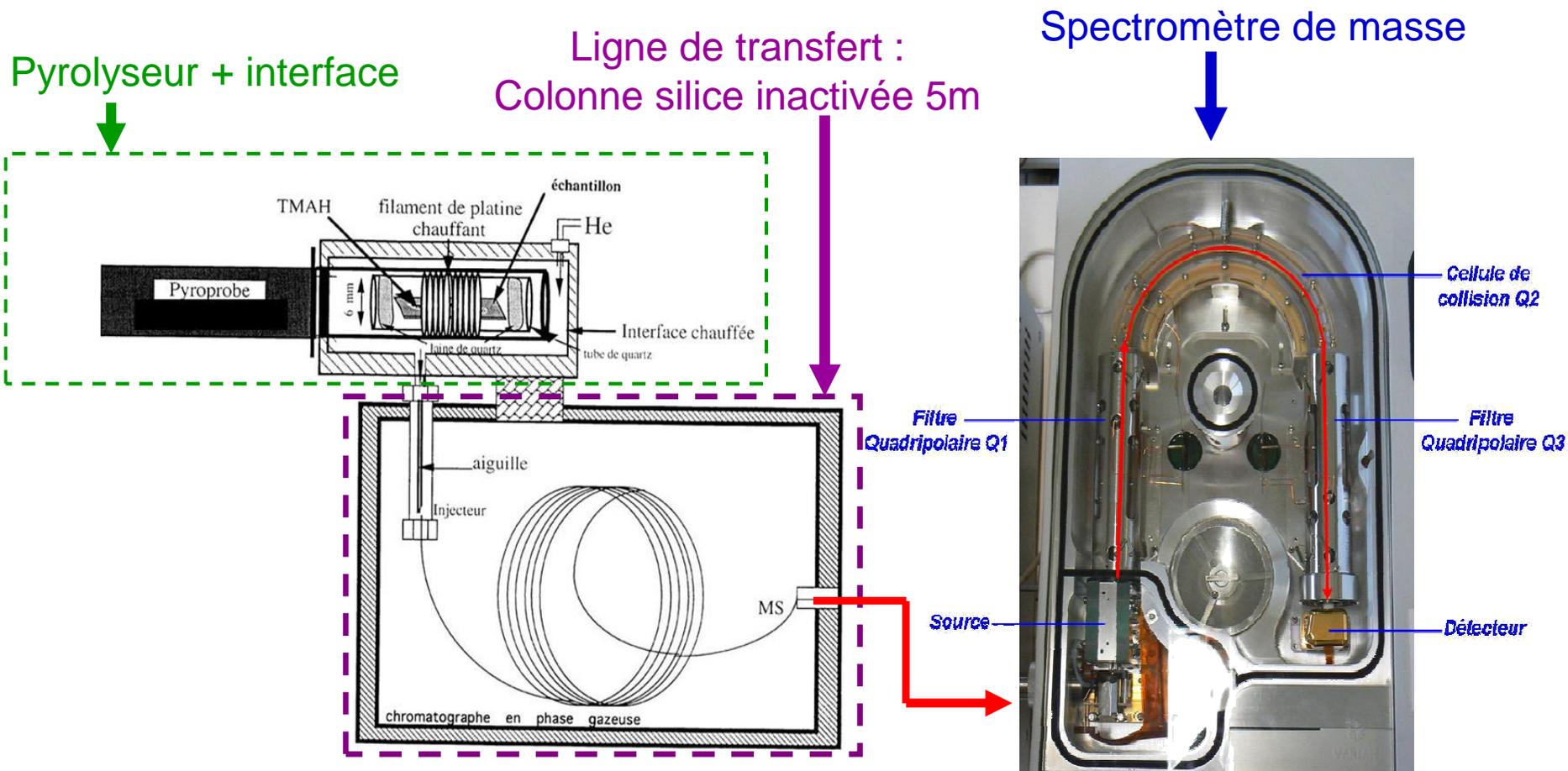
✓ Analyse : Solution à 10% de superplastifiant (dosé à 1% de POE)



Limite de détection sur lixiviat dopé = **1 ppm**

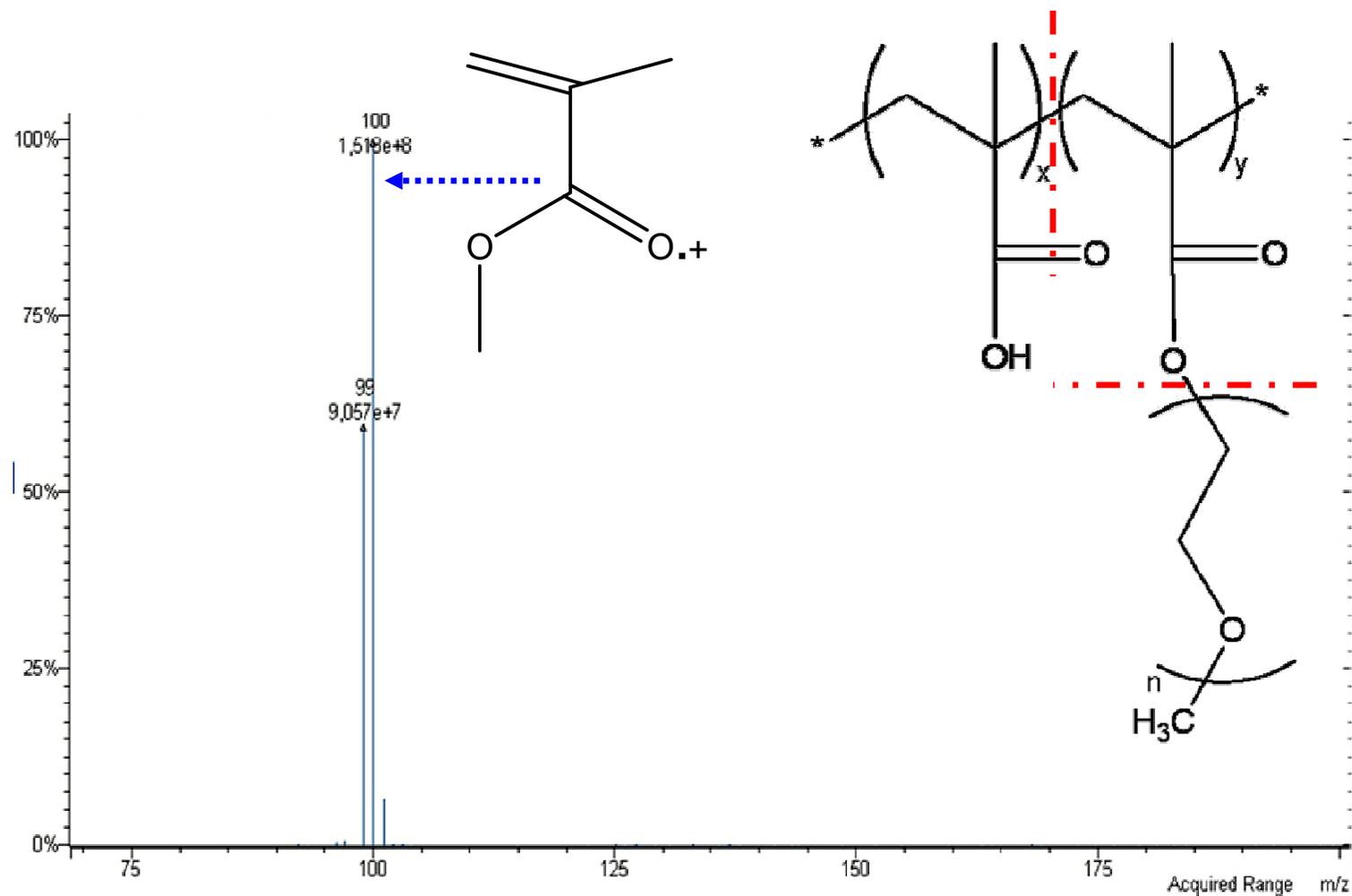
Pyrolyse couplée à la Spectrométrie de Masse (Py-MS)

- ✓ Pyrolyse flash : dégradation thermique rapide
- ✓ Formation des ions : Impact Électronique (IE) à 70 eV
- ✓ Identification des ions par fragmentation : MS/MS



Détection du superplastifiant : Cas de la molécule active PCP

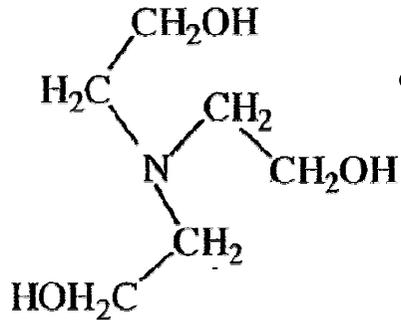
- ✓ Solution à 10% de superplastifiant (dosé à 21% de PCP)
- ✓ Fragmentation : Hydrolyse et méthylation assistées thermiquement



Limite de détection sur lixiviat dopé = **10 ppm**

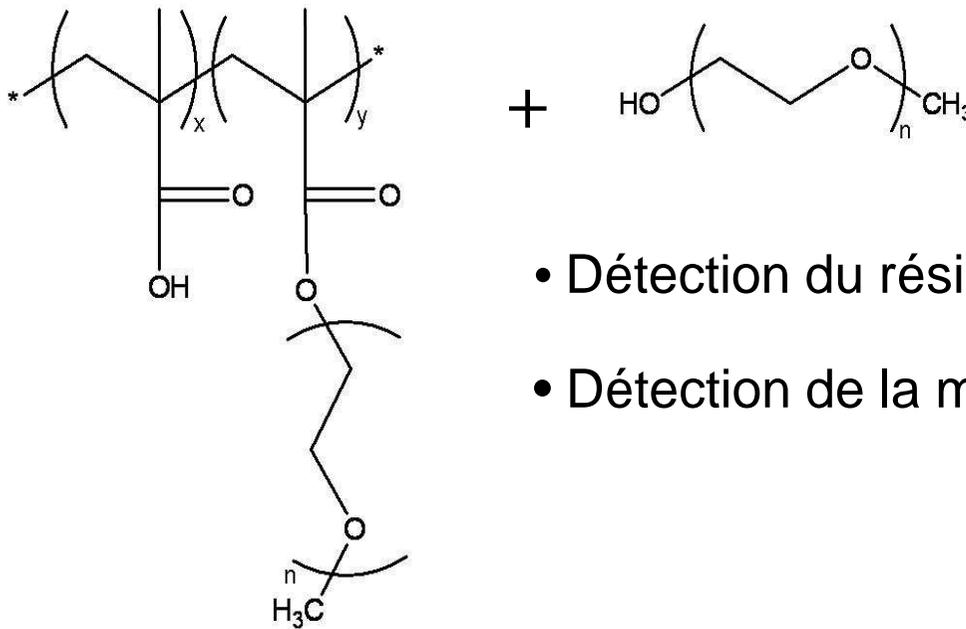
Limite de détection dans les lixiviats

Agent de mouture



- Détection de l'ion TEA **L.D.= 0,06 ppm**

Superplastifiant



- Détection du résidu de synthèse POE **L.D.= 1 ppm**
- Détection de la molécule active PCP **L.D.= 10 ppm**

❖ Validation du protocole :
Lixiviation de pâtes pures dopées

Lixiviation de l'agent de mouture : pâte de ciment CEM I dopée

- ✓ 500h de lixiviation dynamique à pH = 7
- ✓ Pâte de ciment CEM I 52,5 N à e/c = 0,4 TEA introduite au court du gâchage
- ✓ Limite de détection 0,06 ppm

TEA (ppm)	5000	1000	500	100
agent de mouture (ppm)	8334	1667	833	167
Détection de la TEA dans les lixiviats	<i>déTECTÉE</i>	<i>déTECTÉE</i>	1 à 1,5 ppm	<i>Non déTECTÉE</i>

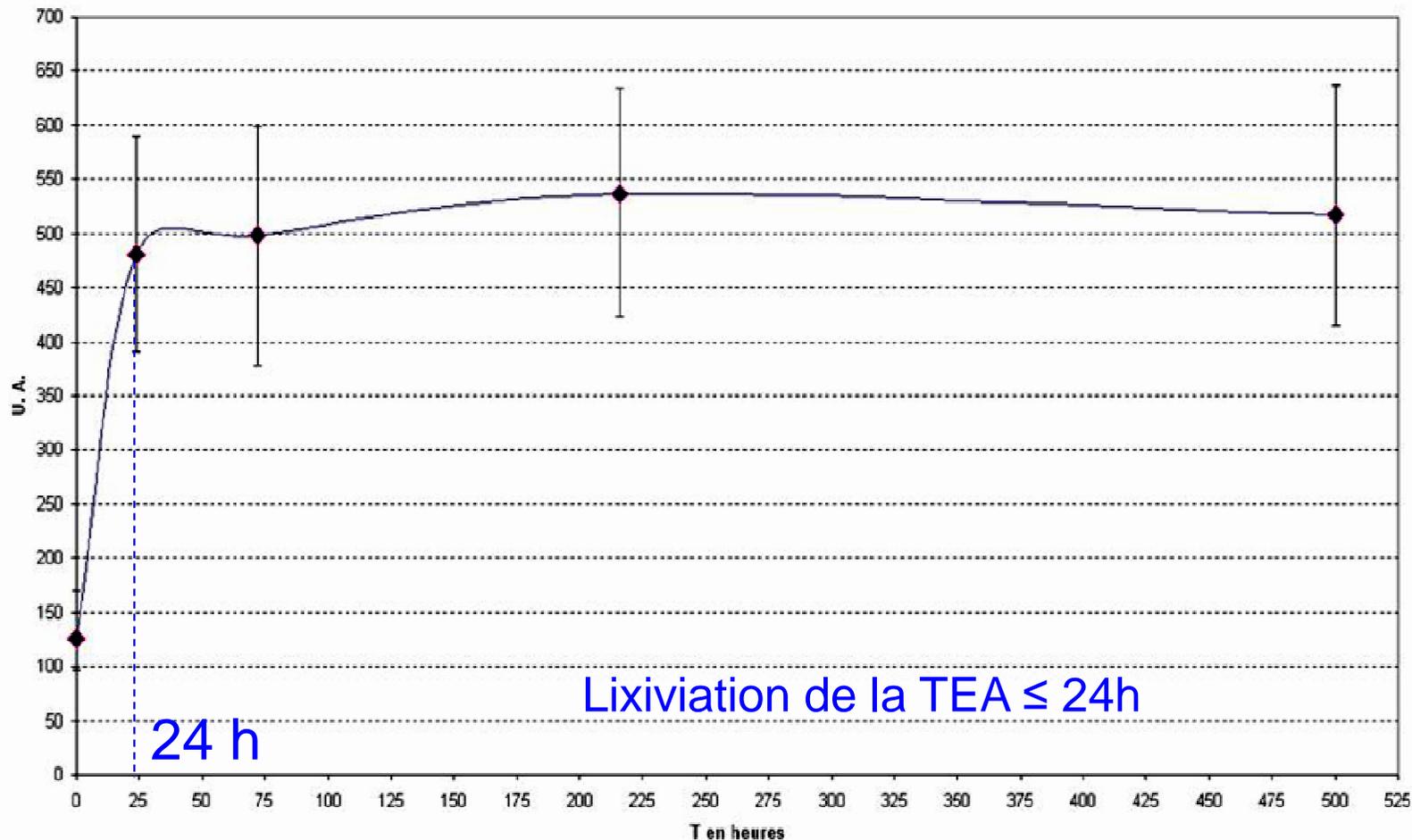
CEM I + 500 ppm de TEA → 500h de lixiviation dynamique :
TEA piégée > 99%



TEA dosée de 1 à 1,5 ppm dans le lixiviat après 500 heures d'essai
Lixiviant réelle = 150 litres → TEA < 0.01 ppm (pour 1 litre de lixiviant)

Lixiviation de l'agent de mouture : Pâte de ciment CEM I dopée

- ✓ Évolution de l'intensité du signal dans le lixiviat de CEM I + 500 ppm de TEA
- ✓ 5 analyses par point, 2000 tirs laser par analyse



Relargage assimilable à un lessivage de surface

Lixiviation du **superplastifiant** : Pâte de ciment CEM I dopée

✓ 500h de lixiviation dynamique à pH = 7

✓ Limite de détection 1 ppm (POE) 10 ppm (PCP)

% superplastifiant	10%	5%	1,2%	0,5%
PCP introduit	2%	1%	2520 ppm	1050 ppm
POE introduit ≈	1000 ppm	500 ppm	120 ppm	50 ppm
<i>Résultat de l'analyse des lixiviats</i>				
Détection du PCP	L.D ≈ 10 ppm	Non détecté	Non détecté	Non détecté
Détection du POE	8 à 10 ppm	1 à 2 ppm	Non détecté	Non détecté

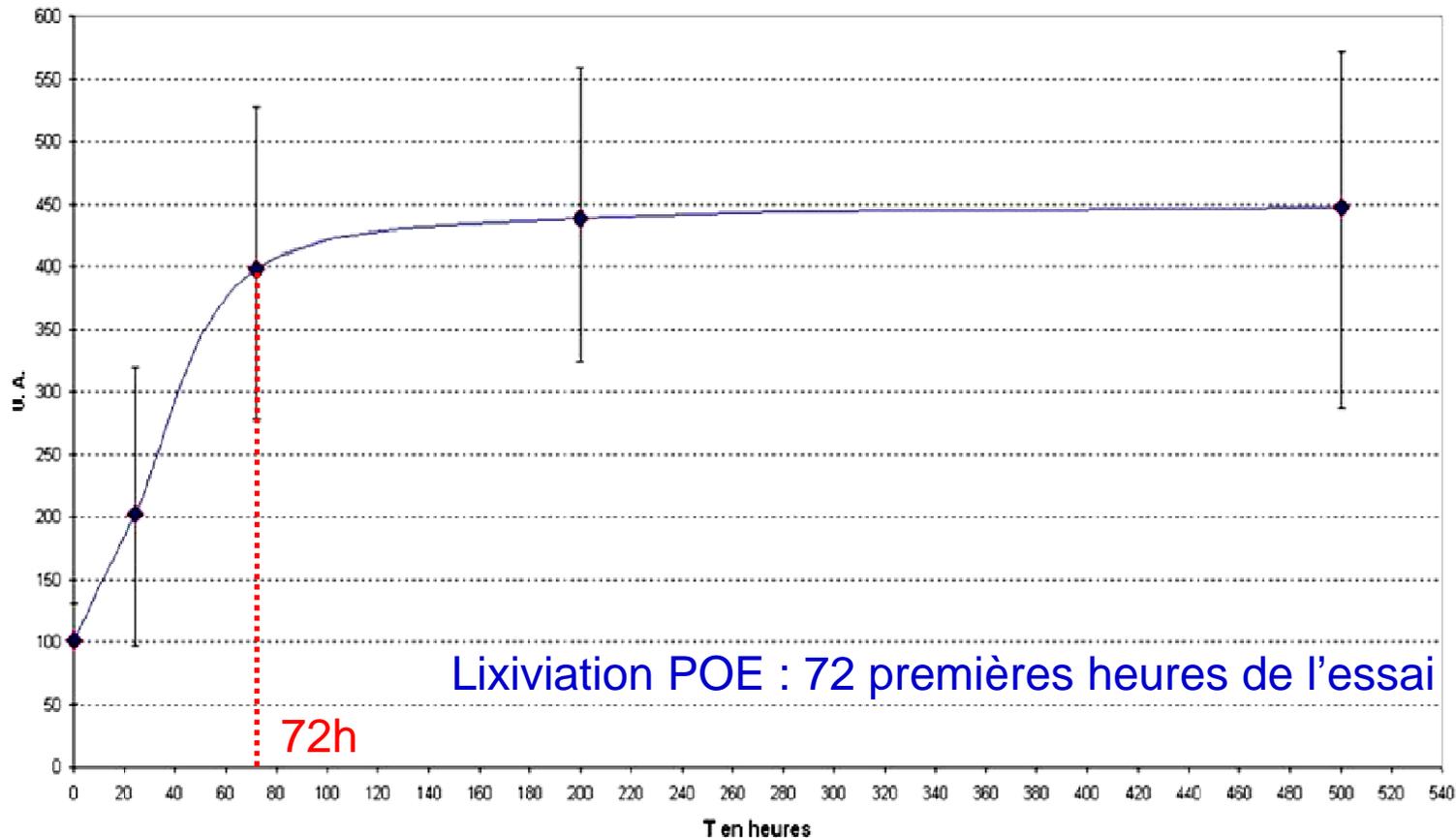
Dosage très excessif
 Dosage élevé
 Dosage moyen

PCP capacité d'adsorption → piégé très efficacement par la pâte de ciment

Lixiviant réelle = 150 litres → Dosage élevé : POE < 0.015 ppm (pour 1 litre)

Lixiviation du **superplastifiant** à partir d'une pâte de ciment CEM I

- ✓ Évolution de l'intensité du signal : 5 analyses par point, 2000 tirs laser par analyse
- ✓ Cas du **dosage élevé** CEM I + 5% de superplastifiant (70 kg/m³ de superplastifiant)



Relargage du POE : Processus mixte

→ Dissolution des hydrates

→ Diffusion du POE à travers le réseau poreux

**❖ Application industrielle : Lixiviation à partir de mortiers
et bétons**

Lixiviation du **mortier adjuvanté**

- ✓ 500h de lixiviation dynamique à pH = 7
- ✓ Mortier CEN adjuvanté à 1,2% de superplastifiant (par rapport au ciment)

E/C mortier CEM I :	E/C = 0,5	E/C = 0,6	E/C = 0,7
PCP (épreuve)	630 ppm	630 ppm	630 ppm
POE libre (épreuve)	30 ppm	30 ppm	30 ppm
<i>Résultat de l'analyse des lixiviats</i>			
Détection du PCP	Non détecté	Non détecté	Non détecté
Détection du POE	Non détecté	Non détecté	1 ppm (L.D.)
Détection TEA	Non détecté	Non détecté	Non détecté

Augmentation du E/C → favorise le lessivage de surface

PCP piégé très efficacement par la pâte de ciment

Lixiviation d'éprouvette de **béton**

- ✓ Cylindres de béton carottés dans des cubes
- ✓ Formule béton = 1,2% de superplastifiant (poids de ciment)
- ✓ Ciments broyés industriellement avec de l'agent de mouture à base de TEA

Béton d'extrusion sec pour tuyaux		
Ciment	CEM I 52,5R	300 kg/m ³
Granulat	Calcaire	594 kg/m ³
Sable	-	1308 kg/m ³
Superplastifiant	-	3,6 kg/m ³
E/C	-	0,52
Classe d'affaissement	-	S0

Béton pour bassin de station d'épuration		
Ciment	CEM III A 42,5N	300 kg/m ³
Granulat	Calcaire	1030 kg/m ³
Sable	-	883 kg/m ³
Superplastifiant	-	3,6 kg/m ³
E/C	-	0,62
Classe d'affaissement	-	S4

Lixiviation d'éprouvette de **béton**

- ✓ 500h de lixiviation dynamique à pH = 7
- ✓ Cylindre de béton : PCP 315 ppm, POE 15 ppm, TEA 60 ppm
- ✓ L.D : TEA = 0,06 ppm / POE = 1 ppm / PCP = 10 ppm

Type de béton	Béton préfabrication tuyaux	Béton BPE bassin Cure standard	Béton BPE bassin Cure humide
Détection du PCP	Non détecté	Non détecté	Non détecté
Détection du POE	Non détecté	Non détecté	Non détecté
Détection de la TEA	Non détecté	Non détecté	Non détecté

Composés organiques < limite de détection

Adjuvants organiques piégés efficacement par le matériau

❖ Conclusion

✓ Protocole : lixiviation dynamique / Spectrométrie de masse

- Maintien du caractère agressif du lixiviant → conditions agressives
- Adapté à l'analyse de traces dans les matériaux massifs
- Techniques analytiques sensibles : Analyse de traces dans les lixiviats
- Limites de détection : TEA = 0,06 ppm, POE = 1 ppm et PCE = 10 ppm

✓ Résultats sur pâtes pures dopées :

- TEA détectables dans les lixiviats → lessivage de surface
- Superplastifiant : molécule active PCP piégée très efficacement
- Superplastifiant : dosage élevé (70 kg/m³) résidu de synthèse détectable

✓ Résultats sur mortiers et bétons

- M.O. en très petites quantités dans les mortiers et bétons
- Piégeage total des M.O. ou relargage < aux limites de détection