



HAL
open science

Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation

Cyril Guerandel

► **To cite this version:**

Cyril Guerandel. Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. NNT : 2009METZ030S . tel-01749043

HAL Id: tel-01749043

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749043v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE de Doctorat

de l'Université Paul Verlaine – Metz

Spécialité : Chimie analytique

présentée par

Cyril Guérandel

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine - METZ

Sujet :

Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation

Soutenue le 23 Novembre 2009 devant le jury composé de :

Laurence CHARLES <i>Professeur, Université Aix-Marseille</i>	Rapporteur
Denis DAMIDOT <i>Professeur, Ecole des Mines de Douai</i>	Rapporteur
Sylvie DERENNE <i>Directeur de Recherche, ENSCP, UMR 7618</i>	Examineur
Xavier GUILLOT <i>Directeur délégué à la Recherche, ATILH, Paris</i>	Examineur
Christian PIERRE <i>Responsable du Service Recherche, CRIC, Bruxelles</i>	Examineur
Jean-François MULLER <i>Professeur Emérite, UPVM, Metz</i>	Directeur de thèse
Gabriel KRIER <i>Ingénieur de Recherche HDR, UPVM, Metz</i>	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH), le SYndicat National des fabricants d'ADjuvants (SYNAD) et le SYndicat National des Fabricants d'Agents de Mouture (SYNFAM). Cette collaboration s'est effectuée en partenariat avec le Centre de Recherche de l'Industrie Cimentière belge (CRIC, Bruxelles) et le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL, Université Paul Verlaine - Metz) dans le cadre d'un contrat CIFRE.

Je tiens, tout d'abord, à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Emérite Jean-François Muller, pour m'avoir accueilli au LSMCL et avoir dirigé ma thèse avec un enthousiasme constant.

Je tiens à remercier Madame Laurence Charles, Professeur de l'Université Aix-Marseille, et Monsieur Denis Damidot, Professeur de l'école des Mines de Douai, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter de juger ce travail. Je remercie également Madame Sylvie Derenne pour sa participation à mon jury de thèse.

J'exprime également mes plus sincères remerciements à Gabriel Krier, Ingénieur de Recherche HDR au LSMCL, pour avoir accepté de co-diriger ma thèse, ainsi que pour son écoute et sa réactivité qui m'ont été d'un grand secours dans le cadre d'une thèse en cotutelle industrielle effectuée sur deux laboratoires.

Je remercie chaleureusement Monsieur Christian Pierre, responsable du Service Recherche du CRIC, qui m'a accompagné dès le début de cette thèse et dont les précieux conseils m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier ici tout le personnel du CRIC pour son accueil, sa gentillesse et son professionnalisme, avec une attention toute particulière pour Michel De Lanève, responsable des projets chimie, qui a partagé son savoir dans le domaine de la lixiviation et de la chimie du ciment.

J'exprime ma profonde reconnaissance à l'indispensable Monsieur Lionel Vernex-Loiset, Ingénieur d'études du LSMCL, pour m'avoir fait partager son inestimable expérience en spectrométrie de masse. Son écoute, sa patience et ses conseils m'ont permis de mener à bien l'ensemble des développements analytiques, et particulièrement d'aboutir dans « la quête » de la détection du PCE.

Je remercie aussi Madame Angélique Vichot et Monsieur Xavier Guillot, Directeur délégué à la recherche de l'ATILH, pour avoir participé très activement à l'aboutissement de ce projet qui a nécessité une étroite collaboration entre les acteurs de la recherche cimentière, adjuvantière et universitaire.

Je souhaite associer à ces remerciements, Madame Fleur Lesêtre, représentante du SYNFAM, Monsieur Denis le Cheviller, représentant du SYNAD, Messieurs Christophe Canevet et Frederic Leising de la société CHRYSO, et Monsieur Pierre Cassat de la société Ciment Calcia pour leurs aides et leurs conseils dans le domaine des agents de mouture et des superplastifiants.

Enfin, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser, Jean Jacques Gaumet, Directeur du laboratoire, Vincent Carré, Rachel Chéty. En particulier à Frédéric Aubriet, Maître de conférences au LSMCL, tant pour les conversations de spectrométrie de masse que de compteurs et pour les bonnes adresses sur Metz.

Merci à Gilles Frache pour son aide précieuse sur les spectromètres de masse. J'ai eu également un très grand plaisir à avoir Paul Hannewald comme voisin de paillasse pendant ces années de thèse.

Un grand merci à mes compagnons thésards pour l'ensemble des bons moments passés ensemble et pour leur patience à supporter mes nervous break-down : Didier Arl (Charismatique président des thésards, travail, famille et...terrasses de café...), Junien Exposito (« Qu'est ce qu'on fait ce soir Cortex ? Comme tout les soirs Minus, nous allons conquérir le monde ! »), David Da Silva (Pimp my lab), Vincent Ruiz et caroline (et leur petit Antoine) et Nicolas Barthen. Enfin bon courage à la relève : Sébastien et Estelle.

Au terme de ce travail, mes pensées vont particulièrement à mes parents, mon frère et Aline, pour leur soutien permanent, et à mes amis grâce à qui les week-ends ont été des moments de décompression indispensables à la réalisation de ma thèse.

ETUDE DE LA QUALITE DU PIEGEAGE DES MATIERES ORGANIQUES PAR LA MATRICE CIMENTAIRE VIS-A-VIS DE LA LIXIVIATION

<i>Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-a-vis de la lixiviation</i>	2
1 Matériaux cimentaires et adjuvants organiques : état de l'art de la lixiviation	3
1.1 Le ciment Portland et la pâte de ciment durcie	3
1.1.1 Fabrication du ciment Portland par voie sèche	3
1.1.2 Les phases minérales du clinker	6
1.1.3 Le broyage du clinker	10
1.1.4 Les additions et les variétés de ciment	13
1.1.5 Hydratation des phases pures constituant le clinker	16
1.1.6 Hydratation du ciment CEM I	20
1.2 Propriétés micro-structurales du ciment intervenant dans le processus de lixiviation	22
1.2.1 Porosité des pâtes de ciment durcies	22
1.2.2 Composition de la solution interstitielle des pâtes de ciment durcies	24
1.2.3 Structure lamellaire des hydrates et intercalation	25
1.3 Adjuvants utilisés dans les matériaux cimentaires industriels	31
1.3.1 Les différentes classes	31
1.3.2 Les superplastifiants	34
1.3.3 Les superplastifiants à base de PolyCarboxylate-Ester (PCE)	36
1.4 Les agents de mouture	41
1.4.1 Les agents de mouture : des réducteurs de l'énergie de surface	41
1.4.2 Modification de l'écoulement de la poudre dans le broyeur	42
1.4.3 Les réducteurs d'agglomération dans l'enceinte du broyeur	43
1.5 Lixiviation des matières organiques à partir de pâtes de ciment durcies	44
1.5.1 Lixiviation des pâtes de ciment CEM I par de l'eau déminéralisée	44
1.5.2 Modèle cinétique de l'altération d'une pâte de ciment CEM I par de l'eau déminéralisée	49
1.5.3 Les essais de lixiviation	50
1.5.4 Lixiviation des adjuvants organiques à partir de matrices cimentaires	54
1.6 Conclusions : objectifs et démarche scientifique	57

2	<i>Instrumentation et méthodologie</i>	60
2.1	Test de lixiviation dynamique des pâtes de ciment CEM I	60
2.1.1	Préparation des éprouvettes de pâte de ciment	61
2.1.2	Technique de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE	63
2.1.3	Analyse de la charge minérale des lixiviats de pâte de ciment par ICP-AES	66
2.2	La spectrométrie de masse : une technique adéquate pour l'analyse des molécules organiques à l'état de traces	68
2.2.1	Agent de mouture et superplastifiant utilisé	69
2.2.2	Généralités	72
2.2.3	L'ionisation/désorption laser assistée par matrice couplée au détecteur à temps de vol (MALDI-TOFMS)	74
2.2.4	L'ionisation MALDI couplée au détecteur à résonance cyclotronique des ions et à Transformée de Fourier (MALDI-FT-ICRMS)	85
2.2.5	La pyrolyse couplée au spectromètre de masse triple quadripolaire (Py-MS)	89
2.2.6	L'hydrolyse et la méthylation pyrolytique couplée à la spectrométrie de masse (Py-THM-MS)	95
2.3	Conclusions	97
3	<i>Optimisation de la technique de détection de l'agent de mouture Ac-TEA pour l'étude des lixiviats de ciment CEM I</i>	99
3.1	Analyse de l'agent de mouture Ac-TEA par LDI-TOF	99
3.1.1	Analyse de l'agent de mouture	99
3.1.2	Evaluation du seuil de détection de la TEA dans les lixiviats de pâte de ciment CEM I	102
3.2	Analyse de l'agent de mouture Ac-TEA par MALDI-TOF	104
3.2.1	Détection des ions spécifiques à l'agent de mouture par MALDI-TOF	104
3.2.2	Optimisation des paramètres expérimentaux pour l'analyse des lixiviats de pâte de ciment CEM I	106
3.3	Analyse de l'agent de mouture Ac-TEA par Py-THM-MS	108
3.3.1	Détection des ions spécifiques à l'agent de mouture par Py-THM-MS	108
3.3.2	évaluation du seuil de détection de la TEA dans les lixiviats de pâte de ciment CEM I	111
3.4	Conclusions	112
4	<i>Mise au point d'une nouvelle technique de détection des constituants du superplastifiant à base de PCE dans les lixiviats de ciment CEM I</i>	114
4.1	Etude du polymère constituant les chaînes latérales du PCE : le POE	115
4.1.1	Analyses MALDI-TOF	115
4.1.2	Analyses LDI-TOF	117
4.1.3	Analyses Py-MS	118
4.1.4	Evaluation des seuils de détection du POE dans les lixiviats de pâte de ciment CEM I	122

4.2	Etude du squelette du PCE : le PAMA	123
4.2.1	Analyses MALDI-TOF	123
4.2.2	Analyses MALDI-FT-ICR	128
4.2.3	Analyses LDI-TOF	130
4.2.4	Analyses Py-MS	132
4.2.5	La pyrolyse en milieu méthylant (Py-THM-MS) appliquée au polymère PAMA	134
4.3	Analyse du superplastifiant à base de PCE	136
4.3.1	Analyses MALDI-TOF	136
4.3.2	Analyses LDI-TOF	140
4.3.3	Analyses Py-MS	142
4.3.4	Analyses Py-THM-MS	143
4.3.5	Analyses Py-THM-MS de lixiviats de pâte de ciment CEM I contenant des traces de superplastifiant	146
4.4	Conclusions	148
5	<i>Application : Etude de la qualité du piégeage de l'agent de mouture Ac-TEA et des constituants du superplastifiant à base de PCE par une pâte pure de ciment CEM I</i>	150
5.1	Piégeage de l'agent de mouture à base de TEA par la pâte de ciment CEM I	150
5.1.1	Détection de la TEA dans les lixiviats de pâtes de ciment CEM I formulées avec de l'agent de mouture	150
5.1.2	Dosage de la TEA dans le cas de la teneur limite de 500 ppm de TEA par poids de ciment	153
5.2	Piégeage du POE (constituant les chaînes latérales du PCE) par la pâte de ciment CEM I	156
5.2.1	Détection du POE dans les lixiviats de pâte de ciment CEM I	156
5.2.2	Dosage du POE dans le cas de la teneur limite de 500 ppm de POE par rapport à la masse de ciment	157
5.3	Piégeage du PAMA (constituant le squelette du PCE) par la pâte de ciment CEM I	161
5.3.1	étude des lixiviats de pâtes de ciment CEM I formulées avec du PAMA par les techniques MALDI-TOF et Py-THM-MS	162
5.4	Piégeage des constituants du superplastifiant dans les lixiviats de pâte de ciment CEM I	164
5.4.1	Lixiviation du POE libre et du PCE à partir d'une pâte de ciment CEM I formulée avec du superplastifiant	164
5.5	Etude d'une éprouvette de pâte de ciment CEM I adjuvantée dans des conditions industrielles	169
5.5.1	Détection de l'agent de mouture dans les lixiviats	169
5.5.2	Détection des constituants du superplastifiant dans les lixiviats	171
5.6	Conclusions sur le piégeage de l'agent de mouture et du superplastifiant par la pâte de ciment CEM I	173
6	<i>Conclusions générales et perspectives</i>	177

INTRODUCTION

L'utilisation des matériaux à base de liant hydraulique remonte à l'Antiquité. L'essor industriel a conduit à un emploi quasi-universel des matériaux cimentaires dont les performances mécaniques et de durabilité n'ont cessé de croître ces cinquante dernières années. Les propriétés exceptionnelles de ceux-ci ont pu être atteintes grâce à la compréhension des différents processus physico-chimiques intervenant dans leur fabrication et leur hydratation. Ces avancées sont le fruit du travail de nombreux groupes de recherche publiques et privés qui ont fait du ciment moderne un matériau de haute technologie. Les nombreuses variétés d'additifs permettent d'obtenir de nouveaux matériaux à base de ciment pouvant être utilisés dans de nombreuses applications comme les bétons auto-plaçants et les bétons à haute performance. Parmi ces additifs, les agents de mouture et les superplastifiants constituent deux classes d'adjuvants organiques utilisés de manière systématique dans la fabrication ou la formulation des matériaux cimentaires, notamment quand ils sont en contact avec l'eau potable (conduites et châteaux d'eau).

Dans le cadre de la qualité environnementale des matériaux, il est essentiel pour les acteurs de l'industrie cimentière et les fabricants d'adjuvants et d'agents de mouture d'apporter la preuve que les matériaux à base de ciments adjuvantés ne relarguent pas ou peu de matières organiques lors de leur contact avec l'eau constituant une solution lixiviale. C'est dans cet objectif que, *l'Association Technique de l'Industrie des Liant Hydraulique (ATILH)* en partenariat avec *le SYndicat National des fabricants d'ADjuvants (SYNAD)* et le *SYndicat National des Fabricants d'Agent de Mouture (SYNFAM)*, ont initié l'étude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire. La réalisation de ce projet s'est effectuée au sein de deux laboratoires :

- ***Le Centre de Recherches de l'Industrie Cimentière belge (CRIC, Bruxelles, Belgique)***. La mise en place des 5 montages de lixiviation dynamique, ainsi que la confection des éprouvettes de ciment ont été effectuées dans le Service Recherches du Centre.

- ***Le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL, Université Paul Verlaine, Metz)***. L'ensemble des développements analytiques a été réalisé au sein de ce laboratoire. L'objectif de ces développements est de détecter des traces des constituants du superplastifiant et de l'agent de mouture directement dans les produits de la lixiviation de pâtes de ciment (les lixiviats) grâce aux techniques de spectrométrie de masse.

En premier lieu, nous ferons un état des connaissances sur le ciment et ses propriétés structurales intervenant dans le processus de lixiviation, les adjuvants et agents de mouture et enfin la lixiviation de ces additifs organiques à partir d'une pâte de ciment durcie.

Dans un second temps, nous présenterons l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, c'est-à-dire, le protocole de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE à partir duquel les essais de lixiviation ont été mis au point et les différentes techniques de spectrométrie de masse.

La troisième partie, de cette étude couvrira le développement et l'optimisation des techniques de spectrométrie de masse qui ont permis la détection des différents composés organiques à l'état de traces dans les lixiviats.

Enfin dans un dernier chapitre, l'application du protocole global de lixiviation dynamique couplée à l'analyse des lixiviats par spectrométrie de masse nous permettra d'apprécier la présence des composés organiques dans les lixiviats suite à des essais de lixiviation de pâtes de ciment formulées avec de l'agent de mouture et du superplastifiant. Cette démarche nous a permis d'obtenir de nombreux résultats renseignant sur les mécanismes de piégeage des différents additifs organiques par une pâte de ciment.

La dernière étude présentée est relative à une pâte de ciment formulée avec des dosages couramment utilisés en industrie. Les résultats obtenus suite à l'essai de lixiviation dynamique et à l'étude des lixiviats par spectrométrie de masse, sont comparés aux conclusions obtenues concernant le piégeage de l'agent de mouture et du superplastifiant par la pâte de ciment CEM I.

Chapitre 1 :

Matériaux cimentaires et adjuvants organiques : état de l'art de la lixiviation

I MATERIAUX CIMENTAIRES ET ADJUVANTS ORGANIQUES : ETAT DE L'ART DE LA LIXIVIATION

1.1 LE CIMENT PORTLAND ET LA PATE DE CIMENT DURCIE

Les Romains furent probablement les premiers à fabriquer des liants hydrauliques. En effet, ils mélangeaient de la chaux et des cendres volcaniques de la région de Pozzoli au pied du Vésuve donnant naissance au ciment « Pouzzolanique » ; matériau capable de fixer la chaux en présence d'eau. Cependant, ce n'est qu'au XVIII^{ème} siècle que fut inventé le ciment artificiel. En 1817, les travaux du Français Louis Vicat ont permis de déterminer les proportions de calcaire et de silice nécessaires pour constituer le mélange qui après cuisson à la température adéquate et broyage, donnera un véritable liant hydraulique fabriqué industriellement. Quelques années plus tard, en 1824, l'Ecossais Aspdin dépose un brevet pour la fabrication d'une chaux hydraulique à prise rapide qu'il appelle commercialement le ciment « Portland » (car la couleur de son produit ressemble aux célèbres pierres de la péninsule de Portland située dans la Manche).

Les ciments Portland modernes constitués par un mélange de calcaire et d'argile calciné dans des fours rotatifs apparaissent vers 1880. Aujourd'hui le ciment Portland, aussi appelé CEM I, est utilisé de façon quasi universelle pour les bétons de construction et entre dans la composition de la plupart des ciments.

1.1.1 FABRICATION DU CIMENT PORTLAND PAR VOIE SECHE

Le ciment Portland anhydre est une poudre de synthèse obtenue par combinaison de 95% de clinker et 5% de gypse (CaSO_4). Le clinker est un mélange de calcaire CaCO_3 ($\approx 80\%$) et d'argile ($\approx 20\%$) ayant subi une cuisson à 1450°C au sein d'un long four métallique isolé par des briques réfractaires. La fabrication du ciment en voie « sèche » (plus courante) est résumée en Figure 1. Les matières premières sont extraites des carrières et sont concassées puis intimement mélangées par broyage permettant d'obtenir le « cru ». Ce mélange peut être modifié par addition de plusieurs constituants de manière à corriger les éventuelles fluctuations de la composition finale (étape A). Ainsi de faibles proportions de bauxite ou de laitier de hauts fourneaux peuvent pallier le manque d'alumine ou d'oxyde de fer dans le ciment. Une étape de pré homogénéisation permet d'atteindre un dosage parfait de tous les constituants. Le mélange est ensuite finement broyé et séché (étape B) afin de passer à la cuisson (étape C).

Les fours de cimenterie se composent de quatre parties :

- Système de préchauffage du cru ;
- Zone amont du four permettant la décarbonatation ;
- Zone aval du four permettant la réaction de clinkérisation ;
- Un refroidisseur.

Le système de préchauffage et de pré-calcination est assuré par un échangeur à cyclone. Dans la partie supérieure, le cru est déversé et progresse jusqu'à l'entrée du four. La température des gaz provenant du four et parcourant les cyclones permet d'entamer une décarbonatation partielle du cru.

Le four rotatif (cf. Figure 2) permet d'effectuer la réaction de clinkérisation au cœur de la fabrication du ciment. Il s'agit d'un tube cylindrique de 50 à 90 mètres de long pour un diamètre allant de 3 à 6 mètres. La matière progresse grâce à l'inclinaison et à la rotation du four (1 à 3 tours/minute). En sortie des cyclones, la matière arrive en amont du four. Cette zone permet de porter les matières premières jusqu'à environ 800-900°C, achevant ainsi la décarbonatation du calcaire. La matière progresse alors jusqu'à la zone de clinkérisation correspondant à une température d'environ 1450°C. A cette température les réactions entre la chaux CaO et les oxydes SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ forment des silicates, aluminates et alumino-ferrites de calcium constituant le clinker.

A la fin de la cuisson en aval du four, le clinker obtenu sort à une température comprise entre 1200 et 1450°C et tombe dans le refroidisseur. Ce refroidissement à l'air du clinker fige les phases formées à hautes températures (silicates et aluminates de calcium). Le clinker obtenu se présente sous forme de granules qui après broyage avec 5% de gypse et d'autres constituants en plus petite quantité, permettent d'obtenir le ciment (étape D). Le produit fini est ensuite acheminé vers des silos de stockage. Il quitte l'usine en sac ou en vrac transporté dans des camions citerne par train ou bateau (étape E).

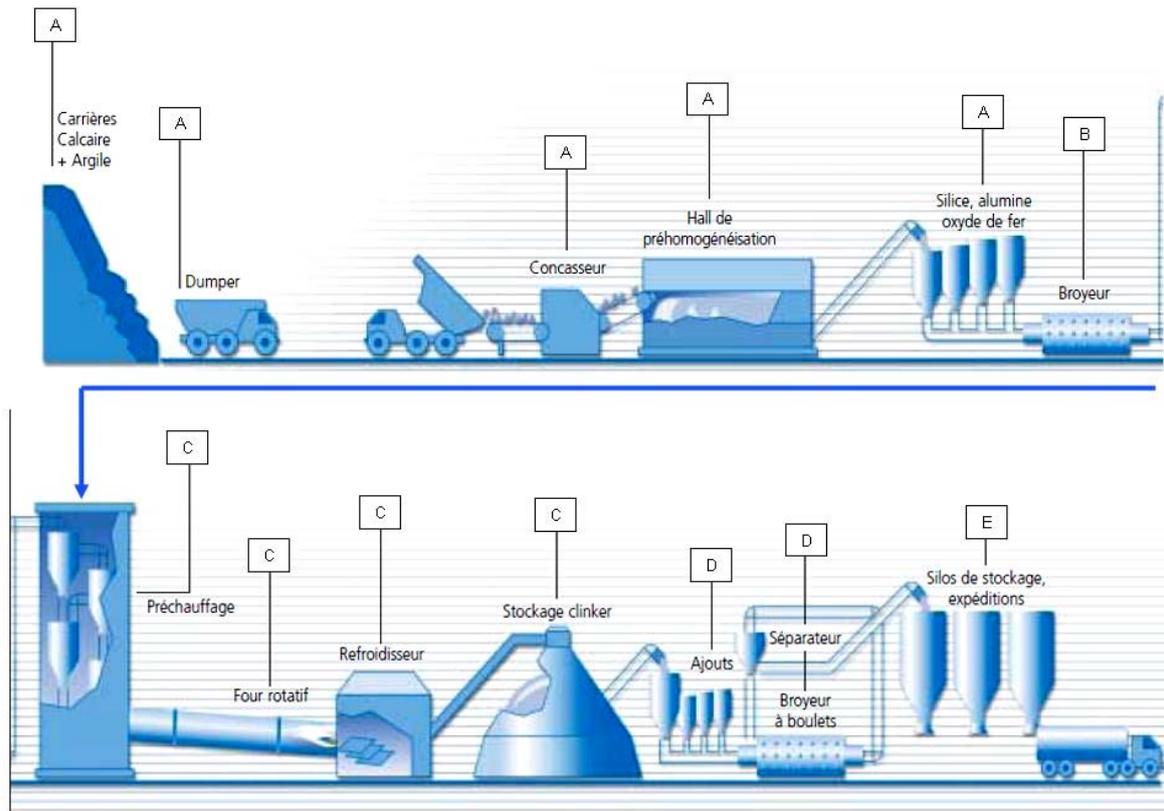


Figure 1 : Schéma de la fabrication du ciment (source Ciments Calcia).

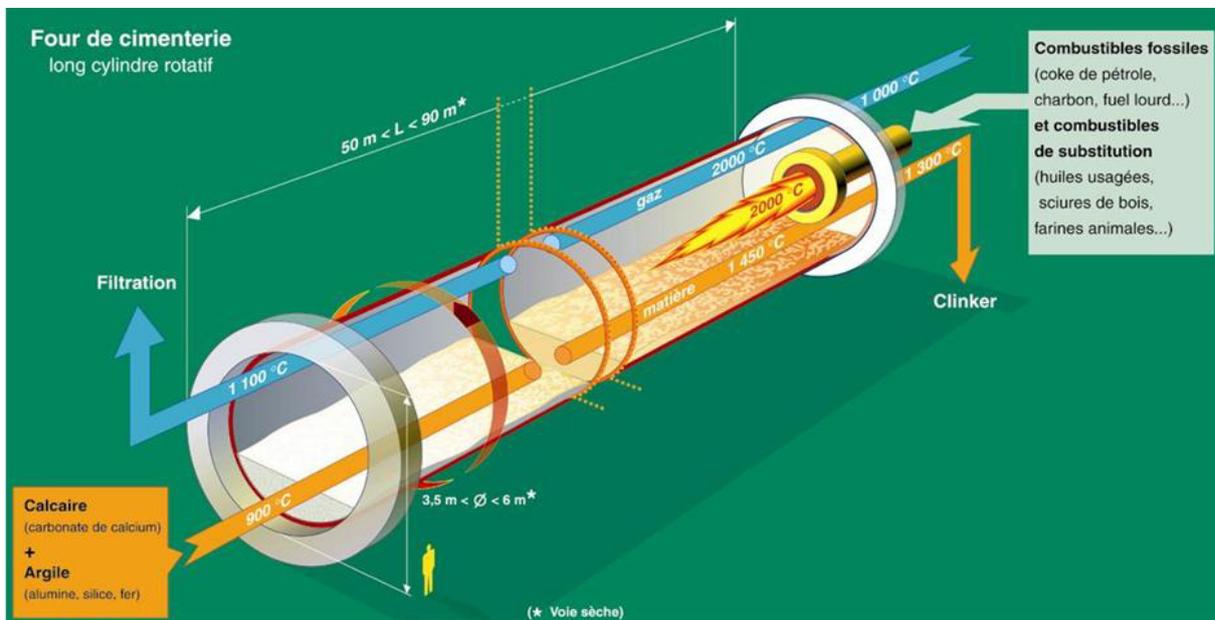


Figure 2 : Schéma d'un four rotatif de cimenterie.

1.1.2 LES PHASES MINÉRALES DU CLINKER

Les cimentiers utilisent une abréviation des formules chimiques des différents éléments exprimés sous forme d'oxyde (cf. Tableau 1).

Oxydes majeurs				Oxydes mineurs							
C	S	A	F	M	\bar{S}	N	K	T	\bar{C}	P	H
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O

Tableau 1 : Notation cimentière des différents oxydes.

Les principales phases présentes dans les ciments anhydres Portland sont [1, 2] :

- L'alite (forme impure de silicate tricalcique : Ca₃SiO₅, noté C₃S),
- La bélite (forme impure de silicate dicalcique : Ca₂SiO₄, noté C₂S),
- Les aluminates tricalciques (Ca₃Al₂O₆, noté C₃A), les alumino-ferrites calciques (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀, noté C₄AF), le gypse (C \bar{S}) et la chaux libre (CaO noté C).

L'ordre d'apparition de ces différents constituants lors de la fabrication est illustré par la Figure 3.

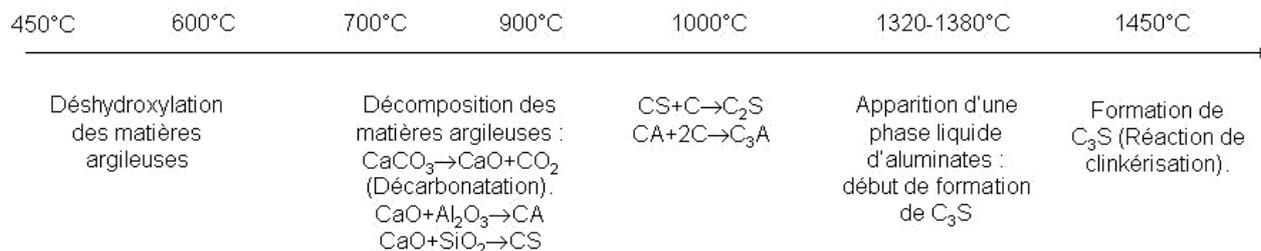


Figure 3 : Réactions dans le cru en fonction de la température.

La plupart des phases du clinker peuvent se trouver sous la forme de plusieurs polymorphes. Les polymorphes et la teneur des différents éléments mineurs présents dans ces phases dépendent, entre autre, de la nature des matières premières, de la température de cuisson et du mode de refroidissement du clinker.

✓ L'alite :

L'alite est le constituant majoritaire du clinker de ciment Portland (50 à 70 %). Il s'agit d'une forme impure du silicate tricalcique de formule C₃S réagissant très rapidement avec l'eau. L'alite est la phase minérale permettant d'obtenir les principaux hydrates à l'origine des propriétés mécaniques du ciment durci.

Le silicate tricalcique (C₃S) pur existe sous six formes cristallines entre 20 et 2070°C (cf. Figure 4). A température ambiante, il se trouve sous la forme triclinique T₁.

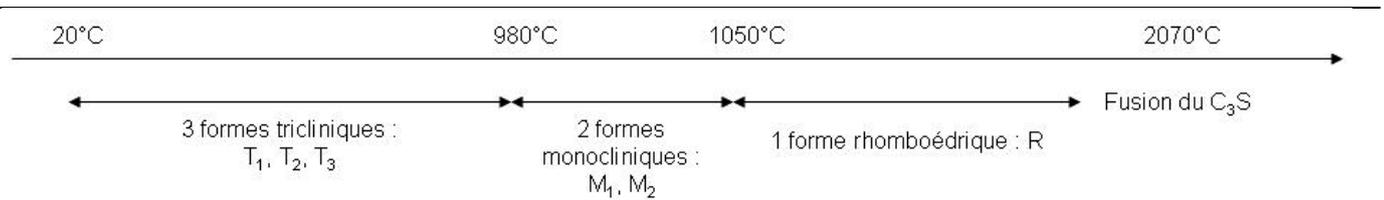
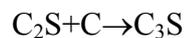


Figure 4 : Polymorphes du silicate tricalcique (C₃S) en fonction de la température.

En plus de la structure C₃S, l'alite contient des traces de Mg, Al ou Fe en substitution ou en insertion dans le réseau cristallin, ce qui améliore la réactivité du produit. Ces impuretés en solution solide dans C₃S stabilisent à température ambiante les formes haute-température, ou font apparaître une autre forme cristallographique M₃. Dans les clinkers industriels, les formes les plus fréquemment stabilisées sont M₁ et M₃, ou un mélange des deux.

La formation de l'alite est essentiellement une réaction de dissolution partielle du silicate dicalcique (C₂S) et de la chaux, puis précipitation dans la phase liquide d'aluminates. Le diagramme de phase CaO-SiO₂ (cf. Figure 5) permet d'observer la formation des silicates de calcium du clinker pour les températures allant de 1250 à 1450°C et pour des compositions en chaux comprises entre 65 et 70% correspondant aux conditions généralement utilisées en cimenterie. La durée de cette réaction est de 10 à 15 minutes ; elle est diminuée quand la finesse des particules de matière première augmente. Cependant, l'alite peut aussi se former par diffusion de CaO dans la bélite par réaction solide-solide avec diffusion de Ca²⁺ et O²⁻ à travers la bélite, selon l'équation suivante :



C'est essentiellement l'alite qui confère la résistance mécanique au ciment, en particulier à court terme. L'hydratation de l'alite génère l'essentiel des phases faiblement cristallines (C-S-H) à l'origine des propriétés de cohésion du ciment.

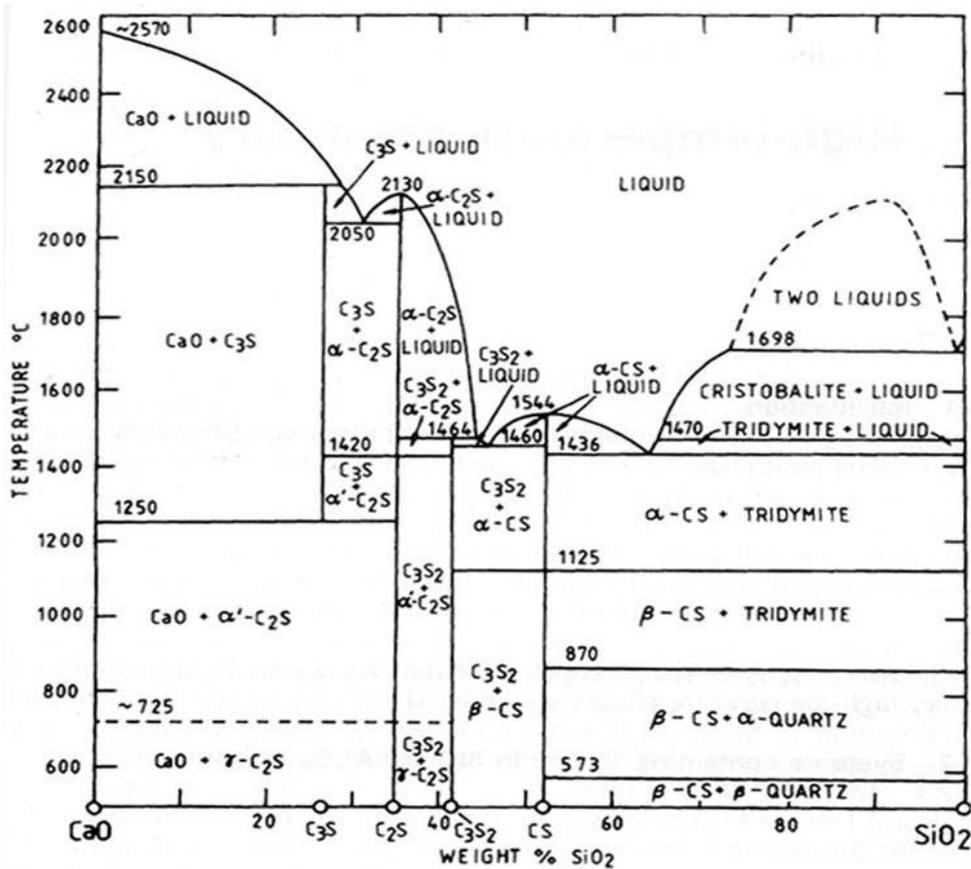


Figure 5 : Diagramme de phase CaO-SiO₂ [3].

✓ La bélite :

La bélite est une forme impure du silicate dicalcique C₂S et constitue 15 à 30% du clinker. Le C₂S peut se présenter sous cinq formes cristallines stables, mais leurs domaines de stabilité diffèrent au chauffage et au refroidissement (cf. Figure 6). Les transformations allotropiques dépendent de la taille des cristaux et de leur vitesse de refroidissement. Les différentes formes du C₂S ont des propriétés physiques et chimiques spécifiques qui donnent lieu à la variation de masse volumique et la variation de la résistance à la compression de leur produit d'hydratation.

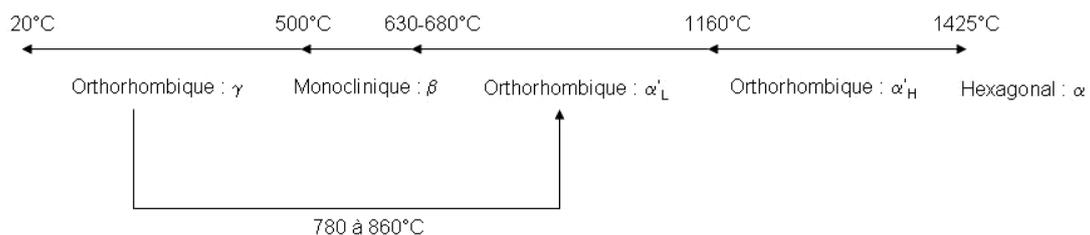


Figure 6 : Polymorphes du silicate dicalcique (C₂S) en fonction de la température.

Dans les clinkers, la bélite se trouve majoritairement sous forme β . Dans certaines conditions, la forme β peut se transformer en forme γ inactive. Cette conversion s'accompagne d'une augmentation de volume de 10%, qui conduit à la désintégration du clinker. Pour éviter cette conversion, il faut procéder à un refroidissement rapide du clinker. La bélite réagit lentement avec l'eau et contribue donc à la résistance du ciment à long et très long terme. En quantité importante, elle réduit la chaleur d'hydratation du ciment.

✓ Les aluminates tricalciques et les alumino-ferrites calciques :

Les aluminates (C_3A et C_4AF) cristallisent à partir de la phase liquide présente dans le four pour des températures de l'ordre de 1350°C (cf. Figure 7). Ces deux phases enrobent les phases alite et bélite formant ainsi la « phase interstitielle » du clinker (cf. Figure 8).

L'aluminate tricalcique constitue 5 à 10% du clinker de ciment CEM I. A l'état pur, le C_3A est cubique, mais peut toutefois être combiné avec le Na_2O , SiO_2 et K_2O (qui se substituent partiellement au CaO). Il peut cristalliser sous forme soit cubique soit orthorhombique. Le C_3A accélère la prise. En quantité importante, il génère une forte chaleur d'hydratation et permet l'obtention de ciment à résistance mécanique initiale élevée. L'hydratation rapide du C_3A est ralentie par l'ajout de sulfates (gypse) qui jouent le rôle de régulateur de prise.

Les alumino-ferrites calciques sont des solutions solides de C_2A et C_4F proches du C_4AF , mais sans composition chimique définie. Ils constituent environ 5 à 10% du clinker du ciment CEM I et jouent un rôle peu important dans ses réactions de durcissement. Les oxydes de fer confèrent la couleur grise caractéristique de certains ciments.

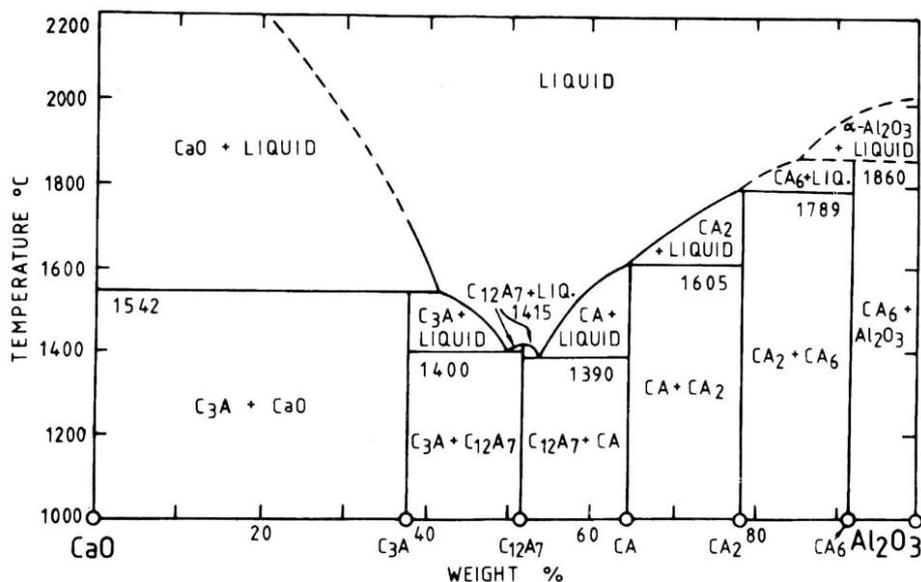


Figure 7 : Diagramme de phase CaO-Al₂O₃ [1].

La répartition des phases principales du clinker dans le ciment Portland est en moyenne de 60% C_3S , 15% C_2S , 8% C_3A et 8% C_4AF . L'analyse d'une section polie de clinker par microscopie électronique à balayage permet de distinguer les différentes phases du clinker et est présentée en Figure 8. Les cristaux de forme polygonale correspondent à l'alite (C_3S), les cristaux de bélite (C_2S) sont de forme arrondie. Enfin, la phase interstitielle enrobant les grains d'alite et de bélite correspond aux aluminates et ferro-aluminates de calcium.

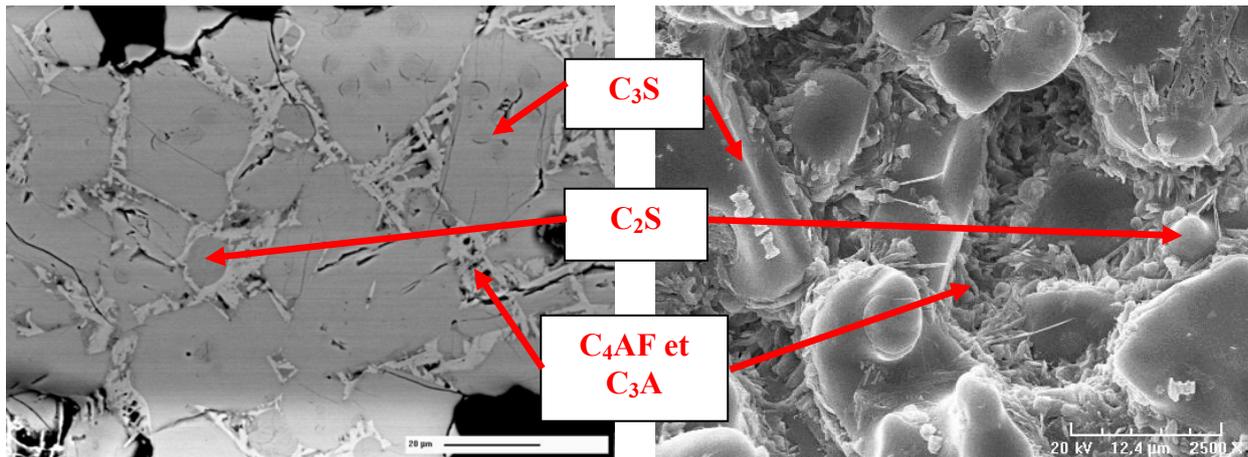


Figure 8 : Image d'une section polie d'un clinker réalisée au Microscope Electronique à Balayage en électrons rétrodiffusés [4].

✓ La chaux libre :

La chaux libre provient de la décarbonation du calcaire. Elle ne doit pas se trouver à plus de 2% dans le clinker afin d'éviter son expansion en présence d'eau.

1.1.3 LE BROUAGE DU CLINKER

A la sortie du four et après la trempe, les grains de clinker se présentent sous forme de granules allant de quelques millimètres à quelques centimètres de diamètre (cf. Figure 9). A cette finesse, ces granules ne peuvent constituer un liant hydraulique efficace. Le clinker est donc broyé de manière à obtenir des particules de taille plus fines inférieures à 50 μm . Cette étape est donc très importante dans la fabrication du ciment car elle permet d'activer les propriétés physico-chimiques du matériau.



Figure 9 : Nodules de clinker.

Les modes de broyage utilisés en cimenterie sont adaptés au caractère dur, fragile et abrasif du clinker [5, 6] et sont présentés en Figure 10.

Le broyage par percussion est réalisé à partir de l'énergie cinétique dans le milieu de broyage. Le choc réalisé entre les grains de clinker et les parois ou les projectiles présents dans le broyeur (boulets) permet de fragmenter les grains. Le broyage par frottement (ou attrition) s'effectue entre les grains de clinker présents dans le broyeur. Les forces appliquées sont généralement tangentiels à la surface de la particule. Ce type de broyage permet d'obtenir de fines particules suite à l'érosion progressive des grains.



Figure 10 : Modes de broyage d'un grain de poudre dans un broyeur à boulet [5].

Le broyeur le plus répandu en cimenterie pour le clinker est le tube-broyeur à boulets (cf. Figure 11). Il permet d'utiliser une combinaison des différents modes de broyage. Cet appareil est constitué d'un tube en acier divisé en deux parties, la première est chargée avec des granules de clinker (entre 10 et 20 mm) et des boulets en acier de tailles échelonnées ($\varnothing = 80$ mm, $\varnothing = 60$ mm et $\varnothing = 50$ mm). Les particules les plus fines passent alors au travers d'un diaphragme séparant les deux compartiments. Dans la seconde, un broyage plus fin est réalisé grâce à des boulets de dimensions plus petites ($\varnothing < 25$ mm).

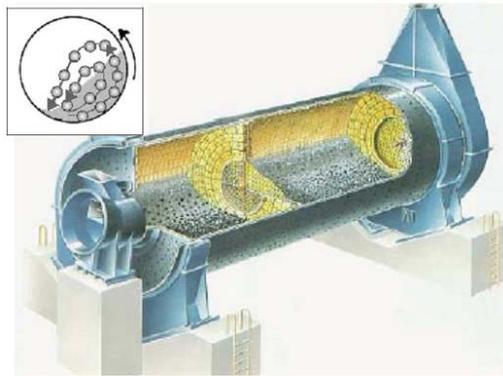


Figure 11 : Broyeur à boulets.

Le fonctionnement du broyeur à boulet est dépendant de la vitesse de rotation des cylindres permettant de réaliser plusieurs états de broyage. A une vitesse faible, la matière présente un état de glissement dans le milieu de broyage, la fragmentation des grains étant réalisée par frottement. Pour une vitesse excessive, la force centrifuge plaque la matière contre les parois du broyeur annulant les effets de broyage. Il existe donc une vitesse critique pour laquelle le régime de cascade est atteint permettant de combiner les modes de broyage par percussion et par frottement dans les zones A et B présentées sur la Figure 12.

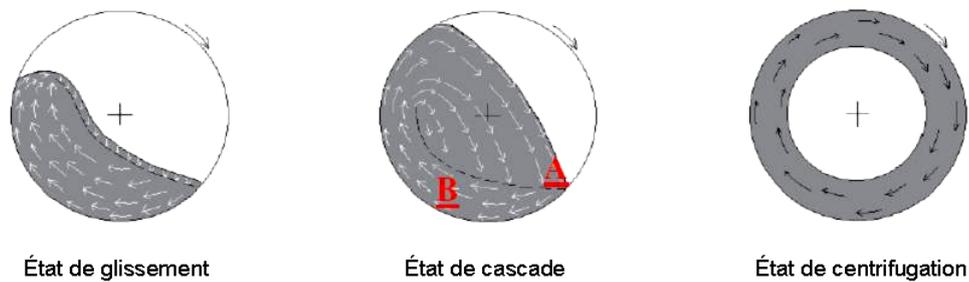


Figure 12 : Ecoulements possibles dans un broyeur à boulets.

A la sortie du broyeur, le clinker passe au travers d'une grille de décharge empêchant les particules non broyées de sortir. De plus, la poudre obtenue présente 0% de refus au tamis de 90 μ m. Pour optimiser le rendement de l'opération de broyage, la solution mécanique la plus courante est l'adjonction d'un séparateur à air au circuit de broyage. Celui-ci permet d'extraire les particules les plus fines évitant la réagglomération et facilitant le broyage des particules de taille supérieure. L'énergie économisée peut atteindre 15% [6-8].

Malgré les procédés mécaniques mis au point pour le broyage du clinker, cette opération présente des rendements très faibles. En effet, une grande quantité de l'énergie est dispersée sous forme de chaleur. En moyenne 2,7% de l'énergie électrique est effectivement utilisée pour fragmenter les particules de clinker [9].

Pour accroître les rendements des broyeurs ou obtenir une poudre plus fine, des moyens chimiques ont été développés. Il s'agit de composés organiques ajoutés dans le milieu de broyage. Ces produits sont appelés agents de mouture et seront décrits dans la suite de ce travail.

1.1.4 LES ADDITIONS ET LES VARIETES DE CIMENT

A/ Les ajouts

Les différentes variétés de ciments industriels se différencient principalement par les additions minérales ajoutées au ciment Portland. Les constituants de ces ciments composés présentent différentes propriétés pouvant être regroupées sous trois classes différentes :

- Les propriétés hydrauliques : par réaction avec l'eau, des composés hydratés stables et très peu solubles sont formés à partir du constituant.
- Les propriétés pouzzolaniques : à température ordinaire et en présence d'eau et de chaux, le constituant permet d'obtenir des composés hydratés stables.
- Les propriétés physiques : améliorant certaines propriétés de fabrication et/ou finales du ciment (accroissement de l'ouvrabilité et de la compacité, diminution du ressuage, etc.).

Le clinker (K) constituant principal du ciment CEM I (ou Portland) présente des propriétés hydrauliques : en présence d'eau, il forme une pâte qui fait prise et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même dans l'eau.

Le laitier de hauts fourneaux (S) est obtenu par refroidissement rapide de la scorie fondue provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il s'agit également d'un matériau hydraulique lorsqu'il est activé en milieu aqueux par de la chaux. Néanmoins, on le qualifie de matériau hydraulique latent, puisqu'en présence d'eau uniquement, il ne s'hydrate pas et ne forme donc pas de matériau durci. Le laitier se compose principalement de silice (SiO_2), chaux (CaO), alumine (Al_2O_3) et d'oxydes de magnésium (MgO).

Les pouzzolanes naturelles (Z) ou calcinées (Q) sont des produits essentiellement composés de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3). Ils présentent des propriétés pouzzolaniques soit à l'état naturel, soit après activation thermique. En présence d'eau et d'hydroxyde de calcium dissous ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), les pouzzolanes forment des silicates et des aluminates de calcium qui permettent le développement de résistances mécaniques.

Les cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W) sont des particules pulvérulentes obtenues par dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées par du charbon. Elles contiennent principalement de la chaux réactive (CaO), de la silice réactive (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3).

Les schistes calcinés (T) acquièrent des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques lorsqu'ils sont activés thermiquement. C'est notamment le cas des schistes houillers brûlés dans les chaudières à une température d'environ 800°C . Les schistes calcinés contiennent principalement du silicate bicalcique (C_2S) et de l'aluminate monocalcique (CA) ainsi que des petites quantités de chaux libre (CaO), de sulfate de calcium et de silice. Ces ajouts finement broyés ont de fortes propriétés hydrauliques couplées à des propriétés pouzzolaniques.

Les Calcaires (L, LL) sont obtenus après un broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium (CaCO_3) supérieure à 75%. Ces additions ne participent pas à la création de résistances mécaniques du ciment durci.

Les fumées de silice (D) sont des particules très fines (100 nm de diamètre) présentant une très forte teneur en silice amorphe. Elles proviennent de la réduction du quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électriques utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium. Les fumées de silice accélèrent les réactions d'hydratation des phases du clinker, diminuent la perméabilité du ciment hydraté et augmentent d'une manière générale les propriétés mécaniques du matériau cimentaire durci. Ce type d'ajout est notamment utilisé dans les bétons dits à hautes performances (BHP).

Les sulfates de calcium sont incorporés au ciment principalement sous forme de gypse. Ils doivent être ajoutés en faibles quantités aux constituants du ciment en vue de réguler la prise lors de son hydratation. Ils sont introduits à hauteur de 5% sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), de l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ou de l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre CaSO_4) ou tout mélange de ceux-ci.

Les additifs sont des constituants minéraux ou organiques ajoutés pour améliorer la fabrication ou les propriétés finales du ciment hydraté. La quantité totale des additifs doit être inférieure ou égale à 1% en masse de ciment. Pour les additifs organiques, la proportion de l'extrait sec doit être inférieure ou égale à 0,5% en masse de ciment.

B/ Les cinq types de ciments courants

L'ensemble des ciments est fabriqué à partir de clinker et d'ajouts minéraux. La transcription nationale de la norme européenne EN 197-1, définit les proportions de chaque constituant pour cinq types de ciments industriels.

- CEM I : Ciment Portland
- CEM II : Ciment Portland composé
- CEM III : Ciment de haut fourneau
- CEM IV : Ciment pouzzolanique
- CEM V : Ciment composé

Les proportions des différents constituants prévues par la norme pour chaque classe de ciment sont présentées au Tableau 2.

Dans le cadre de ce travail, le ciment CEM I a été choisi car il rentre dans la constitution des cinq classes de ciment et par conséquent il est utilisé de façon quasi universelle pour les bétons de construction.

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) ^{a)}										Constituants secondaires	
			Constituants principaux											
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire			
K	S	D ^{b)}	Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Silicieuse V	Calciqque W	T	L	LL					
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →						← →				0-5
CEM II/B-M		65-79	← 21-35 →						← →				0-5	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →				← →				0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →				← →				0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		← →		← →				0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		← →		← →				0-5

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.

b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.

c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir un exemple à l'article 8).

Tableau 2 : Les différents types de ciments (extrait de la norme NF EN 197-1).

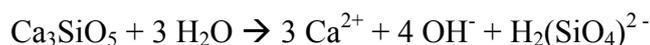
1.1.5 HYDRATATION DES PHASES PURES CONSTITUANT LE CLINKER

La mise en contact de l'eau et du ciment est appelée le gâchage. Durant cette étape, le ciment s'hydrate selon des réactions complexes. L'étude des mécanismes d'hydratation de chaque phase pure permet une première approche de la compréhension de l'hydratation du ciment Portland.

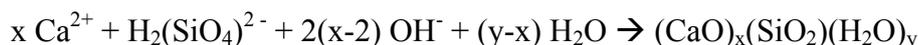
A/ Hydratation des silicates de calcium C_3S et C_2S

L'hydratation des silicates de calcium se fait selon trois réactions chimiques principales s'amorçant successivement puis devenant simultanées [10].

1/ Dissolution du silicate tricalcique (C_3S) : La dissolution intervient dès le gâchage du ciment ce qui rend le milieu très fortement basique. Les espèces majoritaires sont alors les ions calcium, les hydroxyles et les ions silicates ($H_2SiO_4^{2-}$) formés selon la réaction exothermique suivante :



2/ Croissance rapide du gel de C-S-H : Après quelques minutes d'hydratation et pendant quelques heures, les silicates, les ions calcium et hydroxyles vont donner lieu à la nucléation d'une phase de silicates de calcium hydratés appelée C-S-H, dont le rapport molaire CaO/SiO_2 est inférieur à 3. Cette précipitation complexe peut être résumée par l'équation :



Le produit de cette réaction a fait l'objet de nombreuses études et notamment par diffraction des rayons X [11-13]. Il a été démontré qu'il s'agit d'un gel, pas tout à fait amorphe, comportant une structure cristalline imparfaite. L'ordre à courtes distances ($< 100 \text{ \AA}$) existant au sein des phases C-S-H leur confère la propriété de nanostructures. C'est ce gel complexe qui est à l'origine des propriétés de cohésion du ciment (cf. Figure 13).

3/ précipitation de la portlandite :

Quelques heures après le début de l'hydratation, la concentration des ions calcium en solution et le pH deviennent très élevés (entre 12,4 et 13,5). Dans ces conditions l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$ ou « portlandite ») précipite selon la réaction :



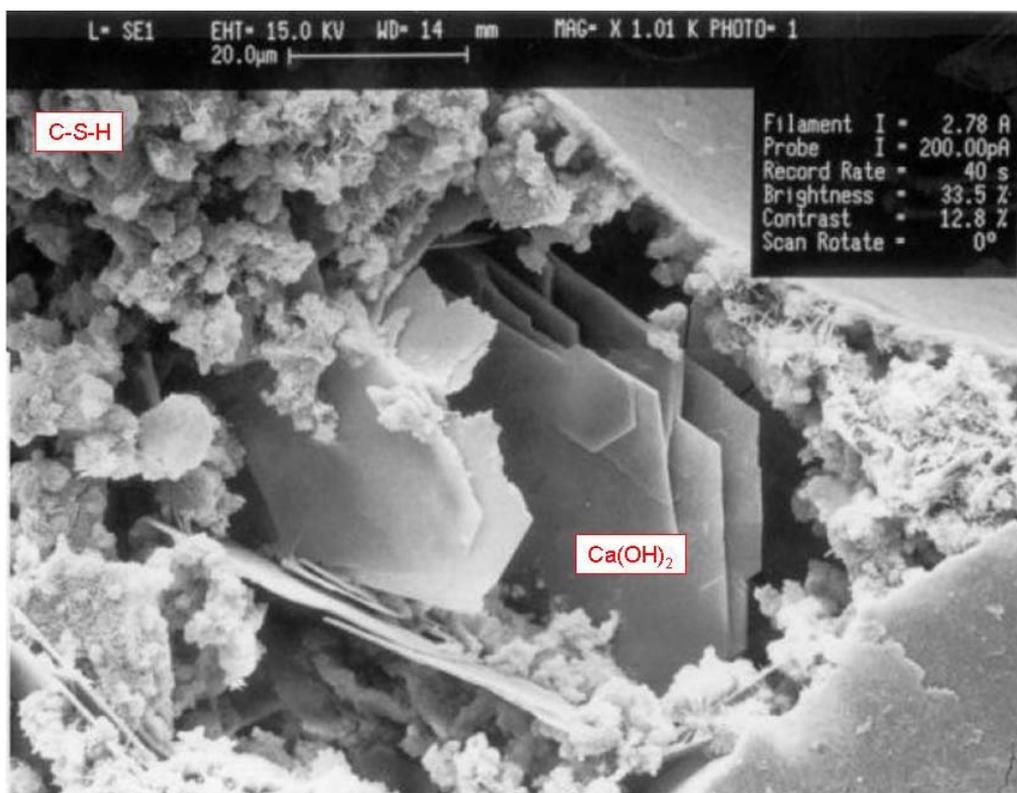


Figure 13 : image de la précipitation des C-S-H et des cristaux de portlandite (lamelles hexagonales) obtenue en microscopie à balayage $G = \times 1010$ [14].

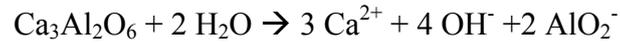
B/ Hydratation des aluminates

Les phases C_3A et C_4AF conduisent aux mêmes produits d'hydratation. Cependant, la phase C_4AF présente une cinétique d'hydratation plus lente que le C_3A .

En présence d'eau, l'aluminate tricalcique réagit selon une réaction auto catalytique rapide conduisant à la formation des aluminates hydratés : C_4AH_{13} , C_2AH_8 qui se recombinent en C_3AH_6 , forme la plus stable à température ambiante. La cinétique de ces réactions est telle qu'au bout de quelques minutes un raidissement rapide de la pâte est observable. Ce phénomène, qui est appelé « prise rapide », augmente la consistance de la pâte sans développer aucune propriété de résistance mécanique et conduit donc à un matériau cimentaire de mauvaise qualité. Par conséquent, l'hydratation de l'aluminate tricalcique est régulée grâce à l'ajout de 5% de gypse ($CaSO_4, 2 H_2O$), permettant d'obtenir des cinétiques d'hydratation comparables à celles des silicates de calcium. Il est alors possible de distinguer quatre étapes dans le processus d'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence du régulateur de prise [10] :

1/ la phase initiale : Le C_3A et le gypse se dissolvent selon une réaction exothermique aboutissant à une solution sursaturée par rapport aux hydrates. Les ions se recombinaient alors quasi instantanément en cristaux de trisulfoaluminate de calcium hydraté appelés « ettringite » :

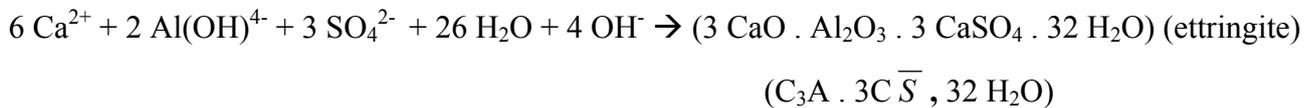
✓ Dissolution du C_3A et du gypse :



et



✓ Précipitation de l'ettringite :



L'ettringite, ainsi formée, précipite à la surface des grains de C_3A évitant l'hydratation rapide de ces derniers en C_xAH_y à l'origine du phénomène de prise rapide. Dans les pâtes de ciment, l'ettringite se présente généralement sous forme de fines aiguilles enchevêtrées (Figure 14).

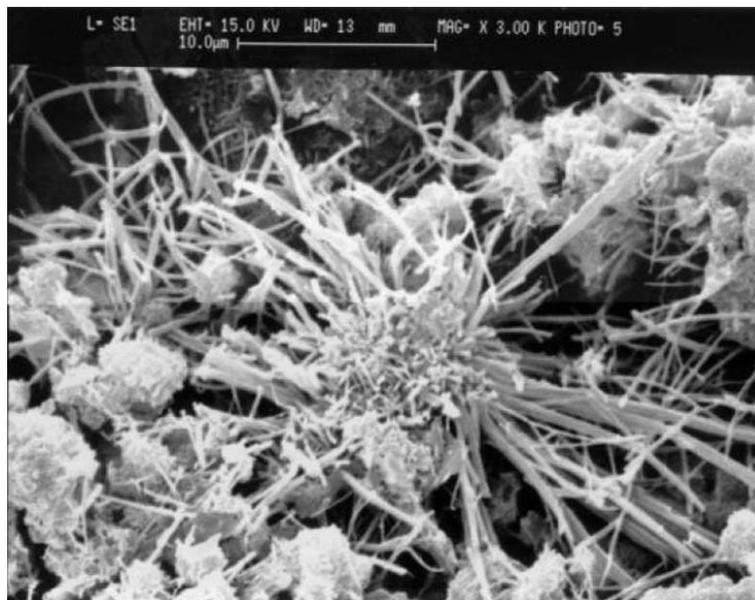
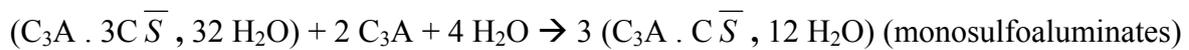


Figure 14 : Image des cristaux d'ettringite obtenue en microscopie à balayage [14].

2/ La période dormante : Pendant cette période, l'ettringite continue à se former.

3/ l'épuisement du gypse : 10 à 24h après le gâchage, le gypse a été totalement consommé. Ainsi, l'excès de C₃A va réagir avec l'ettringite formée précédemment ce qui constitue l'unique source de sulfates. En présence d'eau, ces constituants vont donner lieu à la formation des monosulfoaluminates de calcium hydratés selon une réaction provoquant la dissolution rapide de l'aluminate en excès :



4/ Réactions à long terme : la formation d'hydrates de moins en moins riches en sulfates induit un ralentissement dans la cinétique des réactions. De plus, au-delà d'un mois, le monosulfoaluminate, l'aluminate et l'aluminoferrite de calcium anhydre (C₄AF) réagissent lentement pour former des aluminoferrites de calcium hydratés complexes, incluant des ions aluminates, ferrates, sulfates, calcium et hydroxydes.

Ces hydrates sont regroupés en deux classes :

Les AFm (Al₂O₃-Fe₂O₃-mono) : regroupant tout les hydrates de formule [Ca₂ (Al,Fe) (OH)₆ 2 H₂O] X (H₂O)_n (n ≤ 2), X représentant un anion divalent tel que CO₃²⁻ et SO₄²⁻ ou deux anions monovalents tels que OH⁻. Les AFm regroupent notamment les monosulfoaluminates.

Les AFt (Al₂O₃-Fe₂O₃-tri) : regroupant les hydrates de formule [Ca₃ (Al,Fe) (OH)₆ 12 H₂O] X₃ (H₂O)_n (n ≤ 2). Ici encore X représente un anion divalent ou deux anions monovalents. Les AFt regroupent notamment l'ettringite.

1.1.6 HYDRATATION DU CIMENT CEM I

Le ciment CEM I est un matériau constitué de plusieurs oxydes minéraux. De ce fait, son hydratation est un processus complexe constitué d'une combinaison de réactions chimiques (présentées précédemment) s'effectuant successivement puis en parallèle. L'eau incorporée au ciment doit être en quantité juste suffisante pour pouvoir l'hydrater en totalité. La quantité d'eau introduite est définie par le rapport eau/ciment (e/c). Celui-ci intervient sur la rhéologie du ciment, le développement des hydrates et les propriétés mécaniques et de durabilité du matériau. En plus du rapport e/c, les principaux facteurs influençant l'hydratation sont :

- La composition des phases du ciment
- La finesse du ciment
- La température d'hydratation
- La présence d'additifs chimiques qui influent sur le processus d'hydratation

L'hydratation d'un ciment CEM I est caractérisée par plusieurs périodes [10] comme le montre la Figure 15 présentant le taux d'hydratation des différentes phases du clinker et le taux de formation des différents hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment CEM I.

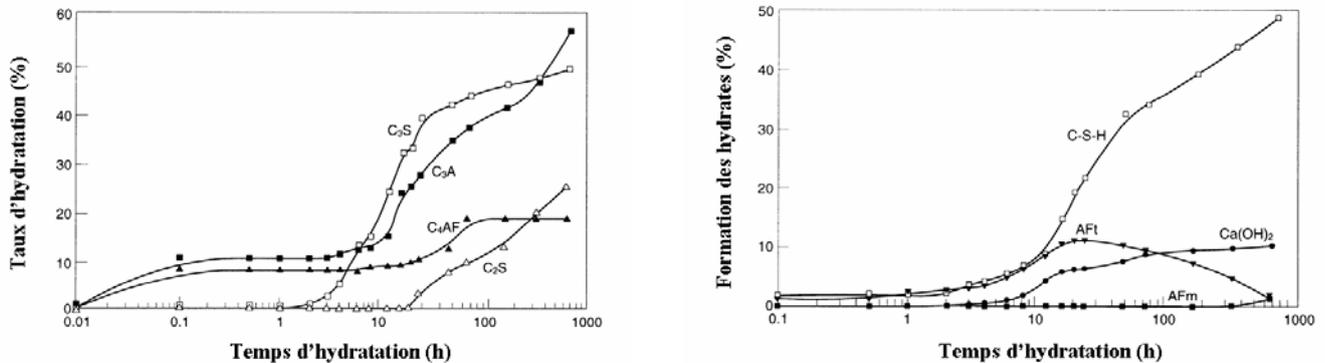


Figure 15 : Hydratation d'une pâte de ciment Portland ordinaire à température ambiante: consommation des phases du clinker et formation des hydrates [10].

1/ La période de pré-induction (les premières minutes)

Immédiatement après le gâchage, les espèces ioniques se dissolvent et les premières phases d'hydrates commencent à se former. Les sulfates alcalins se dissolvent en saturant la solution d'hydratation en ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Les silicates de calcium se dissolvent progressivement dans la phase liquide en formant une couche de C-S-H à la surface des particules de ciment. La quantité de C_3S hydraté dans la période de pré-induction est de quelques pourcents. Le C_2S réagit très peu au cours de la période de pré induction. Ses réactions forment du C-S-H et libèrent des ions Ca^{2+} et OH^- dans la phase liquide.

L'aluminate tricalcique se dissout également réagissant avec les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} pour former la phase AFt. La fraction de C_3A qui s'hydrate au cours de cette période peut atteindre 25%. La croissance de la couche d'hydrates à la surface des grains de ciment a pour conséquence de limiter la diffusion entre la solution et les grains anhydres. Il en résulte un ralentissement du processus d'hydratation et un enrichissement en espèces ioniques de la solution d'hydratation du ciment.

2/ Période d'induction ou période dormante (les premières heures)

Cette période est caractérisée par une progression très lente de l'hydratation. Les concentrations de calcium et d'hydroxyde atteignent leur maximum.

3/ Période d'accélération (de 3 à 12 h après le mélange)

La vitesse d'hydratation augmente et est contrôlée par la nucléation et la croissance des hydrates formés. La vitesse de formation des C-S-H s'accélère et la portlandite précipite. A ce stade, tout le sulfate de calcium présent dans le clinker est entièrement dissous, la concentration en sulfates diminue donc à cause de la formation d'AFt et par adsorption à la surface des C-S-H.

4/ Période de post-accélération

La quantité de ciment anhydre diminue progressivement, ce qui a pour conséquence de ralentir le processus d'hydratation dont la cinétique est essentiellement contrôlée par la diffusion. Au cours de cette période, la quantité de C₃S est très faible et la formation des C-S-H est réalisée à partir du C₂S. L'excès d'oxyde de calcium nécessaire à la formation des C-S-H a pour conséquence la diminution de la teneur en portlandite.

C'est au cours de la post-accélération que les AFt vont réagir avec l'excès de C₃A et le C₄AF aboutissant à la formation de la phase AF_m. Cette période peut s'étaler sur plus d'un mois après le gâchage du ciment et permet d'obtenir les propriétés mécaniques attendues.

1.2 PROPRIETES MICRO-STRUCTURALES DE LA PATE DE CIMENT INTERVENANT DANS LE PROCESSUS DE LIXIVIATION

La pâte pure de ciment durcie est un matériau poreux qui évolue au cours du temps, du fait de la présence d'une solution interstitielle saturant le réseau de pores. Cette solution est en équilibre avec de la matière anhydre et les hydrates. Le maintien de cet équilibre a pour conséquence de faire évoluer le réseau poreux influençant les propriétés de transport diffusif de la matrice cimentaire.

1.2.1 POROSITE DES PATES DE CIMENT DURCIES

Le caractère granulaire du matériau anhydre est à l'origine de la microstructure de la pâte de ciment durcie. Celle-ci est caractérisée par un réseau poreux au sein duquel des processus de diffusion et de dissolution s'effectuent lorsque la pâte de ciment est mise en contact avec une solution lixivante. Deux types de porosités peuvent être distinguées dans la microstructure de la pâte de ciment durcie [15] :

- La porosité capillaire : constituée des vides entre les hydrates et les phases anhydres, cette porosité est saturée par la solution interstitielle.
- La porosité des hydrates ou nanoporosité : constituée des espaces existant entre les chaînes silicatées des C-S-H nanométriques.

Dès les premières minutes après le gâchage, l'enrichissement en ions de la solution d'hydratation permet au ciment d'atteindre la composition de la solution interstitielle. Les forces attractives permettent de maintenir les grains de ciment en contact formant ainsi un solide dont la résistance va s'accroître avec la formation des hydrates, d'abord aux points de contacts entre les grains anhydres puis à leur surface. Ainsi, l'espace laissé libre entre les grains anhydres et occupé par l'eau va être en partie comblé, le vide restant contient de l'eau interstitielle et constitue la porosité capillaire. Le volume et la connectivité de la porosité capillaire influent fortement sur les propriétés de la pâte de ciment durcie.

Le rapport eau/ciment (e/c) est le paramètre majeur influençant le volume de la porosité capillaire. Plus ce rapport est élevé, plus l'espace entre les grains de ciment anhydre est grand et plus le volume de la porosité capillaire est élevé. La finesse du ciment permet de jouer sur le volume de la porosité capillaire. En effet, à rapport e/c équivalent et avec des grains de ciment anhydre plus fins, il est possible d'occuper les espaces vides laissés par des grains de ciment de taille supérieure. Minimiser le volume de la porosité capillaire est un paramètre déterminant pour l'obtention des propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie et donc du béton.

Les propriétés de durabilité de la pâte de ciment durcie dépendent de la connectivité de la porosité capillaire. En effet, dans le cas de la mise en contact d'une solution lixivante avec une pâte de ciment, plus la connectivité du réseau capillaire est élevée, plus la surface de contact entre le matériau et l'environnement agressif est grande. Cette connectivité diminue avec le développement des hydrates et peut conduire à une obturation des pores. Les pores capillaires sont alors connectés par la porosité des hydrates.

Cette porosité, beaucoup plus fine que la porosité capillaire, est liée aux constituants majoritaires de la pâte de ciment durcie, les C-S-H. Ces hydrates sont des particules nanométriques au sein desquels il existe des espaces vides appelés les nanopores.

Au cours du temps et du développement des hydrates, la porosité capillaire tend à diminuer contrairement à la nanoporosité progressant avec le développement des C-S-H (cf. Figure 16). La diffusion des fluides à travers la pâte de ciment durcie est minimisée quand la porosité capillaire est uniquement interconnectée par la porosité des hydrates [15].

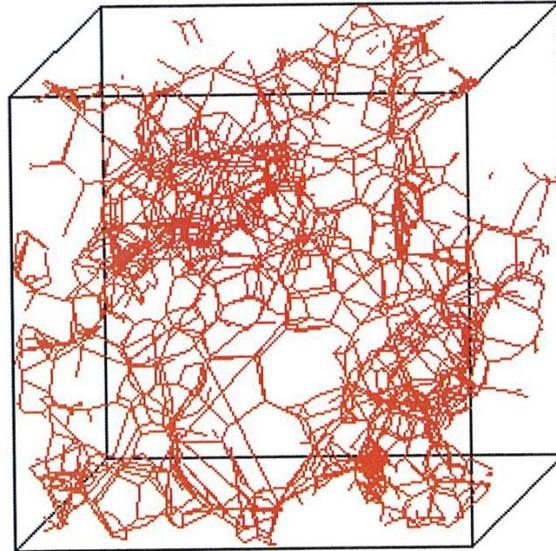


Figure 16 : Simulation numérique de la connectivité de la structure poreuse d'une pâte de ciment âgée de 28 jours [15].

1.2.2 COMPOSITION DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE DES PATES DE CIMENT DURCIES

Quelques instants après le gâchage, la solution d'hydratation est rapidement saturée par les produits des réactions d'hydratation des différentes phases du ciment anhydre. Cette solution est alors appelée « interstitielle ». Son caractère fortement alcalin provient des importantes quantités d'oxydes basiques (CaO, Na₂O, K₂O, ...) dans le ciment anhydre [16]. Dans un premier temps, en début d'hydratation, les ions essentiellement contenus dans la solution interstitielle sont par ordre d'importance : K⁺, SO₄²⁻, OH⁻, Ca²⁺, Na⁺ et l'acide silicique. Dans un deuxième temps, la formation de l'ettringite et du monosulfoaluminate consomme des ions sulfates. La solution interstitielle est alors composée par ordre d'importance de OH⁻, K⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺ et l'acide silicique. Les concentrations de ces ions sont de l'ordre du millimolaire. En début d'hydratation, le pH varie entre 12,4 et 13. Il continue à augmenter avec le temps et peut atteindre 13,7 lorsque la pâte de ciment a durcie.

L'étude de la composition de la solution interstitielle d'une pâte de ciment CEM I a été réalisée par Longuet et al. [17] en récupérant les solutions interstitielles par compression mécanique des pâtes de ciment à différents âges (cf. Figure 17 et Figure 18).

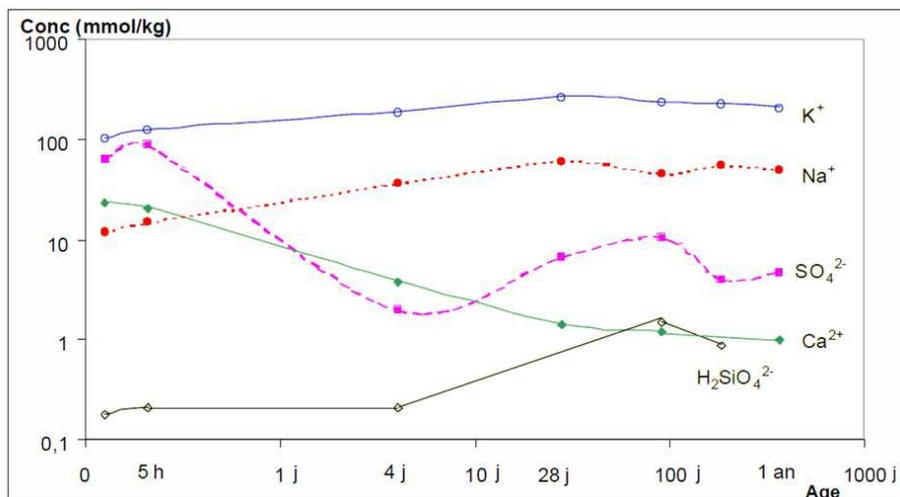


Figure 17 : Evolution des concentrations ioniques dans les solutions interstitielles de pâtes de ciment CEM I à différents âges [17].

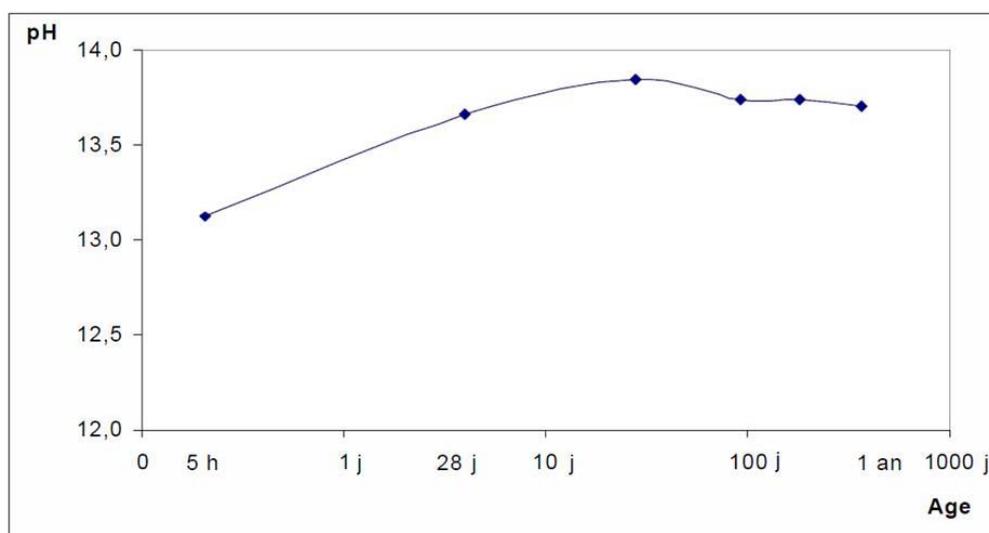


Figure 18 : Evolution du pH dans les solutions interstitielles de pâtes de ciment CEM I à différents âges [17].

1.2.3 STRUCTURE LAMELLAIRE DES HYDRATES ET INTERCALATION

A/ Structure lamellaire des C-S-H

Les C-S-H sont les constituants principaux de la pâte de ciment durcie. Ces hydrates ont la particularité de présenter une organisation structurale multi-échelle. D'un point de vue macroscopique, il s'agit d'agrégats de particules distribués aléatoirement. Cependant à l'échelle nanométrique, les particules de C-S-H présentent un ordre local.

La structure des C-S-H fait toujours l'objet de nombreuses études. L'un des premiers modèles proposés fut celui de Powers et Brownyard [18]. Ceux-ci décrivent les C-S-H comme un nano cristal dont la structure se rapproche de la Tobermorite (minéral naturel). Ce modèle Tobermorite présentait déjà les C-S-H comme un hydrate à structure lamellaire (cf. Figure 19). La description des C-S-H a été améliorée par Feldman, Sereda et Sierra [19, 20] qui attribuent aux molécules d'eau un rôle important dans la cohésion des hydrates grâce à la présence de celles-ci dans les espaces interfeuillet et à la formation de liaisons interparticulaires (cf. Figure 20).

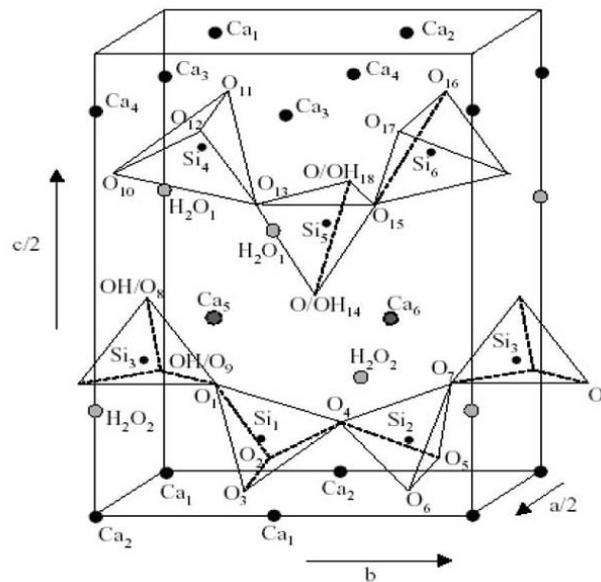


Figure 19 : Structure de la Tobermorite, les paramètres de maille sont $a/2 = 5.58 \text{ \AA}$, $b = 7.39 \text{ \AA}$ et $c/2 = 11.38 \text{ \AA}$. Les atomes de Calcium en gris sont distribués statistiquement [21].

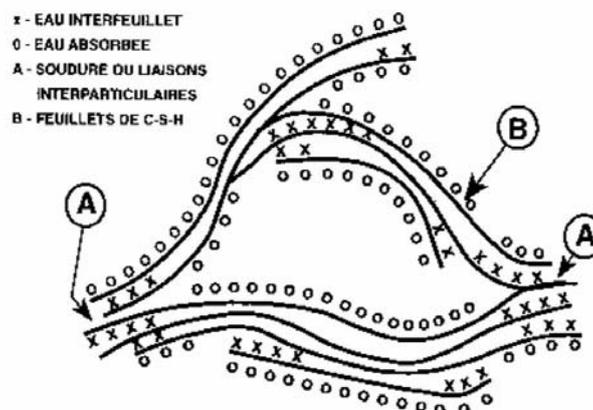


Figure 20 : Description de la structure des C-S-H selon le modèle de Feldman-Sereda revu par Sierra [20].

L'évolution de ces modèles [22-24] et la prise en compte de données expérimentales de plus en plus nombreuses [25-27] ont permis d'obtenir une description moyenne cohérente de la structure multi-échelle des C-S-H (cf. Figure 21) :

- Macroscopiquement ces hydrates sont formés d'agglomérats.
- Les agglomérats sont constitués de particules caractérisées par une faible extension planaire par rapport à leur hauteur. Elles sont alors assimilées à des briques.
- Chaque particule est composée d'un empilement d'un nombre restreint de lamelles (une dizaine de feuillets au maximum).
- Chaque lamelle est composée de deux couches de chaînes de silicium en coordinance tétraédrique au milieu desquelles se trouve une couche de calcium en coordinance pseudo-octaédrique.

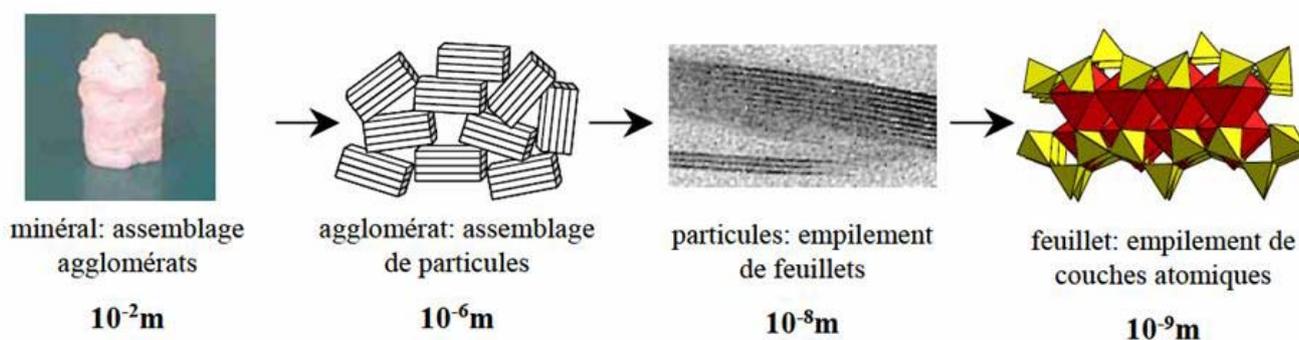


Figure 21 : Structure multi-échelle des C-S-H.

B/ Intercalation de composés organiques dans les hydrates lamellaires

L'intercalation de composés organiques dans la structure lamellaire des silicates de calcium hydratés a fait l'objet de nombreuses études. Les premières concernaient les phyllosilicates [28-30] (Silicates au sein desquels les tétraèdres et octaèdres de silicium forment des plans). En effet, ces matériaux sont des silicates de calcium hydratés lamellaires, comportant une structure multi échelle, formés par l'empilement de feuillets (cf. Figure 22). Les feuillets des C-S-H et des phyllosilicates sont de dimensions comparables : 9,5 Å pour les C-S-H et 9,6 Å pour les phyllosilicates 2:1. L'organisation commune à ces deux matériaux fait qu'ils sont généralement associés. Cependant, ils ne sont pas identiques en tout point. La taille des domaines de cohérence est de quelques dizaines de nanomètres pour les C-S-H et de quelques micromètres pour les phyllosilicates. De plus, les empilements sont constitués d'une dizaine de feuillets pour les C-S-H, et de plusieurs centaines pour les phyllosilicates. Le caractère lamellaire est donc plus prononcé dans le cas des phyllosilicates. Ces phyllosilicates représentent donc un excellent modèle pour étudier la capacité d'intercalation de composés organiques dans la structure lamellaire des silicates de calcium hydratés, formant ainsi des hydrates hybrides organo-minéraux.

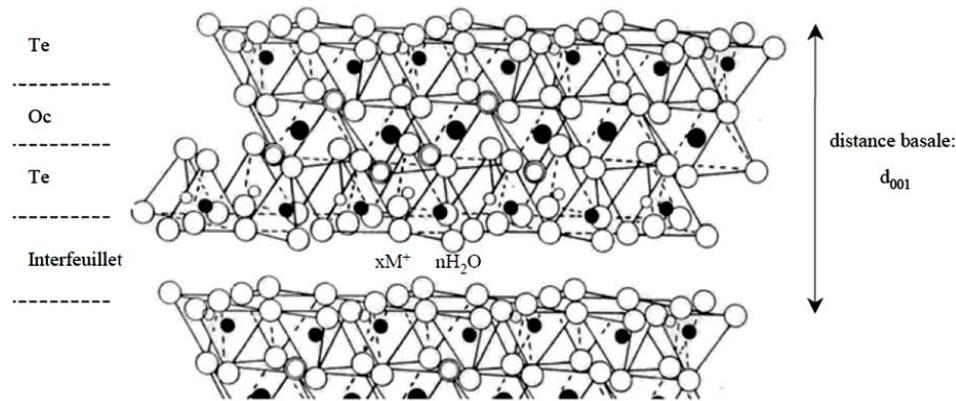


Figure 22 : structure de type phyllosilicate 2:1.

Les méthodes de synthèse de ces phyllosilicates sont regroupées en deux catégories :

- Synthèse de composés hybrides à partir d'empilements de feuillets d'hydrates préexistants interagissant avec la phase organique (méthodes « post creatione ») [31-33].
- Synthèse des hybrides par interaction de la phase organique directement pendant la formation des feuillets (méthode « ab initio ») [34, 35].

Deux types d'hybrides sont susceptibles d'être obtenus [36]. Les *hybrides de classe I* comportant des interactions organiques/inorganiques faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques), et les *hybrides de type II* dans lesquels les interactions organique/inorganique sont fortes (type covalentes, ou iono-covalentes).

Différents groupes de recherche ont étudié la possibilité de former des hybrides de type I directement à partir des C-S-H. Matsuyama et Young [37] ont été les premiers à synthétiser ce type d'hybride en réalisant une précipitation (méthode ab initio) de métasilicate de sodium et de nitrate de calcium en présence de différents polymères (condensat de naphthalène sulfonate et de formaldéhyde, polymères acryliques, ...). Pour certains hybrides, la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une augmentation de la distance interfeuillet en rapport avec l'augmentation de la quantité de polymère introduite lors de la synthèse. En effet, les hydrates lamellaires présentent une raie aux « bas angles » ($2\theta < 15^\circ$) caractéristique d'une distance basale d_{001} (cf. Figure 22), qui augmente en fonction de la taille ou la quantité de radical organique greffé.

La Figure 23 présente les diffractogrammes obtenus aux faibles angles pour des C-S-H synthétisés en présence de différentes quantités de condensat de naphthalène sulfonates et de formaldéhyde (SNFC). Le maximum obtenu pour la raie caractéristique de la distance basale d_{001} d'un C-S-H pur est de $2\theta = 9^\circ$. Pour des concentrations allant de 0,27 à 1,09% en SNFC, les diffractogrammes montrent que le maximum de la raie est obtenu pour des angles plus faibles $2\theta = 7^\circ$. L'évolution de la distance basale étant inversement proportionnelle à l'évolution de l'angle de diffraction, les auteurs suggèrent une augmentation de cette distance basale à la suite de la formation de C-S-H hybrides interstratifiés (cf. Figure 22 et Figure 23).

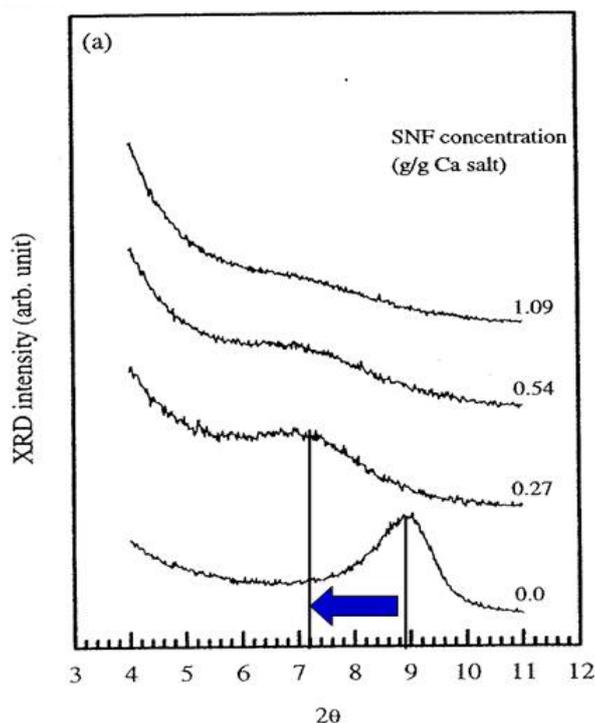


Figure 23 : Diffractogrammes de C-S-H contenant différentes quantités de condensat de naphthalène sulfonates et de formaldéhyde [37].

Cependant, les études récentes [38, 39] montrent que les résultats de Matsuyama et Young sont difficilement reproductibles. Dans le cas des hybrides de type II, Suzuki et Sinn [40, 41] ont utilisé la méthode sol-gel (ab initio) pour obtenir des C-S-H intercalant des composés organiques. Cette technique consiste à faire précipiter (ou gélifier) des oxydes, à partir d'une solution colloïdale de précurseurs moléculaires (dite sol). Les développements réalisés autour de ce mode de synthèse ont permis d'obtenir des C-S-H hybrides intercalant des molécules organiques et notamment des alcanes linéaires (méthyle, éthyle, butyle, octyle, ...). L'étape préalable à l'intercalation de ce type de molécule est leur fonctionnalisation par un précurseur (organo-alcoxysilanes).

Le cas des produits d'hydratation des phases aluminocalciques du ciment a également fait l'objet d'études concernant leur capacité à former des structures hybrides intercalant des molécules organiques. Comme les C-S-H, ces hydrates présentent une structure lamellaire. Les études menées par Dosch [42] et Ramachandran [43] ont montré que l'aluminate tétracalcique hydraté (noté C_4AH_x) pouvait incorporer une grande variété de composés organiques dans son espace interlamellaire : monoalcools, polyols, sucres, oxyacides, mercaptans, amines et acides carboxyliques. Les analyses par diffraction des rayons X ont permis d'observer que la distance interlamellaire des aluminates tétracalciques hydratés augmente linéairement en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du mono-alcool incorporé. Sur ce type de molécules organiques, l'étude de Dosch conclut, qu'entre deux couches minérales successives, sont disposés des doublets de chaînes carbonées, inclinés d'approximativement 67° par rapport à la couche inorganique.

Ces observations faites sur la structure des hydrates permettent d'émettre l'hypothèse qu'au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, une partie des adjuvants organiques est piégée au sein des hydrates lamellaires de la matrice cimentaire. Cependant, les molécules organiques ont de fortes interactions avec les hydrates et la solution interstitielle de la pâte de ciment. Celles-ci sont de nature très variable et permettent d'obtenir des adjuvants efficaces et compatibles avec l'ensemble des processus d'hydratation des matériaux cimentaires. La suite de ce chapitre est consacrée à la présentation des différents adjuvants et agents de mouture ainsi que leur interaction et piégeage dans la matrice cimentaire.

1.3 ADJUVANTS UTILISES DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES INDUSTRIELS

Le développement des matériaux à base de ciment dans les applications de génie civil a permis l'amélioration de leur ouvrabilité (maniabilité du matériau pendant sa mise en œuvre) à l'état frais, tout en conservant une résistance mécanique élevée à l'état durci. Pour cela, des matières organiques appelées « adjuvants » sont intégrées à la formulation de ces matériaux. Il a ainsi été possible d'élaborer de nouveaux matériaux répondant aux exigences du marché tels que les bétons prêts à l'emploi, les bétons à hautes et très hautes performances ou les bétons auto-plaçants.

La norme NF EN 934-2 définit un adjuvant comme un « produit incorporé au moment du malaxage du béton à une dose inférieure ou égale à 5% en masse de la teneur en ciment du béton, pour modifier les propriétés du mélange à l'état frais et/ou durci ». La classification des adjuvants est effectuée selon l'effet qu'ils produisent sur la pâte de ciment.

1.3.1 LES DIFFERENTES CLASSES

A/ Les adjuvants modifiant l'ouvrabilité

L'ouvrabilité peut être définie comme la facilité avec laquelle le matériau est gâché et mis en place. Cette propriété dépend du comportement des grains de ciment en contact avec l'eau de gâchage. Les charges électriques à la surface des grains de ciment en cours d'hydratation et les forces interparticulaires (Van der Waals) sont à l'origine de la floculation des grains. Au cours de la formation de ces agglomérats, une partie de l'eau de gâchage est piégée ne participant plus à la fluidification du matériau. Il est alors nécessaire de minimiser la taille des agglomérats en adaptant la vitesse et le temps de malaxage et d'incorporer une quantité d'eau supérieure à celle nécessaire pour l'hydratation du ciment.

L'obtention d'un matériau présentant à la fois une ouvrabilité optimale, d'excellentes propriétés mécaniques et de durabilité n'est pas compatible avec cette dernière observation. En effet, l'ajout d'un excès d'eau au cours du gâchage a notamment pour conséquence d'accroître le volume poreux de la matrice cimentaire, augmentant les propriétés de transfert d'un milieu agressif extérieur et diminuant les performances mécaniques du matériau (cf. paragraphe 1.2.1).

De manière à combiner l'ensemble de ces performances, les adjuvants influent sur la rhéologie et/ou sur la teneur en eau. Dans le premier cas, à teneur en eau égale, l'adjuvant permet d'augmenter l'ouvrabilité sans affecter les propriétés mécaniques du matériau. Dans le second cas, à ouvrabilité égale, l'adjuvant permet d'accroître les propriétés mécaniques grâce à une diminution de la teneur en eau.

Les adjuvants modifiant l'ouvrabilité du matériau sont principalement des agents dispersants. Ils permettent de stabiliser les grains de ciment en suspension grâce à des répulsions électrostatiques et/ou stériques limitant ainsi la floculation. Les agglomérats sont donc de taille minimale, laissant ainsi le maximum d'eau utile pour la fluidification du matériau. De plus, l'augmentation de la dispersion des grains de ciment en cours d'hydratation intervient sur la microstructure de la pâte de ciment. La densité de cette dernière augmente au détriment du réseau poreux dont le volume diminue, permettant une amélioration des propriétés mécaniques. Il existe des effets secondaires à l'utilisation de ce type d'adjuvant, un retard à l'hydratation est observable lorsque le matériau est à l'état plastique. Il existe deux classes d'adjuvant modifiant l'ouvrabilité :

-*Les plastifiants (réducteurs d'eau)*: Ces adjuvants sont généralement constitués de lignosulfonates, des sels d'acides polyhydroxycarboxyliques, ...

- *Les superplastifiants (hauts réducteurs d'eau)* : Ces adjuvants sont des copolymères synthétiques de type PolyNaphtalènes Sulfonates (PNS), PolyMélamines Sulfonates (PMS) ou de copolymères acide polyméthacrylique-polyoxyde d'éthylène (ou PolyCarboxylate-Ester ; PCE).

Les superplastifiants sont des meilleurs agents dispersants que les plastifiants. De plus, la réduction d'eau obtenue avec un superplastifiant est trois fois supérieure à celle d'un plastifiant. Enfin, les superplastifiants peuvent être utilisés à des dosages plus élevés, sans que des effets secondaires non désirés tels que des retards de prise excessifs ou un entraînement d'air au sein du matériau ne soient observés.

B/ Les adjuvants modificateurs de prise

Comme nous l'avons présenté en paragraphe 1.1.4, le ciment est un matériau multiminéral au sein duquel les constituants s'hydratent selon des réactions chimiques aux cinétiques très variées. Ce type d'adjuvant intervient sur la solubilité d'une catégorie d'hydrates modifiant ainsi le processus d'hydratation global, et par conséquent la prise. Il existe deux catégories de modificateurs de prise :

- *Les accélérateurs de prise* : Ces adjuvants permettent de diminuer les temps de début et de fin de prise du ciment. Ils favorisent les réactions d'hydratation des aluminates, accélérant ainsi le développement de la résistance mécanique. Cette dernière est généralement plus faible que celle du ciment non adjuvanté. Ce type d'adjuvant est généralement constitué par des dérivés de la soude, de la potasse ou de l'ammoniaque.

- *Les retardateurs de prise* : Ces adjuvants augmentent les temps de début et de fin de prise. Ils retardent les réactions d'hydratation des aluminates et des silicates en s'adsorbant à leurs surfaces ou en formant des complexes. Ainsi, ces produits présentent la particularité de prolonger dans le temps l'ouvrabilité du matériau. Ce type d'adjuvant permet d'obtenir des résistances mécaniques légèrement plus élevées lorsqu'on les compare à celles du ciment non adjuvanté. Les retardateurs de prise sont généralement à base de sucres (saccharose, glucose,), de phosphates, de lignosulfonates ou d'acides carboxyliques. Ils sont généralement employés pour les bétons devant être acheminés sur chantier dans des camions « toupies ».

C/ Les adjuvants modifiant certaines propriétés particulières

- *Les hydrofuges de masse* : Ces adjuvants ont pour fonction principale de diminuer l'absorption capillaire des pâtes de ciment durcies, s'opposant ainsi à la pénétration d'eau dans les pores. Le matériau ainsi obtenu se caractérise par une étanchéité optimale. Les hydrofuges de masse sont des fines particules hydrophobes insolubles dans l'eau, généralement constituées par des sels d'acide gras.

- *Les entraîneurs d'air* : Ils ont pour fonction d'entraîner la formation de microbulles d'air uniformément réparties dans la pâte de ciment par diminution de la tension de surface de l'eau. La pâte de ciment durcie contient naturellement une quantité d'air représentant environ 2% du volume total. Ces adjuvants permettent d'augmenter ce volume d'air (entre 4 et 6% du volume) en sectionnant le réseau poreux capillaire, limitant ainsi le développement des contraintes dues au gel/dégel de l'eau interstitielle. De plus ces adjuvants permettent d'accroître la résistance du matériau aux sels de déverglaçage, les rendant obligatoires dans les bétons routiers. Ils sont généralement constitués de tensioactifs solubles dans l'eau (alkylaryl sulfonates, lignosulfonates ou des sels d'éthanolamine).

- *Les produits de cure* : Ils protègent, après sa mise en œuvre, le béton frais de l'évaporation trop rapide de l'eau pouvant être à l'origine d'une baisse des résistances mécaniques, de fissures, de retraites et d'une décohésion du ciment et des granulats. Il ne s'agit pas à proprement parler d'adjuvants car ils sont pulvérisés sur le béton frais et non incorporés au cours du gâchage. Ces produits permettent de former un film imperméable s'éliminant de lui-même au bout de quelques semaines. Ils sont généralement constitués par des émulsions aqueuses ou des solutions organiques de résines, cires et paraffines.

1.3.2 LES SUPERPLASTIFIANTS

L'adjuvant étudié dans ce travail est le plus couramment utilisé par l'industrie du béton (cf. Tableau 3). Etant à l'origine des plus grandes améliorations de l'ouvrabilité du béton, l'emploi des superplastifiants a été généralisé à la plupart des matériaux à base de ciment et notamment aux bétons en contact avec l'eau potable : conduites et châteaux d'eau. Par conséquent, le piégeage ou la lixiviation de ce type d'adjuvant représente une préoccupation importante pour les industriels.

Adjuvants	Pourcentage des ventes (%)	Dosage typique par rapport à la masse de ciment (%)
Superplastifiant	59	0,5 à 2,2*
Plastifiant	26	0,2 à 0,7
Accélérateur de prise	5	0,5 à 2
Retardateur de prise	2	0,2 à 0,8
Entraîneur d'air	2	0,2 à 0,5
Autres	6	Jusqu'à 5

Tableau 3 : Proportion des ventes des différents types d'adjuvants et dosages typiques. * : le dosage de 2,2% peut être dépassé dans le cadre de la formulation des bétons spéciaux comme les bétons à hautes et ultra hautes performances [44].

Les composés organiques utilisés dans le ciment Portland en tant que plastifiant sont apparus au début des années 30 pour les bétons routiers. Il s'agissait d'un sel de sodium de polycondensat de formaldéhyde sulfoné et de naphthalène. Son prix relativement élevé a donné lieu au développement des dispersants à base de lignosulfonates de calcium obtenus à partir d'une liqueur considérée comme un déchet au cours de la fabrication de la pâte à papier. C'est dans les années 60 qu'une nouvelle classe de plastifiants est apparue. Ils ont la particularité d'être des hauts réducteurs d'eau (réduction de la teneur en eau jusqu'à 30%) et sont chimiquement différents car ils appartiennent à la catégorie des dispersants polymériques. Ils ont alors été qualifiés de superplastifiants. Les PolyNaphthalènes Sulfonates (PNS) ont été développés par un groupe de chercheurs japonais et les PolyMélamines Sulfonates (PMS) par un groupe de chercheurs allemands. De plus, le développement dans le domaine des lignosulfonates a permis d'obtenir des molécules de masse molaire moyenne plus élevée présentant les propriétés des superplastifiants (lignosulfonates modifiée (MLS)). Une nouvelle famille de superplastifiants est apparue au début des années 80. Elle est constituée à partir d'une nouvelle catégorie de polymères : les polyacrylates et les polycarboxylates (cf. Figure 24).

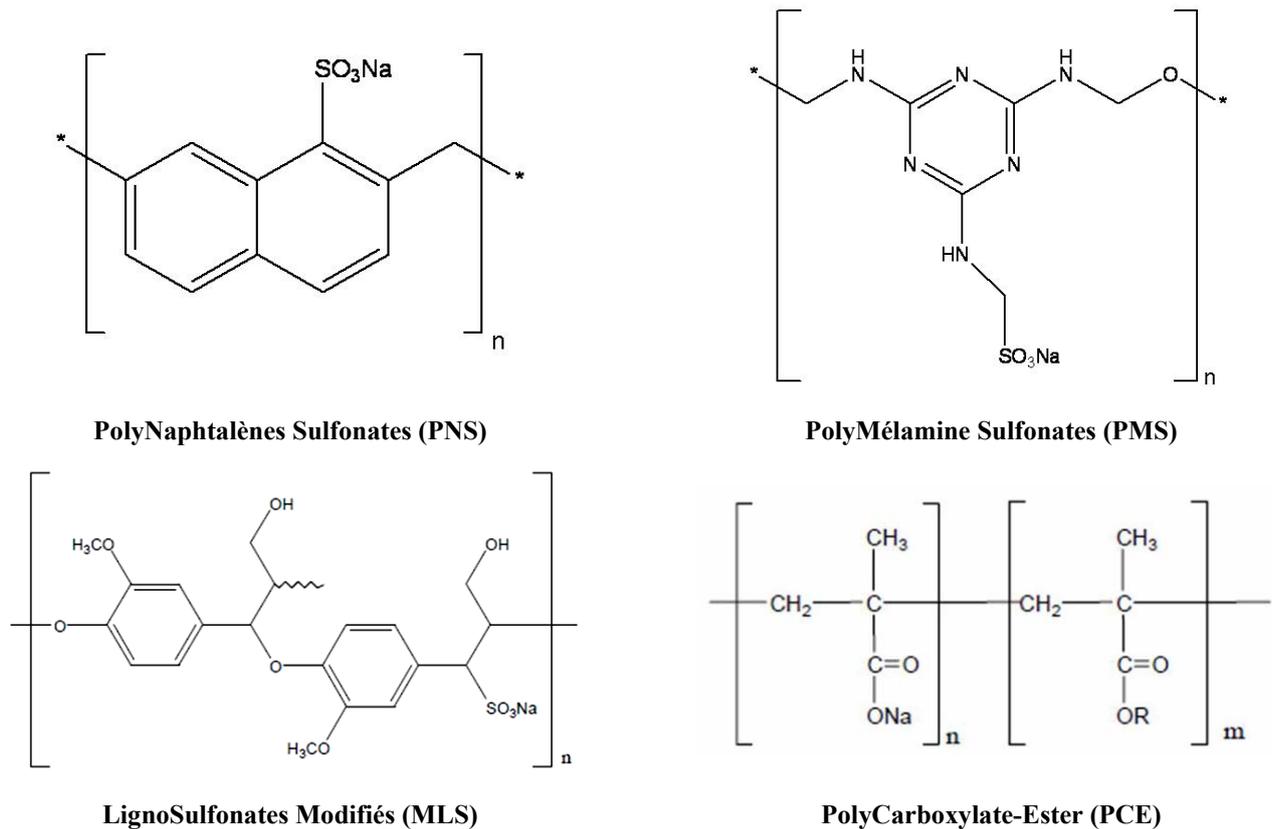


Figure 24 : Molécules organiques généralement utilisées dans les superplastifiants.

Le développement de cette famille a abouti à la dernière génération de superplastifiants à base de PCE [45]. Ce copolymère est constitué d'un squelette d'acide PolyMéthAcrylique (PAMA) sur lequel sont greffées des chaînes de PolyOxyde d'Ethylène (POE). De nos jours, les superplastifiants à base de PCE sont les plus utilisés et sont amenés à remplacer l'ensemble des générations précédentes de superplastifiants. Outre les raisons économiques, les superplastifiants à base de PCE présentent l'avantage d'avoir une structure facilement contrôlable et d'affecter fortement les propriétés d'adsorption et de dispersion des particules de ciment en cours d'hydratation. *Ainsi, ce travail est consacré à l'étude de la lixiviation de pâtes de ciment CEM I adjuvantées avec un superplastifiant à base de PCE.*

1.3.3 LES SUPERPLASTIFIANTS A BASE DE POLYCARBOXYLATE-ESTER (PCE)

Les superplastifiants à base de PCE sont généralement obtenus par deux voies de synthèse.

- Par polymérisation radicalaire d'acide méthylacrylique et de macromonomères d'acide méthacrylique- ω -methoxy polyoxyde d'éthylène.
- Par greffage partiel de polyoxyde d'éthylène sur les fonctions carboxyliques de l'acide polyméthacrylique (PAMA) grâce à une réaction d'estérification.

L'action de ce superplastifiant est fortement liée à sa structure (cf. Figure 25). L'adsorption sur les minéraux est assurée par les fonctions carboxylates non greffées du PAMA constituant le squelette du copolymère. Les chaînes latérales de POE exercent alors une stabilisation stérique du complexe grains de ciment - PCE, permettant d'obtenir les propriétés fluidifiantes requises. [46-50].

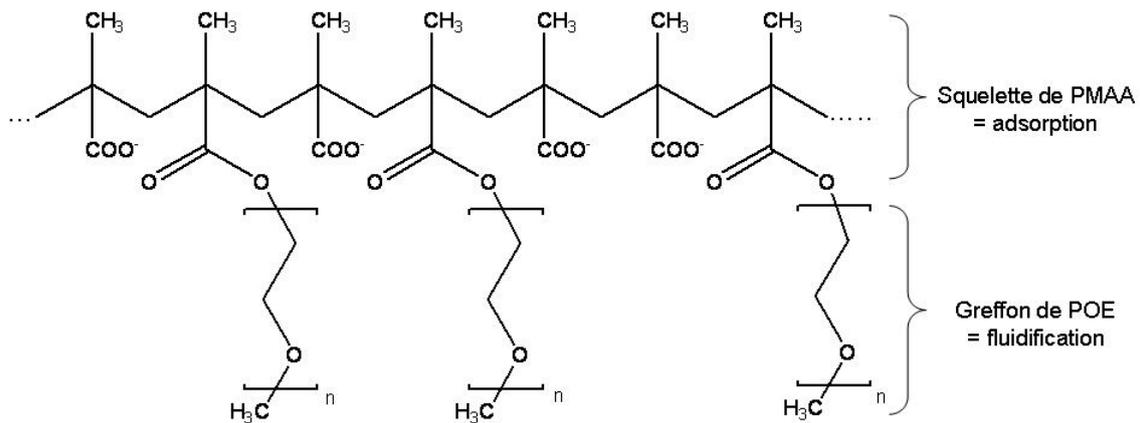


Figure 25 : Structure des PolyCarboxylate-Ester (PCE).

Concrètement, les propriétés d'adsorption sont ajustées en optimisant le taux de greffage des fonctions carboxyliques et la longueur de la chaîne polyméthacrylique. Les propriétés fluidifiantes, quant à elles, sont régulées grâce au nombre de chaînes de POE greffées.

L'utilisation de l'Acide PolyAcrylique (PAA), bien que très proche de la structure du PAMA, ne convient pas pour la réalisation de superplastifiants à base de PCE. En effet, des auteurs [51, 52] ont montré qu'en milieu basique (solution d'hydratation du ciment à un pH voisin de 14), la fonction ester, formée entre de l'acide polyacrylique et du POE, s'hydrolyse. La protection des liaisons esters est effective en présence d'un groupement méthyle (ou un alcane de plus haut poids moléculaire) en alpha du carbonyle.

La synthèse par polymérisation radicalaire est optimale en ce qui concerne le contrôle des paramètres présentés précédemment. Cependant, cette réaction se fait aléatoirement entre les espèces voisines dans le milieu réactionnel. Elle conduit donc à des structures plus complexes que dans le cas d'une polymérisation par greffage. Dans les deux cas, ces synthèses ne sont jamais totales. Il existe donc des résidus de synthèse : monomère d'acide acrylique et de macromonomères dans le cas de la synthèse par voie radicalaire et de polyoxyde d'éthylène dans le cas de la réaction par greffage. Ces résidus de synthèse sont présents dans les superplastifiants commerciaux à des quantités pouvant atteindre quelques pourcents.

A/ Caractéristiques des polymères : Degré de polymérisation, masses molaires moyennes et polymolécularité

Les performances des superplastifiants dépendent d'un grand nombre de caractéristiques et ont fait l'objet de nombreuses études. Parmi ces propriétés, la masse molaire moyenne et la polymolécularité interviennent sur les propriétés fluidifiante et d'adsorption, mais vont également intervenir dans le cadre de la mise au point d'une méthode de détection de ce type de copolymère grâce aux techniques de spectrométrie de masse utilisées dans le cadre de cette thèse. Ils convient donc de définir ces propriétés.

Au cours de la synthèse d'un homopolymère (comportant un motif unique répété plusieurs fois), le produit de la réaction est généralement une distribution d'oligomères composés chacun d'un nombre spécifique de monomères (ce nombre est appelé degré de polymérisation DP). La masse molaire du polymère est alors dite « moyenne ». Il existe plusieurs définitions de cette grandeur, notamment la masse molaire moyenne en nombre et la masse molaire moyenne en masse [53, 54].

La masse molaire moyenne en nombre est définie comme suit :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

n_i : nombre d'oligomères de degré de polymérisation i .

M_i : masse molaire d'un oligomère de degré de polymérisation i .

La masse molaire moyenne en masse est définie comme suit :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

w_i : fraction massique des oligomères de degré de polymérisation i .

Il est alors possible de définir *l'indice de polymolécularité* I_p [55] caractérisant la dispersion des longueurs de chaînes. Plus concrètement, pour un polymère donné, plus l'écart en masse entre l'oligomère le plus léger et l'oligomère le plus lourd est grand, plus l'indice de polymolécularité du polymère est élevé. I_p est toujours supérieur ou égale à 1 et est défini par :

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

La polymolécularité d'un polymère est difficilement contrôlable et dépend essentiellement de la méthode de synthèse utilisée. Les indices les plus faibles sont obtenus au cours de polymérisation ionique ($\approx 1,05$). Dans le cas de polymérisations radicalaires et de polycondensation, I_p avoisine 2. Enfin, pour des copolymères et les polymères ramifiés, I_p peut atteindre des valeurs comprises entre 20 et 50.

B/ Effet de l'architecture du copolymère PCE sur les matériaux à base de ciment

Des études récentes [56] présentent l'effet de l'architecture moléculaire des superplastifiants à base de PCE sur les propriétés des pâtes de ciment. Elles concluent que les propriétés d'ouvrabilité du matériau cimentaire augmentent quand la densité des chaînes de POE greffées diminue. Les auteurs mentionnent également que l'influence de la longueur de ces chaînes sur l'ouvrabilité est mineure. Cette observation est probablement due à la conformation non linéaire des chaînes latérales de POE. Celle-ci a été décrite comme présentant une forme de « pelote » [57]. Par conséquent les forces de répulsions stériques n'augmentent pas pour des POE de masse molaire moyenne plus élevée. Les propriétés d'ouvrabilité sont dépendantes de la capacité de l'adjuvant à s'adsorber sur les grains de ciment. En effet, l'étude montre que les copolymères PCE avec une densité de charge élevée s'adsorbent en quantité plus importante. Cette densité de charge est directement reliée au nombre de fonctions carboxyliques libres sur le squelette de PAMA et donc à la densité de POE greffés. Dans le cas du PAMA (PCE non greffé par le POE), les auteurs ont montré que celui-ci s'adsorbait en totalité dans le ciment et ceci dès les premières minutes d'hydratation (cf. Tableau 4).

Polymer	Polymer consumption/%			Polymer consumption /mg/g cement		
	5 min	30 min	60 min	5 min	30 min	60 min
PMA	100	100	100	2.00	2.00	2.00
PCE 9-1:2	56	55	56	1.11	1.09	1.11
PCE 9-1:3	72	72	74	1.43	1.44	1.47
PCE 9-1:4	78	83	85	1.56	1.66	1.69
PCE 23-1:2	44	42	41	0.89	0.83	0.82
PCE 23-1:3	63	63	59	1.26	1.25	1.19
PCE 23-1:4	77	78	77	1.54	1.56	1.55
PCE 45-1:2	49	47	37	0.99	0.94	0.75
PCE 45-1:3	63	57	56	1.25	1.15	1.12
PCE 45-1:4	73	79	75	1.45	1.58	1.51
PCE 23-1:4-L	64	67	69	1.29	1.33	1.38
PCE 23-1:4-H	82	87	86	1.63	1.74	1.73

Tableau 4 : Consommation de polymères acryliques par une pâte de ciment CEM I, PCE X-Y:Z avec X représentant le Degré de Polymérisation moyen du POE greffé, Y:Z représentant le taux de greffage des POE sur les fonctions carboxyliques du squelette de PAMA [56].

De par leur mode d'action, les superplastifiants ont un effet retardateur de prise sur la pâte de ciment. L'observation a été faite, qu'au cours de l'hydratation du ciment, les PCE augmentent la durée de la période dormante, notamment par action sur la dissolution de l'alite [58, 59]. Cette augmentation est d'autant plus importante que la densité de charge du copolymère est élevée et donc, que le taux de greffage et que la masse molaire moyenne du POE greffé est faible (cf. Figure 26).

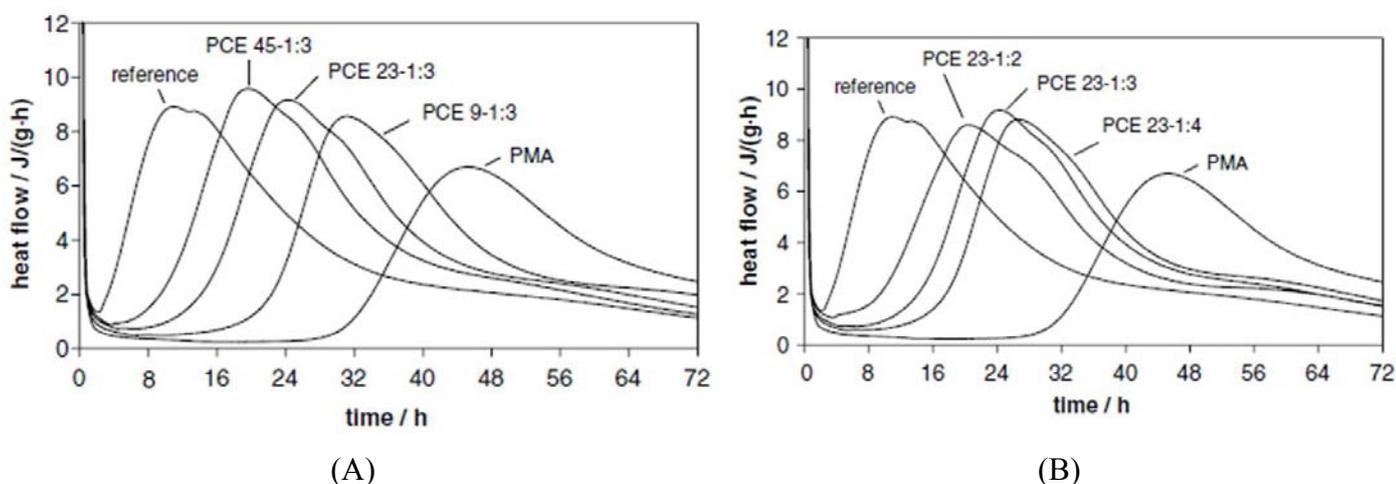


Figure 26 : Effet de la taille de la chaîne de POE du copolymère (A) Effet de la densité de greffage de POE sur le squelette de PAMA (B) sur la prise d'une pâte de ciment CEM I. PCE X-Y:Z avec X représentant le Degré de Polymérisation moyen du POE greffé, Y:Z représentant le taux de greffage des POE sur les fonctions carboxyliques du squelette de PAMA [56].

Enfin, les auteurs ont démontré que les propriétés d'adsorption des PCE sont fortement influencées par la polymolécularité du copolymère utilisé. La Figure 27 présente les résultats obtenus en réalisant des tests d'absorption de PCE d' I_p variables (représentés par la dispersion des points de chaque série sur l'axe des abscisses) dans une pâte de ciment. L'optimum d'absorption est obtenu pour les oligomères de masses molaires les plus élevées. Les PCE étudiés sont de masses molaires moyennes variables. Cependant, les courbes montrent toujours un taux d'absorption maximal de 100%. Ceci montre que le contrôle de l'indice de polymolécularité du copolymère est un paramètre plus adéquat que la masse molaire moyenne du superplastifiant pour obtenir une absorption moyenne optimum de l'ensemble des oligomères.

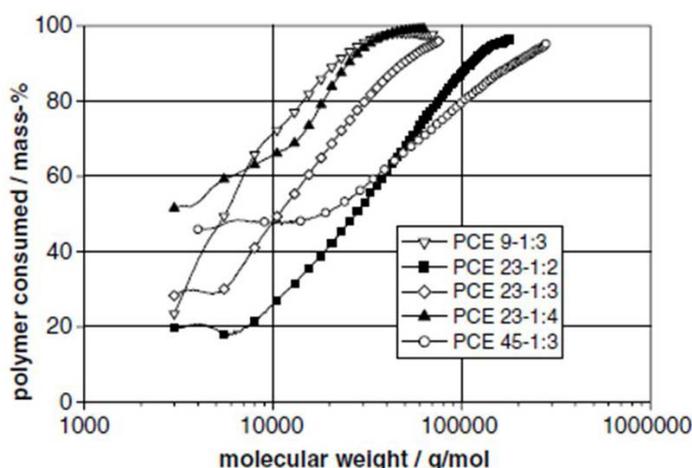


Figure 27 : Influence de la polymolécularité du PCE sur l'adsorption des oligomères dans la pâte de ciment, PCE X-Y:Z avec X représentant le Degré de Polymérisation moyen du POE greffé, Y:Z représentant le taux de greffage des POE sur les fonctions carboxyliques du squelette de PAMA [56].

De manière générale, les copolymères PCE obtenus par polymérisation radicalaire présentent un indice de polymolécularité plus élevé que ceux obtenus par greffage. De plus, l'étude montre que l'adsorption globale des oligomères est favorisée pour les PCE de polymolécularité les plus faibles (cf. Figure 27).

Cette caractéristique des polymères étant difficilement maîtrisable, un superplastifiant constitué d'un copolymère PCE obtenu par greffage a été retenu pour l'étude en lixiviation.

1.4 LES AGENTS DE MOUTURE

Une autre catégorie de molécules organiques est susceptible d'être présente dans la pâte de ciment durcie : les agents de moutures. Ceux-ci sont introduits au cours du broyage du clinker qui compose le ciment anhydre. L'utilisation des agents de mouture a pour objectif d'améliorer le rendement de l'opération de broyage. L'emploi de ce type d'additif date d'une cinquantaine d'années et ils sont généralement constitués de liquides organiques. Industriellement, l'usage des agents de mouture permet d'augmenter la finesse du produit avec une vitesse de production donnée ou d'augmenter la vitesse de production pour une finesse donnée. La quantité d'agent de mouture introduite au cours du broyage est généralement comprise entre 0,01 et 0,25% de la masse de clinker. Elle doit rester relativement faible car ces produits peuvent avoir des influences sur la prise du ciment. En 1983, Venuat [60] fait un état de l'art des connaissances sur l'utilisation des agents de mouture pour améliorer le rendement du broyage du clinker. L'action de l'agent de mouture est présenté comme permettant de réduire les phénomènes d'agglomération des grains entre eux et leur adhérence sur les parois du broyeur selon deux processus : l'effet Reh binder et le mécanisme de Westwood.

La nature des produits utilisés comme agent de mouture dans les broyeurs de cimenterie est très variée. Les plus utilisés sont les amines, les polyols, les alcools, les lignosulfonates et les acides gras.

1.4.1 LES AGENTS DE MOUTURE : DES REDUCTEURS DE L'ENERGIE DE SURFACE

L'action des agents de mouture est un mécanisme qui a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs hypothèses ont été faites, néanmoins le détail du processus reste mal connu. Au cours du broyage des grains de clinker, de nouvelles surfaces sont créées. Les agents de mouture étant des activateurs de surface, ils interviennent sur les grains en cours du broyage selon l'effet Reh binder. Ce phénomène repose sur l'adsorption de l'agent de mouture sur les surfaces nouvellement créées au cours du procédé. Celui-ci entraîne une diminution de l'énergie de surface du matériau broyé, favorisant la propagation des fissures et donc sa fragmentation [61]. Cependant, différentes études ont montré que la vitesse de propagation des fissures dans un système sec est largement supérieure à la vitesse de diffusion des molécules organiques au travers de ces fissures [62].

Westwood et Goldheim [63, 64] ont proposé une seconde hypothèse pour l'action des agents de mouture. Ils ont montré que l'adsorption de ce type de molécules en solution a un effet sur la résistance du matériau en cours de broyage. En effet, les molécules organiques à la surface du solide bloqueraient essentiellement le mouvement de dislocation proche de la surface, rendant la plasticité du matériau localement plus faible et donc plus cassant. Tout comme dans le cas de l'effet Rehbinder, différentes études [62] ont montré que la vitesse de dislocation par diminution de la plasticité est plus faible que la vitesse de propagation des fissures.

L'influence de la nature et des propriétés intrinsèques de l'agent de mouture sur le broyage a été étudiée [65]. Les conclusions mettent en évidence que les surfactants cationiques (éthanolamine et amines primaires) ont une grande efficacité sur le broyage. De plus, cette efficacité est favorisée pour des agents de mouture polaires et de faible poids moléculaire.

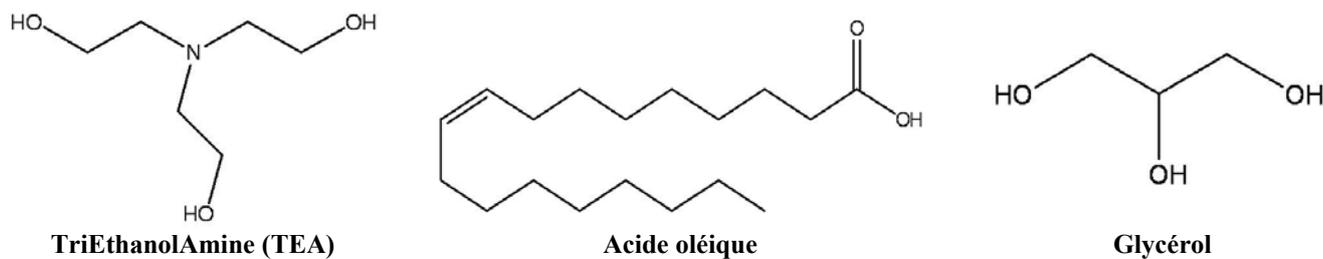
Les théories d'adsorption présentant des limites, Moothedath et Ahluwalia proposent deux hypothèses à l'origine des facultés de l'agent de mouture à améliorer le broyage du clinker :

- Les agents de moutures améliorent l'écoulement de la poudre dans le broyeur.
- Ils diminuent à la fois l'adhérence de la poudre sur le milieu de broyage et la réagglomération des grains.

1.4.2 MODIFICATION DE L'ÉCOULEMENT DE LA POUDRE DANS LE BROYEUR

Les agents de mouture à base de triéthanolamine, acide oléique ou de glycérol sont décrits par Moothedath et Ahluwalia [66] comme des modificateurs de l'écoulement de la matière dans le broyeur (cf. Figure 28). Ils augmenteraient la probabilité que des grains de poudre soient présents dans la zone effective de broyage.

Des mesures de paramètres d'écoulement au cours du broyage de calcaire, en présence de stéarate de calcium, ont montré que cet agent de mouture réduit le coefficient de frottement interne et le coefficient de cohésion de la poudre [67]. Cette étude montre également que l'effet du stéarate de calcium sur l'écoulement de la poudre est maximum lors du broyage fin. L'étude menée par Teoreanu et Guslicov [68] conclut que l'effet de l'agent de mouture est optimum lorsqu'il crée une monocouche adsorbée sur les grains de ciment en cours du broyage. Pour des quantités supérieures, un effet lubrifiant est observé. Ceci induit un phénomène de glissement des grains et diminue donc la qualité du broyage.



TriEthanolAmine (TEA)

Acide oléique

Glycérol

Figure 28 : Composés organiques généralement utilisés dans les agents de mouture.

1.4.3 LES REDUCTEURS D'AGGLOMERATION DANS L'ENCEINTE DU BROYEUR

D'autres auteurs [69] se sont intéressés au phénomène de réagglomération des grains au cours du broyage. En effet, les grains fragmentés présentent des charges électriques à leur surface. Celles-ci peuvent être neutralisées par des ions présents dans le broyat ou par frottement avec les corps broyants. Les charges électriques résiduelles favorisent alors la réagglomération. De ce fait, l'énergie utilisée pour redissocier les agglomérats est donc une perte puisqu'elle ne sert pas au broyage effectif du matériau. Les agents de mouture polaires permettent de diminuer le phénomène de réagglomération en s'adsorbant à la surface des grains en cours de broyage et en faisant office d'écran aux charges résiduelles présentes dans le broyat.

Beke et Opoczky [70-72] ont montré que les agents de mouture à base de triéthanolamine exercent des actions différentes sur le broyage de chacune des phases du clinker. Les conclusions de l'étude montrent que l'agent de mouture a un effet intense sur le broyage du C_3S , puis diminue progressivement pour le broyage des phases C_3A , C_4AF et C_2S .

Plus récemment, les mécanismes d'action de l'agent de mouture à base de triéthanolamine ont fait l'objet d'une étude grâce à des techniques de spectrométrie de masse [73]. Celles-ci ont montré que les phases minérales du clinker comportaient des sites d'adsorption de nature variée pour ce type d'adjuvant.

La TEA est à la base d'une grande variété d'agent de mouture. De plus, elle a pour particularité de stabiliser le ciment dans le temps et d'éviter l'effet de « mottage ». Après broyage, une faible quantité de TEA (< 500 ppm) est susceptible d'être présent dans le ciment et donc dans la pâte de ciment durcie. **En plus de l'étude d'un adjuvant modifiant l'ouvrabilité, ce travail traite donc du piégeage d'un agent de mouture à base de TEA par des essais de lixiviation de pâte de ciment CEM I.**

1.5 LIXIVIATION DES MATIERES ORGANIQUES A PARTIR DE PATES DE CIMENT DURCIES

Les matériaux cimentaires, comme d'autres matériaux, peuvent être sensibles à certains environnements et notamment quand ils sont au contact avec l'eau. Dans certaines conditions, l'eau constitue un milieu agressif pour les matériaux cimentaires provoquant une suite de processus physico-chimiques à l'origine d'un transfert de matière depuis le matériau vers la phase liquide appelée « lixiviant ». Une fois chargé des molécules solubilisées, le lixiviant est nommé « lixiviat ». L'ensemble de ces processus est généralement regroupé sous le terme de *lixiviation*.

Les tests de lixiviation sont définis par la norme NF X 31-210, concernant les pâtes de ciment. Leur lixiviation se caractérise par un processus diffusif de la matière vers la solution lixiviante combiné à la dissolution progressive de certains hydrates. Dans la suite de ce travail, le mécanisme de lixiviation de pâte de ciment va être détaillé ainsi que les différentes méthodes d'essais existantes. L'état de l'art concernant la lixiviation des adjuvants sera présenté par la suite.

1.5.1 LIXIVIATION DES PATES DE CIMENT CEM I PAR DE L'EAU DEMINERALISEE

Au cours de la mise en contact d'une solution lixiviante avec la matrice cimentaire, plusieurs mécanismes physico-chimiques sont en jeu. Le premier est lié à la structure poreuse de la pâte de ciment. Dans le paragraphe 1.2, les études décrivent la pâte de ciment comme composée d'un réseau poreux saturé d'eau interstitielle. Lors du contact avec une solution lixiviante (eau déminéralisée par exemple), un gradient de concentration apparaît et conduit à la diffusion des ions de la solution interstitielle vers la solution lixiviante. Ce processus s'achève quand la solution lixiviante a atteint la composition de la solution interstitielle. Au cours de ce processus, les teneurs en ions de la solution interstitielle sont perturbées, de manière à conserver l'équilibre local (et donc sa composition), les hydrates et les éventuels résidus de matières anhydres se dissolvent dans la solution interstitielle. Le processus de lixiviation de la pâte de ciment est donc une combinaison de processus de transports diffusifs et de réactions de dissolutions (cf. Figure 29). Ces processus sont variables selon la composition et la structure de l'hydrate considéré et sont également associés à des réactions de précipitation [11, 74, 75].

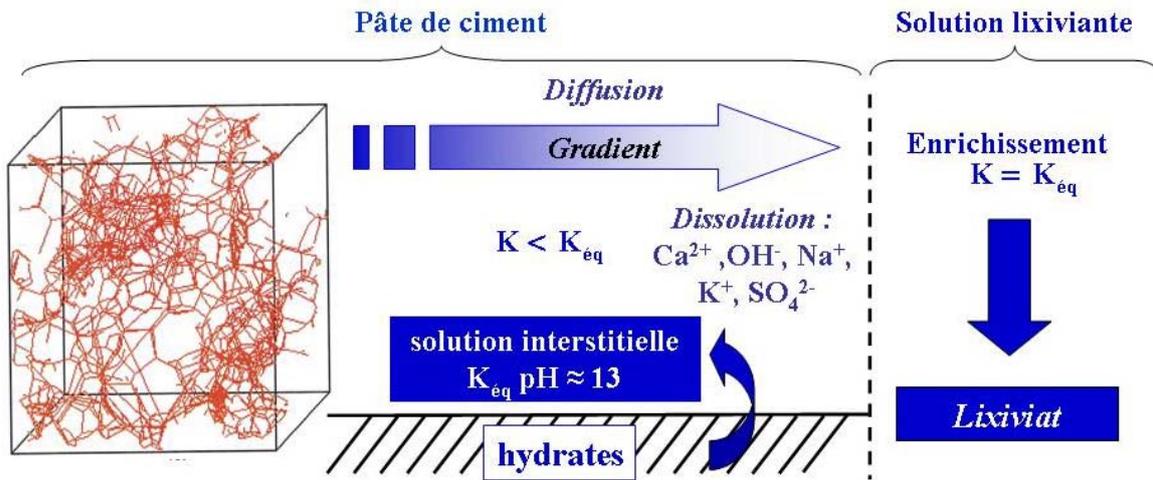


Figure 29 : Schéma du processus de lixiviation d'une pâte de ciment.

A/ Description de la zone dégradée d'une pâte de ciment

Les travaux réalisés ont permis de définir l'évolution des hydrates au cours de l'altération d'une pâte de ciment durcie par une solution lixiviante. D'un point de vue macroscopique, lors d'une altération par une solution lixiviante, l'éprouvette de ciment présente une zone saine et une zone dégradée d'une épaisseur d'environ quelques dizaines de micromètres. Les auteurs décrivent la zone dégradée comme constituée de deux couches distinctes :

- La couche interne : Elle est constituée des hydrates en équilibre local avec la solution interstitielle subissant l'effet du gradient de diffusion lié au processus de lixiviation.
- La couche superficielle : Cette couche est en contact direct avec la solution lixiviante.

A/ La couche interne de la zone de dégradation

Les études, concernant la lixiviation de pâte de ciment par de l'eau maintenue déminéralisée, ont mis en évidence l'existence de fronts de dissolution et de précipitation dans la couche interne [74]. En effet, dès qu'une phase n'est plus en équilibre avec la solution interstitielle, celle-ci se dissout totalement (front de dissolution). De même, quand la solution interstitielle atteint la saturation par rapport à l'équilibre d'une phase, celle-ci précipite (front de précipitation).

L'étude de la couche dégradée d'une pâte de ciment altérée pendant 6 mois (par de l'eau maintenue déminéralisée) a été effectuée par diffraction des rayons X. Pour chaque hydrate cristallisé, il a été possible de tracer un profil d'évolution mettant en évidence les dissolutions et reprécipitations (cf. Figure 30).

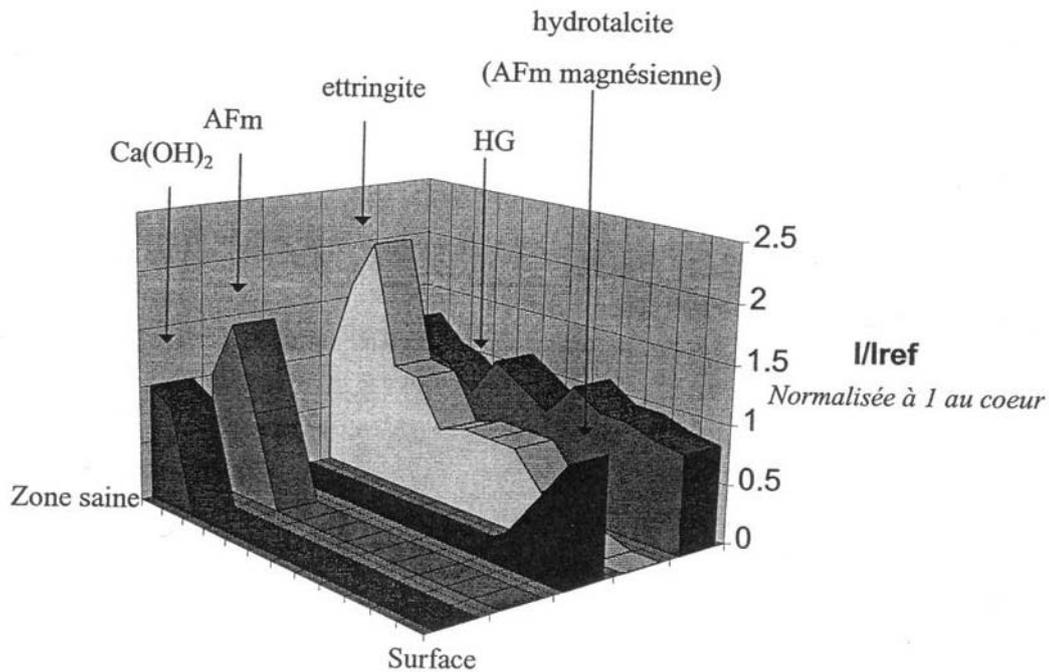


Figure 30 : Evolution des hydrates cristallisés dans la couche dégradée [74].

L'hydrate présentant la solubilité la plus élevée est la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (cf Tableau 5). C'est donc à partir du front de dissolution de la portlandite qu'est définie la zone dégradée. Celle-ci peut être décomposée en zones de minéralogie constante délimitées par des fronts de dissolution résultant de la modification des concentrations de la solution interstitielle par la solution lixiviante. Les hydrates de portlandite, AFm et ettringite se dissolvent donc successivement permettant de conserver l'équilibre de la solution interstitielle. De plus, dans certaines zones de minéralogie constante, des précipitations secondaires sont observables pour les phases Afm et ettringite. Ceci est dû au fait que ces phases se dissolvent totalement dans une zone proche de la couche de surface, provoquant une augmentation importante de la concentration de la solution interstitielle en ions SO_4^{2-} et CO_3^{2-} , lesquels, par diffusion, peuvent être transférés vers le cœur de l'éprouvette et participer à l'effet de précipitation secondaire. Le calcium nécessaire à la précipitation secondaire des AFm est apporté par la dissolution de la portlandite. Quand cette source de calcium est totalement dissoute, la précipitation secondaire cesse. De même, un arrêt de la précipitation secondaire de l'ettringite est observé quand l'ensemble des AFm a été dissout.

Concernant les C-S-H de la couche dégradée interne, les auteurs les décrivent comme relativement stables face au phénomène de lixiviation. Comme le montre le Tableau 5, le produit de solubilité de ces hydrates est fonction du rapport C/S. La dégradation de ce type de phase est donc résumée à un phénomène de décalcification progressif menant à la disparition de la structure en feuillets des C-S-H au profit d'un gel de silice amorphe [74, 76].

Hydrates	$-\log(K_{eq})$
C-S-H	$14,75 (C/S) + 0,083$
Portlandite	5,2
Monosulfoaluminate (AFm)	29,25
Ettringite (AFt)	43,9

Tableau 5 : Produits de solubilité des différents hydrates de la matrice cimentaire

D'autres auteurs ont réalisé des cartographies de la zone dégradée d'une pâte de ciment lixiviée pendant 43 jours par de l'eau maintenue déminéralisée [14]. Ces cartographies ont été obtenues par la sonde de spectrométrie d'énergie dispersive du microscope électronique à balayage (MEB-EDS) et concernent les éléments calcium, silicium, aluminium, fer, magnésium et sulfates (cf. Figure 31).

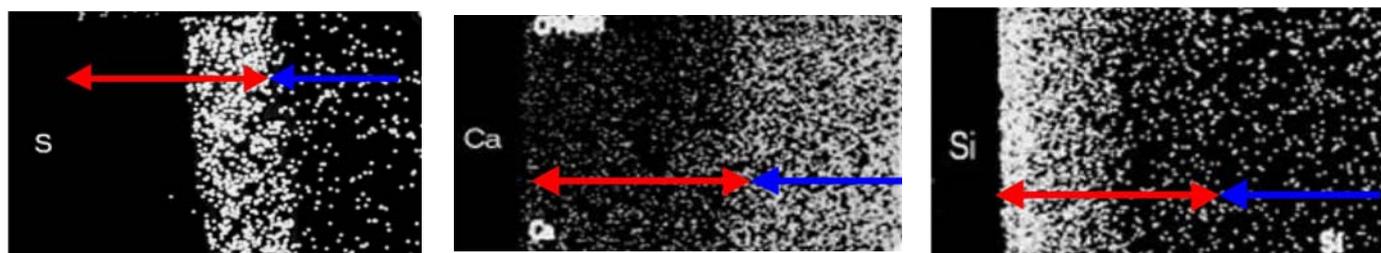


Figure 31 : Cartographie MEB-EDS de la répartition du sulfate, du calcium et du silicium dans la zone de dégradation d'une pâte de ciment CEM I lixiviée pendant 43 jours à pH = 5. En rouge la zone dégradée, en bleu la zone saine [14].

La cartographie des sulfates met en évidence le front de précipitation secondaire des AFm et ettringites présenté précédemment. La cartographie du calcium montre une décalcification progressive des hydrates. Par conséquent, la cartographie du silicium montre que la présence de cet élément augmente en s'approchant de la couche superficielle. Ceci concorde bien avec la description de l'altération des C-S-H régie par un processus de décalcification formant un gel de silice constituant la couche superficielle.

B/ la couche superficielle

La couche superficielle est constituée par la surface de l'éprouvette en contact direct avec la solution lixivante, la plupart des hydrates sont donc hors équilibre thermodynamique et donc théoriquement dissous. Cependant, les auteurs observent que l'épaisseur dégradée sur 3 mois est très faible (0,05 mm). La dissolution de la couche superficielle est donc lente. Les différents travaux effectués sur la structure de cette couche montrent qu'il s'agit d'une phase amorphe ou nano-cristalline constituée de C-S-H avec des rapports CaO/SiO_2 faibles. La décalcification importante de ces hydrates permet d'observer de nombreuses substitutions cationiques et notamment par le fer (un élément relativement important dans la couche superficielle). Ce phénomène de substitution serait à l'origine de la stabilisation des C-S-H à l'interface matériau/solution lixivante [76].

L'étude réalisée par Moudilou [14] porte sur la composition cristallographique de la couche superficielle. Au cours de cette étude, la diffraction des rayons X à incidence rasante a été utilisée. Elle permet l'analyse directe de la surface et l'obtention des informations sur la structure de matériaux faiblement cristallisés. Concernant la couche superficielle d'une pâte de ciment CEM I altérée par de l'eau déminéralisée, cette technique montre la présence de la phase aluminoferrite tétracalcique C_4AF . Cette phase anhydre a la cinétique d'hydratation la plus lente. Les auteurs émettent donc l'hypothèse que du C_4AF résiduel serait stabilisé dans la couche de surface très riche en oxyde de fer et pauvre en gypse. L'hydratation de cette phase ne se ferait donc plus selon le processus décrit dans le paragraphe 1.1.6 mais, selon une réaction proposée par Fortune et Coey [77].



Les auteurs précisent également que dans l'eau pure, 80% du fer trivalent précipite sous forme de ferrihydrite amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à l'origine de la couleur brune - ocre de la surface de l'éprouvette en fin d'essai.

De manière générale, la composition minérale d'une pâte de ciment altérée par l'eau peu être résumée selon la Figure 32 :

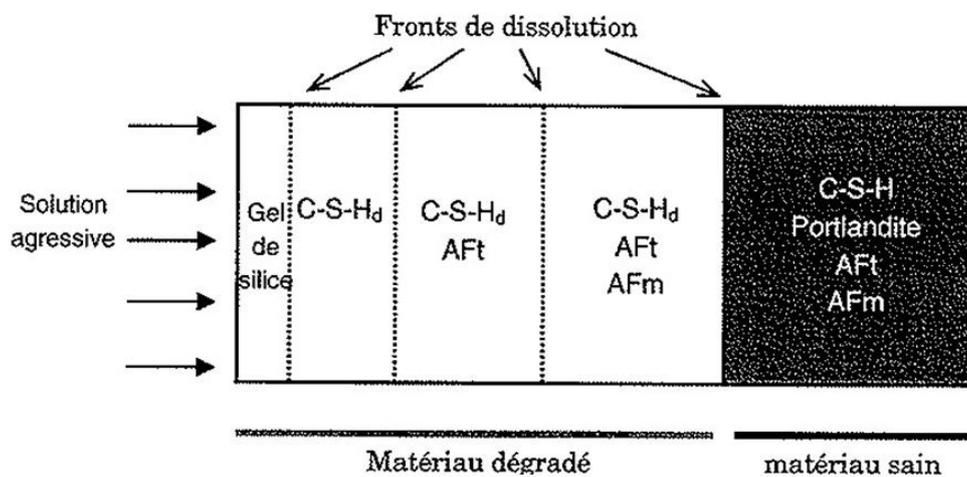


Figure 32 : Schéma de la coupe transversale d'une pâte de ciment CEM I altérée par l'eau ($C-S-H_d$ = décalcifié) (épaisseur dégradée $\approx 0,05$ mm) [74].

1.5.2 MODELE CINETIQUE DE L'ALTERATION D'UNE PATE DE CIMENT CEM I PAR DE L'EAU DEMINERALISEE

Les premiers modèles cinétiques développés pour décrire la lixiviation d'une pâte de ciment CEM I ont été proposés par Hinsenveld [78]. Ceux-ci considèrent que la diffusion des espèces constitue l'étape cinétiquement déterminante du processus de lixiviation et donc, que la dissolution des hydrates est infiniment plus rapide. Cependant, les études présentées précédemment montrent bien que l'évolution des hydrates d'une pâte de ciment est un mécanisme complexe, combinaison de processus diffusifs et de réactions de dissolution-précipitation aux cinétiques variées.

La description des cinétiques de relargage des constituants d'une pâte de ciment selon un processus multi-modal a été développée par Cote et Constable en 1987 [79]. Le modèle proposé est semi empirique et prend en compte, la diffusion des espèces en solution, les réactions de premier ordre (dissolution ou précipitation) et le relargage de surface des constituants de la pâte de ciment.

En pratique, la cinétique de lixiviation d'un élément est étudiée en mesurant la masse de cet élément dans le lixiviât. Il est alors possible de calculer la « Fraction Cumulée Lixiviée » (F.C.L) de l'élément considéré. Pour des essais où les composés relargués s'accumulent dans les lixiviats au cours du temps, la fraction cumulée lixiviée représente la masse d'élément relarguée par rapport à la masse de cet élément présente initialement dans l'éprouvette.

$$F.C.L(t) = \frac{M_i(t)}{M_i(t=0)}$$

L'équation décrivant la fraction cumulée lixiviée des constituants d'une pâte de ciment altérée par l'eau selon le modèle de Cote et Constable est :

$$F.C.L(t) = \frac{M_i(t)}{M_i(t=0)} = k_1 \cdot \sqrt{t} + k_2 \cdot (1 - e^{-k_3 \cdot t}) + k_4 \cdot t$$

Cette équation comporte trois termes correspondant chacun à un phénomène physico-chimique de relargage.

- $k_1 \sqrt{t}$ est le terme décrivant les mécanismes diffusionnels purs. Il est basé sur la résolution de la loi de Fick.
- $k_4 t$ correspond aux réactions chimiques de premier ordre telles que la dissolution et la précipitation.
- $k_2 (1 - e^{-k_3 t})$ décrit les phénomènes de lessivage de surface.

Les auteurs ont montré que l'application de leur modèle était cohérente avec les interprétations effectuées lors de la lixiviation des éléments majoritaires de la matrice cimentaire (Ca, Si et Al). Ce modèle a donc été appliqué à la lixiviation des métaux lourds [79] à l'état de traces dans la pâte de ciment, permettant ainsi d'évaluer l'importance de chaque mécanisme lors du processus de lixiviation.

1.5.3 LES ESSAIS DE LIXIVIATION

Plusieurs procédés ont été développés dans l'objectif de réaliser des essais de lixiviation de matériaux cimentaires massifs. Le processus physico-chimique de lixiviation présenté précédemment reste identique pour l'ensemble des techniques. Les procédés peuvent être classés en trois catégories :

- ✓ Lixiviation statique : l'éprouvette de ciment est placée pendant un temps défini dans un récipient contenant la solution lixiviante, le phénomène de lixiviation ayant lieu jusqu'à ce que les solutions lixiviantes et interstitielles aient atteint la même composition.
- ✓ lixiviation semi-dynamique : idem, à ceci près que l'eau contenue dans le bac est changée à certains intervalles de temps permettant un renouvellement de la solution lixiviante et donc le réamorçage du phénomène de lixiviation.
- ✓ lixiviation dynamique : la solution lixiviante est perpétuellement renouvelée. Le gradient de diffusion est donc maintenu constant tout au long de l'essai. Cette technique de lixiviation représente les conditions les plus agressives pour la pâte de ciment.

A/ Lixiviation semi-dynamique

Il existe un grand nombre de tests de lixiviation, leur harmonisation est en cours au niveau européen. Concernant les essais sur matériau massif (non broyé), trois approches semi-dynamiques sont généralement employées (cf. Tableau 6) :

	Procédure américaine	Procédure hollandaise	Procédure française
Nom du test	ANSI/ANS/16.1	Tank Test	NF X 31-211
Nombre de mises en contact	10	8	3
Durée totale de l'essai	90 jours	64 jours	48 h
Forme de l'échantillon	Cylindrique/Parallélépipède/ Sphérique	Parallélépipède (4x4x8cm)	Cylindrique ($\varnothing = 4 \text{ cm} \times h = 8 \text{ cm}$)
Solution lixiviante	Eau déminéralisée pH $\approx 6,5$ non maintenu	Solution d'acide nitrique pH = 4	Eau déminéralisée pH $\approx 6,5$ non maintenu

Tableau 6 : procédures de lixiviation semi-dynamiques.

B/ Lixiviation dynamique

L'incorporation d'adjuvants et d'agents de moutures organiques dans la matrice cimentaire se fait à des dosages très faibles ($\approx 0,5\%$). De manière à accélérer le phénomène de relargage d'éléments traces de la pâte de ciment, des tests de lixiviation dynamique ont été développés. Parmi eux, un essai sur pâte de ciment a permis d'évaluer le relargage des métaux lourds à l'état de traces dans la matrice cimentaire [80]. Cette technique a été réalisée à partir de la méthode CTG-LEACHCRETE développée par Moudilou [14]. Ce dispositif de lixiviation est dérivé d'un montage Soxhlet, il permet d'optimiser le phénomène de lixiviation par un renouvellement perpétuel de la solution lixiviante et l'accumulation des matières relarguées.

Le fonctionnement de ce montage est basé sur un bouilleur produisant l'eau déminéralisée alimentant le réacteur de lixiviation dont le volume est fixe. L'excès de solution est donc retransféré vers le bouilleur dans lequel les matières lixiviées s'accumulent. L'accélération du phénomène de lixiviation est également assurée par une régulation du pH du réacteur de lixiviation. Les auteurs ont utilisé la spectrométrie d'émission atomique comportant une source plasma induite par un couplage inductif (ICP-AES) pour évaluer la teneur en minéraux des lixiviats. Ils ont mis en évidence que, dans le cadre de l'utilisation de la technique CTG-LEACHCRETE, les mécanismes de relargage des éléments calcium et silicium étaient conformes aux modèles prévus.

La Figure 33 concerne la lixiviation d'une pâte de ciment CEM I par la technique CTG-LEACHCRETE. L'évolution de la fraction cumulée lixiviée (F.C.L) du calcium dans les lixiviats est linéaire en fonction de la racine carré du temps, caractérisant un mécanisme purement diffusionnel. Cette observation est bien en accord avec les descriptions de la lixiviation du calcium à partir d'une pâte de ciment. En effet, dans le paragraphe 1.5.1 les réactions de dissolution de certains hydrates sont décrites comme très rapides, particulièrement pour la portlandite. Dans le cas du calcium, l'étape cinétiquement mesurable est le transport diffusif de ces ions vers le lixiviat.

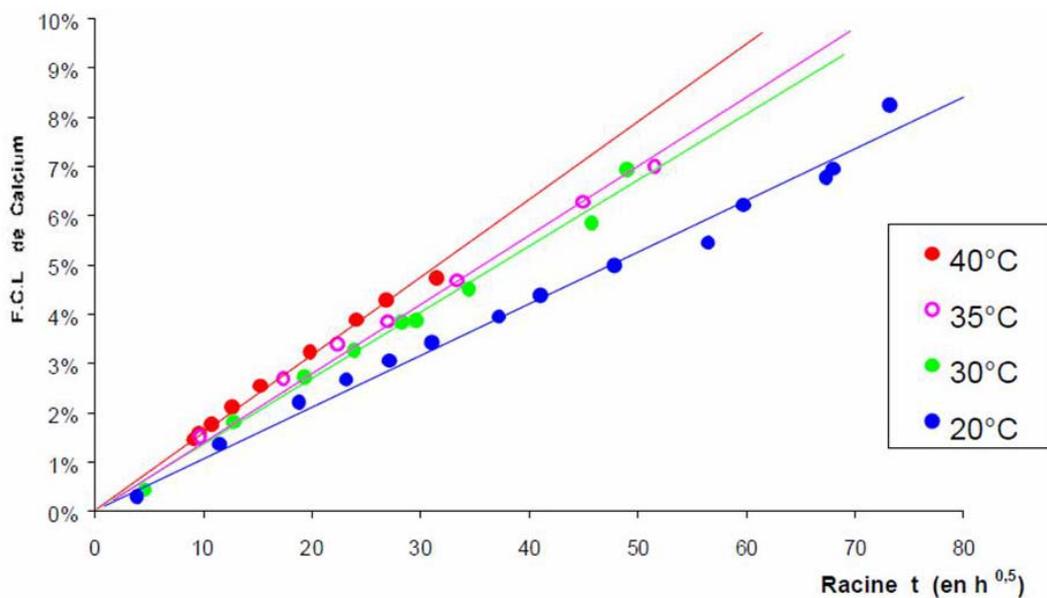


Figure 33 : Fraction cumulée lixiviée du calcium en fonction du temps pour des essais à différentes températures [14].

L'évolution de la F.C.L du silicium (cf. Figure 34) pour des pâtes réalisées avec différents types de ciment montre un comportement linéaire en fonction du temps, ce qui traduit un processus de relargage régi par la cinétique d'une réaction de premier ordre (dissolution). Ici encore, les observations expérimentales faites à partir de la technique CTG-LEACHCRETE sont bien en accord avec la formation du gel de silice peu soluble à la surface de l'éprouvette. L'évolution de la F.C.L du silicium présentée est bien en accord avec un mécanisme de relargage régi par la cinétique de la dissolution lente du gel de silice de la couche superficielle du matériau.

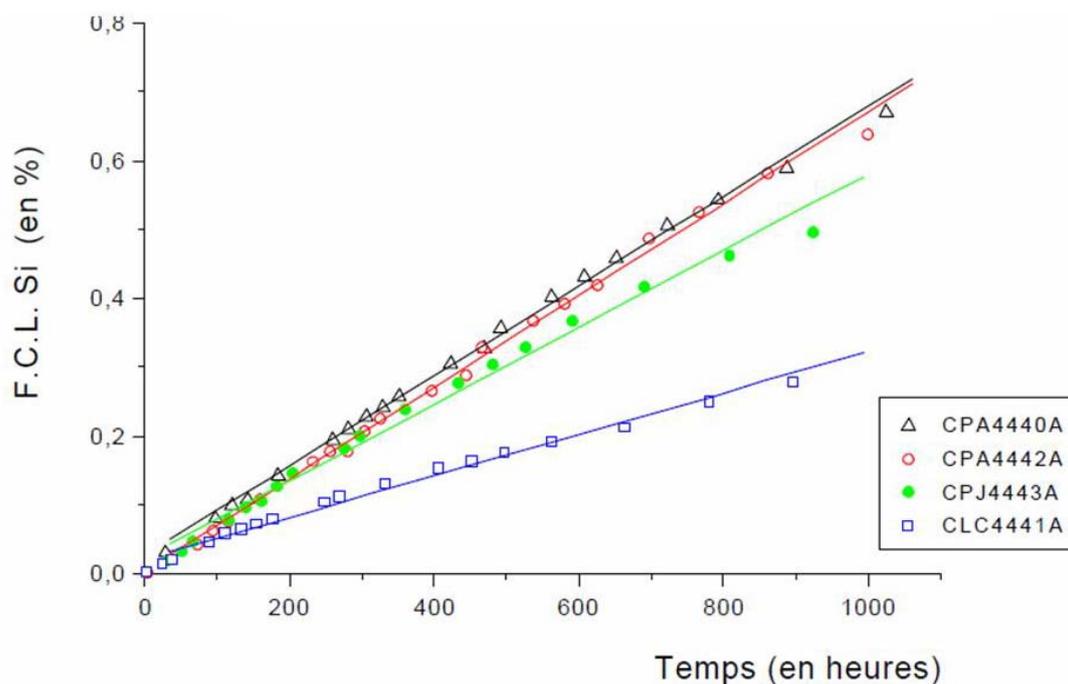


Figure 34 : Fraction cumulée lixiviée du silicium en fonction du temps et pour des pâtes réalisées avec différents ciments [14].

La technique développée par Moudilou est donc adéquate pour l'étude de la lixiviation dynamique des pâtes de ciment. Elle a dès lors été appliquée au cas des métaux lourds éléments traces dans la matrice cimentaire. L'interprétation des résultats obtenus grâce à la technique CTG-LEACHCRETE montre que les quantités de métaux lourds relarguées sont fonction du type de ciment utilisé. Dans le cas du chrome, un mode de relargage régi par un processus diffusionnel a été mis en évidence. Cette observation est conforme à la présence de CrO_4^{2-} dans la solution interstitielle et à l'observation faite sur la fixation du Cr(VI) dans la phase ettringite. Le relargage des cations divalent Ca^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} est présenté comme régi par la cinétique d'une dissolution lente comparable à celle des C-S-H. Enfin, aucun relargage de plomb n'a été observé pour les différents types de ciment étudiés par la technique CTG-LEACHCRETE.

Cette technique représente donc des conditions de lixiviation particulièrement sévères. Elle se révèle cependant très sensible dans le cas de l'étude de traces. Dans le cas des métaux lourds, elle est assez reproductible pour proposer des interprétations sur les mécanismes de relargage mis en jeu. Cette technique constitue donc une technique de choix pour l'étude de la lixiviation des composés organiques à l'état de traces dans la matrice cimentaire.

1.5.4 LIXIVIATION DES ADJUVANTS ORGANIQUES A PARTIR DE MATRICES CIMENTAIRES

Les études concernant les essais de lixiviation des superplastifiants à partir d'éprouvettes de ciment CEM I sont encore rares. Pour les superplastifiants de première génération (PolyNaphtalène Sulfonates (PNS) ou PolyMélamine Sulfonates (PMS)), une étude a été réalisée sur la base d'une méthode de lixiviation semi-dynamique par immersion successives de barrettes de pâte de ciment CEM I ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) dans une eau déminéralisée [81]. Les prismes sont adjuvantés jusqu'à des dosages excessifs et sont soumis à trois immersions successives, la durée de chaque immersion étant respectivement de 1h, 1j, et 1 semaine. La charge des lixiviats en adjuvant est déterminée par spectrométrie UV à la longueur d'onde de 293 nm pour les PNS et à 220 nm pour les PMS (limite de détection 0,5 ppm).

Les résultats de cette étude (cf. Figure 35) montrent que, pour un dosage de 0,3% de PNS (soit 1% d'adjuvant) couramment utilisé dans les bétons, les quantités lixiviées restent inférieures à la limite de détection analytique. Pour un dosage de 2% de PNS (soit 6% d'adjuvant liquide) correspondant à des dosages extrêmes rencontrés dans le cas de bétons à hautes performances (BHP), du PNS est détecté uniquement à la première immersion et à une concentration d'environ 10 ppm. Pour des dosages excessifs de 5% de PNS (soit 15% d'adjuvant liquide), la concentration de 300 ppm, observée à la première immersion, diminue rapidement pour être inférieure à 5 ppm à la troisième immersion. Les auteurs concluent donc que la lixiviation du PNS se résume à un lessivage de surface, le PNS « interne » à l'éprouvette étant piégé efficacement et irréversiblement par la matrice cimentaire. Enfin les auteurs font le même type d'observation pour l'adjuvant PMS.

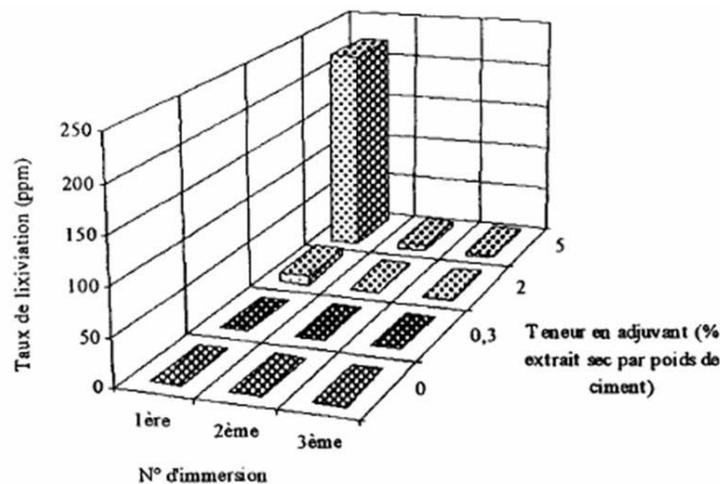


Figure 35 : Lixiviation d'un adjuvant de type PNS à partir d'une pâte de ciment CEM I [81].

Une autre étude [44] a également été réalisée par lixiviation semi statique en immergeant successivement (périodes de 3 jours) dans de l'eau déminéralisée des cubes de bétons adjuvés avec une grande variété de composés organiques. La mesure du taux de carbone organique est utilisée pour déterminer la charge en adjuvant. Cette étude concerne sept adjuvants recouvrant quasiment l'ensemble des catégories présentées en paragraphe 1.3.1. La Figure 36 présente un histogramme où control 1 et control 2 sont les mesures de taux de carbones organiques effectuées dans les lixiviats d'un béton non adjuvé (1 = au début de la période de 3 jours et 2 = à la fin du 3^{ème} jour). Les superplastifiants utilisés sont le condensat de naphthalène sulfonates et de formaldéhyde (SMFC), les condensats de naphthalène sulfonates et de formaldéhyde (SNFC), et enfin ceux de lignosulfonates (Lig) et de polycarboxylates-ester (PCE). Cette étude porte également sur deux entraîneurs d'air à base de surfactants (AEA 1 et AEA 2) et sur un accélérateur de prise à base de sels de nitrate de calcium (Acc). Les dosages utilisés pour les différents adjuvants sont présentés sur la figure et correspondent aux dosages habituellement utilisés dans le béton, excepté pour le condensat de formaldéhyde mélamine sulfonates (SMFC) qui a été introduit en quantité de 3,3% représentant ainsi un cas extrême. Pour des dosages standards, les résultats obtenus montrent que les taux de carbone organique mesurés sont proches ou inférieurs à ceux mesurés dans les échantillons témoins. Ces mesures ne sont donc pas significatives de la présence des adjuvants dans les lixiviats, excepté pour le SMFC dosé excessivement dans le béton. Comme dans le cas de l'étude précédente sur les PNS, les auteurs montrent que les taux de SMFC décroissent rapidement pour atteindre des taux de carbone organique équivalents à ceux obtenus avec des bétons non adjuvés.

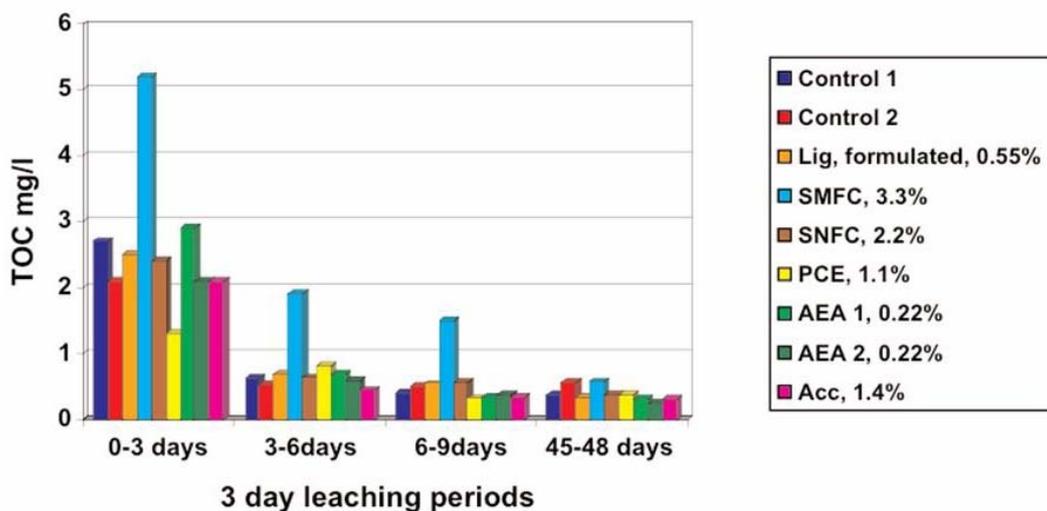


Figure 36 : Taux de carbone organique mesuré dans des lixiviats de bétons adjuvés [44].

Comme dans le cas précédent, la conclusion de cette étude est que, pour un dosage standard dans un béton, les adjuvants organiques sont piégés irréversiblement par la matrice cimentaire. Les auteurs observent que pour certains adjuvants, les taux de carbone organique mesurés sont inférieurs à ceux obtenus avec des bétons non adjuvés. L'hypothèse est faite que ces adjuvants réduiraient la perméabilité du béton, diminuant ainsi les phénomènes de transport de la matrice cimentaire vers la solution lixiviante.

Au cours d'une étude réalisée sur la lixiviation de plusieurs adjuvants à partir de bétons auto-plaçants à base de ciment CEM II, les auteurs [82] ont utilisé la résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H) pour évaluer la charge organique des lixiviats obtenus après un essai de lixiviation semi-dynamique. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 7.

		CEM II + 1,25% de superplastifiant e/c = 0,7	CEM II +1,5% de superplastifiant e/c = 0,65	CEM II + 1,45% de superplastifiant e/c = 0,34	CEM II + 0% de superplastifiant e/c = 0,7
Superplastifiant	Dérivé de polyoxyde d'éthylène	Déecté	Déecté	Déecté	Non déecté
	Squelette de polycarboxylate	Non déecté	Non déecté	Non déecté	Non déecté
Agent de mouture introduit au cours du broyage	Ethanolamines	Déecté	Non déecté	Déecté	Déecté

Tableau 7 : Composants organiques identifiés par RMN dans les lixiviats de 4 bétons auto-plaçants [82].

L'utilisation d'une technique telle que la RMN permet de détecter spécifiquement chacun des constituants du superplastifiant et de l'agent de mouture. Ceci représente un intérêt considérable dans l'étude de la charge organique des lixiviats. En effet, les auteurs mettent en évidence que, pour les dosages utilisés, un dérivé de polyoxyde d'éthylène et d'éthanolamine sont présents dans les lixiviats, bien que la partie polycarboxylate du superplastifiant soit totalement piégée par la matrice cimentaire.

De manière générale pour une pâte de ciment CEM I, l'ensemble des études concernant la lixiviation d'adjuvants organiques exprime que, pour des dosages standards, les molécules organiques constitutives des adjuvants sont piégées irréversiblement par la matrice cimentaire. Les essais de lixiviation réalisés sont de type statique ou plus souvent semi-dynamique et constituent des conditions de lixiviation moins sévères que celles appliquées dans le cadre de lixiviation dynamique utilisées pour l'étude de traces.

1.6 CONCLUSIONS : OBJECTIFS ET DEMARCHE SCIENTIFIQUE

L'étude bibliographique démontre que le ciment CEM I est un matériau multiminéral complexe utilisé de manière quasi universelle dans la formulation des bétons. Les nombreuses variétés d'additifs permettent d'obtenir des matériaux aux applications multiples et aux performances exceptionnelles. Parmi ces additifs, les agents de mouture et les superplastifiants constituent deux classes d'adjuvants organiques utilisées de manière courante dans la fabrication ou la formulation des matériaux à base de ciment, notamment en contact avec l'eau potable.

La problématique de ce travail est donc d'évaluer le piégeage des constituants d'un superplastifiant à base de PolyCarboxylate-Ester (PCE) et d'un agent de mouture à base de TriEthanolAmine (TEA) par une pâte de ciment CEM I.

Les différentes études présentées sur la structure et la lixiviation des pâtes de ciment CEM I permettent de mettre en évidence les caractéristiques structurales jouant des rôles variés dans le processus de piégeage des adjuvants organiques. La pâte de ciment durcie obtenue après hydratation présente une structure poreuse renfermant une solution interstitielle potentiellement lixiviable et éventuellement chargée en adjuvants organiques. Cependant, les études présentées dans la bibliographie s'accordent à décrire les hydrates de la pâte de ciment comme comportant une structure lamellaire. Les auteurs ont également démontré qu'il existait de nombreuses manières d'intercaler des matières organiques au sein de ces hydrates lamellaires. Dans le cas d'une pâte de ciment CEM I, les tests de lixiviation d'adjuvants organiques sont effectués par des essais le plus souvent semi dynamiques et conduisent tous à la même conclusion : pour des dosages standards, les adjuvants organiques sont piégés totalement et irréversiblement par la matrice cimentaire.

Par conséquent, de manière à aller plus loin dans l'étude du piégeage des adjuvants organiques, les essais de lixiviation utilisés au cours de ce travail seront de type dynamique et basés sur la technique CTG-LEACHCRETE. Celle-ci représente des conditions de lixiviation plus « sévères » pour la pâte de ciment que les tests semi dynamiques et est donc plus adéquate pour l'étude de traces. La première partie de ce travail consiste à adapter la méthode CTG-LEACHCRETE à la lixiviation de pâte pure de ciment CEM I adjuvantée en superplastifiant et agent de mouture organique.

Les conclusions des différentes études présentées sont fonction de la limite de détection analytique. La spectrométrie UV-Visible s'est révélée très sensible pour l'étude de traces de PNS et PMS dans les lixiviats (limite de détection 0,5 ppm). Malgré cela, pour des dosages standard, les quantités d'adjuvants organiques relarguées suite à des essais de lixiviation semi dynamique restent inférieures à la limite de détection analytique.

La seconde partie de ce travail consiste à mettre au point les techniques analytiques adéquates pour l'étude de la charge des lixiviats en superplastifiant à base de PCE et en agent de mouture à base de TEA. La spectrométrie de masse constitue une technique de choix pour l'analyse de molécules organiques à l'état de traces comme les hydrocarbures, les protéines, les polymères ...

Les analyses de l'agent de mouture à base de TEA par les techniques de spectrométrie de masse réalisées par P. Cassat décrivent plusieurs stratégies possibles. Cette étude constituera le point de départ de notre travail dont l'objectif est l'optimisation des techniques de détection pour l'étude des lixiviats chargés en agent de mouture et notamment l'obtention d'une limite de détection analytique de l'ordre du ppm, seuil adéquat pour l'étude des lixiviats.

Concernant le superplastifiant à base de PCE, aucune étude de spectrométrie de masse n'a encore été réalisée. Par conséquent, le développement d'une nouvelle méthode d'analyse des lixiviats de ciment par spectrométrie de masse pour la détection de traces de superplastifiant sera présenté dans ce travail.

Enfin, le couplage des techniques de lixiviation dynamique et d'analyse par spectrométrie de masse sera appliqué afin d'évaluer les gammes de concentration en superplastifiant et en agent de mouture dans les pâtes de ciment pour lesquelles leurs constituants sont totalement piégés. Ces concentrations seront alors comparées à celles utilisées couramment dans l'industrie du béton. Pour finir, un ciment broyé en cimenterie avec de la TEA sera adjuvanté avec un dosage standard en superplastifiant à base de PCE et étudié par le protocole mis au point au cours de cette thèse.

Chapitre 2 :

Instrumentation et méthodologie

2 INSTRUMENTATION ET METHODOLOGIE

Comme il a été présenté dans l'étude bibliographique, pour réaliser une étude de lixiviation d'adjuvants organiques à partir d'une pâte de ciment, il convient de disposer :

1/ D'une méthode de lixiviation adaptée à l'étude de molécules organiques à l'état de traces dans la pâte de ciment CEM I.

2/ De techniques analytiques de détection des constituants du superplastifiant à base de PCE et de l'agent de mouture à base de TEA qui soient assez sensibles pour détecter des traces de ces molécules organiques dans les lixiviats.

Ce chapitre se compose donc de deux parties. La première est consacrée à la présentation et la mise en place des essais de lixiviation dynamique basés sur la technique CTG-LEACHRETE. Les paramètres et conditions expérimentales seront adaptés et optimisés dans le but d'étudier la lixiviation des adjuvants organiques. Dans un second temps, les analyses effectuées pour caractériser les différentes molécules présentes dans le superplastifiant et l'agent de mouture choisis seront présentées. Concernant ce dernier, la spectrométrie de masse a permis d'obtenir de nombreux résultats à partir desquels une méthode pour l'analyse des lixiviats a pu être mise au point. Dans le cas du superplastifiant à base de PCE, une nouvelle méthode permettant de détecter un signal spécifique au PCE dans un mélange de polymère a été développée. Ce chapitre présente donc l'ensemble des techniques analytiques mises en œuvre au cours de ce travail.

2.1 TEST DE LIXIVIATION DYNAMIQUE DES PÂTES DE CIMENT CEM I

Les conclusions de l'étude bibliographique montrent que la technique de lixiviation dynamique CTG-LEACHRETE est adéquate pour l'étude de traces car elle correspond à des conditions de lixiviation plus sévères que les techniques semi-dynamiques couramment employées pour l'étude d'adjuvants organiques.

En effet, le protocole CTG-LEACHRETE permet un renouvellement permanent de la solution lixiviante ce qui a pour conséquence de permettre le maintien d'un gradient de concentration élevé entre la solution interstitielle de la pâte de ciment et la solution lixiviante. Cette technique de lixiviation dynamique permet donc d'accélérer le processus de dégradation de la pâte de ciment par rapport aux techniques de lixiviation statique et semi-dynamique. De plus, cette technique est adaptée à l'analyse de la lixiviation d'éléments présents à l'état de traces dans la pâte de ciment durcie, car elle permet une accumulation des matières lixiviées au cours du temps.

Pour les essais, nous avons fait les choix suivants :

- Eprouvettes de pâte de ciment durci de formes cylindriques.
- Lors de l'utilisation d'adjuvants et agents de mouture, ceux-ci sont introduits dans l'eau de gâchage.

2.1.1 PREPARATION DES EPROUVETTES DE PATE DE CIMENT

Le ciment utilisé est un CEM I 52,5 N fourni par l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH, Paris La Défense). Ce ciment est présenté comme plus sensible à l'altération par l'eau que les ciments composés avec des additions. En effet, les études présentées dans le chapitre précédent montrent que l'altération de pâtes de ciment, par une solution lixivante, est réduite par la présence des additions qui limitent la dissolution des hydrates [11, 14, 74]. De plus, les quantités d'éléments inorganiques relarguées sont uniquement fonction de la quantité de ciment dans le cas des bétons [75]. Nous avons donc fait le choix de pâtes pures de CEM I pour simuler les conditions les plus pessimistes. Pour pouvoir étudier la qualité du piégeage de l'agent de mouture par une pâte de ciment CEM I, le ciment fourni par l'ATILH a été broyé en l'absence de produit organique.

L'analyse quantitative élémentaire du ciment a été effectuée par Fluorescence des Rayons X (FRX). Cette technique est utilisée en routine dans les différents laboratoires de l'industrie cimentière. Elle est également utilisée en ligne dans les cimenteries de manière à contrôler en continu la qualité de la production.

Les résultats des analyses par FRX et diffraction des rayons X (DRX) du ciment CEM I, utilisé au cours de ce travail (cf. Tableau 8), montre que le taux de C_3A du ciment est supérieur à 7%, ce qui est conforme à la norme européenne des essais sur adjuvants (EN 480-1). Ce ciment est également riche en alcalin ($Na_2O = 1,06\%$), ceci peut intervenir sur l'efficacité de l'adsorption de l'adjuvant.

I/67268	Interne		
Date	14/03/2007		Résultat
P.F.	%		0,66
SiO ₂	%		20,19
Al ₂ O ₃	%		5,25
Fe ₂ O ₃	%		3,15
CaO	%		59,83
SrO	%		0,06
Na ₂ O	%		0,25
K ₂ O	%		1,23
MgO	%		4,67
MnO	%		0,09
TiO ₂	%		0,26
SO ₃	%		3,71
P ₂ O ₅	%		0,29
SUM	%		99,65
(1)	Valeur < range		
(2)	Valeur > range		
Na ₂ O équivalents	%		1,06
A/F			1,67
C ₃ A	%		8,59

Tableau 8 : Résultats des analyses du ciment CEM I 52.5 N

Le rapport eau/ciment (e/c) utilisé est égal à 0,4 ce qui représente une valeur élevée dans le cas d'une pâte pure et permet ainsi d'obtenir un réseau poreux développé. La valeur de 0,4 reste compatible avec l'utilisation du superplastifiant à des dosages élevés (5%). Pour des rapports e/c supérieurs à 0,4 l'utilisation du superplastifiant à des dosages supérieurs à 2% produit un phénomène de ségrégation des grains de ciment durant son hydratation. La répartition de matière dans le moule devient alors hétérogène et l'éprouvette n'est plus utilisable pour les essais de lixiviation.

Le protocole de réalisation des éprouvettes de pâte de ciment est le suivant :

- 1500 g de ciment sont placés dans la cuve du malaxeur ;
- Une éprouvette d'un litre est remplie avec 600 ml d'eau déminéralisée (TOC < 5 ppb) et la quantité adéquate d'adjuvant. Les quantités d'eau contenues dans les adjuvants et agents de mouture sont prises en compte et soustraites aux 600 ml d'eau initiale ;
- L'eau adjuvantée est ajoutée au ciment et la procédure de malaxage est mise en route ;
- Après malaxage, la pâte de ciment est coulée dans des bouteilles d'un litre en PolyEthylène Haute Densité (PEHD) ;
- Après 24h, 1 cm d'eau est ajouté au dessus de l'éprouvette pour garantir la meilleure hydratation ;
- Après 48h, les éprouvettes sont démoulées, rincées à l'eau déminéralisée et sciées de manière à obtenir un cylindre de 10 cm de long pour 9 cm de diamètre et pesant environ 1200g ;
- Ces cylindres de pâte de ciment sont placés en cure dans une chambre à 20°C et 60% d'Humidité Relative (H.R.) pendant 28 jours minimum. Cette cure garantit un bon degré d'hydratation de la pâte de ciment mais aussi le développement d'une couche de calcite (CaCO_3) par carbonatation de la surface de l'éprouvette. Ces conditions de cures ont été choisies car elles se rapprochent de celles utilisées en production.

Au bout de 28 jours, les éprouvettes sont placées dans le réacteur de lixiviation du montage CTG-LEACHCRETE préalablement rempli avec de l'eau déminéralisée.

2.1.2 TECHNIQUE DE LIXIVIATION DYNAMIQUE CTG-LEACHCRETE

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence le fait que la diffusion des éléments dans la solution est le facteur principal de la dégradation des pâtes de ciment au cours du processus de lixiviation. Les techniques de lixiviation dynamique maintiennent un gradient de diffusion constant grâce à un renouvellement perpétuel de la solution lixivante. La technique CTG-LEACHCRETE contrôle également l'intensité du gradient de diffusion grâce à une régulation du pH de la solution lixivante contenue dans le réacteur. Ce procédé permet donc de se placer dans les conditions les plus pessimistes puisque l'on obtient ainsi une dégradation maximale favorisant le relargage des éléments traces de la matrice cimentaire.

Le protocole CTG-LEACHCRETE mis au point par Moudilou [14] découle d'un principe Soxhlet (cf Figure 37), les montages sont en verre borosilicaté 3.3 (Norme BS ISO 3585 : 1998). L'eau contenue dans le ballon est portée à ébullition, puis est recondensée devenant une solution lixivante déminéralisée attaquant l'éprouvette cylindrique de ciment dans le réacteur de lixiviation. Ce réacteur est maintenu à volume constant grâce à une garde hydraulique, l'excès de liquide est alors redéversé dans le ballon contenant le lixiviat.

Le réacteur de lixiviation est de forme cylindrique ($\varnothing = 120$ mm, $h = 175$ mm) et contient la solution lixivante dans laquelle l'éprouvette de ciment est immergée. Cette éprouvette repose sur un trépied en verre sous lequel se trouve un barreau aimanté gainé de téflon permettant l'homogénéisation continue de la solution lixivante dans laquelle une solution d'acide nitrique à 0,7 M est déversée de manière contrôlée (HNO_3 65 % suprapur Merck, Darmstadt, Allemagne). Le pH de cette solution est régulé et contrôlé d'une part grâce à un système de pompe péristaltique déversant des quantités d'acide nitrique et d'autre part par une électrode de pH baignant dans la solution contenue dans le réacteur. Le montage peut également être régulé en température grâce à l'adjonction d'un bain thermostaté. Dans ce travail, l'ensemble des essais de lixiviation dynamique sera effectué à une température de 20°C.

Le renouvellement de la solution lixivante s'opère avec une vitesse de 6 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. L'utilisation d'un montage en circuit fermé permet aux matières relarguées de s'accumuler dans le ballon. Le système de régulation de pH est constitué par des pompes péristaltiques (Master flex, Cole Parmer, Vernon Hills, Etats Unis) équipées de tubes en silicone de petite section de manière à obtenir le débit le plus faible possible. La mise en fonctionnement de chaque pompe est commandée par un contrôleur relié à une électrode de pH et à une sonde de température (pt100). Le contrôleur déclenche les pompes quand le pH mesuré dépasse la consigne. En pratique, il existe un décalage entre le temps de l'ajout de l'acide et celui de la mesure du pH de par le temps de réponse de l'électrode. Par conséquent, les consignes appliquées sont supérieures d'une unité par rapport au pH attendu dans le réacteur. Celle-ci est donc placée à 8 pour obtenir un pH d'environ 7 dans le réacteur de lixiviation.

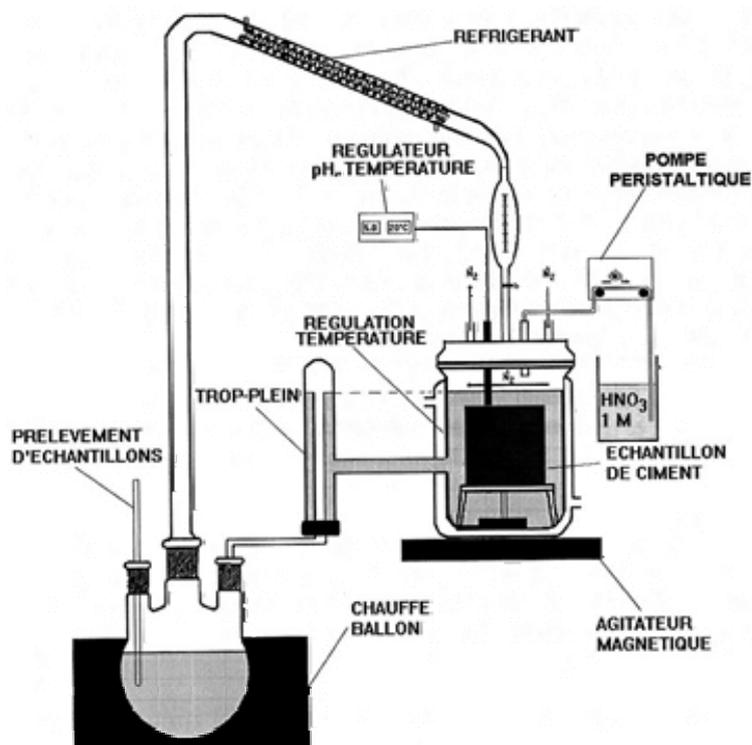


Figure 37 : Principe du montage expérimental de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE

La diminution du pH de la solution lixiviante accélère le processus de lixiviation, augmentant ainsi la taille de la zone de dégradation [83] de même que les quantités des matières relarguées. La norme NF P 18-011 (1992) de « classification des environnements agressifs vis-à-vis du béton » distingue quatre classes :

- Classe 1 : milieu faiblement agressif
- Classe 2 : milieu moyennement agressif
- Classe 3 : milieu fortement agressif
- Classe 4 : milieu très fortement agressif

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'effectuer des essais de lixiviation en eau déminéralisée maintenue continuellement à pH neutre. Ces conditions correspondent aux classes 1 et 2 de la norme et représentent les valeurs d'acidité pouvant être mesurées dans les eaux potables.

Au total, cinq montages CTG-LEACHCRETE ont été réalisés et mis en place au Centre de Recherche de l'Industrie Cimentière (CRIC, Bruxelles) (cf. Figure 38).

- ✓ La solution lixiviante est une eau déminéralisée maintenue à un pH neutre
- ✓ Le débit du montage est de $6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
- ✓ La durée du test est de 500 heures



Figure 38 : Montages CTG-LEACHCRETE au CRIC

Les lixiviats sont prélevés en démontant le ballon après refroidissement du montage. Ce ballon est alors placé sous agitation pendant 10 minutes de manière à mettre en suspension les éventuelles particules solides. Vingt millilitres sont prélevés et placés dans des récipients en verre. La charge minérale des lixiviats est déterminée grâce à la technique de Spectrométrie d'Emission Atomique à source Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES).

2.1.3 ANALYSE DE LA CHARGE MINÉRALE DES LIXIVIATS DE PÂTE DE CIMENT PAR ICP-AES

La technique de Spectrométrie d'Emission Atomique à source Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) est adaptée à l'analyse des éléments inorganiques en solution et donc, à l'analyse des lixiviats.

Le principe de cette technique repose sur la formation d'un plasma d'argon par chauffage inductif à 8000°K, les éléments à analyser se retrouvent à l'état excité et émettent des photons qui leurs sont spécifiques. Le spectromètre permet de séparer les différentes raies d'émission, l'intensité de ces raies étant proportionnelle à la concentration de l'élément analysé. L'objectif est de vérifier que les cinétiques de relargage des éléments majeurs tels que le calcium et le silicium sont obtenues grâce aux montages réalisés. Nous verrons plus loin qu'elles sont bien conformes à celles décrites dans l'étude bibliographique. Le spectromètre utilisé est un Varian Vista MPX CCD à plasma d'argon ($T = 8000 \text{ K}$). Il est calibré grâce à différentes solutions « étalons » dosées jusqu'à 10 ppm. Avant chaque analyse, les différents prélèvements sont dilués par 100 pour rentrer dans la gamme de calibration. Les solutions sont ensuite installées sur le passeur d'échantillon.

✓ Résultats

La qualité des essais de lixiviation dynamique mis en place est évaluée grâce à des essais de lixiviation de deux pâtes de ciment à pH = 5. La première est une pâte de ciment CEM I non adjuvantée, la seconde étant adjuvantée avec 1,2 % de superplastifiant. Les quantités des éléments lixiviés sont exprimées en fraction cumulée lixiviée (F.C.L) :

$$F.C.L = M_{Ca \text{ lixivié}} / M_{Ca \text{ initialement dans le ciment}}$$

La masse de calcium initialement présente dans le ciment est déterminée à partir des résultats de l'analyse élémentaire du ciment. La lixiviation d'une pâte de ciment CEM I est réalisée avec les essais CTG-LEACHCRETE qui ont été mis au point. Dans le cas du calcium, l'analyse ICP-AES des lixiviats montre que l'évolution de la F.C.L de cet élément est linéaire en fonction de la racine carrée du temps (cf Figure 39). Ceci permet d'identifier un mécanisme de relargage diffusif des ions calcium déjà décrit dans la bibliographie.

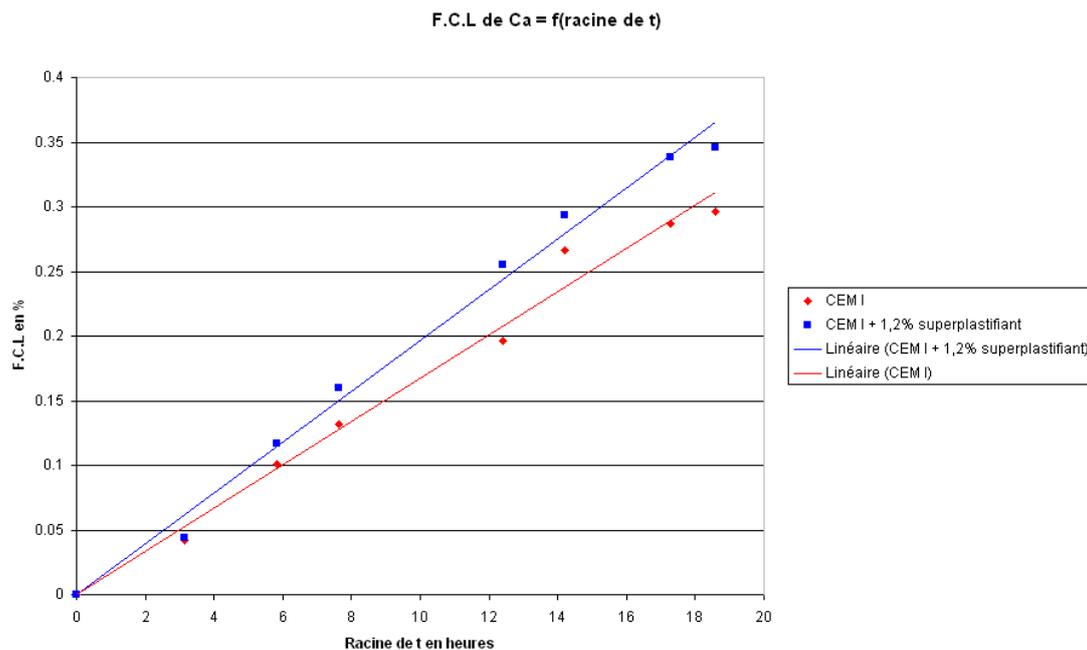


Figure 39 : Fraction cumulée lixiviée du calcium en fonction de la racine carrée du temps

Dans le cas de la lixiviation du silicium, les courbes cinétiques obtenues sont linéaires en fonction du temps (cf. Figure 40). La lixiviation du silicium de la matrice cimentaire est donc régie par une réaction chimique de premier ordre ayant pour origine un phénomène de dissolution. Dans le cas de l'éprouvette de CEM I + 1,2% de superplastifiant, la diminution observée pour le dernier prélèvement est la conséquence de l'apparition d'un précipité de silice dans le ballon. Pour éviter ce type d'hétérogénéité, le contenu du ballon sera systématiquement agité avant prélèvement.

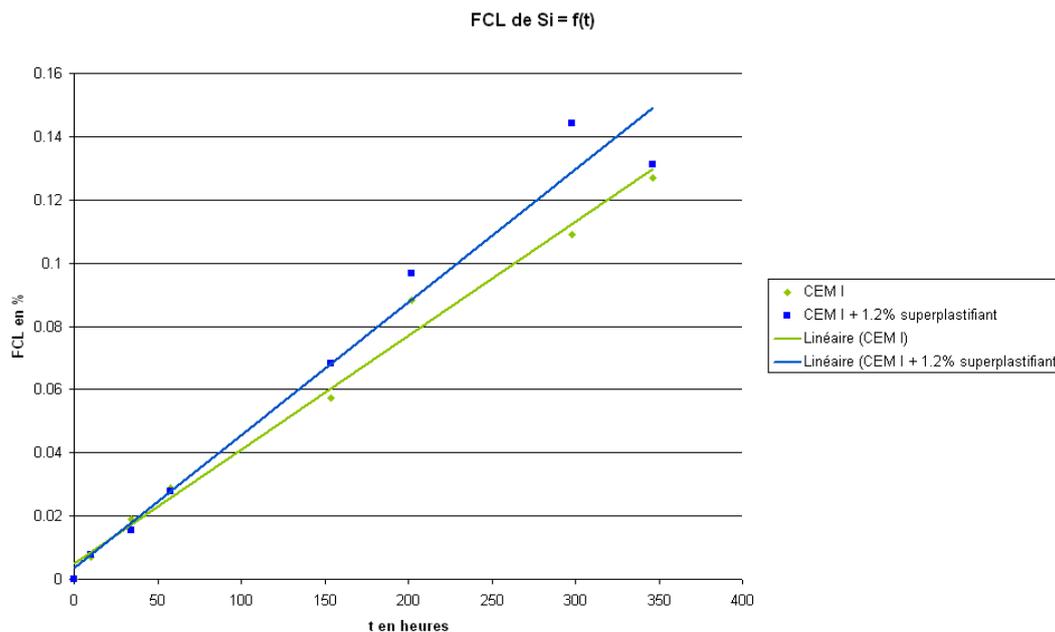


Figure 40 : Fraction cumulée lixiviée du silicium en fonction du temps

L'analyse de la charge minérale des lixiviats par ICP-AES montre que les montages de lixiviation dynamique réalisés permettent d'observer, pour un ciment CEM I adjuvanté ou non, des cinétiques de relargage des éléments majeurs calcium et silicium équivalentes à celle décrites dans la bibliographie. Cette observation valide donc le processus de lixiviation de la matrice cimentaire au cours des essais mis en place.

La charge organique des lixiviats sera étudiée grâce aux techniques de spectrométrie de masse. Les méthodologies développées et les analyses seront mises en œuvre au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL ; Université Paul Verlaine, Metz).

2.2 LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE : UNE TECHNIQUE ADÉQUATE POUR L'ANALYSE DES MOLÉCULES ORGANIQUES À L'ÉTAT DE TRACES

Les études, qui précèdent ce travail et qui concernent la lixiviation d'un superplastifiant à base de PCE, ont été réalisées par mesure du taux de carbone organique dans les lixiviats. Cette technique est une mesure globale et n'est pas spécifique à l'adjuvant organique que l'on veut étudier. De plus, les seuils de détection analytique des adjuvants dans les lixiviats ne sont pas mentionnés. Dans le cas de l'étude réalisée sur la lixiviation des PNS et PMS, la technique de détection par UV-Visible permet d'atteindre des seuils de détection analytique très faibles garantissant que les quantités d'adjuvant relarguées sont inférieures à 0,5 ppm. Concernant le superplastifiant à base de PCE, il n'existe actuellement pas de technique permettant d'atteindre des seuils de détection analytique semblables pour l'étude des lixiviats de ciment CEM I.

Une partie de ce travail a donc consisté à mettre au point les techniques de détection qui permettent de caractériser les constituants du superplastifiant et de l'agent de mouture dans les lixiviats avec une grande sélectivité et sensibilité. Il convient donc de présenter les molécules étudiées.

2.2.1 AGENT DE MOUTURE ET SUPERPLASTIFIANT UTILISES

L'agent de mouture à base de TriEthanolAmine (TEA) :

L'agent de mouture utilisé au cours de cette partie de l'étude a été fourni par le Syndicat National des Fabricants d'Agent de Mouture (SYNFAM, Paris). Il s'agit d'une solution à base de 60% d'acétate de TEA (cf. Figure 41) dans l'eau et comportant des traces de dérivés d'amines tels que la DiEthanolAmine (DEA) et des dérivés du glycérol.

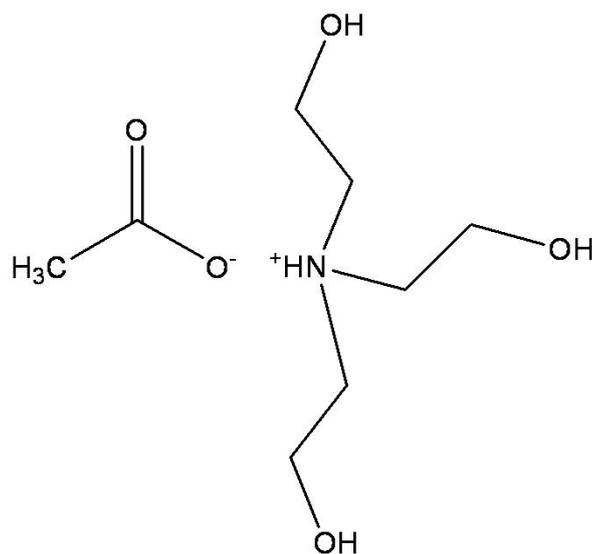


Figure 41 : Acétate de TEA constituant majoritaire de l'agent de mouture.

Le superplastifiant à base de PCE

Le superplastifiant utilisé a été fourni par le Syndicat National des Adjuvantiers (SYNAD, Paris). Il s'agit d'une solution aqueuse composée à 21% de copolymère PCE dont la masse molaire moyenne est comprise entre 20 et 60 kDa. Ce copolymère est obtenu par une réaction d'estérification qui permet le greffage du POE sur les fonctions carboxyliques du PAMA. Le taux de greffage des fonctions carboxyliques par les POE est compris entre 30 et 50%. Lors de cette réaction, tous les POE ne sont donc pas greffés, le superplastifiant commercial comporte alors environ 1% de POE libre résidu de la polymérisation.

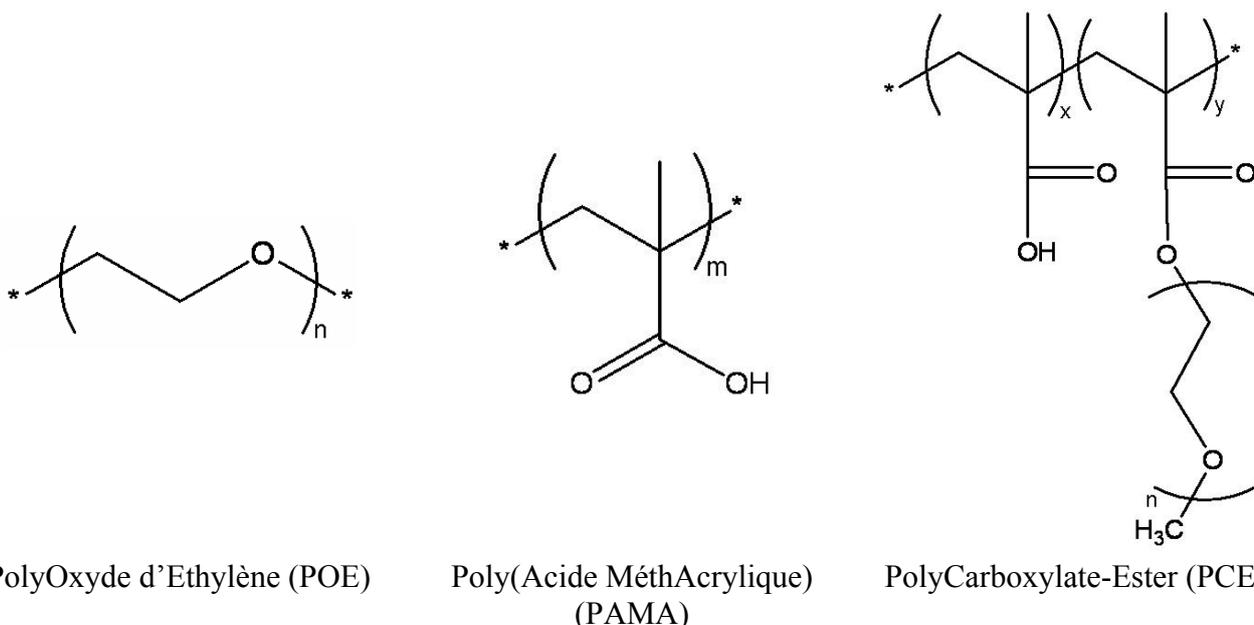


Figure 42 : Copolymère PCE qui constitue la molécule active du superplastifiant et les polymères PAMA et POE utilisés pour sa synthèse.

Le superplastifiant se présente sous forme d'un liquide blanc. Il est constitué d'un mélange complexe de polymères. De manière à évaluer le piégeage de cet adjuvant par la pâte de ciment, il convient d'étudier le piégeage de chacun de ces constituants, c'est-à-dire le PCE et le POE libre. Pour ce faire, les techniques analytiques développées devront pouvoir discriminer le POE libre du copolymère PCE dans les lixiviats de pâte de ciment CEM I. Pour permettre cette étude, les polymères PAMA et POE entrant dans la synthèse du PCE ont été également fournis par le SYNAD.

- Le PolyOxyde d'Ethylène (POE) utilisé pour la synthèse du PCE se présente sous la forme d'une pâte blanche. Les solutions analysées sont réalisées par dilutions d'une solution mère obtenue après dissolution de 100 mg de pâte dans 1 ml d'eau ultra pure.

- Le PAMA utilisé pour la synthèse du PCE se présente sous la forme d'un liquide incolore très visqueux. Les solutions analysées sont réalisées par dilution d'une solution mère obtenue à partir de 10 mg de PAMA dans 1 ml d'eau ultra pure.

Dans les laboratoires de l'industrie cimentière et adjuvantière, une des techniques couramment utilisée est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Cette analyse permet de détecter les fonctions chimiques caractéristiques des constituants à analyser.

Le superplastifiant a donc été analysé par FT-IR. L'appareil utilisé : Bruker TENSOR 27 effectue une analyse par transmission d'un rayon infrarouge à travers une pastille de KBr (transparent au rayonnement infrarouge) dans laquelle le produit à analyser a été dispersé.

✓ Protocole

- 185 mg de KBr (non broyé) sont prélevés à la sortie de l'étuve ($T_{\text{étuve}} = 108^{\circ}\text{C}$).
- L'adjuvant est séché à l'étuve et introduit à hauteur de 2 à 3% de la quantité de KBr utilisé.
- L'ensemble est légèrement broyé dans un mortier en agate de manière à ce que le mélange soit homogène. Il faut éviter un broyage trop intensif car cela diminuerait la qualité de la pastille à cause de l'augmentation de la surface disponible pour l'hydratation du KBr.
- L'ensemble est ensuite placé dans un moule cylindrique « pastilleuse » entre deux pastilles métalliques.
- Le vide est effectué dans le cylindre pendant 3 minutes grâce à une pompe, puis une pression de 9 tonnes est appliquée à l'aide du piston pendant 4 minutes.
- Pour extraire la pastille, il est tout d'abord nécessaire de rompre le vide puis de relâcher la pression de la presse.
- La pastille est immédiatement placée dans un dessiccateur pour éviter la réaction du KBr avec l'eau contenue dans l'air ambiant qui entraînerait un blanchiment de la pastille qui créerait un bruit de fond sur le spectre.

✓ Résultats

Le signal obtenu lors de l'analyse du superplastifiant, traité grâce au logiciel OPUS, est présenté en Figure 43. La large bande à 3469 cm^{-1} correspond aux liaisons O-H de l'eau résiduelle. Le spectre présente une première bande intense à 2882 cm^{-1} caractéristique des liaisons C-H des groupements CH_2 et CH_3 et une deuxième à 1725 cm^{-1} correspondant aux liaisons C=O des fonctions acide carboxylique. Les trois bandes à 1467 cm^{-1} , 1344 cm^{-1} , et 1280 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons C-H de fonctions éthyle et méthyle, des C-H des groupements éthyle, et des liaisons C-O. La troisième bande intense à 1107 cm^{-1} est caractéristique des liaisons -C-O-C. Enfin les trois dernières bandes à 950 cm^{-1} , 843 cm^{-1} et 529 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons C-C des fonctions esters, aux liaisons C-H des groupements méthyles et aux liaisons C=O.

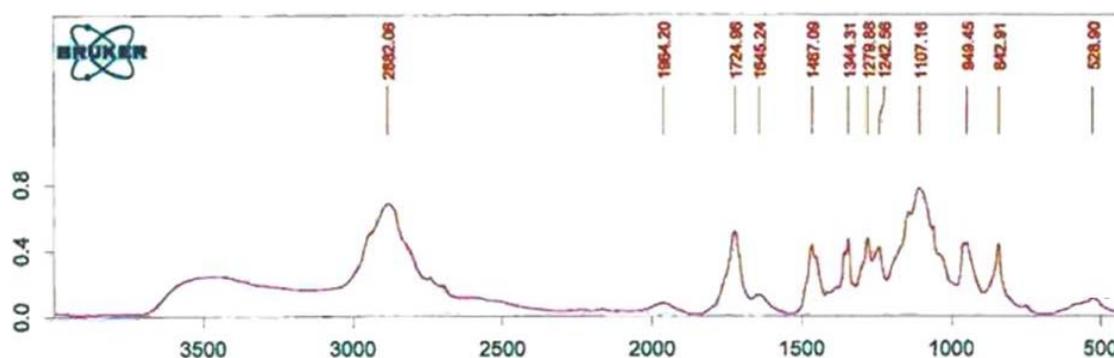


Figure 43 : Spectre infrarouge du superplastifiant.

L'analyse FT-IR est adéquate pour la caractérisation du superplastifiant à base de PCE choisi pour l'étude. Cependant, pour l'analyse de lixiviats contenant des traces d'adjuvant, cette technique ne permet que d'atteindre des seuils de détection de 1% en superplastifiant. Ceci est notamment dû au bruit de fond causé par la présence de sulfates dans les lixiviats. Cette limite de détection analytique reste trop élevée pour envisager d'utiliser la technique FT-IR pour l'analyse directe de la charge organique des lixiviats. De plus, il n'est pas possible par cette technique de distinguer le POE libre du copolymère PCE. La suite de cette étude va permettre d'évaluer dans quelle mesure la spectrométrie de masse constitue une méthode adaptée à l'étude de la charge organique des lixiviats.

2.2.2 GENERALITES

Parmi l'ensemble des techniques décrites précédemment (UV-Visible, TOC, infrarouge,.....) la spectrométrie de masse constitue l'une des techniques les plus employées pour l'analyse de composés organiques. Compte tenu de son extrême sensibilité et de sa grande sélectivité, cette technique est très largement utilisée pour l'analyse de protéines, d'hydrocarbures, de polyphénols et d'un grand nombre de polymères. La spectrométrie de masse permet de caractériser un composé par la mesure du rapport entre sa masse (m) et le nombre de charges (z) portées par les ions formés à partir des molécules présentes dans l'échantillon. Dans certaines conditions et pour certains composés organiques, il est possible de les quantifier par la mesure de leur signal. Selon le type d'appareil utilisé, le spectromètre de masse peut fournir une information sur la composition élémentaire de l'échantillon ou des informations sur la structure moléculaire grâce aux spectres de fragmentations obtenues après dissociation spontanée (excès d'énergie) ou induite par collision des ions initiaux avec un gaz. Le fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur la capacité de l'analyseur à séparer les particules chargées grâce à l'action de champs électromagnétiques. Il est donc nécessaire de former des ions en phase gazeuse à partir des molécules contenues dans l'échantillon pour pouvoir obtenir un signal. Le fonctionnement général d'un spectromètre de masse est présenté en Figure 44.

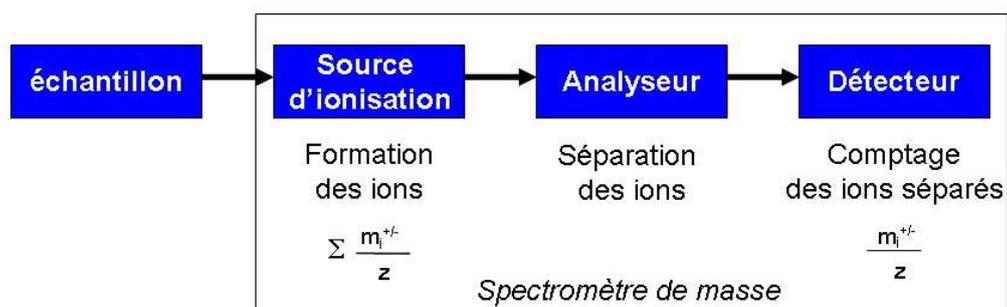


Figure 44 : Principe général de fonctionnement d'un spectromètre de masse.

A/ Grandeurs caractéristiques de la spectrométrie de masse

Les spectromètres de masse permettent d'identifier les molécules présentes dans l'échantillon par mesure du rapport masse sur charge m/z d'ions. Il convient de définir ces deux grandeurs.

- La masse d'un ion s'exprime en masse exacte ou en masse nominale. La masse exacte d'un ion est définie par l'unité de masse atomique (1/12 de la masse de l'isotope ^{12}C du carbone ; $1,66054 \cdot 10^{-27}$ kg). Cette grandeur est également définie par le Dalton (Da) bien que cette dénomination n'ait pas été adoptée par l'IUPAC. La masse nominale est définie par la somme des masses unitaires des atomes constituant la molécule ou l'ion.
- La charge est égale à $z \cdot e$ où z étant un nombre entier et e est la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C). Le rapport m/z défini par ces deux grandeurs est exprimé en Thomson (Th).

B/ les sources d'ionisation

Les techniques d'ionisation sont nombreuses, le choix s'effectue selon la nature de l'échantillon à analyser (minéral, organique...), de leur état physique et de l'information recherchée. Ainsi, dans certaines conditions, l'ionisation laser permet d'obtenir des ions moléculaires ou pseudo-moléculaires correspondant à la structure intacte de la molécule initiale, alors que l'impact électronique induit généralement des fragmentations plus ou moins importantes.

C/ Les analyseurs

L'analyse des ions par un spectromètre de masse consiste à les séparer en fonction de leur rapport m/z . Cette opération est réalisée grâce à des champs électriques ou magnétiques ou encore à une combinaison des deux. Il existe de nombreux types d'analyseurs. Ceux utilisés au cours de ce travail seront du type tube de temps de vol, analyseur à résonance cyclotronique des ions et filtre quadripolaire.

2.2.3 L'IONISATION/DESORPTION LASER ASSISTEE PAR MATRICE COUPLEE AU DETECTEUR A TEMPS DE VOL (MALDI-TOFMS)

L'analyse de composés par spectrométrie de masse nécessite de former des espèces ioniques. Celles-ci vont subir les effets de différentes combinaisons de hautes tensions qui vont permettre de déplacer les ions dans le tube de temps de vol.

Ionisation/Désorption Laser Assistée par Matrice (MALDI)

La technique MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation) consiste à faire cocrystalliser les molécules à analyser avec une matrice généralement à base d'acide organique. Cette dernière va absorber l'énergie apportée par l'impact laser et la retransmettre à l'analyte, impliquant la formation entre autre d'adduits protonés. L'étape de désorption/ionisation est provoquée par les photons émis par le laser, entraînant la vaporisation et l'ionisation des molécules présentes dans le dépôt réalisé par la cocrystallisation de l'analyte et de la matrice. En plus de sa capacité à favoriser l'ionisation et la désorption de l'analyte, l'utilisation de la matrice a un effet « protecteur » permettant de minimiser la dégradation de l'échantillon suite à l'impact laser [84] (cf. Figure 45).

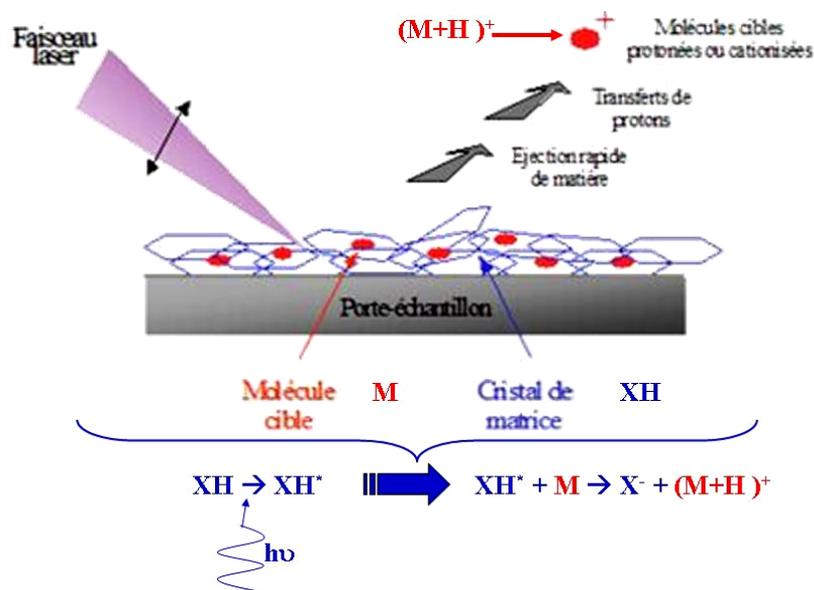


Figure 45 : Schéma général de l'ionisation MALDI.

Le transfert de protons réalisé au cours du processus MALDI s'effectue soit avant désorption dans la phase solide, soit après désorption par collision avec des molécules de matrice à l'état excité ou avec d'autres molécules pour former des ions monochargés $[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$ ou plus rarement multichargés $[M+nH]^{n+}$. L'origine des protons intervenant dans le processus MALDI a fait l'objet de nombreuses études [85]. Cette source de proton a été décrite comme constituée des protons labiles (des groupes carboxyliques ou hydroxyliques) de la matrice, du solvant et éventuellement de l'échantillon lui-même. Les protons non labiles de la matrice semblent également être impliqués.

La qualité de ces protons à se transférer sur l'analyte conditionne l'effet MALDI. Dans le cas d'un transfert énergétique élevé (quand la différence d'affinités protoniques entre l'échantillon et la matrice est importante), le transfert du proton à l'analyte induit une énergie suffisante pour observer des fragmentations. A l'inverse, dans le cas d'un transfert énergétique faible (la différence d'affinités protoniques entre l'échantillon et la matrice est trop faible), la qualité de l'ionisation obtenue sera médiocre. De manière à disposer de conditions MALDI optimales, il convient donc d'adapter le choix de la matrice à la nature de l'analyte. Les critères de sélection de la matrice sont :

- La masse moléculaire : elle doit être faible afin que les adduits et les fragments détectés ne gênent pas la détection de l'analyte.
- La capacité de cocrystallisation : La matrice (mélangée avec l'analyte) doit permettre d'obtenir un dépôt ayant la cristallisation la plus homogène possible. Ainsi, dans le cas où la matrice enrobe chacune des molécules d'analyte et que ces dernières sont distribuées de façon homogène dans le dépôt, les forces intermoléculaires sont réduites, favorisant ainsi l'inertie chimique de l'analyte. Une cocrystallisation de bonne qualité permet de préserver l'analyte d'une dégradation photochimique ou thermique suite à l'impulsion laser. La capacité d'une matrice à cocrystalliser est, bien entendu, fonction de l'analyte mis en présence.
- La compatibilité avec le solvant de l'analyte. Cette condition est nécessaire pour l'obtention d'une cocrystallisation homogène et un transfert d'énergie optimum.
- Absorption à la longueur d'onde du laser : la matrice doit présenter des propriétés d'absorption à la longueur d'onde du laser. Ceci permet de limiter les phénomènes d'adduits, tout en obtenant des propriétés de transfert protonique optimum.

- La matrice doit présenter une faible enthalpie de sublimation avec toutefois une vitesse d'ablation relativement élevée de manière à créer un jet supersonique à l'origine de la codésorption des molécules de matrices et d'analytes.

Au regard de l'ensemble des critères précédents, l'existence d'une matrice universelle n'est pas envisageable et parmi les nombreux composés compatibles avec les critères précédents, seulement un nombre restreint donne de bons résultats. Le Tableau 9 présente différentes matrices couramment utilisées et leurs domaines d'application majeure.

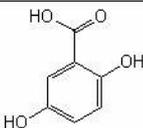
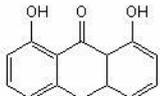
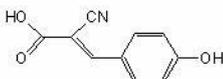
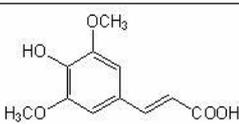
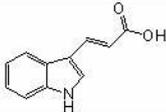
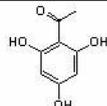
Abréviation	Nom	Structure	Affinité protonique Kcal.mol ⁻¹	Applications
2,5 DHB	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque ou acide gentisique		202,9	Polymères synthétiques, peptides, protéines, lipides....
Dithranol	1, 8, 9-Anthracenetriol		209	Polymères synthétiques, organo-métalliques
HCCA	Acide α-cyano-4-hydroxycinnamique		183	Peptides, protéines, lipides, oligonucléotides
SA	Acide 3,5 diméthoxy-4-hydroxycinnamique ou acide sinapinique		204	Peptides, protéines, glycoprotéines
IAA	Acide Trans-3-Indoleacrylique		215	Polymères synthétiques, organo-métalliques
THAP	2,4,6-Trihydroxyacétophénone		211	Polymères synthétiques, Oligonucléotides

Tableau 9 : Matrices couramment utilisées en MALDI et applications.

Une fois les différentes matrices sélectionnées en vue d'ioniser les molécules de l'échantillon, il convient de réaliser un dépôt solide à partir du mélange analyte/matrice. Trois méthodes de dépositions sont généralement employées :

- La goutte sèche (dried droplet), aussi appelée mélange intime, est la méthode la plus courante. Elle consiste à effectuer un mélange liquide/liquide dans des proportions définies de l'analyte et de la matrice. Pour obtenir un dépôt de qualité grâce à cette technique, il est nécessaire que l'analyte et la matrice soient solubles dans des solvants identiques.
- La couche mince (thin layer). Une première couche de matrice ou d'échantillon est réalisée par séchage à l'air. Ensuite, soit l'échantillon est déposé sur la fine pellicule de matrice cristallisée, soit la matrice vient recouvrir la fine pellicule d'échantillon. Cette méthode permet de s'affranchir des éventuels problèmes de compatibilité de solvation de l'échantillon et de la matrice.
- La méthode dite « sandwich » est une variante de la couche mince. Elle consiste à piéger une couche mince d'échantillon entre deux couches de matrice, chaque couche étant déposée après séchage de la précédente.

Enfin, le processus MALDI pouvant être présenté comme l'activation de micro réactions chimiques par un impact laser, il existe donc une stoechiométrie à respecter pour que le processus MALDI soit optimum. On parle alors du rapport analyte/matrice évoluant en général de 1/100 à 1/10000. En pratique, le choix de ce rapport ne se fait pas uniquement selon des considérations stoechiométriques, mais aussi sur la qualité de la cocrystallisation analyte/matrice obtenue.

Le mécanisme MALDI n'étant pas encore totalement connu, il n'existe donc pas de règles prédéfinies pour obtenir une ionisation optimale d'un échantillon donné. Seule l'expérience permet d'obtenir les bonnes combinaisons entre les paramètres de matrice et de déposition permettant une optimisation de l'ionisation MALDI.

La technique MALDI présente le désavantage d'obtenir des spectres de masse très denses dans les gammes de masses faibles. Ceci est dû au fait que la matrice n'est pas transparente au cours de l'analyse. De plus, les ions formés sont de type « pseudomoléculaire » ($[M+H]^+$ ou $[M+H]^-$) ou correspondent à des fragments (dans le cas où l'écart d'affinité protonique est important) ou encore à des adduits lorsque des sels inorganiques sont présents (les signaux obtenus correspondant généralement aux ions $[M+Na]^+$ ou $[M+K]^+$) et également au dimère et trimère.

Un exemple de spectre de masse obtenu avec la technique MALDI est présenté en Figure 47 :

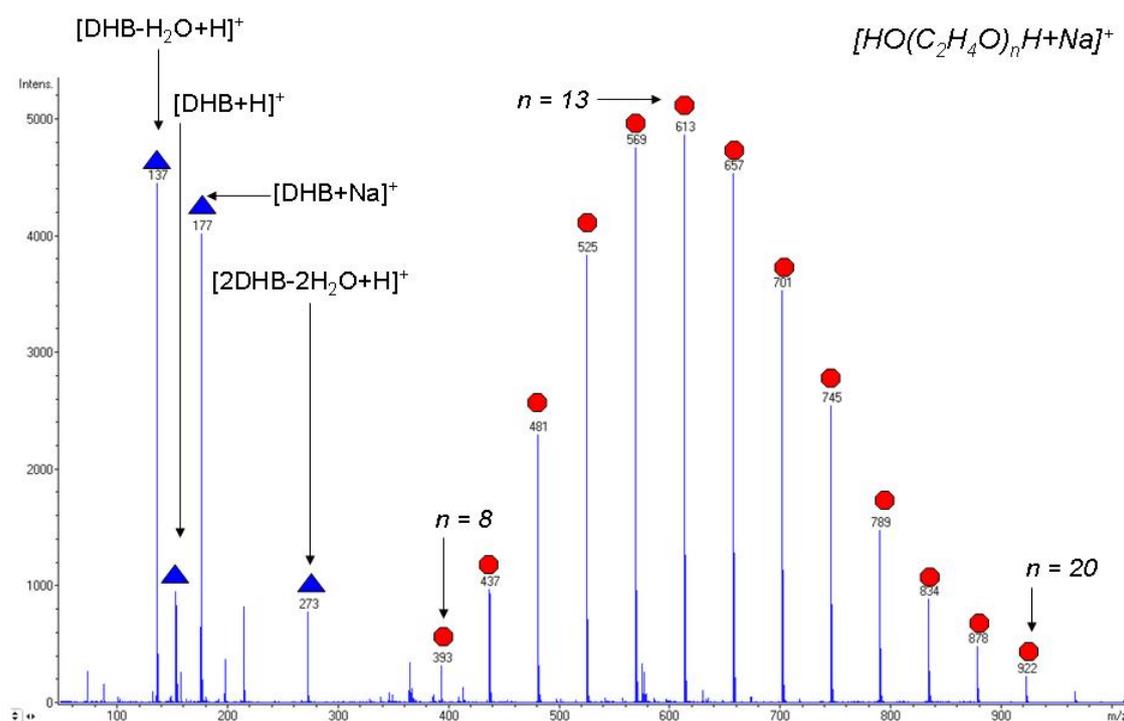


Figure 47 : Exemple de spectre de masse MALDI-TOFMS d'une solution de PolyEthylène Glycol 600 (point rouge), matrice utilisée : 2,5-DHB à 1 M (triangle bleu)

Le spectre de masse d'une solution de polyéthylène glycol obtenu par la technique MALDI-TOF est assez complexe. Les espèces ioniques désignées par des triangles bleus sont relatives à la matrice 2,5-DHB et celles désignées par un rond rouge sont propres au polymère PEG. Malgré la densité des spectres de masse MALDI (TOF ou FTICR), la résolution et la précision, obtenues sur la mesure de la masse, permettent dans la majorité des cas d'interpréter les pics de masse obtenus.

L'Ionisation/Désorption Laser Directe (LDI)

Les analyses par ionisation/désorption laser directe ont été réalisées sur le même spectromètre de masse à temps de vol que dans le cas des analyses MALDI. La longueur d'onde du laser est de 337 nm. L'irradiance appliquée est supérieure à celle de la technique MALDI, elle est généralement comprise entre 6.10^7 W.cm^{-2} et 1.10^8 W.cm^{-2} . Les paramètres expérimentaux utilisés restent inchangés à ceci près qu'il n'y a pas d'utilisation de matrice. Les solutions de polymère sont directement déposées sur le porte-échantillons et séchées à l'air pendant 10 minutes de façon à former un film mince en surface aussi homogène que possible. La formation et la désorption des ions se produisent uniquement grâce à l'énergie importante apportée par le laser selon un processus photonique et/ou thermique qui favorise les fragmentations et donc de détecter des ions liés à la structure du polymère.

Le spectromètre de masse à temps de vol (TOF)

L'analyseur à temps de vol repose sur l'utilisation de hautes tensions qui augmentent l'énergie cinétique du faisceau d'ions obtenu grâce à la technique MALDI. L'usage d'une différence de potentiel à la sortie d'une source d'ions a été introduit par Dempster¹ (1918). Les premiers spectromètres à temps de vol sont apparus dans les années 1950 et ont connu un essor considérable suite aux améliorations de l'électronique et aux développements de la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Aujourd'hui, la spectrométrie de masse à temps de vol représente une des techniques les plus utilisées dans le cadre de l'analyse de molécules organiques. Un résumé du fonctionnement de cet appareil est présenté ci-dessous.

L'énergie cinétique d'un ion de masse m et de charge $z.e$ soumis à une différence de potentiel V s'exprime selon la relation :

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV$$

La vitesse de cet ion est donc décrite selon l'équation :

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}}$$

Le temps t nécessaire à l'ion pour parcourir une distance L avec la vitesse v s'exprime sous la forme :

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} = K\sqrt{\frac{m}{z}}$$

¹ A. J. Dempster, Phys. Rev., **11**, 316 (1918)

Suite à l'action des potentiels, l'ion parcourt une zone libre de champ en un « temps de vol » proportionnel à la racine carrée du rapport m/z de cet ion. Les ions les plus légers parcourent donc la zone de vol en un temps plus court que les ions les plus lourds. Le schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol est présenté en Figure 48 :

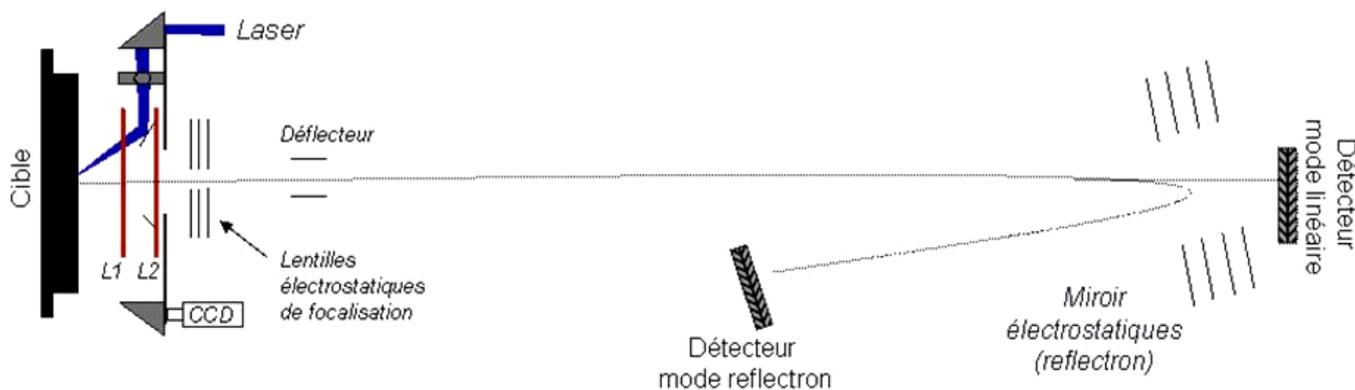


Figure 48 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse à temps de vol.

Le pouvoir de séparation théorique des ions détectés par ce type d'appareil est exprimé par :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}$$

Ce rapport définit la résolution de l'appareil. Bien que celle-ci soit relativement élevée, elle est limitée par le fait que des ions de même rapport m/z peuvent ne pas être détectés au même instant. A l'origine de ce phénomène, il existe trois paramètres liés à l'ionisation MALDI :

- La durée de l'impulsion laser : des ions de m/z égaux sont créés à des temps différents. Cet effet est minimisé par l'utilisation d'impulsion laser de courte durée nano-, pico-, ou femtoseconde (4 nanoseconde dans le cas du laser à azote utilisé pour cette étude).
- L'homogénéité de l'épaisseur du dépôt : en cas d'hétérogénéité du dépôt, des ions de m/z égaux peuvent parcourir des distances de vol légèrement différentes. Ce paramètre devra être minimisé en optimisant les paramètres d'extraction des ions de la source et de dépôt.

- La distribution initiale en énergie cinétique : à leur formation, les ions acquièrent une énergie cinétique mais les vecteurs vitesse initiaux sont distribués aléatoirement et, sous l'effet des hautes tensions, les énergies cinétiques des ions de m/z égaux sont distribuées autour d'une valeur moyenne. Il existe plusieurs manières de minimiser ce paramètre. Dans le cas de l'appareil utilisé, la compensation des effets de la distribution initiale en énergie cinétique est assurée par une extraction retardée et un réflecteur électrostatique.

L'extraction pulsée retardée (appelée PIE pour Pulsed Ion Extraction dans le cas du Bruker reflex IV) repose sur l'application d'un délai entre l'ionisation et l'extraction des ions (par application des potentiels électriques). Ce temps permet de diminuer et d'homogénéiser les énergies cinétiques initiales d'une série d'ions de même rapport m/z [86].

Le réflecteur ou « miroir » électrostatique (réflectron) est placé au bout du tube de temps de vol. Il s'agit d'un dispositif constitué d'un ensemble d'électrodes annulaires portées à des potentiels croissants permettant de créer un champ électrique qui s'oppose à la pénétration des ions et les renvoie vers le détecteur. Ce procédé permet de diminuer les effets de la distribution initiale en énergie cinétique (cf. Figure 49).

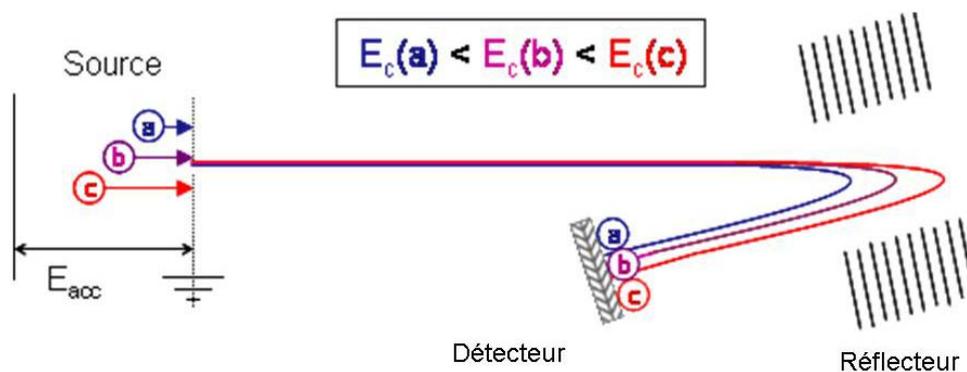
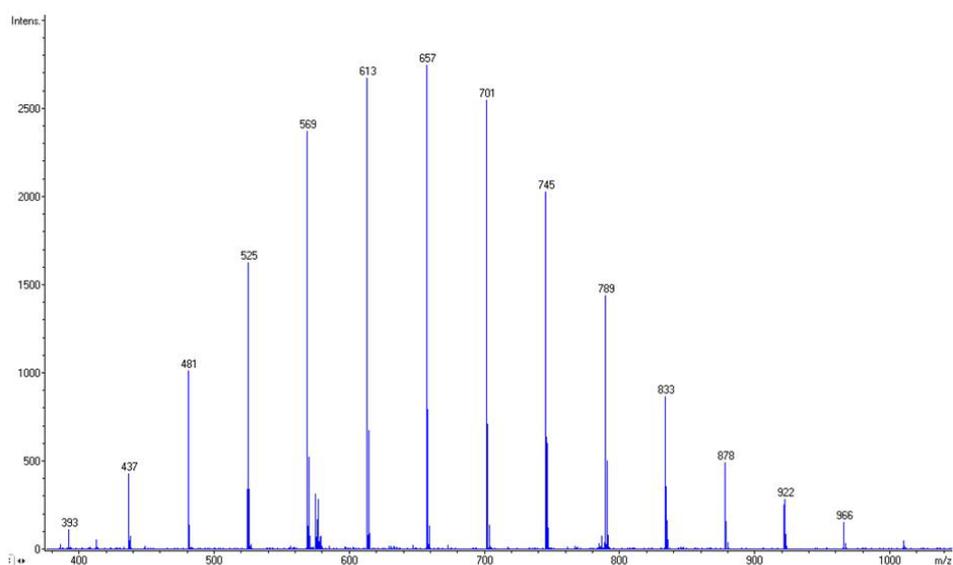


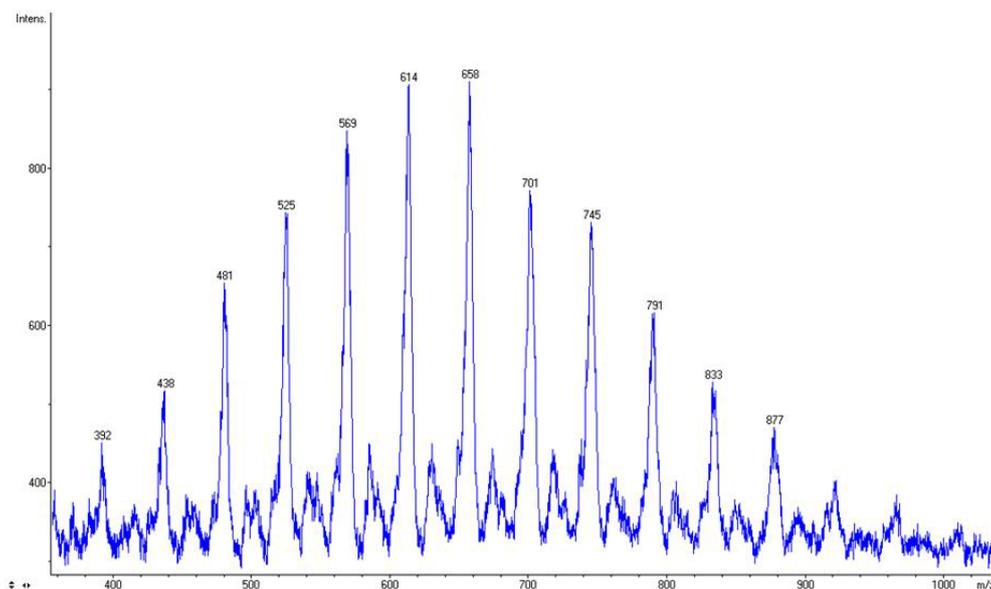
Figure 49 : Effet du réflecteur sur la focalisation des énergies cinétiques des ions de même m/z par le réflecteur.

Comme présenté à la Figure 48, le spectromètre de masse à temps de vol est équipé de deux détecteurs. Le détecteur linéaire est utilisé de manière à détecter les ions les plus lourds ($m/z > 2000$ Da) ; donc plus difficiles à transférer. C'est pour cette raison qu'il est placé directement dans le prolongement de la source. L'utilisation du réflecteur (mode réflectron) permet d'augmenter la distance de temps de vol et d'homogénéiser les énergies cinétiques initiales, améliorant ainsi la résolution des signaux obtenus. Il est généralement utilisé pour les composés organiques de masses molaires faibles ($m/z < 2000$ Da).

Les deux détecteurs du spectromètre de masse sont composés par des galettes multicanaux. L'impact de chaque ion sur cette galette provoque une cascade d'électrons qui, après amplification, constitue le signal de l'ion correspondant. Enfin, il est possible de modifier la tension des détecteurs (linéaire et réflectron), de manière à augmenter leur sensibilité. La Figure 50 présente les spectres MALDI-TOF du PEG 600 obtenus en utilisant les détecteurs réflectron ou linéaire.



(A)



(B)

Figure 50 : Spectre de masse MALDI-TOF du PEG 600 en mode réflectron (A) et en mode linéaire (B)

Analyseur en temps de vol utilisé au cours de ce travail

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse à temps de vol Bruker Reflex IV (Bruker-Daltonics, Brème, Allemagne) équipé avec une source SCOUT 384, utilisant un laser à azote pulsé (337 nm, modèle VSD-337ND, Laser Science Inc., Boston, MA). L'énergie de sortie est de 400 μ J/pulse. Au cours de cette étude, l'ensemble des analyses a été réalisé avec un délai d'extraction de 200 ns et des tensions d'extraction IS/1 = 20 kV et IS/2 = 16,4 kV. Dans le cas de l'utilisation du mode réflectron, la tension du réflecteur est de 23 kV. Le dispositif est présenté en Figure 51.

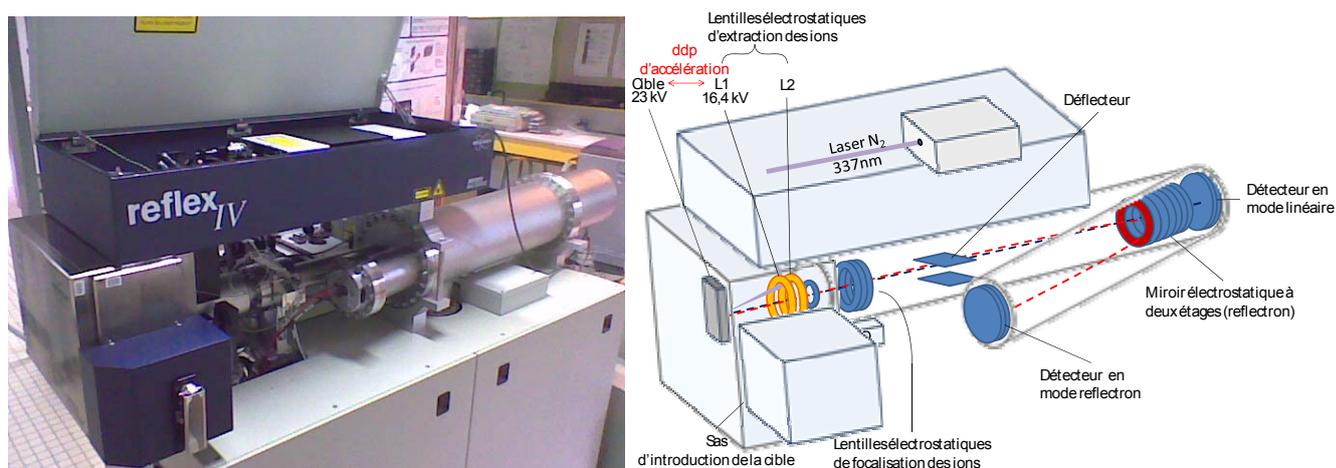


Figure 51 : Analyseur MALDI-TOF reflex IV Bruker utilisé au cours de cette étude.

L'acquisition des spectres est réalisée grâce au logiciel Flex Control (3.0) (Bruker-Daltonics, Brème, Allemagne) et le traitement des données à l'aide du programme Flex Analysis (Bruker-Daltonics, Brème, Allemagne). Dans les meilleures conditions, la résolution obtenue est de l'ordre de 12 000 pour des masses d'environ 800 Da. Tous les spectres de masse MALDI-TOF présentés sont le résultat de la somme des signaux obtenus après 1000 tirs laser répartis aléatoirement à la surface du dépôt.

2.2.4 L'IONISATION MALDI COUPLEE AU DETECTEUR A RESONANCE CYCLOTRONIQUE DES IONS ET A TRANSFORMEE DE FOURIER (MALDI-FT-ICRMS)

La technique MALDI-FT-ICRMS utilisée fait intervenir les mêmes processus d'ionisation laser MALDI et LDI que ceux présentés en paragraphe 2.2.3. L'analyseur FT-ICR diffère du spectromètre de masse à temps de vol. Il a pour avantage de permettre la détection des ions avec une très grande précision sur la mesure des masses (souvent inférieure à 1 ppm) et une résolution très importante (bien supérieure à 100 000). Cependant, cet analyseur est moins sensible qu'un spectromètre à temps de vol, ceci est dû en partie au temps plus long entre l'ionisation MALDI et la détection des espèces par le spectromètre FT-ICR (la perte de sensibilité est d'environ un facteur 10 dans le cadre de nos études). Cet appareil constitue un outil de haute performance pour l'identification des structures des composés à analyser. Après formation des ions par ionisation laser, ils sont envoyés dans l'analyseur.

Ce dernier se compose de deux parties : un dispositif de piégeage linéaire permettant de stocker les ions ou de sélectionner une gamme de masse avant de les injecter dans la cellule d'analyse. La présence d'un groupe de pompage échelonné et d'un « shutter » (vanne d'isolement), permet le maintien d'une pression suffisamment faible ($P = 2.10^{-8}$ Pa) pour conserver un pouvoir de résolution très élevé.

Principe du spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

Dans la cellule FT-ICR, la détection d'espèces ionisées est basée sur la mesure de la fréquence de rotation de celles-ci lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique intense. La Figure 52 présente l'organisation de la cellule d'analyse cylindrique de l'appareil FTICRMS utilisé au cours de ces travaux (Explorer FTMS, Varian)

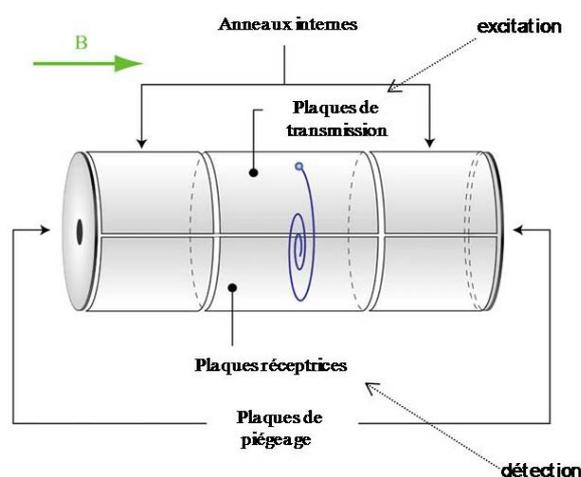


Figure 52 : Schéma de la cellule d'analyse FTICRMS équipant notre spectromètre de masse (IonSpec-Varian).

Le champ magnétique intense est produit par un aimant supraconducteur de 9,4 T. La cellule est placée en son centre et comporte des paires de plaques parallèles jouant des rôles distincts : piégeage, excitation et détection.

- Le piégeage : Le piégeage des ions dans l'axe du champ magnétique est assuré grâce à deux plaques situées aux extrémités de la cellule de détection (cf. Figure 52). Les ions sont ainsi maintenus dans le champ magnétique à l'origine de la force de Lorentz permettant d'obtenir le mouvement cyclotronique des ions. Au cours de ce mouvement, la fréquence de rotation (ν_c en hertz) de chaque ion est inversement proportionnelle à son rapport masse sur charge (m/z). Cette loi est exprimée selon l'équation suivante :

$$\nu_c = \frac{B_0 \cdot e}{2\pi} \times \frac{1}{m/z}$$

- L'excitation : Une étape d'excitation préalable est nécessaire à la détection des ions dans la cellule. Celle-ci a pour but de rendre cohérent le mouvement orbital des ions de même rapport m/z de manière à ce qu'ils aient la même trajectoire. Cette excitation est réalisée grâce à des plaques de transmission réalisant un balayage très rapide de l'ensemble des fréquences cyclotroniques des ions (de quelques kHz à quelques MHz). Lorsque la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique (ω_c) d'un ion de masse donnée, celui-ci rentre alors en résonance. Son énergie cinétique augmente alors selon l'équation :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = m \cdot \omega_c^2 \cdot R^2$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit par une augmentation du rayon de giration R de l'ion. Il décrit alors une spirale d'Archimède. Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR). A la suite de cette étape, tous les ions d'une même masse sont alors en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est devenu cohérent. Un signal peut alors être détecté.

- Détection : L'excitation contrôlée des ions les amène au voisinage des plaques réceptrices dans lesquelles va apparaître un courant induit. Concrètement le courant induit est détecté au travers d'un circuit RLC permettant la conversion en tension alternative $V(t)$:

$$V(t) = \frac{N \cdot q \cdot R}{d \cdot C} \cos(\omega_c t)$$

avec N = nombre d'ions de masse m détectés

q = charge des ions (C)

R = rayon de l'orbite circulaire des ions (m)

d = distance séparant les deux plaques de la capacité (m)

C = valeur de la capacité

ω_c = vitesse angulaire des ions ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

t = temps de mesure (s)

Le signal transitoire observé en fonction du temps $f(t)$ correspond à la superposition des courants induits par chaque paquet d'ions de même m/z . La transformée de Fourier de ce signal temporel fournit le spectre des fréquences cyclotroniques correspondantes. Ce dernier est ensuite converti en spectre de masse.

Analyseur à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICRMS) utilisé au cours de cette étude

Le spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier utilisé au cours de cette étude est un FTMS explorer 9,4T de IonSpec-Varian. Il est équipé d'un module ProMALDI (IonSpec, Lake Forest, Etats Unis) équipé d'un laser Nd : YAG Orion refroidi à l'air (New wave research, Fremont, Etats Unis d'Amérique), de longueur d'onde de 355 nm avec une énergie de 4mJ/pulse. Le schéma du spectromètre de masse MALDI-FT-ICR est présenté en Figure 53.

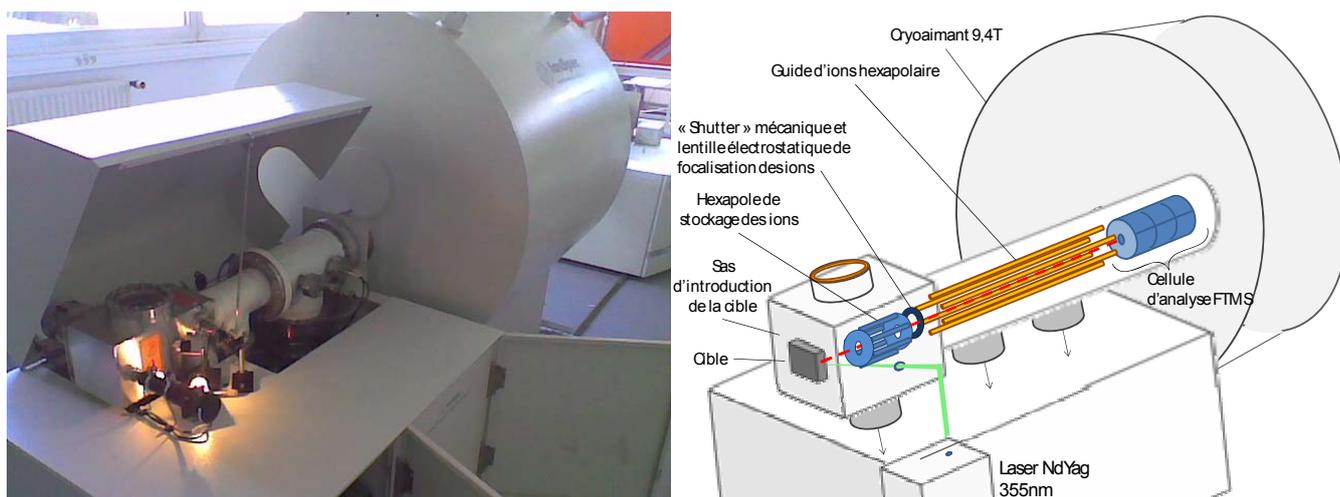


Figure 53 : Schéma du spectromètre de masse Explorer FTMS 9.4T, module ProMALDI.

Ce spectromètre de masse dispose d'un hexapole de stockage permettant d'accumuler les ions un certain temps avant de les envoyer dans la cellule d'analyse FTMS. Ceci permet entre autre d'effectuer des calibrations « pseudo internes » : les ions provenant du dépôt d'échantillon sont mélangés (dans l'hexapole) à ceux provenant d'un dépôt de calibrant avant d'être renvoyés ensemble dans la cellule d'analyse.

Les dépôts MALDI sont effectués sur un porte-échantillons ABI 4700 (Applied Biosystem, Foster City, USA). Les signaux du détecteur sont amplifiés, transférés et traités sur le programme Omega (IonSpec, Lake Forest, USA). Tous les spectres présentés dans ce travail sont le résultat du signal obtenu après 20 tirs laser à différents endroits du dépôt.

2.2.5 LA PYROLYSE COUPLEE AU SPECTROMETRE DE MASSE TRIPLE QUADRIPOLAIRE (PY-MS)

La pyrolyse analytique a été développée pour l'analyse des produits organiques complexes tels que les polymères. Cette technique consiste à dégrader thermiquement un échantillon non volatil qui, dans des conditions appropriées, conduit à la formation d'un mélange de produits plus légers caractéristiques des molécules organiques initiales. Un des avantages de cette technique est de pouvoir analyser la fraction organique minoritaire d'échantillons complexes.

Le dispositif utilisé est un pyrolyseur à filament résistif. Le chauffage du filament de platine est réalisé par effet Joule après application d'un courant électrique intense. L'avantage de ce type de pyrolyseur est la possibilité de choisir la température de pyrolyse (de 20 à 1400°C) et la rampe de température (de 1 à 20°C/ms). La forme des filaments est variable (ruban, bobine...), les échantillons liquides peuvent être analysés par dépôt direct sur le filament ou par remplissage d'un tube de quartz inséré dans le filament.

L'appareil utilisé est un « pyroprobe CDS 1000 ». Il est constitué d'une canne au bout de laquelle se trouve un filament de platine enroulé en spirale. La canne coulisse ensuite à l'intérieur d'une interface chauffante (CDS 1500 Valved) balayée par un gaz vecteur (He). En sortie d'interface, le gaz vecteur chargé des produits de pyrolyse est envoyé vers un chromatographe en phase gazeuse (Varian CP3800) couplé à un spectromètre de masse (1200 MS Varian).

La chromatographie en phase gazeuse est une technique séparatrice des substances volatiles sur une colonne interagissant avec ces dernières. La séparation est basée sur les coefficients de partage des produits entre un gaz et un solide greffé dans la colonne. La phase mobile gazeuse entraîne donc les produits de pyrolyse, la phase stationnaire (greffée dans la colonne) exerçant un effet retardateur sur ces produits. L'ensemble des produits ainsi séparés est alors envoyé vers le spectromètre de masse. L'objectif de cette étude est de détecter des traces d'adjuvants dans les lixiviats. De manière à obtenir une technique la plus sensible possible, l'étape de la séparation liée à la chromatographie a été supprimée. Pour ce faire, une colonne de 5 mètres en silice inerte a été placée dans le four qui est maintenu à 250°C pendant toute la durée de l'analyse. La chromatographie constitue alors une simple ligne de transfert des produits de pyrolyse de l'interface vers le spectromètre de masse. En plus d'un gain potentiel de sensibilité, la suppression de l'effet chromatographique permet de s'affranchir de la ségrégation des composés polaires lors de l'utilisation de colonnes conventionnelles. Ce dispositif nous permet alors d'analyser des solutions aqueuses sans dénaturer la colonne (cf. Figure 54)

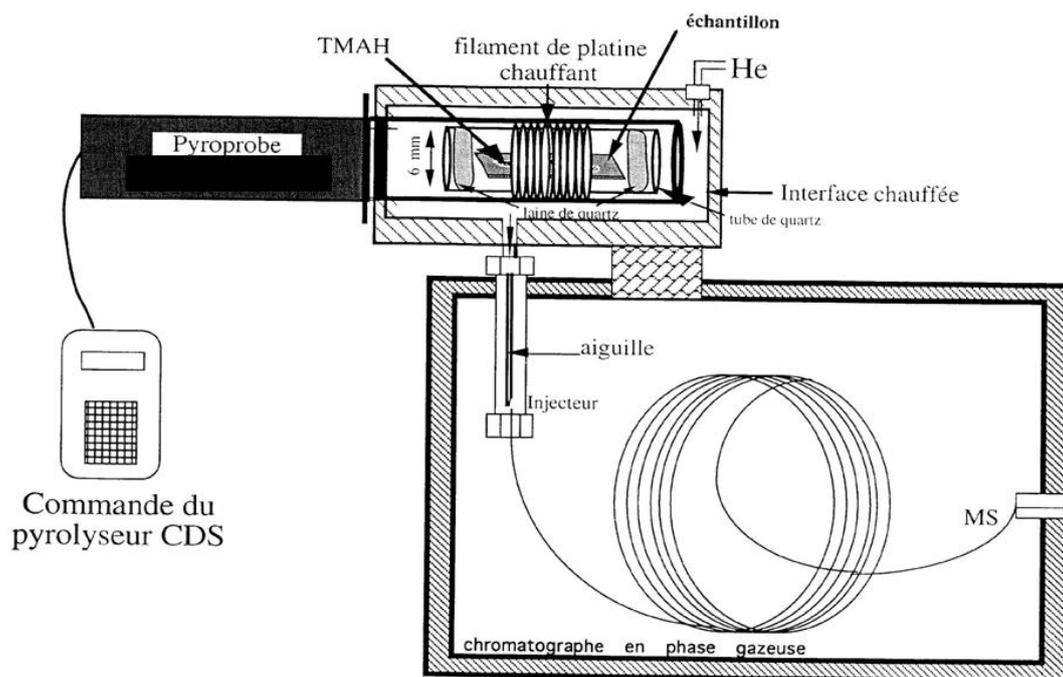


Figure 54 : Schéma du montage d'un pyrolyseur couplé à la chromatographie en phase gazeuse.

A la sortie du four, les espèces gazeuses passent au travers d'une ligne de transfert chauffée à 200°C et sont injectées dans le spectromètre de masse triple quadripolaire (Varian 1200MS). Comme tout spectromètre de masse, il est constitué d'une source d'ionisation, d'un analyseur filtrant les ions formés ce qui permet leur transfert vers le détecteur.

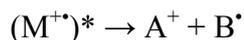
Dans le spectromètre de masse triple quadripolaire utilisé au cours de cette étude, la formation des ions est assurée grâce au processus d'ionisation électronique.

- L'ionisation électronique : (EI : Electron Ionisation) est l'une des plus anciennes méthodes d'ionisation. Elle a notamment été l'une des premières à être appliquée à l'ionisation des hydrocarbures et elle reste encore aujourd'hui la méthode la plus utilisée pour l'ionisation des petites molécules ($M < 500$ Da) [87].

L'ionisation par impact électronique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents (noté e_i^-) et les molécules M de l'échantillon pyrolysé. Lorsque l'énergie cinétique des électrons [$E_{cin}(e_i)$] est de l'ordre de 10 à 100 eV, les premiers ions formés résultent de l'arrachement d'un électron secondaire (noté e_s^-) à la molécule M :



L'ion $M^{+\bullet}$ est appelé « ion moléculaire », on notera qu'il s'agit d'un cation-radical, c'est-à-dire d'une entité portant une charge positive et un électron célibataire. L'énergie d'ionisation, $EI(M)$, d'une molécule organique est généralement comprise entre 8 et 10 eV. En utilisant des électrons d'énergie cinétique supérieure à cette valeur, on communique aux ions moléculaires une énergie interne de nature essentiellement rotationnelle et vibrationnelle. Cet excédent d'énergie interne peut provoquer la dissociation des ions moléculaires et par conséquent la formation de fragments de type A^+ et B^\bullet :



Des processus analogues peuvent se produire de manière compétitive ou consécutive et conduire ainsi à de nombreux ions fragments de rapports m/z évidemment inférieurs à la masse nominale de la molécule. De plus, des réarrangements peuvent intervenir par des réactions ions-molécules ou par des mécanismes intra moléculaires. Dans une source d'ions à ionisation électronique, le gaz à analyser est généralement introduit à une pression d'environ 10^{-2} Pa de manière à éviter les réactions ions-molécules. Pour la plupart des applications analytiques, l'énergie cinétique des électrons est généralement fixée à 70 eV. Les spectres obtenus en mode impact électronique à 70 eV permettent d'obtenir des signaux intenses et une très bonne reproductibilité d'un instrument à l'autre. De ce fait, l'ionisation par impact électronique a permis de construire des bibliothèques de spectres de masse pouvant aider à l'identification des échantillons.

- Le filtre quadripolaire : Le principe de fonctionnement du filtre quadripolaire a été décrit en 1953 par Paul et Steinwedel [88] qui ont présenté son utilisation comme spectromètre de masse quelques années plus tard. Ces filtres sont disposés après la source d'ionisation et sont constitués de quatre barres parallèles entre lesquelles un potentiel continu U est appliqué ainsi qu'un potentiel alternatif radiofréquence : $V \cos \omega t$. (cf. Figure 55)

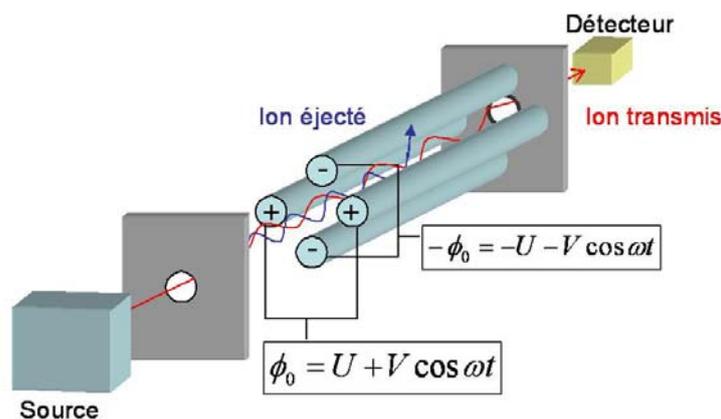


Figure 55 : Principe du filtre quadripolaire.

Selon les valeurs de m , U et V , certains ions peuvent avoir une trajectoire oscillante leur permettant de passer entre les barres du filtre et d'arriver au détecteur, les autres sont éjectés. Les conditions de stabilité des trajectoires sont déduites des solutions des équations de Mathieu. L'ensemble de ces solutions est souvent représenté sous la forme d'un « diagramme de stabilité » donnant U en fonction de V .

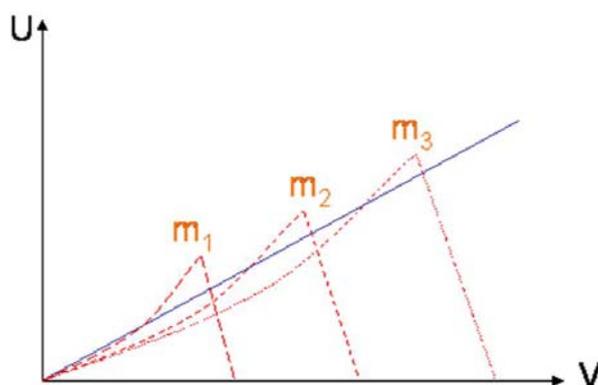


Figure 56 : Diagramme de stabilité d'un quadripôle.

La pente de la droite de fonctionnement conditionne la résolution de l'appareil : une forte pente entraîne une résolution élevée mais une faible sensibilité. Une faible pente entraîne une diminution de résolution mais une augmentation de la sensibilité. De façon générale, la pente est définie pour obtenir une résolution unitaire (permettant de séparer $[M]^+$ et $[M+1]^+$). Cette résolution ne permet pas de déterminer avec exactitude la composition de l'ion relatif à la masse mesurée. Pour en étudier la structure, le spectromètre de masse est équipé de trois filtres quadripolaires permettant de fragmenter les ions, les signaux relatifs aux fragments fournissent alors souvent les informations nécessaires à l'identification de la molécule initiale.

- Dispositif à triple quadripôle (MS/MS) : L'identification d'un ion est réalisée à partir de l'étude des fragments qu'il occasionne lors de sa collision avec un gaz (dans notre cas l'Argon). Ceci est possible grâce aux trois quadripôles présents dans le spectromètre de masse qui est alors appelé « triple quadripôle ». Le premier quadripôle (Q1) permet de sélectionner l'ion à fragmenter, le deuxième quadripôle (Q2) est une cellule de collisions permettant l'introduction du gaz de collisions (argon à une pression comprise entre 3 et 4 mTorr). La forme de demi-cercle du filtre Q2 permet d'éliminer les espèces neutres améliorant ainsi la qualité du signal. Le dernier quadripôle (Q3) permet de conduire les ions fragments jusqu'au détecteur. L'étude de ces fragments permet de remonter à la structure de l'ion sélectionné. Ce type de technique est couramment appelée : spectrométrie de masse en tandem. (Figure 57)

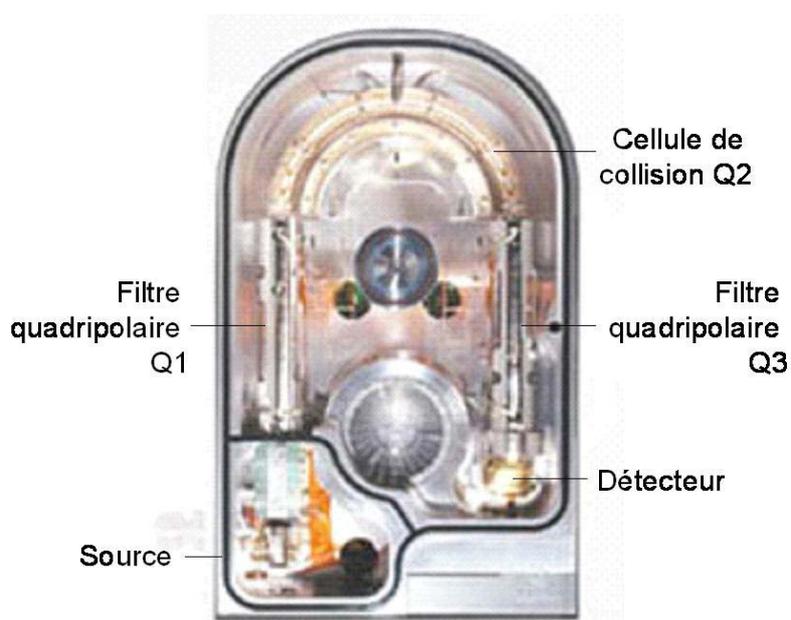


Figure 57 : Spectromètre de masse triple quadripôle Varian 1200MS.

Le cas du PolyMétAcrylate de Méthyle (PMAM) (Figure 58) a été étudié grâce à notre montage expérimental (Py-MS/MS). Le spectre obtenu après pyrolyse à 700°C de 3µg de PMAM et une énergie d'impact électronique de 70 eV, est présenté en Figure 59. Celui-ci présente un pic intense à m/z 100. De manière à identifier l'espèce correspondante, l'ion est sélectionné et fragmenté selon la technique MS/MS présentée précédemment. Le spectre obtenu (Figure 59 B) présente des pics résultant de fragmentations conduisant à la perte de radicaux méthyle, oxyde de méthyle, HCO_2 et du neutre CO. Ceci confirme que l'ion à m/z 100 comporte une fonction ester méthylique. Enfin, le pic intense à m/z 41 correspond à la masse molaire de l'ion propylum. L'ion résultant de la Py-MS du PMAM à m/z 100 est donc l'ion méthacrylate de méthyle correspondant au monomère du PMAM. Le mécanisme de dégradation thermique de ce polymère dans nos conditions expérimentales est donc régi par un processus de dépolymérisation.

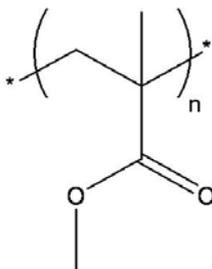
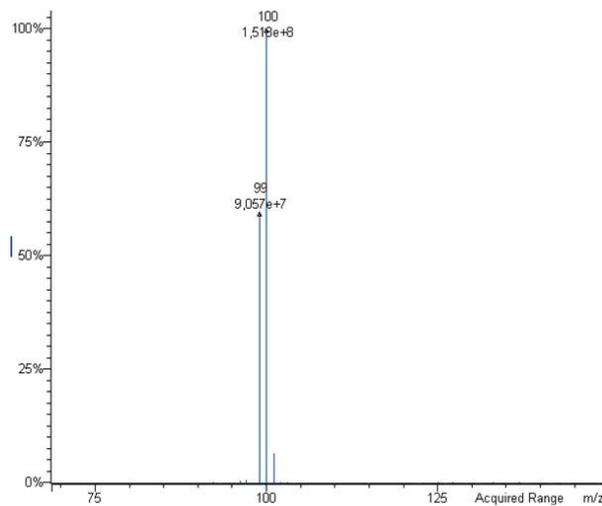
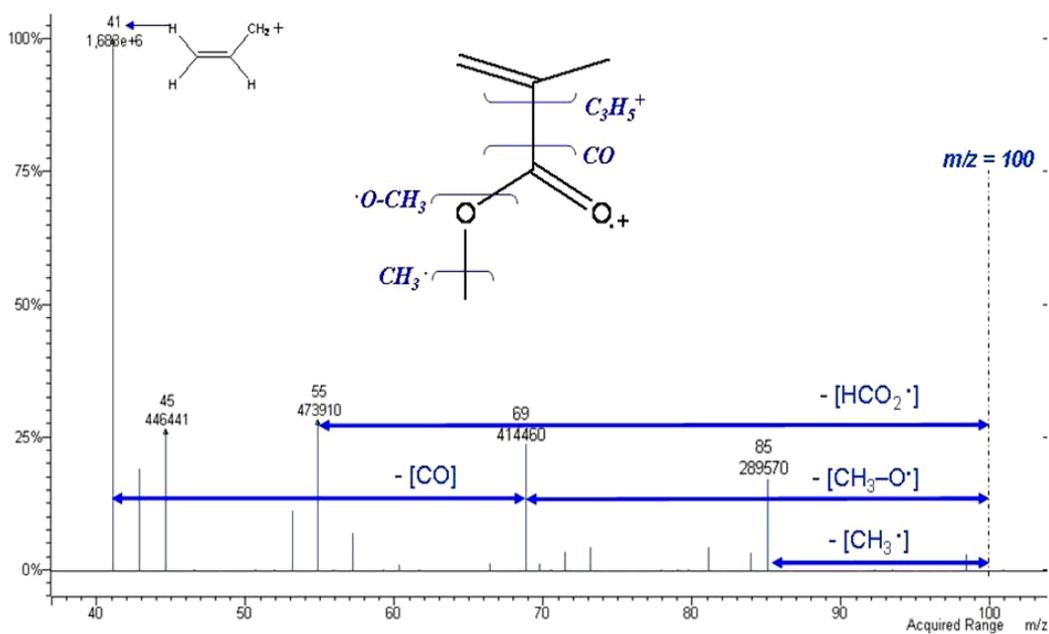


Figure 58 : PolyMéthAcrylate de Méthyle (PMAM).



(A)



(B)

Figure 59 : Spectre Py-MS du PMAM (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 (B)

Les conditions de pyrolyse, des paramètres du four et du spectromètre de masse, dans ce travail sont les suivantes :

- Rampe de température de pyrolyse = 20°C/ms ;
- Température de l'interface CDS 1500 = 150°C ;
- Température de l'interface GC/MS = 200°C ;
- Temps de pyrolyse = 20 s ;
- Température de l'injecteur = 250°C
- Température du four = 250°C statique ;
- Spectromètre de masse calibré à l'aide de PerFluoroTriButylAmine (PFTBA) ;
- Pression du gaz de collision (Argon) dans le filtre quadripolaire central = 4 mTorr ;
- Energie des électrons en ionisation électronique : 70 eV ;
- Mode de détection en ions positifs.

2.2.6 L'HYDROLYSE ET LA METHYLATION PYROLYTIQUE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (PY-THM-MS)

La technique d'hydrolyse et de méthylation assistée thermiquement est couramment utilisée pour l'analyse d'acides gras présents sous forme d'esters, d'acides carboxyliques ou de sels de carboxylate. En pratique cette technique est réalisée par pyrolyse en présence d'un agent méthylant ajouté à l'échantillon. Le plus couramment employé est le Tétraméthylammonium Hydroxylé (TMAH). Son mécanisme d'action passe par la formation de sels d'ammonium qui, sous l'action de la chaleur, sont estérifiés (méthylés). Challinor [89, 90] est le précurseur de la technique Py-THM appliquée aux acides gras. Les analyses effectuées par De Leeuw [91] sur la compétitivité entre les phénomènes de pyrolyse proprement dits, et la réaction de méthylation, ont démontré qu'il s'agissait d'une réaction chimique assistée thermiquement. Le mécanisme proposé par De Leeuw est présenté en Figure 60. Aujourd'hui cette méthode est très utilisée pour l'analyse de polymères [92, 93] (polyesters, résines phénoliques, époxy et acrylique par exemple).

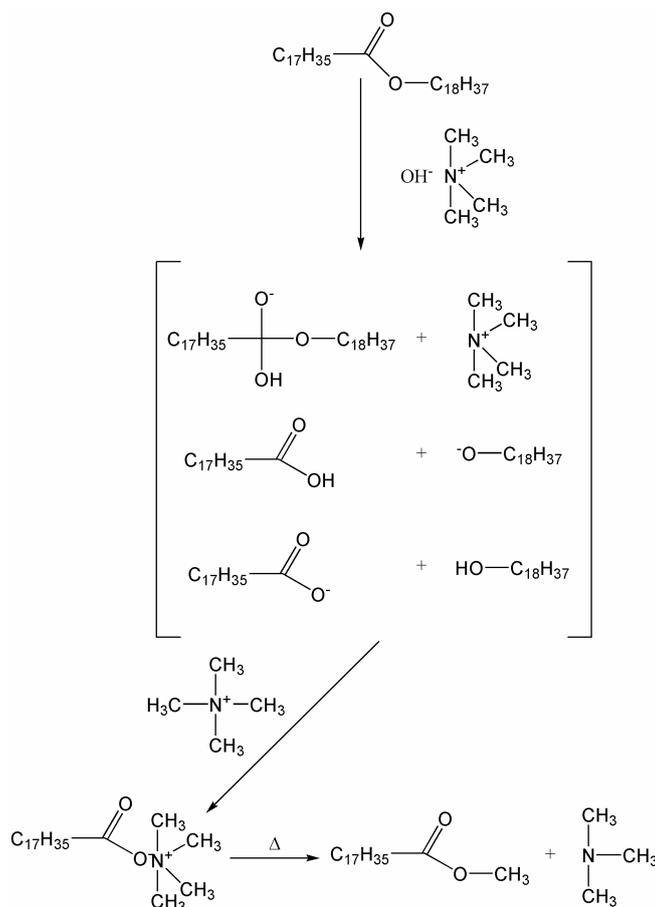


Figure 60 : Mécanisme de méthylation pyrolytique d'un ester par le TMAH proposée par De Leeuw.

Au cours de ce travail, la technique Py-THM-MS a été appliquée au superplastifiant dans l'objectif de caractériser le copolymère PCE constituant la molécule active de cet adjuvant. L'agent méthyliant utilisé est une solution de TMAH à 25% dans l'eau (Sigma Aldrich, St Louis). Le four de la chromatographie, équipé d'une colonne en silice inerte, permet l'analyse des solutions aqueuses et notamment des lixiviats chargés en polymères et en agent méthyliant. Au cours du développement de la méthode d'analyse du copolymère PCE par Py-THM-MS, les concentrations des solutions sont de l'ordre de 0,1% en polymère et l'agent méthyliant est toujours utilisé en large excès. Le maintien de l'interface à une température de 150°C permet d'assurer un bon transfert des méthylesters, produits de la pyrolyse des acides gras et polymères acryliques. La sonde est introduite dans l'interface et la pyrolyse est effectuée immédiatement après rétablissement de la pression d'hélium pour éviter l'évaporation de l'agent méthyliant. Concernant la température de pyrolyse, celle-ci est fonction du polymère étudié, une gamme de températures allant de 500 à 800°C a été testée. Dans le cas des lixiviats chargés en polymère acrylique, la température optimale est proche de 750°C. Les paramètres du four et du spectromètre de masse utilisés sont les mêmes que dans le cas de la pyrolyse classique présentée précédemment.

2.3 CONCLUSIONS

La technique de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE, utilisée au cours de ce travail, représente des conditions de lixiviation sévères vis-à-vis de la pâte de ciment CEM I. Celles-ci sont d'autant plus agressives que le pH choisi est bas. La configuration de ce montage fait que les matières organiques lixiviées sont accumulées, ce qui augmente les concentrations à analyser. L'étude cinétique de la lixiviation de pâtes de ciment CEM I non adjuvantées par les essais mis en place au cours de ce travail, montre que les processus de relargage des éléments majeurs de la pâte de ciment sont conformes aux observations effectuées dans la littérature. De plus, dans nos conditions, la nature des cinétiques de relargage des éléments majeurs d'une pâte de ciment CEM I adjuvantée avec 1,2% de superplastifiant (dosage standard utilisé en industrie), est identique au cas de la lixiviation de la pâte de ciment non adjuvantée. Ces résultats valident le bon fonctionnement des essais de lixiviation dynamique pour l'étude du relargage des matières organiques.

Au niveau analytique, nous avons choisi la spectrométrie de masse pour l'étude de la charge organique des lixiviats. Deux techniques d'ionisation ont été utilisées pour former les ions nécessaires à la détection des molécules organiques : L'ionisation laser et l'ionisation électronique. Les techniques LDI et MALDI-TOF présentées dans ce chapitre vont être appliquées au cas de la détection de l'agent de mouture et des constituants du superplastifiant. Concernant l'agent de mouture à base de TEA, les méthodes de spectrométrie de masse existantes pour la détection dans le ciment vont être optimisées et adaptées pour l'analyse de traces dans les lixiviats.

Le superplastifiant à base de PCE est couramment caractérisé grâce à la spectroscopie à rayonnement infra-rouge. Les résultats que nous avons obtenus permettent d'identifier les fonctions carboxyliques du squelette de PAMA ainsi que les liaisons éthers des chaînes de POE. Cependant, le seuil de détection du PCE, obtenu avec cette technique, reste trop élevé pour l'analyse de lixiviats. La spectrométrie de masse sera utilisée pour l'analyse des constituants du superplastifiant, de manière à obtenir une technique de détection remplissant trois conditions :

- Obtenir un signal caractéristique du copolymère PCE et du PEO libre ;
- Pouvoir détecter le POE libre indépendamment du POE greffé ;
- Obtenir la technique la plus sensible possible pour l'étude des lixiviats.

La suite de cette étude est consacrée à la présentation des résultats obtenus lors de l'optimisation et de la mise au point des différentes méthodes de détection.

Chapitre 3 :

Optimisation de la technique de détection de l'agent de mouture à base de TEA pour l'étude des lixiviats de ciment CEM I

3 OPTIMISATION DE LA TECHNIQUE DE DÉTECTION DE L'AGENT DE MOUTURE AC-TEA POUR L'ÉTUDE DES LIXIVIATS DE CIMENT CEM I

Les agents de mouture à base de TEA ont déjà fait l'objet de travaux en spectrométrie de masse. Parmi ceux-ci, l'étude menée par P. Cassat [73] dans laquelle les résultats des applications des différentes techniques de spectrométrie de masse pour la détection des agents de moutures à base de TEA dans le ciment anhydre sont présentés. Les seuils de détection obtenus ainsi que les informations relatives à l'attribution des pics de masse ont permis d'évaluer le comportement de la TEA vis à vis des différentes phases du ciment anhydre. Il a alors été possible de déduire un mécanisme d'adsorption de l'agent de mouture lors du broyage du clinker. Parmi les techniques présentées, l'ionisation laser directe permet d'obtenir d'excellents résultats pour la caractérisation de l'agent de mouture à base de TEA. Les seuils de détection obtenus lors de ces travaux sont de l'ordre de la centaine de ppm.

Notre travail a pour objectif de reproduire les résultats de cette étude à partir des produits purs, et d'évaluer dans quelle mesure la technique MALDI peut nous permettre d'optimiser la méthode pour l'analyse de traces dans les lixiviats.

3.1 ANALYSE DE L'AGENT DE MOUTURE AC-TEA PAR LDI-TOF

3.1.1 ANALYSE DE L'AGENT DE MOUTURE

L'analyse de l'agent de mouture par Ionisation/Désorption Laser directe couplée au détecteur à temps de vol (LDI-TOF) est réalisée à partir d'une solution à 1% d'agent de mouture dans du méthanol. Le spectromètre de masse est utilisé en mode réflectron positif. La calibration de l'appareil est effectuée en externe sur quatre pics caractéristiques de la 2,5-DHB. Le spectre obtenu est présenté en Figure 61 plusieurs ions caractéristiques de la TEA sont détectés :

- L'ion moléculaire : $[M+H]^+$ à 150 Da ;
- Les adduits à base d'éléments inorganiques : $[M+Na]^+$ et $[M+K]^+$ à 172 et 188 Da ;
- Les ions fragments : $[M-H_2O+H]^+$ et $[M-CH_2OH]^+$ à 132 et 118 Da.

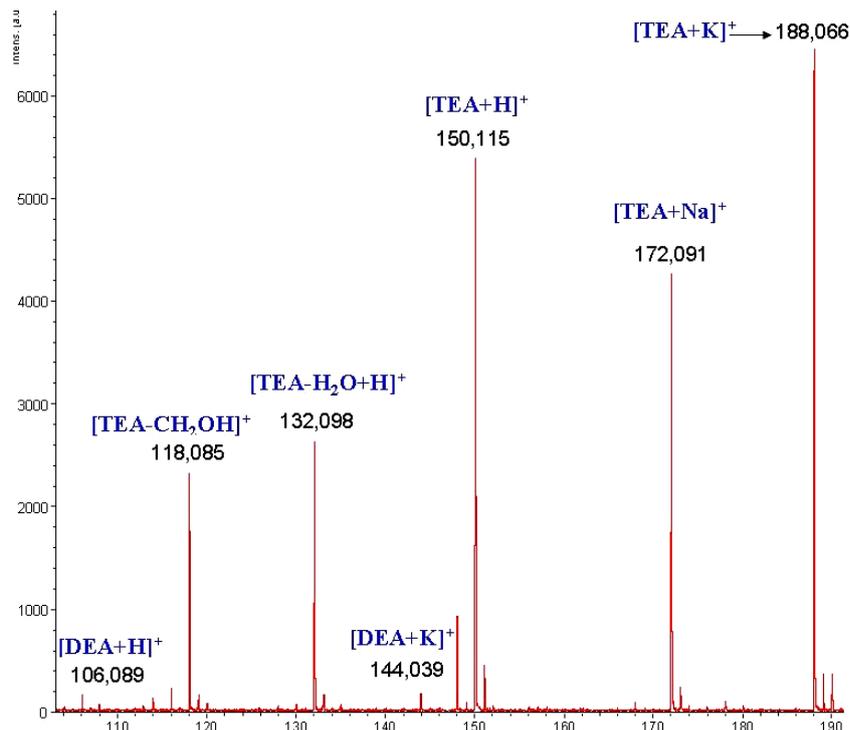


Figure 61 : Spectre de masse LDI-TOF d'une solution à 1% d'agent de mouture dans le méthanol (mode réflectron positif).

Les signaux les plus intenses sont obtenus pour l'ion moléculaire protoné et les adduits sodiques et potassiques. Ceci démontre une bonne capacité de la molécule de TEA à s'ioniser de façon intacte suite à un impact laser. Cependant, une partie de l'énergie laser est utilisée pour fragmenter la molécule par des processus photonique et/ou thermique. En effet, l'espèce à m/z 132 est obtenue après la perte d'une molécule d'eau et celle à m/z 118 correspond à la rupture homolytique de la liaison C-C située en β de l'atome d'azote (Figure 62)

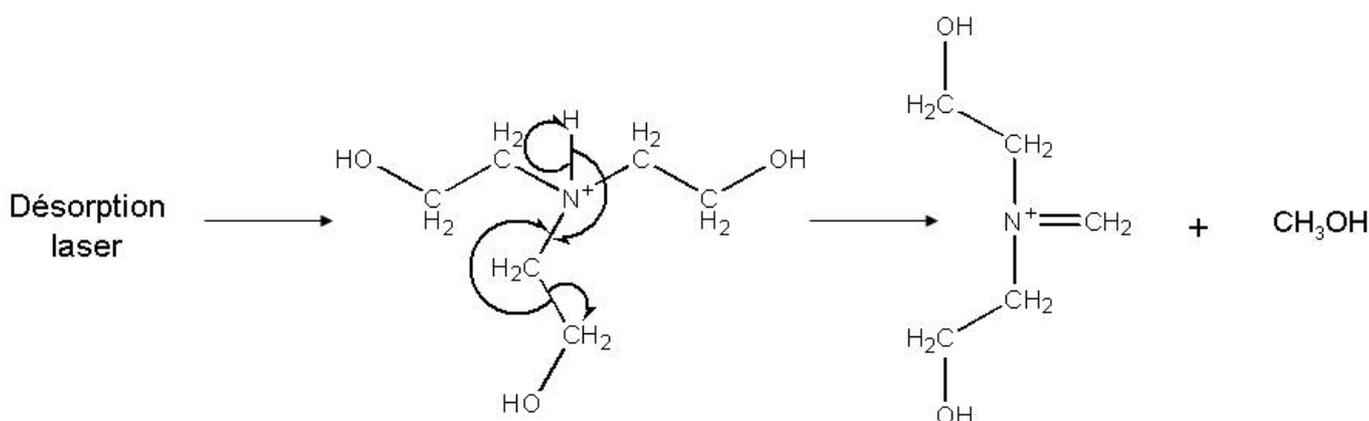


Figure 62 : Fragmentation caractéristique de la TEA à 337 nm à l'origine du signal à m/z 118.

Des résidus de DiEthanolAmine (DEA) sont également détectables dans l'échantillon, mais les signaux sont beaucoup moins intenses : $(\text{DEA}+\text{H})^+$ et $(\text{DEA}+\text{K})^+$ à 106 et 144 Da. Les précisions obtenues sur les masses mesurées sont comprises entre 10 et 30 ppm. L'irradiance laser utilisée est d'environ $1,6 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$. Pour des irradiances supérieures, la saturation des pics les plus intenses et l'augmentation du bruit de fond induisent une chute des précisions des masses mesurées. Dans nos conditions, l'ensemble des pics de masse, qui avaient été présentés dans la thèse de P. Cassat (cf. Figure 63), sont détectés par LDI-TOF. Au cours de notre étude, l'évaluation de la présence de l'agent de mouture dans les lixiviats sera donc effectuée par détection des pics de masse spécifiques à la TEA.

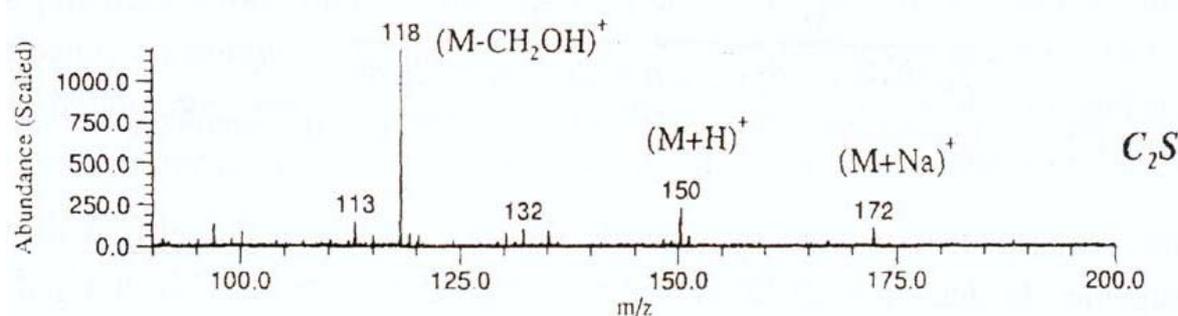


Figure 63 : Spectre LDI-FTICR d'un silicate dicalcique dopé avec 500 ppm de TEA (mode de détection positif, matrice : 2,5-DHB) [73].

Nous avons également réalisé des essais en mode de détection des ions négatifs. Dans ces conditions, l'analyse de l'agent de mouture par LDI-TOF n'apporte aucun résultat concernant la TEA. Le spectre obtenu avec une irradiance laser de $4 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ est très largement dominé par les pics de masse spécifiques des ions hypophosphite et métaphosphite (PO_2^- et PO_3^-) (cf. Figure 64).

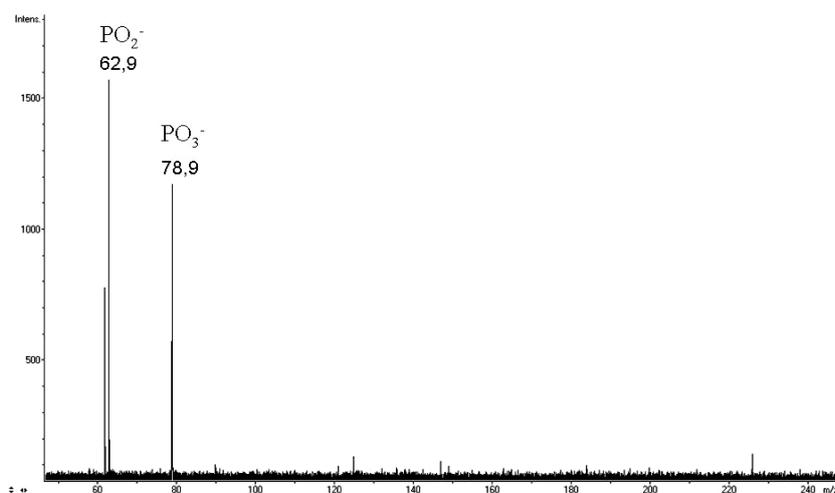


Figure 64 : Spectre LDI-TOF d'une solution à 1% d'agent de mouture (6000 ppm de TEA) en mode réflectron négatif.

La technique LDI-TOF en mode positif se révèle donc être efficace pour la caractérisation d'un agent de mouture à base de TEA. Ses avantages principaux résident dans la qualité de l'information obtenue (détection de la molécule active protonée ou cationisée) et surtout sur la simplicité et la rapidité de mise en œuvre d'une telle analyse (aucune préparation d'échantillon et analyse d'un dépôt en quelques minutes).

3.1.2 EVALUATION DU SEUIL DE DETECTION DE LA TEA DANS LES LIXIVIATS DE PATE DE CIMENT CEM I

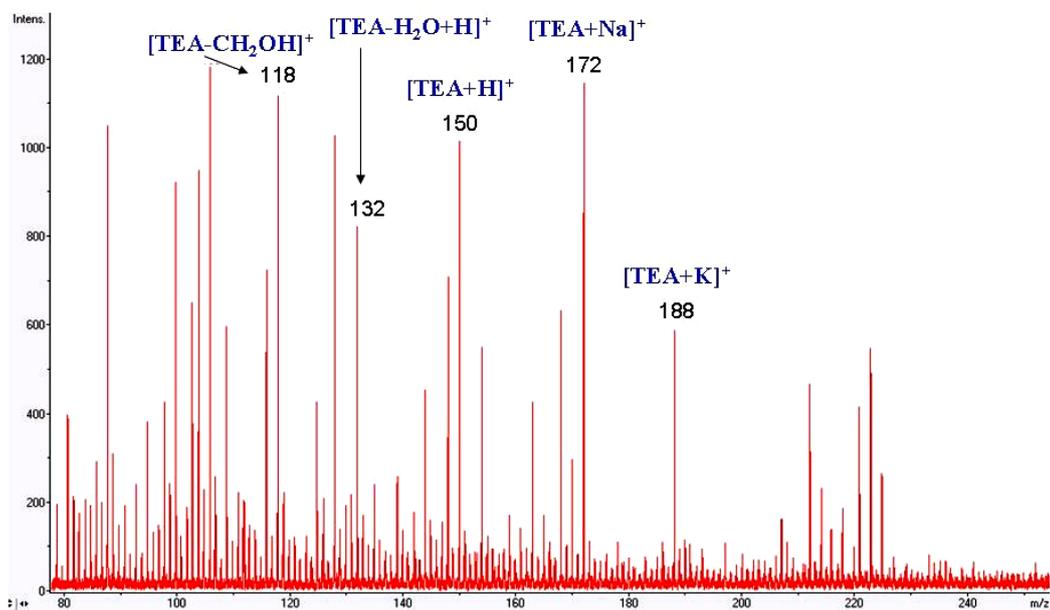
La technique LDI-TOF précédente a été utilisée pour analyser un lixiviat témoin dopé avec différentes quantités d'agent de mouture. Le lixiviat témoin est obtenu par lixiviation d'une pâte de ciment CEM I ne contenant aucun agent de mouture. La durée de l'essai est de 500 heures et la solution lixiviante est maintenue à pH = 5. L'analyse ICP-AES (cf. Tableau 10) montre que le constituant majoritaire du lixiviat est le calcium, ce qui est en accord avec le phénomène de décalcification des hydrates de la matrice cimentaire. La quantité de silicium lixiviée est 10 fois plus faible que celle du calcium à cause de la formation du gel de silice peu soluble à la surface de l'éprouvette (cf. paragraphe 1.5.1). Au bout de trois semaines d'essais, le rapport entre la quantité de calcium présente dans les lixiviats (mesurée par ICP-AES) et la quantité de calcium présente initialement dans le ciment (mesurée par fluorescence X) est de 0,5%.

	Concentration [ppm]
Ca	7514,2
K	1251,9
Na	260,6
Si	72,0
Al	6,4

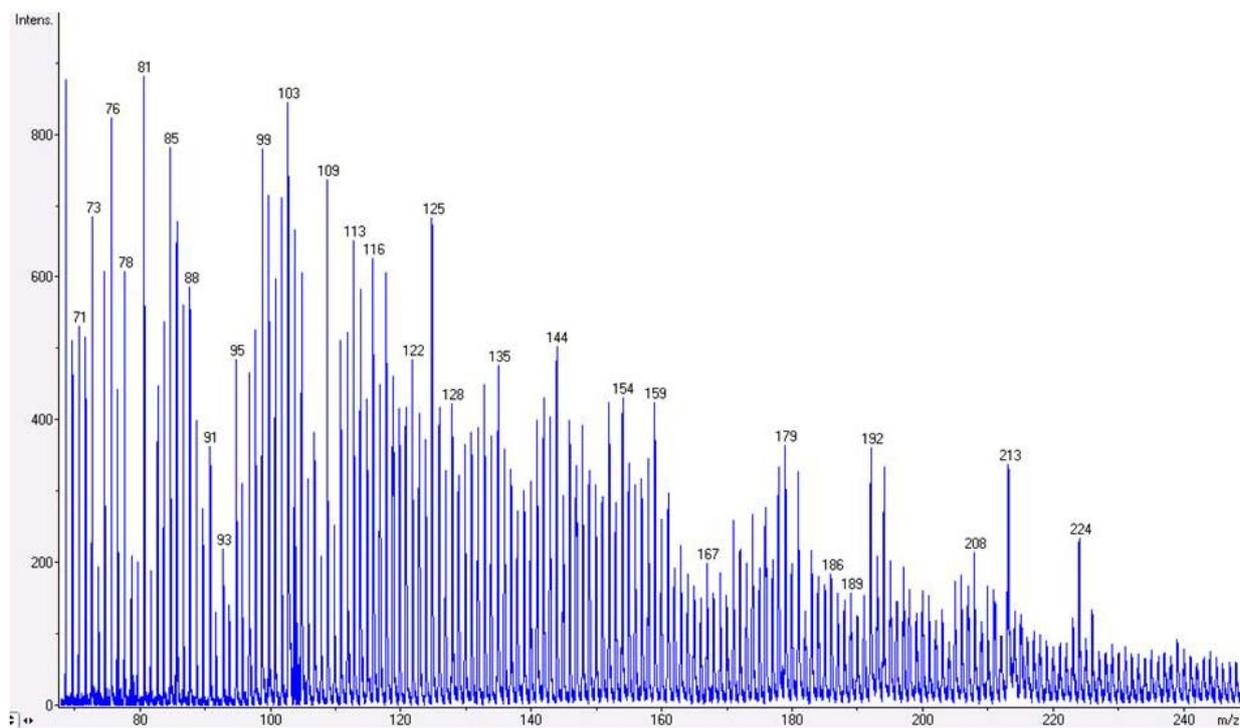
Tableau 10 : Composition minérale du lixiviat de ciment CEM I mesurée par ICP-AES

Le lixiviat obtenu a été dopé avec différentes quantités d'agent de mouture (de 1 ppm à 1000 ppm). Les solutions obtenues sont ensuite analysées par LDI-TOF en mode réflectron positif ($\lambda = 337$ nm). Le spectre obtenu après analyse d'un lixiviat dopé avec 100 ppm d'agent de mouture (soit 60 ppm de TEA) est présenté en Figure 65. Les conditions d'analyse sont les mêmes que précédemment, exceptée l'énergie laser qui a été augmentée de 10%. Les signaux relatifs à la molécule de TEA sont toujours significatifs, bien que le bruit de fond ait considérablement augmenté par rapport à l'analyse de solutions concentrées dans l'eau pure.

Pour les lixiviats dopés avec des quantités d'agent de mouture inférieures à 100 ppm (50 et 10 ppm), les signaux relatifs à la TEA ne sont plus significatifs.



(A)



(B)

Figure 65 : Spectre LDI-TOF d'un lixiviat dopé avec 100 ppm d'agent de mouture (60 ppm d'agent de TEA ; mode réflectron positif) (A) et spectre LDI-TOF d'un lixiviat non dopé (B)

Le protocole précédent est efficace en ce qui concerne la caractérisation de l'agent de mouture ajouté à un lixiviat témoin (obtenu après 500 heures de lixiviation d'une pâte de ciment CEM I non adjuvantée), avec une limite de détection de 100 ppm pour l'agent de mouture, soit 60 ppm de TEA. Ceci est dû au fait que les éléments inorganiques absorbent une partie de l'énergie apportée pour désorber et ioniser la molécule cible. De plus, les lixiviats sont la cause d'une augmentation sensible du bruit de fond.

Dans le paragraphe suivant nous allons évaluer dans quelle mesure l'utilisation d'une matrice organique permet d'optimiser la technique d'ionisation laser pour la détection de la TEA dans un liquide fortement chargé en éléments inorganiques.

3.2 ANALYSE DE L'AGENT DE MOUTURE AC-TEA PAR MALDI-TOF

3.2.1 DETECTION DES IONS SPECIFIQUES A L'AGENT DE MOUTURE PAR MALDI-TOF

L'utilisation d'une matrice organique peut permettre de favoriser la désorption et l'ionisation d'une molécule cible.

Les études existantes sur la détection de petites molécules à base d'amines en solution font toutes référence à la 2,5-DHB comme matrice dans le cadre d'une analyse MALDI. D'autres matrices ont été testées, mais l'excellente capacité de la 2,5-DHB à cristalliser la rend optimale pour l'analyse de lixiviats.

L'étude de l'agent de mouture par la technique MALDI-TOF est réalisée par analyse d'une solution à 600 ppm de TEA dans l'eau (0,1% d'agent de mouture) dont 10 µl sont mélangés à 10 µl d'une solution de 2,5-DHB à 1 M. 1 µl est déposé et séché sur la plaque d'analyse. L'irradiance laser utilisée est d'environ 1,0 10⁷ W/cm². Le tube de temps de vol est configuré en mode réflectron positif. Le spectre obtenu est présenté en Figure 66. La calibration de l'appareil est effectuée en interne sur 2 signaux correspondants à la matrice 2,5 DHB. Le spectre de masse obtenu ne présente plus de signaux significatifs à m/z 132 et 118 (fragments de la TEA). La capacité de désorber et d'ioniser sans fragmentation la molécule cible est une particularité (et un avantage considérable) de la technique MALDI. De plus, l'utilisation de la 2,5-DHB a pour effet ici de favoriser très largement la formation de l'ion protoné [TEA+H]⁺ au détriment des ions formés par des adduits avec le sodium et le potassium qui ne sont plus détectables (cf. Figure 61).

Enfin, la calibration interne, ainsi que le gain de rapport signal/bruit obtenu grâce à la l'utilisation d'une matrice, permettent d'augmenter les résolutions des pics de masse et donc d'affiner les précisions sur les masses mesurées qui sont de 3 ppm pour l'ion [TEA+H]⁺ et de 12 ppm pour l'ion [DEA+H]⁺.

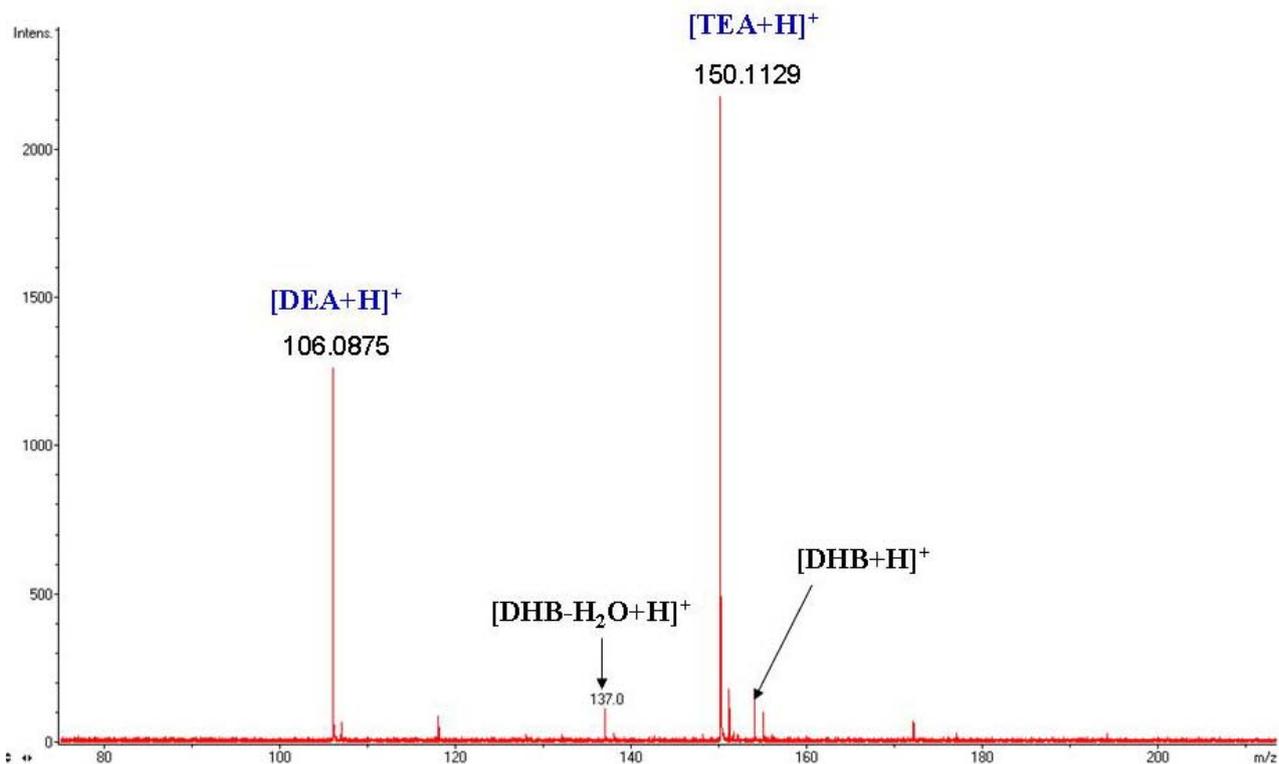


Figure 66 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 0,1% d'agent de mouture dans l'eau ultra-pure (600 ppm de TEA) ; Matrice 2,5-DHB, mode réflectron positif..

La technique MALDI-TOF permet d'augmenter considérablement la qualité du spectre de masse de l'agent de mouture. Pour chacun des constituants de l'agent de mouture, la formation des ions se résume à la protonation des molécules initiales (TEA et DEA), ce qui simplifie considérablement le spectre et donc l'analyse.

Dans le cas de l'analyse des ions négatifs issus de l'ionisation MALDI de l'agent de mouture, les résultats sont les mêmes que dans le cas précédent : aucun ion relatif aux composés aminés constituant l'agent de mouture n'est détecté. L'unique pic de masse détecté est spécifique à la matrice 2,5-DHB (cf. Figure 67).

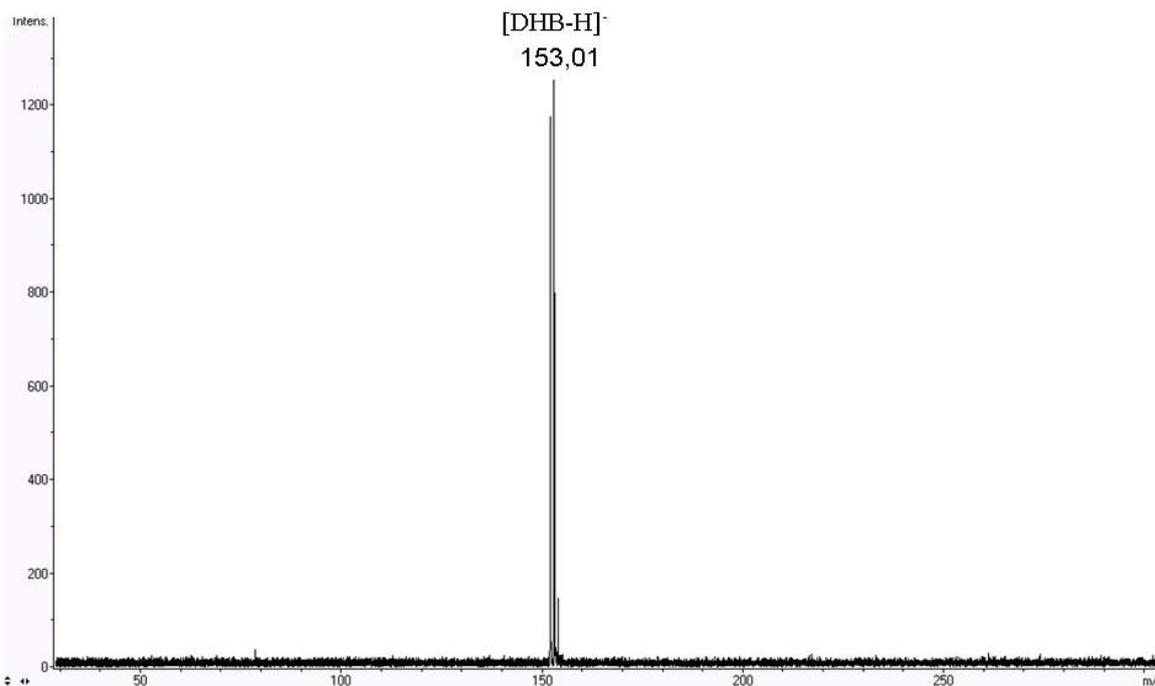


Figure 67 : Spectre de masse MALDI-TOF de l'agent de mouture en mode négatif en présence de matrice 2,5-DHB.

3.2.2 OPTIMISATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX POUR L'ANALYSE DES LIXIVIATS DE PATE DE CIMENT CEM I

Etant donné la qualité des résultats obtenus lors de l'analyse de l'agent de mouture par MALDI-TOF, nous avons utilisé cette méthode pour la détection de traces d'agent de mouture à base de TEA dans les lixiviats de ciment CEM I. L'importante charge minérale du lixiviat perturbe la cristallisation de la matrice et diminue la qualité de l'ionisation/désorption de l'analyte. Pour limiter cet effet et afin d'obtenir une cristallisation plus homogène, la concentration de la matrice a été augmentée jusqu'à 2M.

Les lixiviats sont dopés avec différentes quantités d'agent de mouture (de 10 ppb à 100 ppm). La Figure 68 présente le spectre obtenu à partir de l'analyse MALDI-TOF d'un lixiviat dopé avec 100 ppb d'agent de mouture (60 ppb de TEA). Un pic de très faible intensité est détectable à m/z 150 $[M+H]^+$. Par comparaison, l'intensité de celui-ci ($I = 500$) est plus de trois fois supérieure à l'intensité du bruit de fond ($I = 100$), le pic à m/z 150 peut donc être considéré comme significatif.

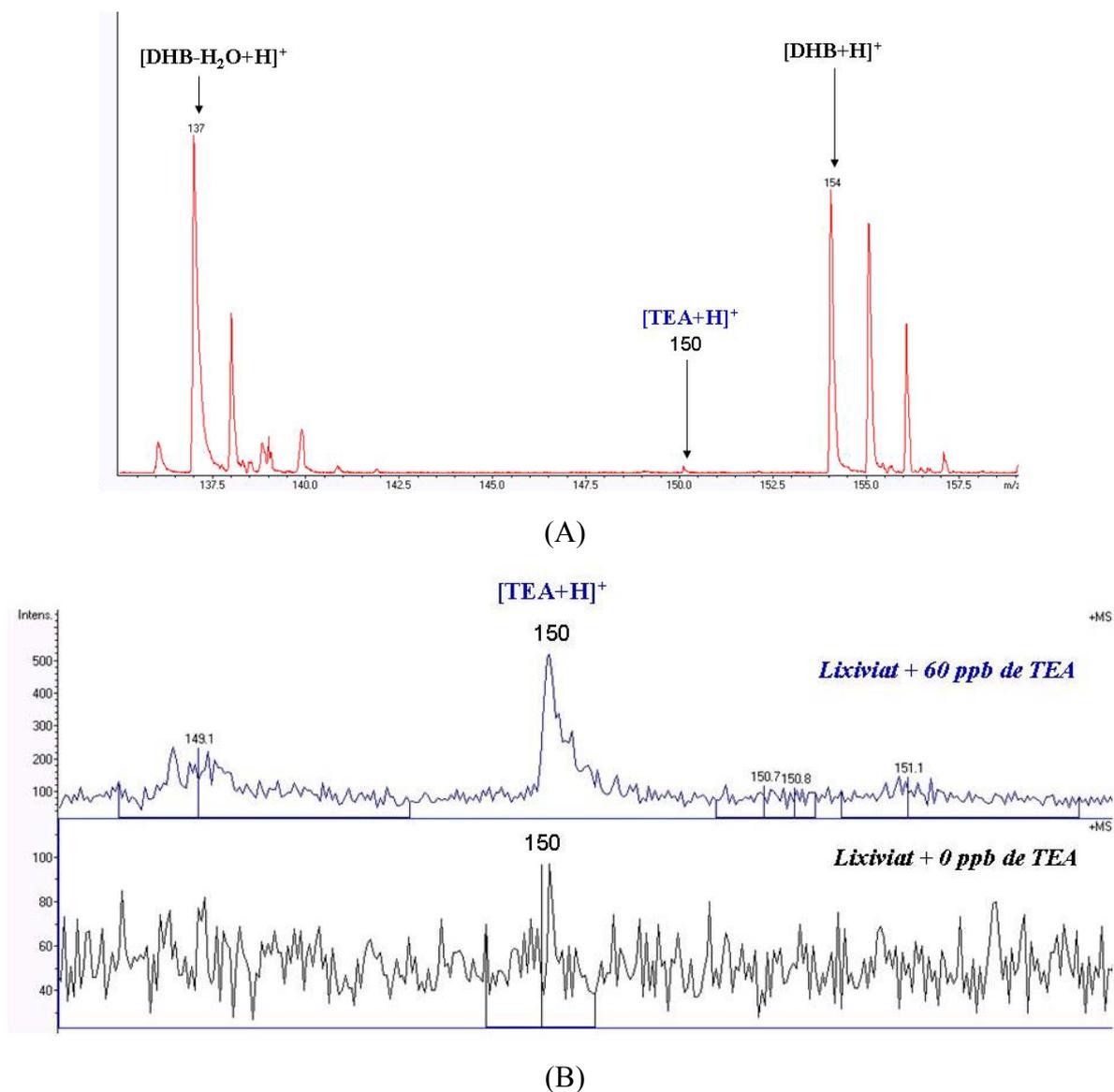


Figure 68 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat dopé avec 100 ppb d'agent de mouture (60 ppb de TEA) (A) et comparaison de l'intensité obtenue, pour l'ion m/z 150 après analyse de lixiviats avec 60 ppb de TEA et sans TEA (B).

Lors de l'analyse MALDI-TOF des lixiviats dopés avec des traces d'agent de mouture, les signaux spécifiques aux ions $[TEA+K]^+$, $[TEA+Na]^+$ et les signaux relatifs aux ions fragments ne sont pas observés. Seul l'ion correspondant à la TEA protonée est détectable. Pour les lixiviats dopés entre 10 ppm et 100 ppb d'agent de mouture, l'ion relatif à la DEA n'est pas observé. Concernant la détection de l'ion $[TEA+H]^+$, la méthode MALDI-TOF en mode réflectron positif se révèle très sensible (limite de détection de 100 ppb) et constitue une technique qui devrait être efficace pour l'analyse des lixiviats qui seront obtenus après lixiviation de pâte de ciment formulée avec de l'agent de mouture à base de TEA.

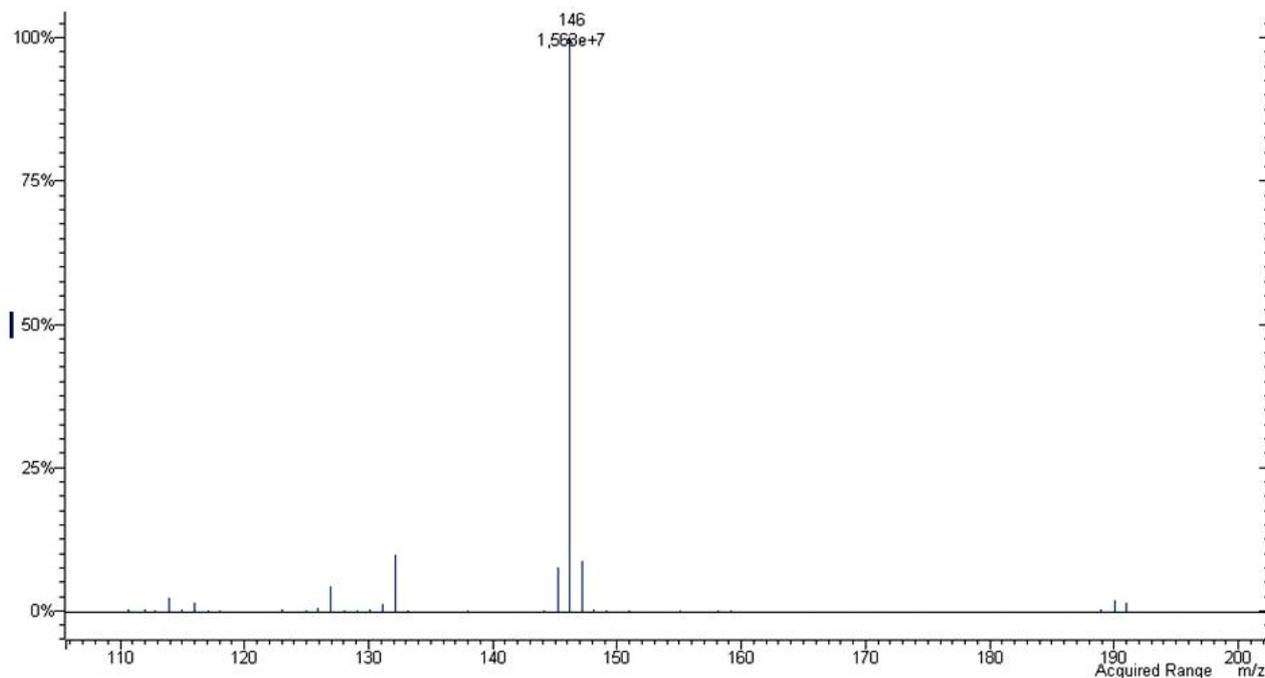
3.3 ANALYSE DE L'AGENT DE MOUTURE AC-TEA PAR PY-THM-MS

3.3.1 DETECTION DES IONS SPECIFIQUES A L'AGENT DE MOUTURE PAR PY-THM-MS

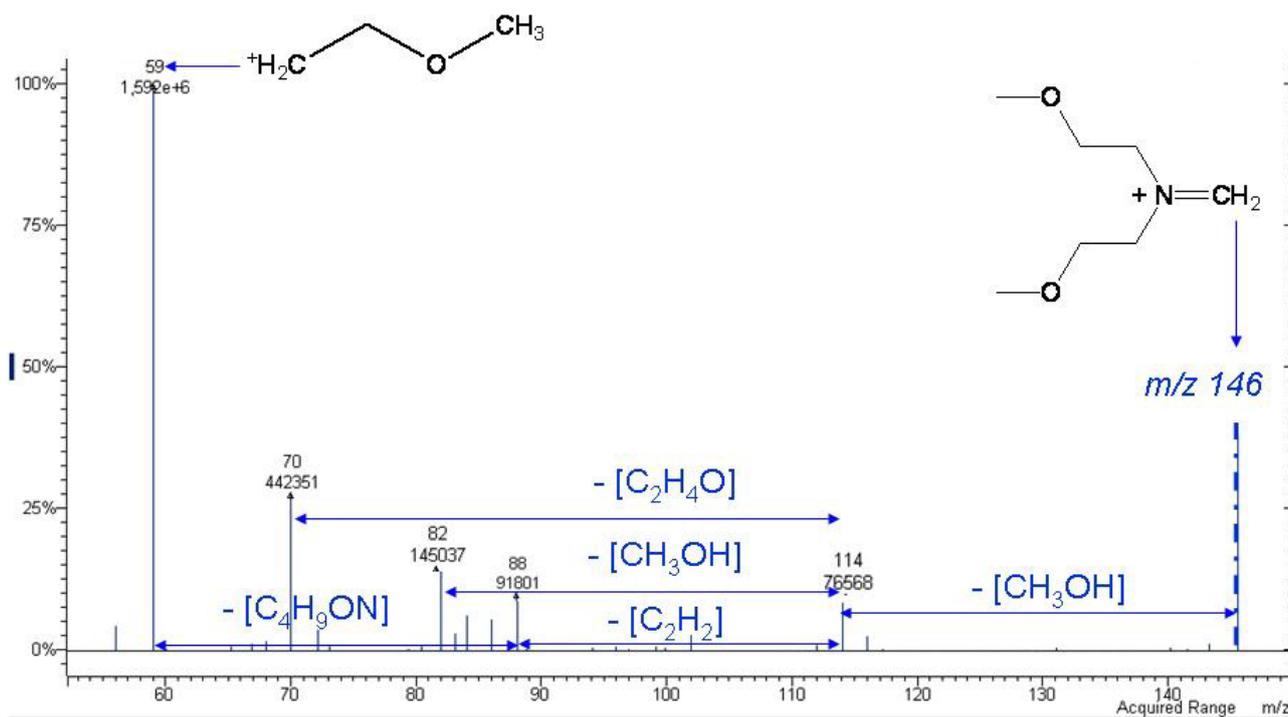
La technique de pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse, que nous avons mise au point et présentée dans le chapitre précédent, est utilisée pour déterminer l'empreinte spectrale de l'agent de mouture. La spectrométrie de masse MS/MS est ensuite utilisée pour établir la nature des ions détectés. L'efficacité de l'agent méthylant TMAH pour l'analyse d'agent de mouture à base de TEA, au cours de l'utilisation de techniques pyrolytiques, a été mise en évidence dans l'étude de P. Cassat [73]. L'agent méthylant permet de former des produits de pyrolyse apolaires. L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle augmente nettement la sensibilité en limitant l'adsorption des produits dans la zone de pyrolyse, dans le système d'injection ou dans la colonne capillaire. De plus, les pyrolysats obtenus en présence d'agent méthylant sont généralement plus caractéristiques des composés initiaux car les groupements thermolabiles (fonctions alcools, carboxyliques...) sont stabilisés par l'adjonction du groupement méthyle. Les analyses réalisées par P. Cassat font intervenir un montage Py-GC-FID, les molécules résultantes de la pyrolyse méthylée étant caractérisées par leur temps de rétention sur la colonne du chromatographe.

L'avantage de notre dispositif est qu'il est équipé d'un spectromètre de masse à triple quadripôle. Nous allons donc pouvoir identifier les espèces ioniques résultant de la Py-THM de l'agent de mouture à base de TEA.

Une solution à 1000 ppm d'agent de mouture (600 ppm de TEA) dans l'eau ultra-pure est mélangée volume à volume à une solution à 2% de TMAH. La température de pyrolyse a été fixée à 750°C et l'énergie d'impact électronique utilisée est de 70 eV. Le spectre de masse obtenu, présenté en Figure 69A, présente un signal très intense pour m/z 146. La sélection puis la fragmentation de l'espèce ionique à m/z 146 conduisent au spectre de masse MS/MS présenté en Figure 69B. Les signaux relatifs aux ions fragments comportent des écarts correspondant à la perte successive de deux molécules de méthanol, d'éthylène et d'oxyde d'éthylène. Enfin le signal intense à m/z 59 correspond au dérivé méthylé de la chaîne éthanolique constituant la TEA. La structure de l'ion proposé à m/z 146 est présentée en Figure 69B. Elle correspond au dérivé méthylé du fragment détecté par LDI-TOF à m/z 118 [TEA-CH₂OH]⁺.



(A)



(B)

Figure 69 : Spectre de masse Py-THM-MS d'une solution à 0,1% d'agent de mouture (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné et fragmenté à m/z 146 (B).

Dans nos conditions, l'analyse de l'agent de mouture par Py-THM-MS permet donc de détecter un ion caractéristique de la molécule de TEA à m/z 146. En effet, la molécule identifiée par MS/MS correspond au dérivé méthylé du fragment à m/z 118 identifié lors des analyses LDI-TOF. Lors de l'utilisation du TMAH, la réaction de méthylation assistée thermiquement est décrite comme plus rapide que les processus de fragmentation pyrolytique [91]. Le mécanisme proposé pour l'obtention du fragment de TEA à m/z 146 est présenté en Figure 70.

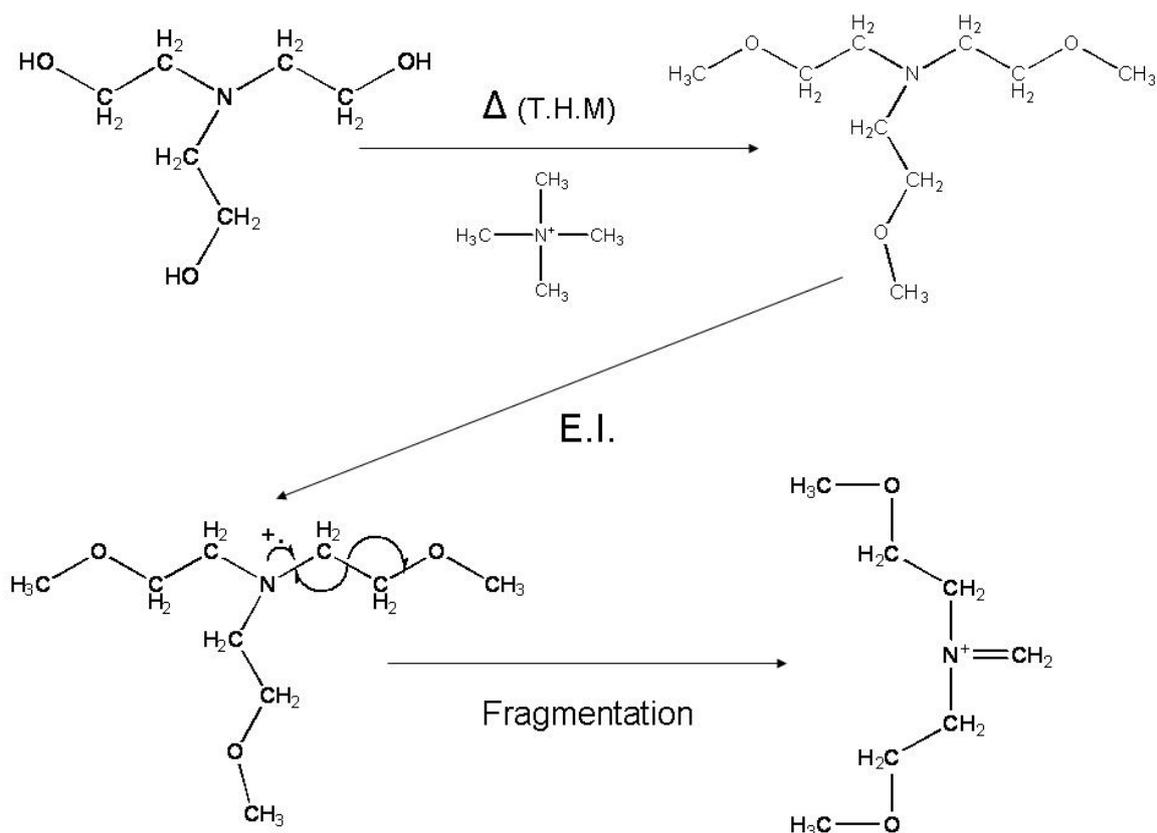
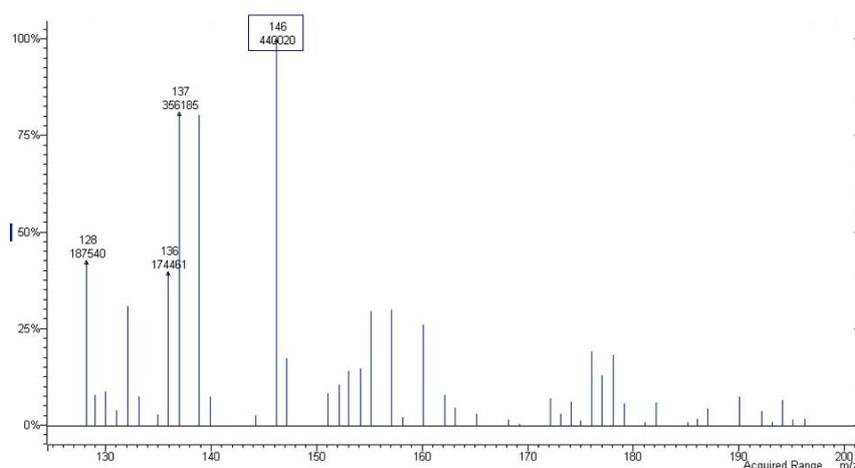


Figure 70 : Schéma du mécanisme proposé pour la formation de l'ion à m/z 146 par Py-THM-MS

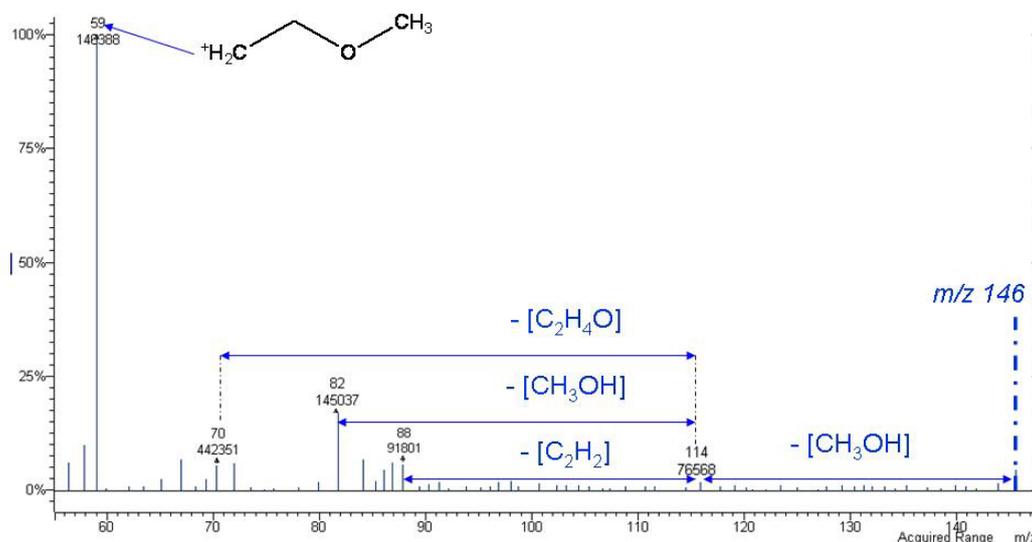
La technique Py-THM-MS est donc adéquate pour caractériser un agent de mouture à base de TEA. Le prochain paragraphe est consacré à l'application de cette technique pour l'analyse de traces d'agent de mouture dans le lixiviat témoin.

3.3.2 EVALUATION DU SEUIL DE DETECTION DE LA TEA DANS LES LIXIVIATS DE PATE DE CIMENT CEM I

Le lixiviat témoin obtenu à partir de la lixiviation dynamique d'une pâte de ciment CEM I (sans adjuvant) est dopé avec différentes quantités d'agent de mouture (de 1 ppm à 1000 ppm). 30 μ l de lixiviat dopé sont mélangés avec 10 μ l d'une solution de TMAH à 20%. La température de pyrolyse est fixée à 750°C. Le spectre obtenu est présenté en Figure 71A. Pour une gamme de m/z 125 à 200, l'ion le plus intense est obtenu à m/z 146. La sélection et la fragmentation de l'espèce ionique correspondante selon la technique MS/MS conduit au spectre en Figure 71B. Les signaux spécifiques aux ions fragments présentent toujours les écarts relatifs à la perte successive de deux molécules de méthanol, d'éthylène et d'oxyde d'éthylène, et le signal à m/z 59 relatif au dérivé méthylé de l'éthanol est toujours significatif.



(A)



(B)

Figure 71 : Spectre de masse Py-THM-MS d'un lixiviat dopé avec 10 ppm d'agent de mouture (6 ppm de TEA) (A) et MS/MS de l'ion à m/z 146 (B)

Pour des lixiviats dopés avec des quantités d'agent de mouture inférieures à 10 ppm, la présence de nombreux signaux parasites, a pour conséquence de ne plus permettre la détection de signaux significatifs correspondant à la TEA par la technique Py-THM-MS. Pour de telles concentrations de TEA dans le lixiviat témoin, l'analyse MS/MS ne permet pas non plus d'obtenir d'informations relatives à cet agent de mouture.

3.4 CONCLUSIONS

Les techniques de spectrométrie de masse par ionisation laser (LDI-TOF et MALDI-TOF) ainsi que par pyrolyse assistée d'un agent méthylant (Py-THM-MS/MS) sont efficaces pour la caractérisation d'un agent de mouture à base de TEA. Dans le cas de l'analyse des lixiviats dopés en agent de mouture, la technique Py-THM-MS est relativement efficace puisqu'elle permet de caractériser un dérivé méthylé du fragment de TEA à m/z 146 avec une limite de détection de 10 ppm d'agent de mouture (soit 6 ppm de TEA). Cependant, les techniques d'ionisation laser permettent d'abaisser cette limite. L'utilisation de la méthode d'ionisation MALDI comparativement à la LDI, nous a permis d'homogénéiser la formation des ions (seul l'ion spécifique à la molécule protonée est détecté). De plus, sur les lixiviats dopés en agent de mouture, le seuil de détection de la molécule de TEA atteint par MALDI-TOF est de 100 ppb, contre 100 ppm pour la technique LDI-TOF.

Parmi l'ensemble des méthodes présentées dans ce travail, la technique MALDI-TOF se révèle être extrêmement sensible et constitue donc la méthode la plus adéquate pour évaluer la qualité du piégeage de l'agent de mouture à base de TEA par la matrice cimentaire.

Chapitre 4 :

Mise au point d'une nouvelle technique de détection des constituants du superplastifiant à base de PCE dans les lixiviats de ciment CEM I

4 MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE TECHNIQUE DE DÉTECTION DES CONSTITUANTS DU SUPERPLASTIFIANT À BASE DE PCE DANS LES LIXIVIATS DE CIMENT CEM I

Le superplastifiant à base de PolyCarboxylate-Ester (PCE) est obtenu par greffage partiel (estérification) de PolyOxyde d'Éthylène (POE) sur les fonctions carboxyliques du Poly(Acide MéthAcrylique) (PAMA), (cf. Figure 42). Le PAMA constitue le squelette du PCE et permet l'adsorption du copolymère sur les grains de ciment en cours d'hydratation. Les POE greffés sur les fonctions carboxyliques du PAMA permettent d'assurer la stabilisation stérique des complexes grains de ciment/copolymère à l'origine du phénomène de dispersion. Ce phénomène garantit alors l'obtention d'une pâte de ciment très dense qui confère au produit final durci d'excellentes propriétés mécaniques et une durabilité optimale. En plus des POE greffés sur le PAMA constituant le copolymère PCE, le superplastifiant comporte en moyenne 1% de POE libre résidu de polymérisation, lequel ne présente aucune propriété fluidifiante [47, 56].

L'objectif de ce travail est de mettre au point une méthode de détection sélective des constituants PCE et POE du superplastifiant commercial dans les lixiviats de ciment CEM I obtenus selon le protocole de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE. La méthode développée devra permettre d'obtenir un signal caractéristique du copolymère PCE et du POE libre. Enfin, la technique doit être suffisamment sensible de manière à pouvoir étudier les traces de superplastifiants dans les lixiviats de ciment CEM I.

Ce développement est effectué à partir des deux techniques analytiques présentées précédemment : d'une part, de l'ionisation/désorption laser assistée par matrice couplée au spectromètre de masse à temps de vol (MALDI-TOF-MS) et, d'autre part, la pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py-MS). Après avoir déterminé les empreintes spectrales du POE par MALDI-TOF et Py-MS, nous avons centré nos travaux sur le PAMA constituant le squelette du copolymère. Les différentes techniques ont été adaptées de manière à détecter des ions comportant une structure caractéristique du polymère PAMA ou de son monomère (l'acide méthacrylique) dans le superplastifiant commercial. Les différentes techniques d'ionisation laser ont permis d'obtenir des résultats nécessaires à leur caractérisation. Toutefois, les seuils de détection nécessaires à l'étude de traces dans les lixiviats n'ont été atteints que grâce au développement d'une méthode par pyrolyse. Celle-ci produit une hydrolyse avec méthylation assistée thermiquement, qui est couplée à la spectrométrie de masse (Py-THM-MS). Les deux techniques ont été optimisées pour pouvoir obtenir la meilleure sensibilité possible malgré l'importante charge minérale des lixiviats.

4.1 ETUDE DU POLYMÈRE CONSTITUANT LES CHAÎNES LATÉRALES DU PCE : LE POE

L'ionisation/désorption laser assistée par matrice (MALDI) est une méthode d'ionisation douce. Elle favorise le passage en phase gazeuse d'ions moléculaires intacts, et ceci pour des solutions très faiblement concentrées en molécules cibles. Dans la partie précédente de cette étude, la technique MALDI s'est révélée très efficace, nous allons donc l'utiliser pour l'étude des polymères constituant le PCE.

4.1.1 ANALYSES MALDI-TOF

Une solution à 1% de POE, utilisé pour la synthèse du copolymère, est mélangée volume à volume avec la solution de matrice 2,5-DHB (2 M). Le spectromètre de masse est utilisé en mode réflectron en ions positifs à une irradiance laser de $2 \cdot 10^7$ W/cm². Le spectre de masse MALDI-TOF est présenté en Figure 72 (la mesure des masses a été effectuée après calibration interne des spectres à l'aide du PEG de masse molaire moyenne égale à 600 Da). Trois distributions sont observables. Pour chacune d'elles, l'écart entre les pics d'oligomères correspond bien au monomère du POE : C₂H₄O, soit 44.02 Da.

La distribution majoritaire présente l'ensemble des oligomères du POE : [HO-POE_n-CH₃+Na]⁺ avec n variant de 11 à 27. Le pic le plus intense est obtenu pour m/z 803,462 Da et correspond à l'oligomère composé de 17 motifs de POE α-hydroxyle ω-méthoxy et cationisé par du sodium [HO-POE₁₇-CH₃+Na]⁺. La seconde distribution correspond à du POE α-hydroxyle ω-méthoxy protoné [HO-POE_n-CH₃+H]⁺ avec n variant de 12 à 20. Cette distribution est maximale pour m/z 693,417 Da correspondant à l'oligomère [HO-POE₁₅-CH₃+H]⁺. Enfin, la distribution minoritaire correspond à une cationisation par du potassium : [HO-POE_n-CH₃+K]⁺ avec n variant de 14 à 19. Le maximum de cette distribution est atteint pour m/z 819,433 Da correspondant à l'oligomère [HO-POE₁₇-CH₃+K]⁺ (cf. Tableau 11).

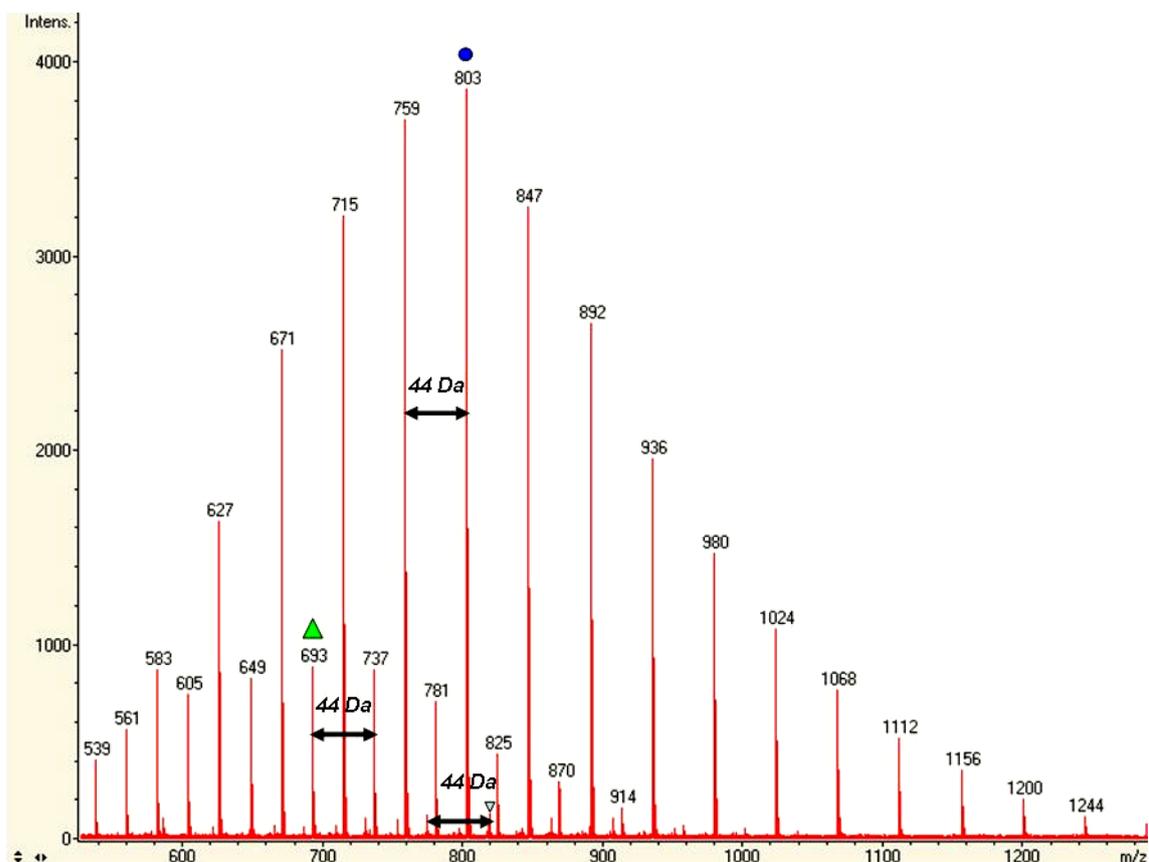


Figure 72 : Spectre de masse MALDI-TOF (mode réflectron ions positifs) d'une solution à 1% de POE dans l'eau ultra-pure, Matrice : 2,5-DHB.

m/z calculé	m/z mesuré	formule	Précision [ppm]	
803,461	803,462	$\left[\text{HO} \left(\text{CH}_2 \right)_3 \text{O} \right]_{17} \text{CH}_3, \text{Na}^+$	1,2	●
819,435	819,433	$\left[\text{HO} \left(\text{CH}_2 \right)_3 \text{O} \right]_{17} \text{CH}_3, \text{K}^+$	2,5	▽
693,426	693,417	$\left[\text{HO} \left(\text{CH}_2 \right)_3 \text{O} \right]_{15} \text{CH}_3, \text{H}^+$	13	▲

Tableau 11 : Interprétation de certains pics de masse obtenus après analyse MALDI-TOF du POE.

L'analyse MALDI-TOF en mode réflectron positif est efficace pour l'identification du POE utilisé pour synthétiser le superplastifiant. De plus, avec nos conditions expérimentales, les précisions sur les masses mesurées permettent de déterminer la nature des fonctions terminales du polymère. L'analyse MALDI-TOF démontre que l'un des polymères utilisés pour la synthèse du PCE est un POE α -hydroxyle ω -méthoxy de masse molaire moyenne comprise entre 700 de 800 Da.

4.1.2 ANALYSES LDI-TOF

L'analyse LDI-TOF du POE est effectuée par dépôt et séchage à l'air d'une solution à 10% de POE témoin. Le spectromètre de masse est utilisé en mode réflectron en ions positifs. Le spectre de masse obtenu (cf. Figure 73) présente une distribution de polymère dont les oligomères sont espacés de 44,026 Da, ce qui correspond à la masse molaire du motif oxyde d'éthylène. L'ion dont le signal est le plus intense est m/z 583,328. Il correspond à un oligomère avec 12 motifs présentant les groupements terminaux méthyle et hydroxyle, l'ensemble étant cationisé par du sodium. Les oligomères de POE obtenus après analyse LDI-TOF sont identiques à ceux obtenus majoritairement lors de l'analyse MALDI-TOF : $[\text{HO-POE}_n\text{-CH}_3\text{+Na}]^+$. Cependant, en LDI-TOF, la distribution est plus restreinte. Les oligomères observés comportent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène variant de $n = 8$ à $n = 19$. Le POE peut donc être ionisé sous forme d'ions quasi-moléculaires intacts sans utilisation de matrice. En revanche, cette technique est moins efficace que la technique MALDI-TOF : le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène maximum détecté se limite à $n = 19$. Le rapport signal sur bruit ainsi que les résolutions des pics sont plus faibles que ceux obtenus dans le cas d'une analyse MALDI. Ceci montre que la qualité du spectre de masse diminue en l'absence d'une matrice qui protège les molécules et favorise leur ionisation.

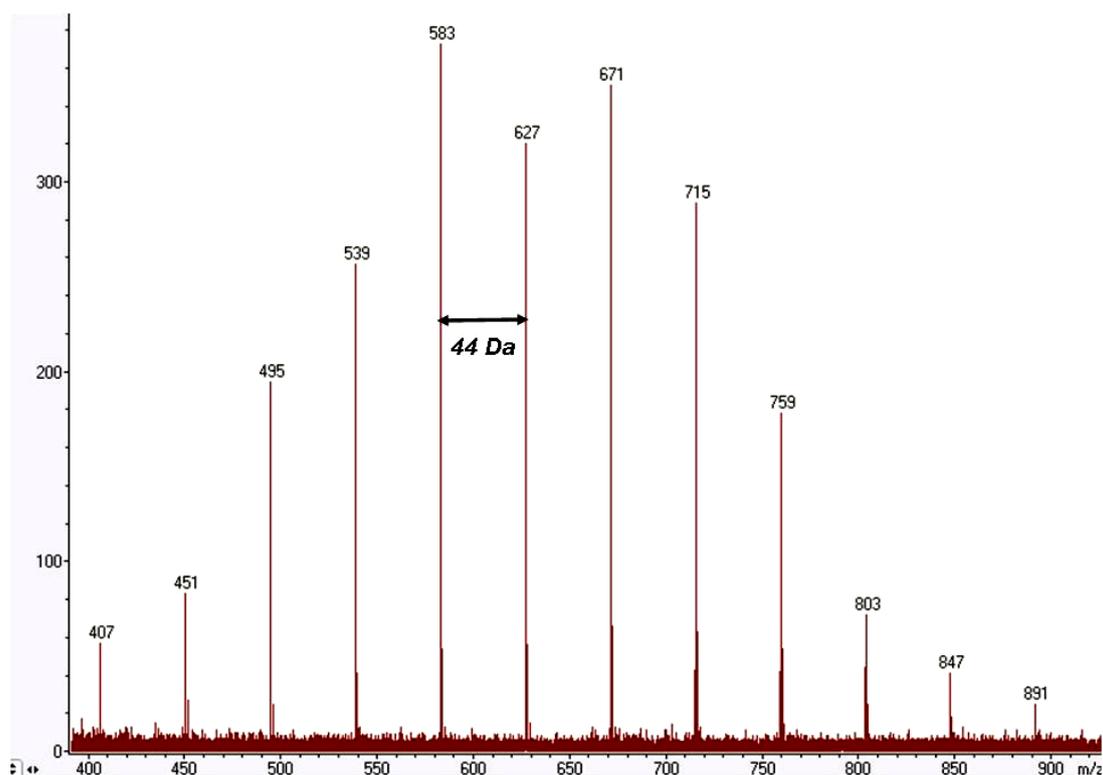


Figure 73 : Spectre de masse LDI-TOF d'une solution à 10% de POE dans l'eau ultra-pure (mode réflectron positif).

Dans l'objectif de l'analyse de traces, la technique LDI-TOF est moins performante que la méthode MALDI. En effet, en terme de sensibilité, comme dans le cas de l'agent de mouture à base de TEA, l'utilisation de matrices lors de l'ionisation laser permet de diminuer sensiblement les limites de détection obtenues par ionisation laser directe (LDI). Ces limites de détection sont de 1 ppm de POE par la technique MALDI et de 100 ppm de POE par la technique LDI.

4.1.3 ANALYSES PY-MS

La technique Py-MS est une technique d'analyse très couramment utilisée pour caractériser rapidement de très nombreux polymères. L'analyse du POE par Py-MS est réalisée par pyrolyse de 5 µl d'une solution à 1000 ppm de polymère dans l'eau ultra-pure. La température de pyrolyse a été optimisée afin d'avoir un signal intense et caractéristique de la molécule étudiée. (cf. Figure 74).

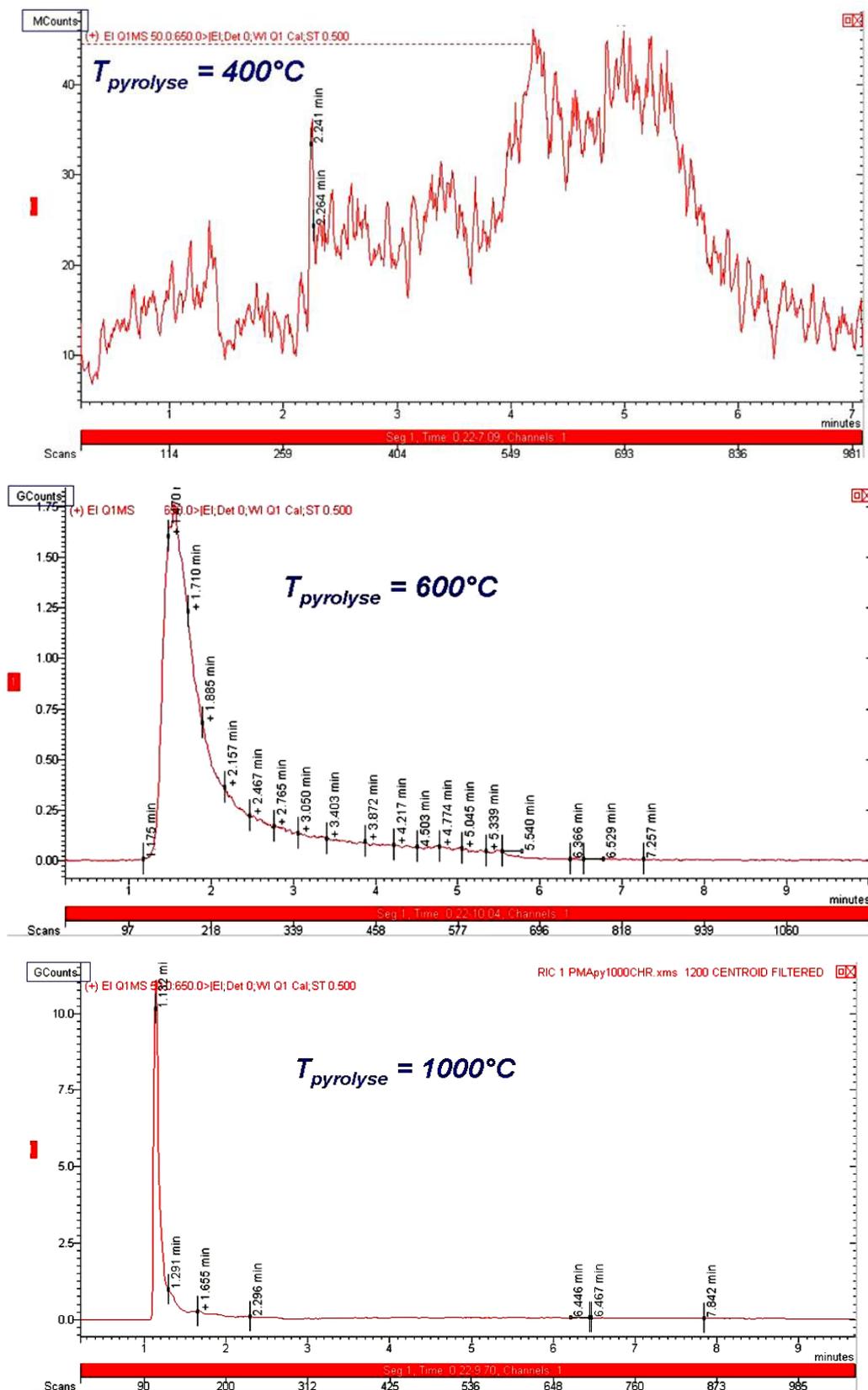


Figure 74 : Pyrogrammes d'une solution à 0,1% de POE pour différentes températures de pyrolyse (400, 600 et 1000°C)

Pour des températures inférieures ou égales à 400°C, les pyrogrammes obtenus montrent que le courant ionique total est faible. La production d'ions résultant de la pyrolyse et de l'ionisation électronique est donc faible pour la gamme de masse étudiée. Pour des températures comprises entre 400 et 600°C, les pyrogrammes présentent un signal dont l'intensité augmente jusqu'à la valeur optimale de 600°C. Pour des températures de pyrolyse supérieures à 600°C, la largeur du signal obtenue diminue sensiblement. Ceci est probablement dû au fait que, pour des températures supérieures à 600°C, la pyrolyse du polymère conduit progressivement aux produits classiques de la pyrolyse « complète » de composés organiques : petites molécules et structures aromatiques (benzène, méthylbenzène...). La température optimale choisie pour la pyrolyse du POE est donc fixée à 600°C.

L'ionisation est réalisée par impact électronique à 70 eV (cf. Figure 75A). Le spectre de masse présente un pic intense à m/z 86. Les fragments ionisés lors de l'analyse MS/MS (cf. Figure 75B) sont obtenus soit par perte des radicaux CH_3 , CH_3CH_2 ; soit par la perte simultanée de cétène ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) neutre et de radical hydrogène. L'ion à m/z 86 correspond donc à un cétène issu de la pyrolyse flash du POE dont la structure proposée est présentée en Figure 75B.

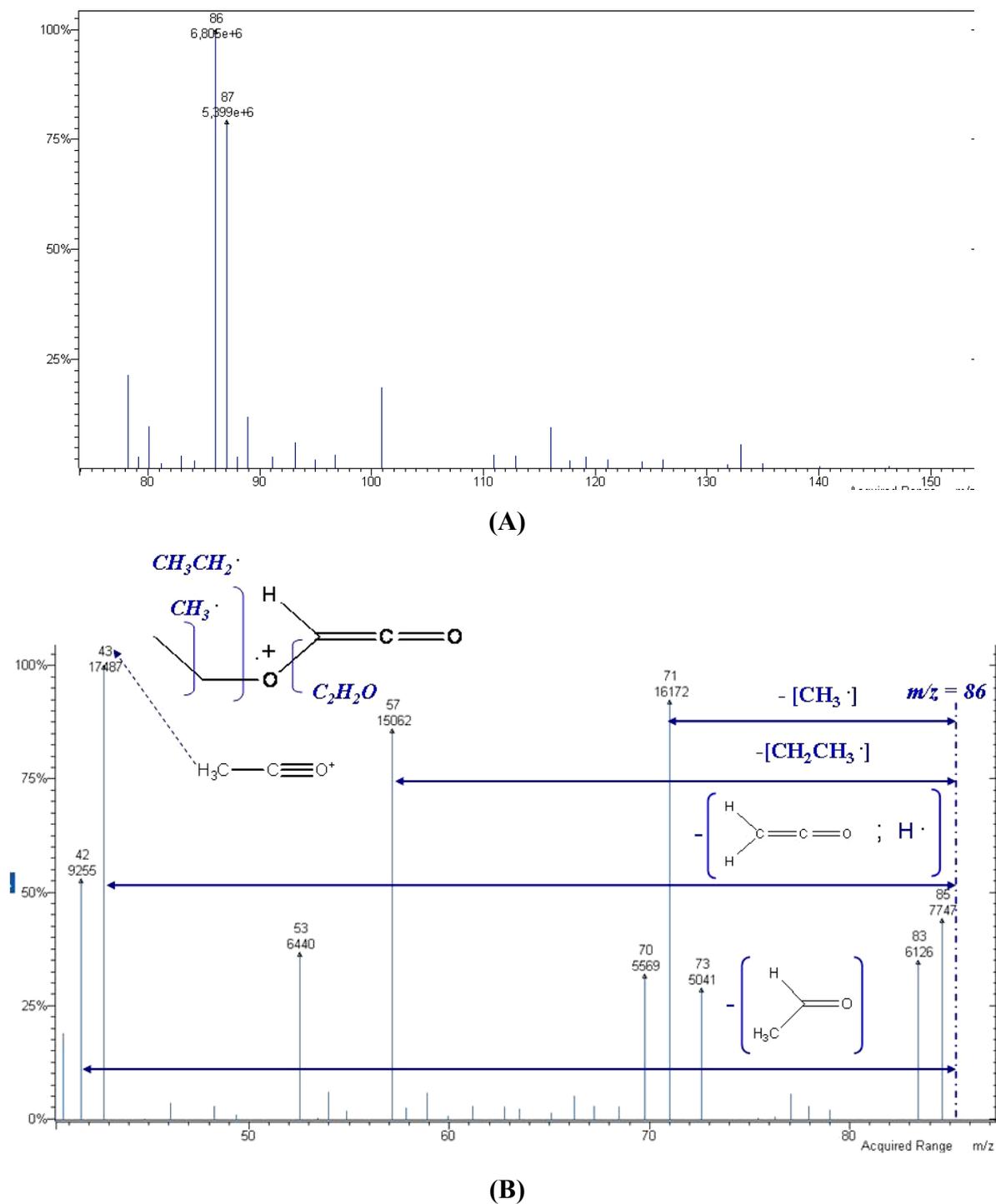


Figure 75 : Spectre de masse du pyrolysat d'une solution à 1% de POE (A) et sélection et fragmentation de l'ion à m/z 86.

Le cétène identifié par la technique Py-MS comporte un dérivé du motif oxyde d'éthylène, il s'agit donc bien d'un fragment du polymère POE. La méthode présentée dans ce travail permet donc bien de caractériser le polymère POE. Cependant le seuil de détection obtenus grâce à cette technique est équivalent à celui obtenu en LDI : Seuil de détection de 100 ppm de POE dans le lixiviat de ciment CEM I.

4.1.4 EVALUATION DES SEUILS DE DETECTION DU POE DANS LES LIXIVIATS DE PATE DE CIMENT CEM I

Parmi les trois méthodes d'analyse présentées, la technique MALDI-TOF est significativement plus sensible que la Py-MS et la LDI-TOF. Afin d'évaluer le seuil de détection de cette technique, des solutions constituées par du lixiviat témoin (composition présenté en paragraphe 3.1.2) dopé avec différentes quantités de POE (de 100 ppb à 1000 ppm) ont été analysées. Le lixiviat témoin est obtenu par lixiviation d'une pâte de ciment CEM I ne contenant aucun superplastifiant. La durée de l'essai est de 500 heures et la solution lixivante est maintenue à pH = 5. La composition de ce lixiviat est présentée en Tableau 10.

L'analyse MALDI-TOF du lixiviat témoin dopé avec du POE est réalisée en mode réflectron positif. Le spectre de masse présenté en Figure 76 correspond à l'échantillon dopé avec 1 ppm de POE. Un signal correspondant à une distribution de POE α -hydroxyle ω -méthoxy cationisé par du potassium est détectable pour une gamme de m/z comprise entre 700 et 1000. L'observation d'une distribution de POE cationisée par du potassium et l'absence de celle cationisée par le sodium est en accord avec la charge minérale du lixiviat évaluée par ICP-AES. En effet, la concentration en potassium (1252 ppm) est près de cinq fois supérieure à celle du sodium (261 ppm). Pour des ions de m/z plus faibles (m/z < 700 Da), le signal de la matrice interfère avec l'analyse. Les signaux relatifs aux oligomères (de m/z 775 à m/z 995) présentent tous des intensités supérieures à trois fois celle du bruit de fond. Ils sont donc significatifs. Pour des lixiviats dopés à 100 ppb de POE, aucun signal correspondant à ce polymère n'a pu être détecté.

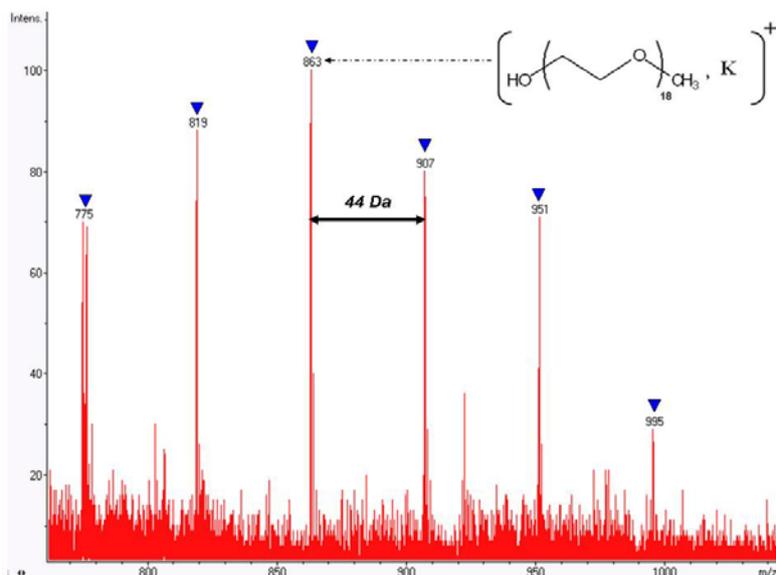


Figure 76 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat témoin de ciment CEM I dopé avec 1 ppm de POE (matrice 2,5-DHB ; mode réflectron, ion positif).

La technique MALDI-TOF en mode réflectron positif est donc adéquate pour l'analyse de traces de POE dans les lixiviats. L'avantage de cette technique est que l'ionisation douce réalisée au cours du processus MALDI permet de ioniser et de désorber le POE sous forme « intacte ». Par conséquent lors de l'analyse du superplastifiant, la technique MALDI-TOF devrait permettre de détecter des signaux relatifs aux oligomères du POE libre. De plus, cette technique est rapide à mettre en oeuvre. Grâce à la méthode développée, la qualité du piégeage du POE libre par la pâte de ciment CEM I sera estimée avec une limite de détection de 1 ppm de POE.

4.2 ETUDE DU SQUELETTE DU PCE : LE PAMA

Le squelette du copolymère PCE est constitué par du Poly(Acide MéthAcrylique) (PAMA), celui-ci confère au copolymère la capacité à s'adsorber sur les grains de ciment (cf. paragraphe 1.1.3). L'étude de ce polymère peut être importante pour la détection du copolymère PCE. En effet, le superplastifiant contient du POE libre, la distinction du POE libre du POE greffé étant complexe, la caractérisation du copolymère PCE se fera par obtention d'un signal représentatif du squelette de PAMA. Il est donc nécessaire d'établir les empreintes spectrales de ce polymère par MALDI et LDI-TOF ainsi que par les techniques de pyrolyse Py-MS et Py-THM-MS.

4.2.1 ANALYSES MALDI-TOF

Les analyses du polymère PAMA par MALDI-TOF sont réalisées en utilisant les deux détecteurs du spectromètre de masse à temps de vol. Le mode réflectron nous permet d'obtenir les résolutions adéquates et la précision en masse pour l'identification des oligomères de PAMA correspondant aux pics de masses mesurés. Le mode linéaire présente une gamme de masse plus large. Ce détecteur permet alors d'obtenir des signaux coïncidants aux oligomères de PAMA sur une gamme de masse beaucoup plus étendue que lors de l'utilisation du mode réflectron. L'objectif de l'analyse en mode linéaire est d'évaluer la répartition des oligomères sur une gamme de masses étendue. Cette analyse nous permettra alors d'apprécier si le PAMA comporte une polymolécularité faible ou élevée (les valeurs des indices de polymolécularité des différents polymères étudiés étant inconnues).

Mode réflectron

Le spectre de masse MALDI-TOF du PAMA (utilisé pour synthétiser le copolymère PCE) est obtenu après analyse d'une solution à 1% de polymère dans l'eau ultra-pure. Le spectromètre de masse est utilisé en mode réflectron et en ions négatifs, le calibrant interne utilisé est un complexe or/thiophénol $\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH})_3^-$ et $\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH})_4^-$ (m/z 768.951 et m/z 1090.924). En ce qui concerne le choix de la matrice, l'étude menée par Wyatt [94] souligne que la THAP en mode négatif permet d'obtenir les meilleurs résultats. Dans nos conditions et après essai de plusieurs matrices, le protocole proposé par Wyatt s'est révélé le plus performant pour l'analyse MALDI-TOF du PAMA utilisé dans la synthèse du copolymère PCE. L'irradiance laser utilisée est d'environ $3 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$. Le spectre de masse est présenté en Figure 77, il permet d'observer deux distributions de polymère comportant un écart systématique de 86,037 Da correspondant au monomère du PAMA. La distribution majoritaire correspond à du PAMA déprotoné dont la structure proposée est présentée en Tableau 12. La distribution minoritaire est décalée de 43,989 Da par rapport à la distribution précédente. Ceci met en évidence que les oligomères de la distribution minoritaire comportent une fonction carboxylique supplémentaire par rapport à ceux de la distribution majoritaire.

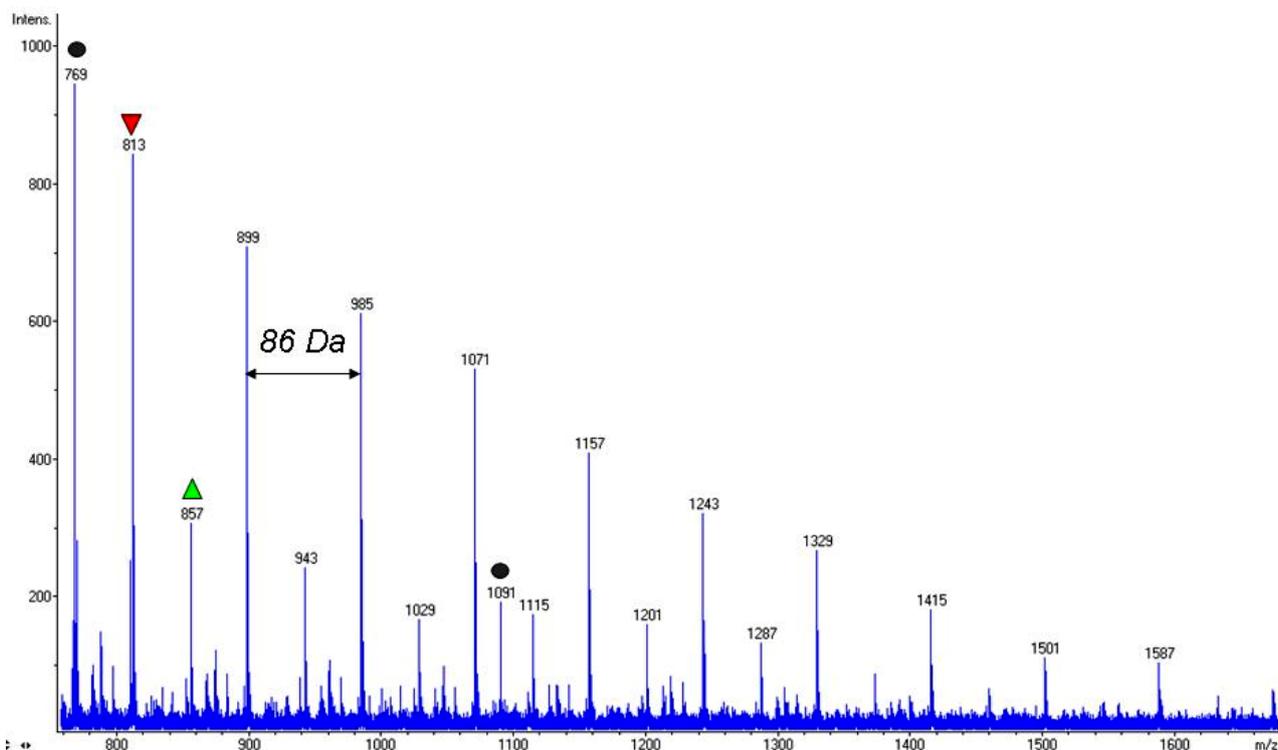


Figure 77 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 1% de PAMA en mode réflectron négatif (matrice THAP). Les points en noirs signalent les pics de masse liés au calibrant.

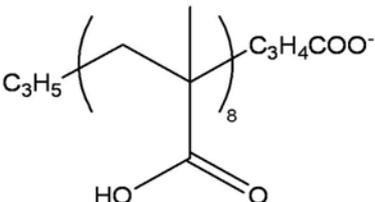
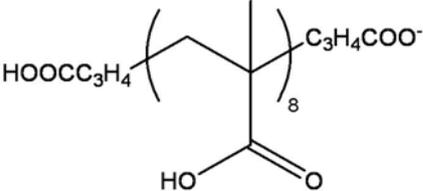
m/z théorique	m/z mesuré	formule	Précision [ppm]	
813,3550	813,3554		0,5	▼
857,3448	857,3473		3	▲
768,9519		$Au_2(SC_6H_4OH)_3^-$		●
1090,9246		$Au_3(SC_6H_4OH)_4^-$		●

Tableau 12 : Structures proposées pour un oligomère de chaque distribution obtenue après analyse MALDI-TOF d'une solution de PAMA.

L'analyse MALDI-TOF en mode réflectron négatif est donc efficace pour caractériser le PAMA par mesure de l'écart relatif entre les pics d'oligomère. De plus, avec une calibration adéquate, il est possible de proposer des structures qui correspondent aux pics de masse. L'ensemble des oligomères détectés en mode réflectron comporte entre 8 et 17 motifs d'acide méthylacrylique. L'allure constamment décroissante des distributions de PAMA laisse penser que l'utilisation du mode réflectron n'est probablement pas optimum pour obtenir un spectre représentatif de la répartition des oligomères de PAMA sur la gamme de masse comprise entre 2500 et 5000 Da. Une analyse en mode linéaire a donc été effectuée afin de détecter d'éventuels oligomères comportant plus de 17 motifs monomériques.

Mode linéaire

L'analyse en mode linéaire de la solution de PAMA a été réalisée avec plusieurs matrices. Le dithranol ne permet pas d'obtenir de résultats. En ce qui concerne la 4-nitro-aniline, le spectre obtenu présente très peu de signaux correspondant aux oligomères de PAMA et le rapport signal sur bruit est faible. La matrice THAP, optimum dans le cas de l'analyse en mode réflectron, reste efficace pour l'analyse en mode linéaire. Les oligomères de PAMA détectés comportent jusqu'à 16 motifs acide méthyle acrylique.

L'IAA (acide trans-3-indole acrylique) quant à elle permet d'obtenir des signaux correspondant à des oligomères plus lourds. Ceux-ci comportent jusqu'à 34 monomères. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la matrice 2,5-DHB. Comparée aux autres matrices, celle-ci favorise l'ionisation d'oligomères de masse molaire supérieure (> 4000 Da) comportant plus de 45 motifs monomériques ($n = 45$). Enfin la 2,5-DHB est la seule matrice permettant d'obtenir un profil gaussien pour les distributions de PAMA détectées dans une gamme de m/z comprise entre 800 et 4000 (cf. Figure 78).

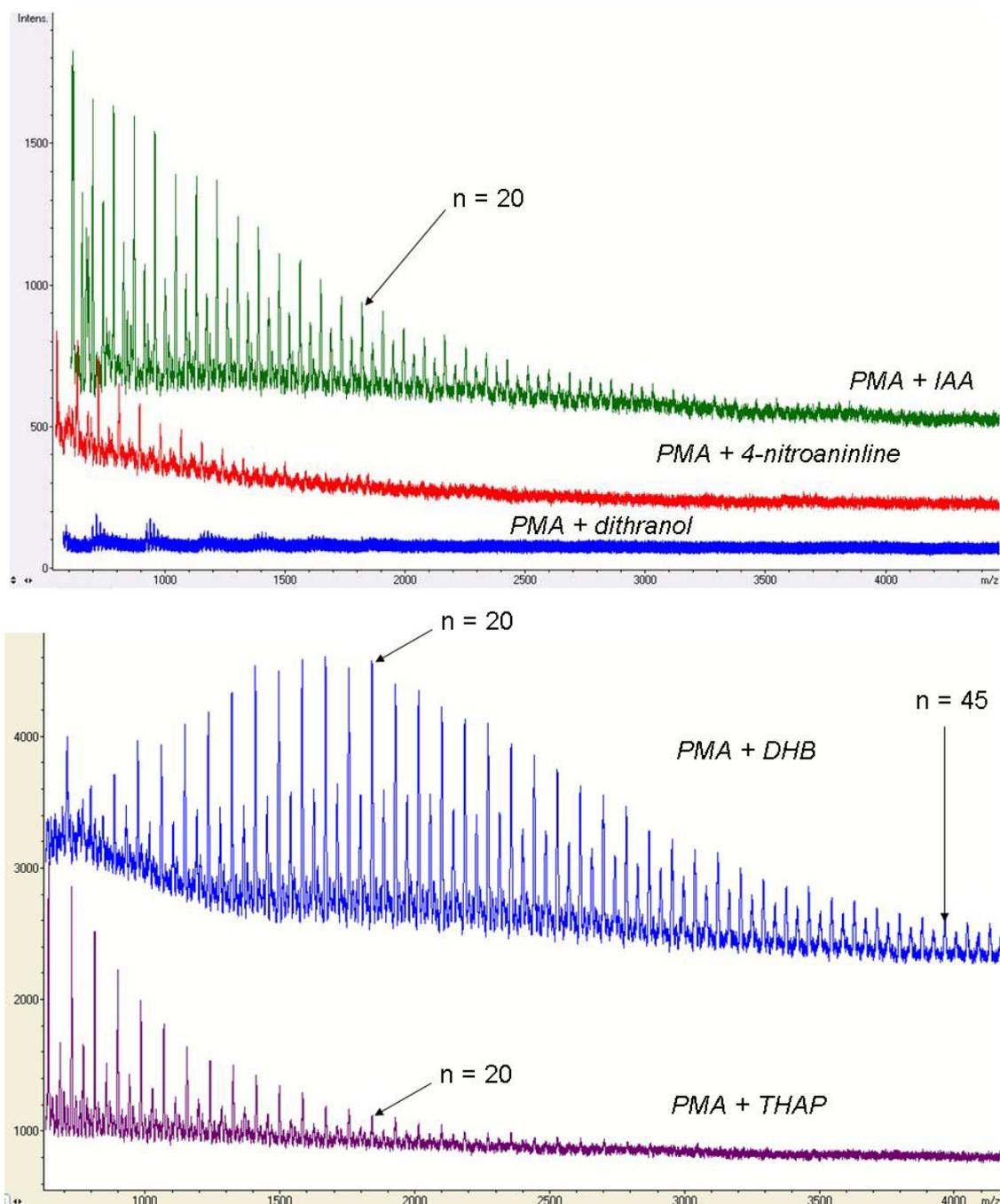


Figure 78 : Spectre de masse MALDI-TOF du PAMA avec différentes matrices, mode linéaire négatif.

En mode linéaire, la qualité de l'analyse du PAMA (utilisé pour synthétiser le copolymère PCE) est favorisée lors de l'utilisation de la matrice 2,5-DHB. Les oligomères les plus lourds comportent bien plus que les 17 motifs mis en évidence par le mode réflectron. De manière à favoriser la transmission des oligomères les plus lourds, les potentiels d'extraction ont été augmentés (IS/1 = 21 kV et IS/2 = 16,0 kV).

Le spectre de masse MALDI-TOF obtenu est présenté Figure 79, il a été calibré en externe par du PEG de masse molaire moyenne 1500. Les deux distributions observées sont régulièrement espacées de 43,9 Da sont identiques à celles détectées dans le cas de l'analyse en mode réflectron : m/z 1673,7 correspond à l'oligomère $[C_3H_5CO_2-PAMA_{18}-C_3H_4O_2]^-$ et m/z 1717,7 à l'oligomère $[C_3H_5-PAMA_{18}-C_3H_4O_2]^-$. Le spectre de masse obtenu met également en évidence que, dans nos conditions, les oligomères de PAMA détectés comportent entre 8 et 59 motifs monomériques (m/z 813 à m/z 5201). Ce spectre montre donc que la gamme de m/z sur laquelle s'étalent les distributions de PAMA est élevée, ce polymère présente probablement un indice de polymolécularité (bien supérieur à 1,2) ce qui rend l'analyse MALDI-TOF moins efficace et moins représentative du poids moyen du polymère.

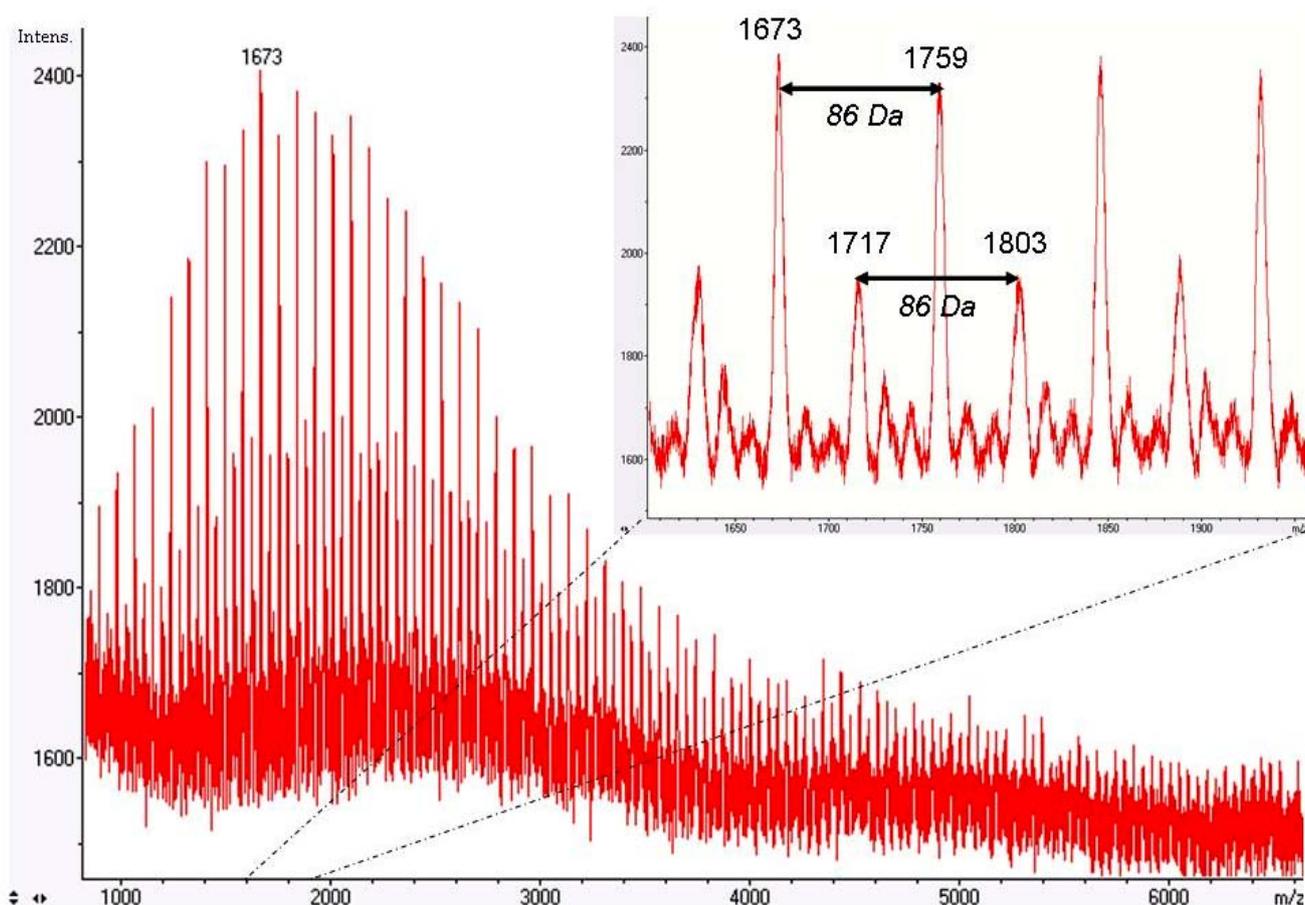


Figure 79 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 1% de PAMA dans l'eau ultra-pure en mode linéaire négatif avec la matrice 2,5-DHB.

L'analyse MALDI-TOF en mode linéaire négatif avec la matrice 2,5-DHB est donc efficace pour l'ionisation et la détection des oligomères du PAMA. Cette méthode sera transposée à la détection du copolymère à base de PCE afin d'ioniser les fonctions carboxyliques libres et d'obtenir ainsi un signal grâce au détecteur linéaire.

4.2.2 ANALYSES MALDI-FT-ICR

L'utilisation du détecteur FT-ICR permet d'obtenir des résolutions supérieures à 100000. Dans les meilleures conditions, il est alors possible d'obtenir des précisions inférieures à 0,1 ppm sur les masses mesurées. Cette technique est donc appliquée au PAMA de manière à confirmer les structures proposées.

Le spectre de masse MALDI-FT-ICR en mode négatif du PAMA (témoin utilisé pour synthétiser le copolymère PCE) est obtenu après analyse d'une solution à 1% de polymère dans de l'eau ultra-pure. La THAP est utilisée comme matrice car, pour les oligomères de m/z les plus faibles (de 800 à 1800), cette matrice permet d'obtenir les rapports signal/bruit les plus élevés lors d'une analyse MALDI-FTICR du PAMA. Le spectre est calibré en interne grâce au complexe σ /thiophénol ($\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH})_3^-$ et $\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH})_4^-$). Le spectre de masse en Figure 80 permet d'observer une distribution majoritaire comportant l'écart systématique de 86,037 relatif au monomère de PAMA. Pour le signal à m/z 813,35517, la structure déjà proposée dans le cas de l'analyse MALDI-TOF est confirmée avec une précision 0,16 ppm (cf. Tableau 13). Enfin, la seconde distribution observée dans le cas de l'analyse MALDI-TOF est également observable sur le spectre MALDI-FT-ICR. Elle a été attribuée à la structure présentée au tableau 13 avec une précision de 0,43 ppm.

De nombreux signaux secondaires sont observables dans le cas de l'analyse MALDI-FTICR, cependant ces derniers n'ont pas été détectés lors de l'analyse MALDI-TOF. Cela peut être la conséquence du temps d'analyse plus long lié à l'utilisation du détecteur FTICR (stockage des ions au cours duquel des recombinaisons ou des fragmentations peuvent avoir lieu), à la pression plus importante utilisée pour thermaliser les ions et à l'utilisation d'une longueur d'onde différente (355 à la place de 337 nm).

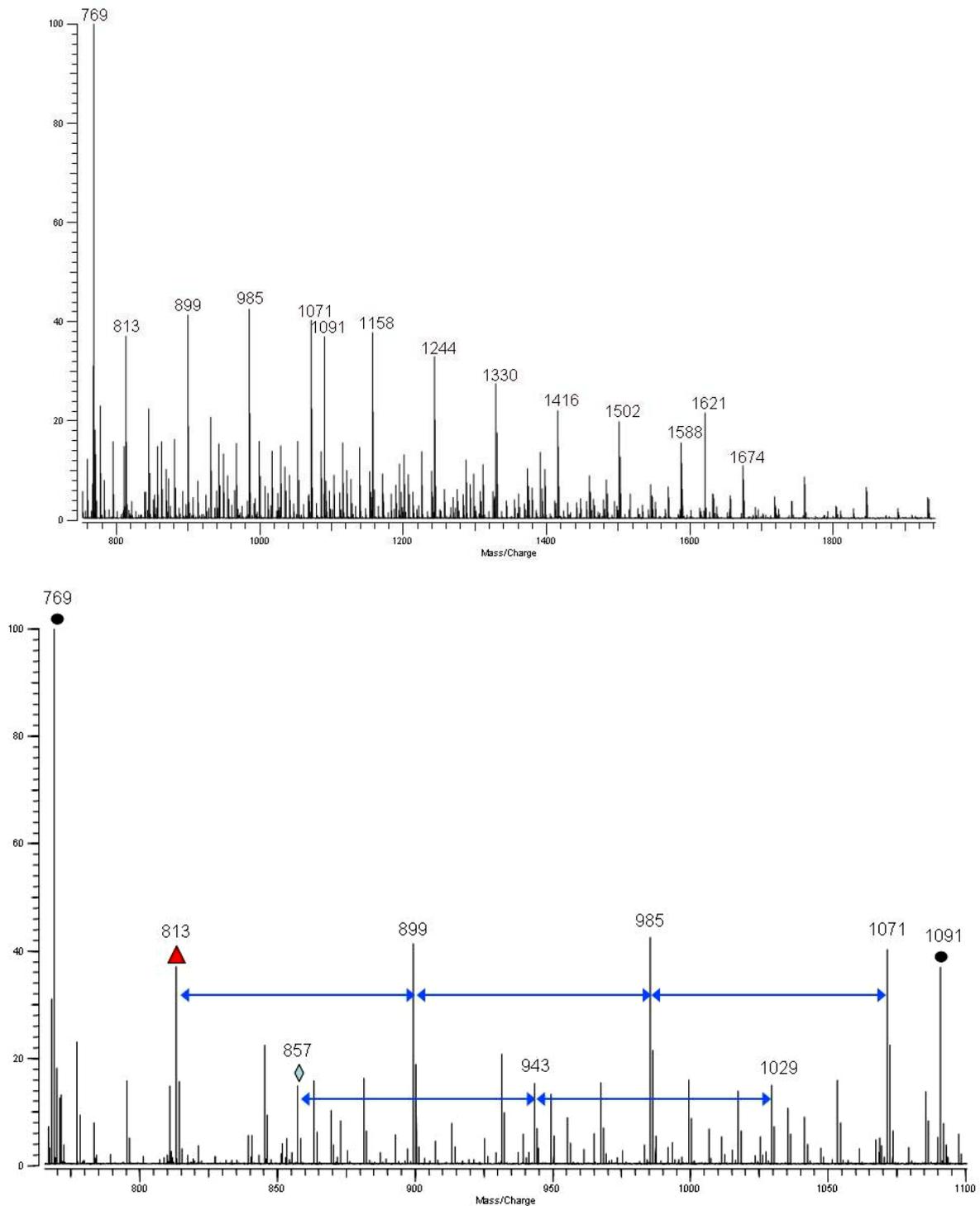


Figure 80 : Spectre de masse MALDI-FT-ICR en mode négatif d'une solution à 1% de PAMA (matrice : THAP).

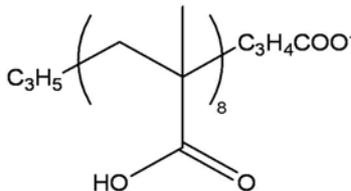
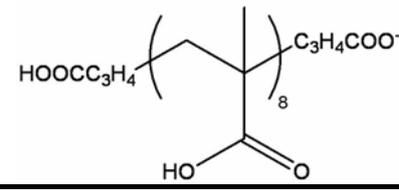
m/z théorique	m/z mesuré	formule	Précision [ppm]	
813,35504	813,35517		0,16	▼
857,34487	857,34524		0,43	▲
768,9519		$Au_2(SC_6H_4OH)_3^-$		●
1090,9246		$Au_3(SC_6H_4OH)_4^-$		●

Tableau 13 : Structures proposées pour un oligomère de chaque distribution obtenues lors de l'analyse FT-ICR d'une solution à 1% de PAMA.

4.2.3 ANALYSES LDI-TOF

L'analyse LDI-TOF du PAMA est effectuée en déposant directement le polymère visqueux sur le porte-échantillons et en le laissant sécher à l'air pendant 10 minutes. Le spectromètre de masse est utilisé en mode réflectron et en ions négatifs. Le spectre de masse obtenu est présenté à la Figure 81. La calibration est réalisée en interne grâce aux ions méthaphosphite et dihydrogéoorthophosphate : PO_3^- et $H_2PO_4^-$. Le pic intense obtenu à m/z 85,0295 correspond au monomère méthacrylate du PAMA (cf. Tableau 14).

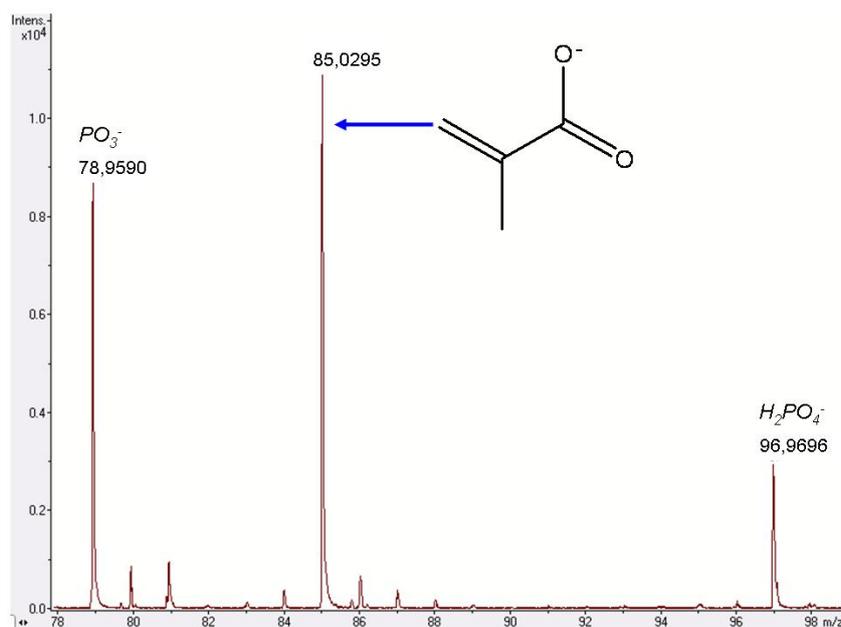


Figure 81 : Spectre de masse LDI-TOF-MS (mode réflectron et ions négatifs) du PAMA.

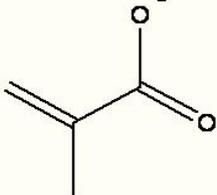
m/z calculé	m/z mesuré	formule	précision
85,0294	85,0295		1,1 ppm

Tableau 14 : Structure de l'ion à m/z 85 détecté lors de l'analyse du PAMA par LDI-TOF.

L'étude de l'intensité de ce pic en fonction de l'énergie laser appliquée montre qu'il existe un seuil d'énergie (60% de l'énergie maximum 337 nm) pour lequel l'ion méthylacrylate est formé suite à l'impact laser (cf. Figure 82). L'analyse MALDI-TOF du PAMA ne présente pas de pic significatif à m/z 85,029. De ce fait, le PAMA ne comporte pas de monomère résiduel. Le processus de dégradation du polymère PAMA après impact laser est régi par un processus de dépolymérisation photonique et/ou thermique permettant de rompre les liaisons de la chaîne hydrocarbonée du polymère tout en conservant les groupements carboxyliques intacts.

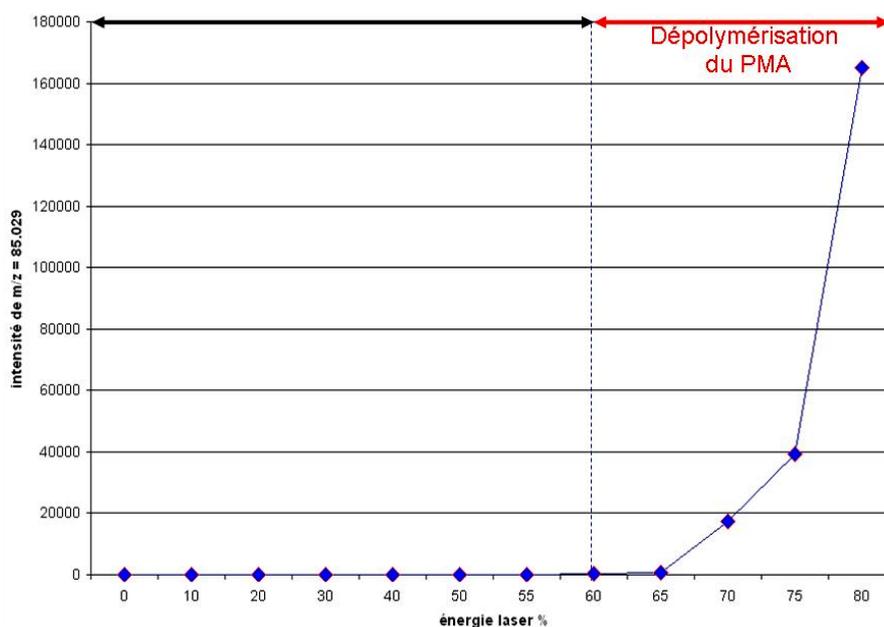
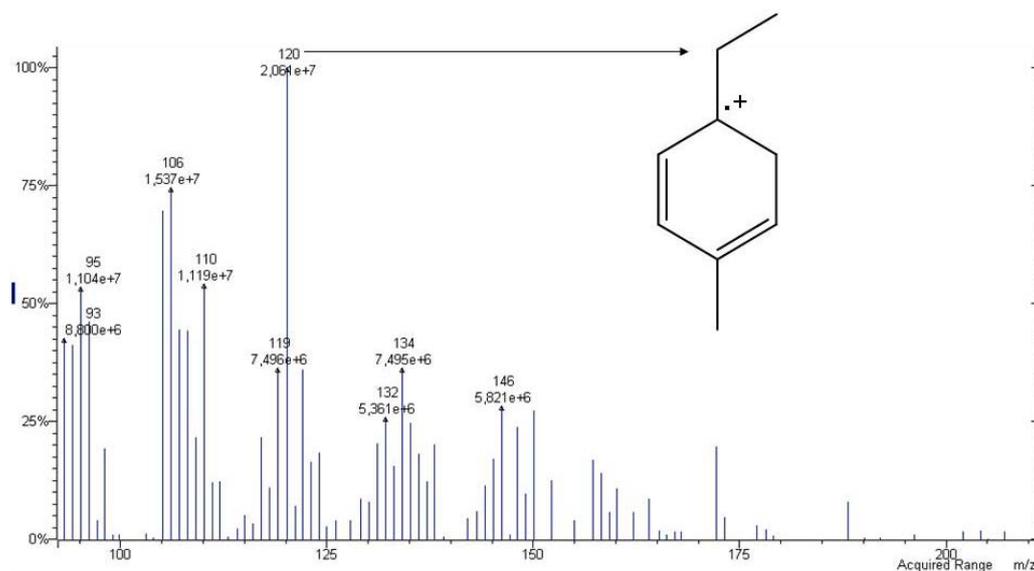


Figure 82 : Intensité du signal de l'ion à m/z 85,029 en fonction de l'énergie laser.

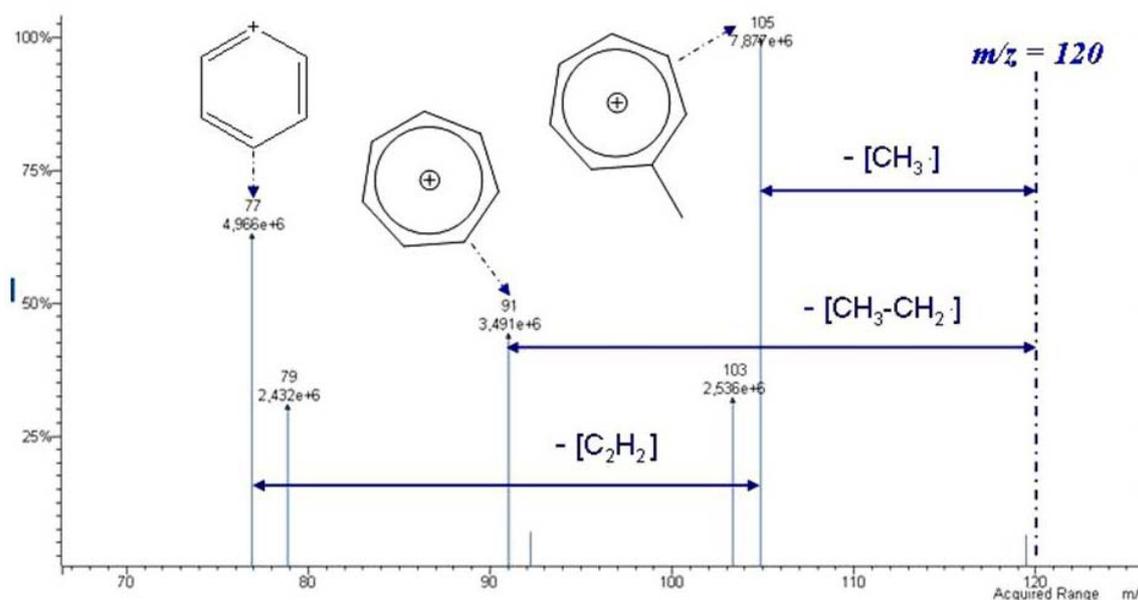
La technique LDI-TOF permet donc d'obtenir un fragment caractéristique du PAMA. Pour un impact laser d'énergie suffisante, le PAMA se dépolymérise et permet ainsi l'obtention d'un signal spécifique du monomère méthylacrylate. Dans la suite de ce travail, cette technique sera appliquée au copolymère PCE afin de détecter un fragment caractéristique du squelette du copolymère.

4.2.4 ANALYSES PY-MS

Une solution à 1000 ppm de PAMA a été pyrolysée (énergie d'impact électronique de 70 eV) à une température de 600°C. Le spectre de masse obtenu est présenté en Figure 83A. Le signal le plus intense est observé à m/z 120. Le résultat de la sélection et de la fragmentation de cet ion, grâce à la technique MS/MS, est présenté en Figure 83B. Le spectre MS/MS obtenu présente des pics de masse spécifiques des ions comportant un noyau aromatique : m/z 77 pour l'ion benzène, m/z 91 pour l'ion tropylium et $m/z = 105$ pour l'ion méthyl tropylium. La nature des substituants sur le cycle aromatique est déterminée grâce aux écarts relatifs dus aux pertes de radicaux méthyle et éthyle. Ces informations nous permettent de proposer l'ion éthylméthyl benzène pour m/z 120. La position des groupements éthyle et méthyle a arbitrairement été proposée en para (cation radicalaire stable et le moins encombré stériquement). Des essais ont également été effectués avec une énergie d'impact électronique de 20 eV, hormis des variations des intensités relatives des différents pics, les résultats obtenus sont les mêmes qu'à 70 eV. De manière plus générale, les produits de pyrolyse du PAMA résultent d'une décarboxylation suivie d'une rupture aléatoire des chaînes hydrocarbonées qui se recombinent en structures benzéniques polysubstituées préférentiellement par des groupements méthyles et éthyles. Un très grand nombre de composés organiques à chaîne hydrocarbonée comportant des groupements latéraux thermolabiles présente cette signature en Py-MS (l'acide gluconique par exemple).



(A)



(B)

Figure 83 : Spectre de masse Py-MS d'une solution à 1000 ppm de PAMA dans l'eau ultra-pure (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 120 (B).

Les données précédentes sont cohérentes avec la structure du PAMA. Cependant, elles ne sont pas significatives pour une caractérisation non ambiguë. C'est la raison pour laquelle il a été choisi d'effectuer une pyrolyse du PAMA avec une méthylation assistée thermiquement. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de l'agent méthyliant TMAH sur le polymère acrylique simple, puis sur le copolymère comportant des fonctions acryliques estérifiées.

4.2.5 LA PYROLYSE EN MILIEUX METHYLANT (PY-THM-MS) APPLIQUEE AU POLYMERE PAMA

Les analyses Py-MS du polyméthacrylate de méthyle (PMAM) et du PAMA sont significativement différentes. En effet, comme présentée dans le chapitre deux et avec les conditions d'analyse qui ont été utilisées, la Py-MS du PMAM permet la détection du monomère méthacrylate de méthyle (cf. Figure 59). Le mécanisme de dégradation thermique de ce polymère est donc régi par un processus de dépolymérisation [95]. Au cours de ce processus, la fonction carboxylique méthylée reste intacte contrairement à la Py-MS du PAMA où la fonction carboxylique simple est absente des structures aromatiques détectées. L'objectif est donc de méthyler le PAMA de manière à modifier le processus de dégradation du polymère afin de détecter un fragment caractéristique du polymère. Il a été choisi de méthyler les fonctions carboxyliques du PAMA grâce au TMAH dont le mode d'action sur les fonctions carboxyliques a été décrit par De Leeuw (cf. chapitre 2). Cette analyse a donc pour but d'évaluer l'efficacité de la méthylation assistée thermiquement sur le polymère PAMA dont les distributions ont été caractérisées précédemment par MALDI-TOF.

La solution à 2% de TMAH est mélangée volume à volume avec la solution à 1000 ppm de PAMA, 3 μ l sont pyrolysés à 700°C et ionisés avec une énergie d'EI égale à 70 eV. Le spectre de masse en Figure 84A est très différent de celui obtenu dans le cas de l'analyse Py-MS du PAMA (sans agent méthyliant) (cf. Figure 83). Le spectre de masse Py-THM-MS du PAMA présente un signal intense à m/z 100. L'analyse MS/MS de cet ion (cf. Figure 84B) est identique à celle obtenue dans le cas du PMAM. Les signaux correspondant aux ions fragments présentent des écarts relatifs respectivement liés à la perte de radicaux méthyle, d'oxyde de méthyle, des HCO_2^- et du neutre CO. Ces pertes sont caractéristiques de la présence d'une fonction méthyl-ester dans la structure de l'ion parent (m/z 100). De plus, le signal intense à m/z 41 est propre à l'ion propylum. L'origine du signal à m/z 100 correspond à l'ion méthacrylate de méthyle.

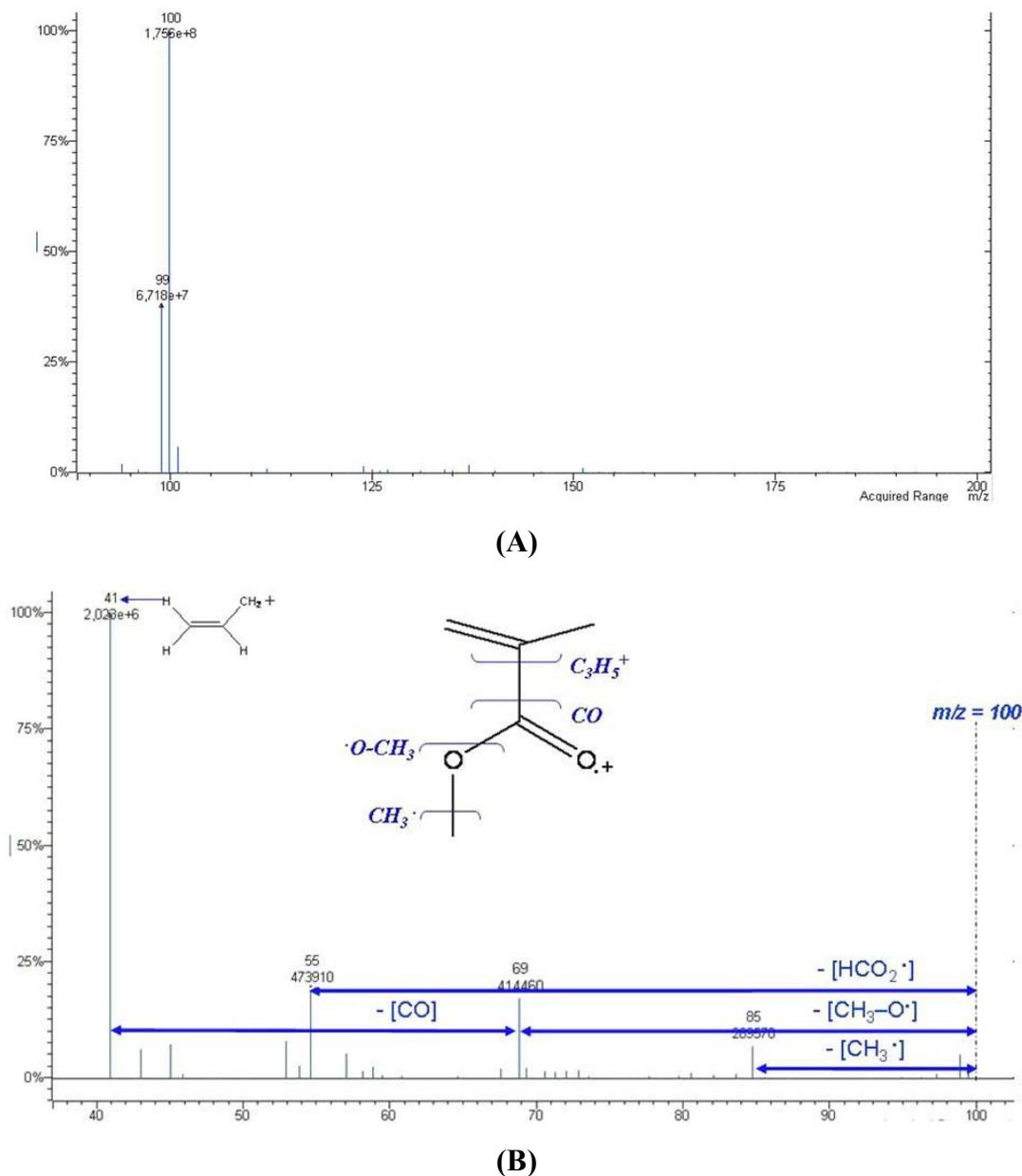


Figure 84 : Spectre de masse Py-THM-MS d'une solution à 1000 ppm de PAMA mélangé avec une solution de TMAH
 (A) Spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 et fragmenté par de l'argon (B).

La détection de l'ion méthacrylate de méthyle lors de la Py-MS assistée de l'agent méthylant montre que l'action de celui-ci est efficace sur les fonctions carboxyliques du PAMA. De plus, après la méthylation assistée thermiquement, une dépolymérisation identique à celle du PMAM s'opère. Ceci met en évidence la capacité de l'agent méthylant à modifier le processus de dégradation thermique du polymère. Dans la suite de ce travail, la technique Py-THM-MS présentée ici sera appliquée au copolymère pour évaluer dans quelle mesure elle permet de détecter un fragment caractéristique du squelette du PCE.

4.3 ANALYSE DU SUPERPLASTIFIANT À BASE DE PCE

Les résultats précédents sur les constituants du copolymère PCE, ont permis d'apprécier les réponses obtenues lors de l'application des différentes techniques de spectrométrie de masse à la caractérisation propre de chacun des polymères POE et PAMA. Il est donc naturel pour la poursuite de ce travail d'étudier le mélange de POE libre et de PAMA greffé par les POE constituant le superplastifiant commercial. Ce mélange de polymère est analysé par les méthodes d'ionisation laser et de pyrolyse couplée à l'impact électronique utilisées précédemment. Le but final est la sélection d'une méthode analytique adéquate pour l'analyse des lixiviats de ciment CEM I chargés en superplastifiant.

4.3.1 ANALYSES MALDI-TOF

Analyse en mode réflectron

Dans le cas du superplastifiant, l'analyse MALDI-TOF est tout d'abord effectuée en mode réflectron positif sur une solution à 5% de superplastifiant (environ 500 ppm de POE libre) mélangée avec une solution de matrice 2,5-DHB (2M). Le spectre de masse (cf. Figure 85) présente une distribution de type polymère. L'écart entre les pics des oligomères est de 44,02 Da correspondant au monomère du POE. Les signaux de la distribution ont été attribués au POE α -hydroxyle ω -méthoxy cationisé par du sodium $[\text{HO-POE}_n\text{-CH}_3\text{+Na}]^+$ avec n variant entre 13 et 55. De plus, deux maxima sont observables. Le premier à m/z 803,463 correspondant à l'oligomère $[\text{HO-POE}_{17}\text{-CH}_3\text{+Na}]^+$ déjà identifié dans le cas du POE témoin. Le second est obtenu pour m/z 2036,211 correspondant à l'oligomère $[\text{HO-POE}_{45}\text{-CH}_3\text{+Na}]^+$. La nature des oligomères POE α -hydroxyle ω -méthoxy identifiés est donc identique à celle des oligomères du POE témoin (cf. Figure 72). Le POE identifié par analyse MALDI-TOF en mode réflectron positif du superplastifiant correspond par conséquent au résidu de la synthèse du copolymère par greffage de POE sur le PAMA. De plus, la présence de deux maxima indique que deux POE de masses molaires moyennes différentes sont utilisés lors de la synthèse du copolymère. Cette observation renforce l'hypothèse d'un indice de polymolécularité du PCE très élevé.

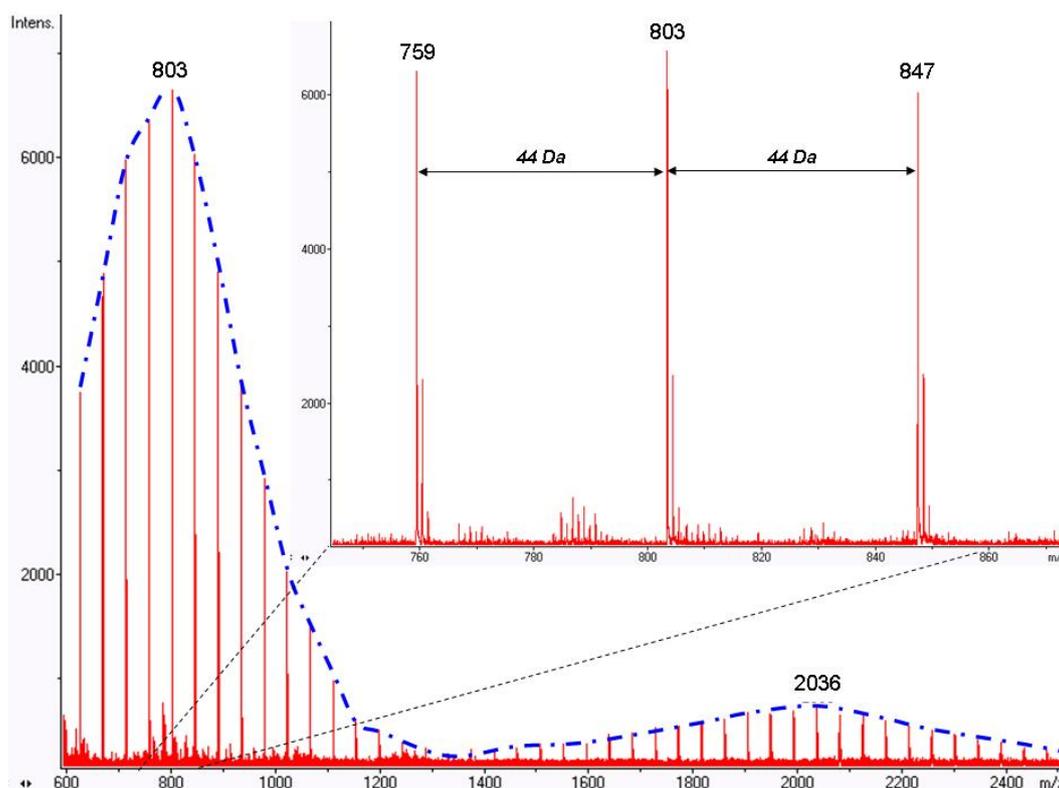


Figure 85 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 5% de superplastifiant dans l'eau ultra-pure (matrice 2,5-DHB).

En mode négatif et en utilisant les matrices 2,5-DHB et THAP, l'analyse MALDI-TOF du superplastifiant ne présente aucun signal caractéristique du PAMA (pic de masse régulièrement espacés de 86 Da). Ce résultat permet d'émettre l'hypothèse que l'ensemble du PAMA rentre dans la constitution du copolymère PCE, c'est-à-dire qu'il n'y aurait pas de PAMA libre.

Analyse en mode linéaire

L'analyse du superplastifiant par MALDI-TOF en mode linéaire a été effectuée. Bien que plusieurs matrices (2,5-DHB, THAP, IAA, dithranol, 4-nitroaniline, HABA, éponge à proton, ...) aient été utilisées, les spectres obtenus en mode négatif ne présentent aucune information relative aux constituants du superplastifiant. Pour des gammes de masses de quelques milliers de Dalton, aucun signal correspondant au PAMA n'est détectable. Ceci conforte l'hypothèse que l'ensemble du PAMA a été utilisé pour former le squelette du copolymère. Enfin en mode linéaire positif, le seul signal significatif est lié aux distributions de POE libre identifiées précédemment en mode réflectron (Figure 86).

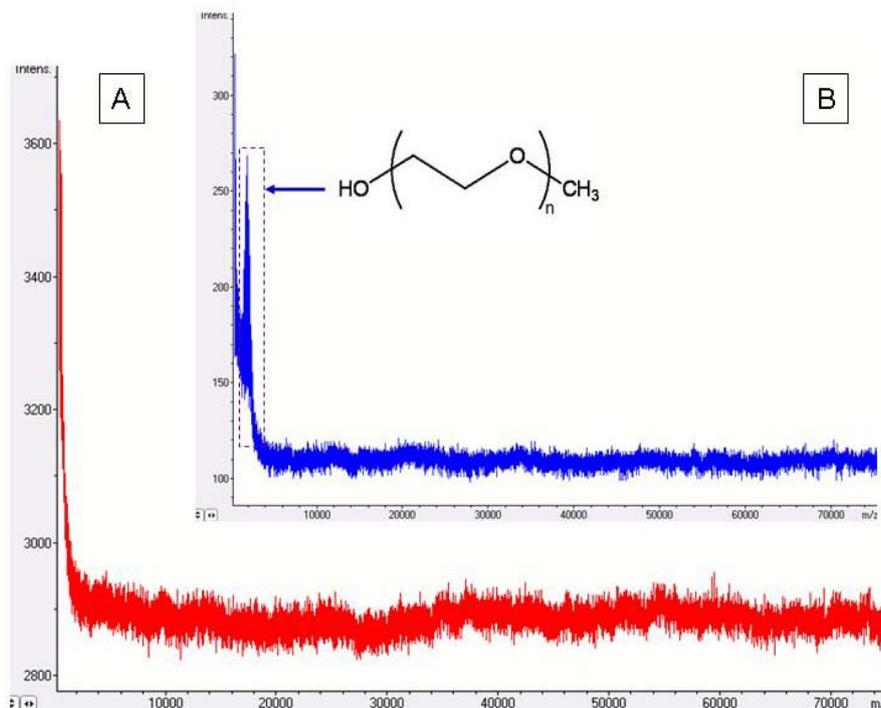


Figure 86 : Spectre de masse MALDI-TOF du superplastifiant en mode linéaire négatif (A) et en mode linéaire positif (B) avec la matrice 2,5-DHB.

Le PCE est un copolymère de masse molaire moyenne comprise entre 20 et 60 KDa, de plus l'analyse des polymères utilisés pour sa synthèse (PAMA et POE) montre que son indice de polymolécularité est probablement très élevé. Pour illustrer l'effet de la polymolécularité d'un polymère sur l'analyse MALDI-TOF, nous avons choisi d'analyser un PMAM standard de polymolécularité égale à 1,9. Cette valeur constitue une valeur élevée pour une analyse MALDI-TOF. En effet, plusieurs études [96-99] font état du fait que les mesures de masse molaire moyenne de polymère ne sont plus cohérentes avec les autres techniques lorsque l'indice de polymolécularité dépasse 1,2. Ce phénomène est notamment dû à l'ionisation préférentielle des oligomères de poids moléculaires les plus faibles et à la chute de la qualité du transfert dans la cellule d'analyse du spectromètre pour les ions les plus lourds.

L'analyse MALDI-TOF d'une solution à 1000 ppm de PMAM dans le THF est réalisée en mode linéaire positif. La matrice utilisée est une solution à 0,1 M de dithranol dans le THF. Le spectre obtenu est présenté en Figure 87. L'écart entre chaque pic d'oligomère correspond à la masse molaire du monomère (m/z 100). Le PMAM, dont l'indice de polymolécularité est égal à 1,9, a une masse molaire moyenne de 15000 Da (mesurée par chromatographie par perméation de gel). Le spectre obtenu par MALDI-TOF présente une allure continûment décroissante. De plus, pour des rapports m/z de l'ordre de 15000, les signaux correspondant aux oligomères de PMAM ne sont plus significatifs.

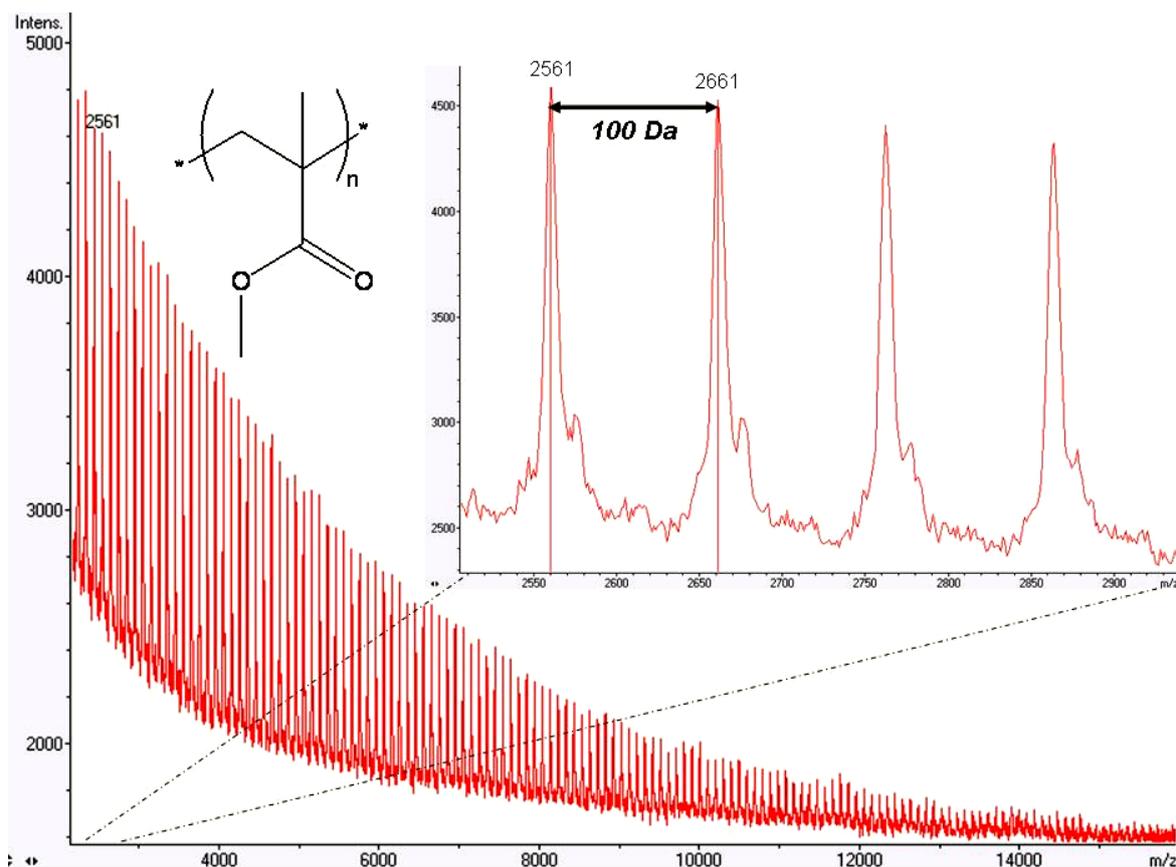


Figure 87 : Spectre de masse MALDI-TOF en mode linéaire positif d'une solution à 1000 ppm de PMAM dans le THF avec la matrice dithranol.

Le cas de l'analyse du superplastifiant par MALDI-TOF constitue un cas encore plus critique que le PMAM standard présenté. Le superplastifiant comporte un résidu de synthèse (POE) dans une gamme de masse allant d'environ 400 à 2500 Da présentant une très grande facilité à former des ions après impact laser. Le POE libre a donc tendance à absorber une grande partie de l'énergie laser transférée par MALDI au détriment du copolymère. De plus, lors du processus de greffage, la masse molaire moyenne du copolymère PCE formé augmente jusqu'à une masse molaire moyenne comprise entre 20 et 40 kDa. Le greffage des distributions de POE (comportant deux maxima) sur la distribution de PAMA caractérisée par MALDI-TOF précédemment, a pour conséquence d'accroître de manière importante la polymolécularité du copolymère formé. Les valeurs élevées de ces deux paramètres constituent des facteurs limitants pour l'analyse de polymères par la technique MALDI-TOF. De fait, cette technique appliquée au superplastifiant dans une gamme de masse de plusieurs kDa, grâce au détecteur linéaire en modes positif et négatif, n'a pas permis d'obtenir de résultats significatifs concernant la structure du copolymère PCE.

4.3.2 ANALYSES LDI-TOF

Le superplastifiant commercial a été analysé par la méthode LDI-TOF selon le même protocole que celui présenté lors de l'étude du PAMA. Le spectre de masse obtenu en mode négatif (cf. Figure 88) présente un signal intense à m/z 85,0296 correspondant à l'ion méthacrylate (cf. Tableau 15). Cette technique appliquée au superplastifiant conduit donc au même résultat que dans le cas du PAMA. Les remarques effectuées au cours de l'analyse de ce dernier sont également valables pour le superplastifiant, à savoir que le signal spécifique de l'ion à m/z 85 n'est détectable qu'à partir d'un seuil d'énergie laser proche de 70% de l'énergie laser maximum. Le superplastifiant ne comporte donc pas de monomère de PAMA résiduel (confirmé par MALDI-TOF en mode réflectron). Ces observations permettent de conclure que, lors de l'impact laser sur le copolymère PCE, les liaisons POE/PAMA sont rompues. La chaîne de PAMA se fragmente selon un processus de dépolymérisation permettant de détecter l'ion méthacrylate (cf. Figure 89).

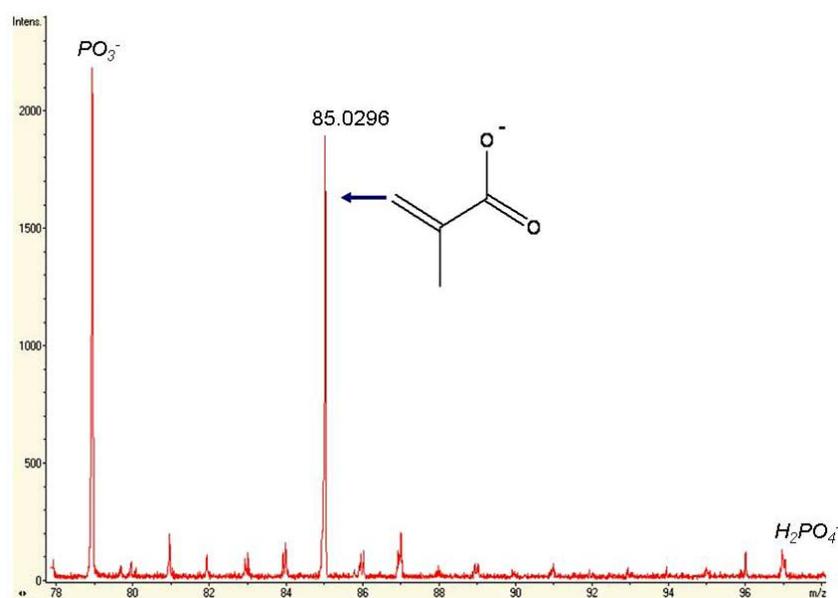


Figure 88 : Spectre de masse LDI-TOF du superplastifiant en mode réflectron négatif.

m/z calculé	m/z mesuré	formule	précision
85,0294	85,0296		2,3 ppm

Tableau 15 : Structure proposée de l'ion détecté à m/z 85 par analyse LDI-TOF du superplastifiant.

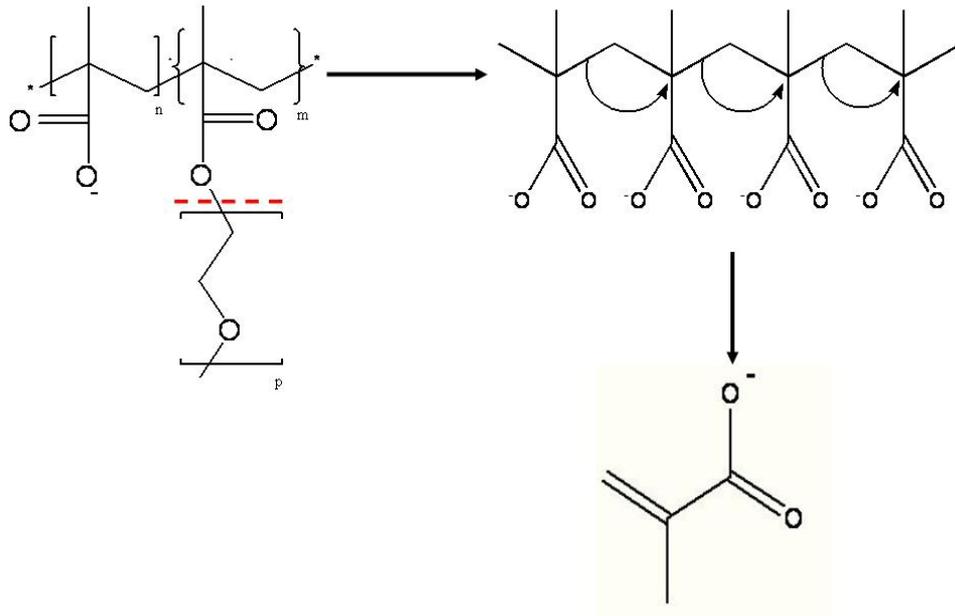


Figure 89 : Mécanisme proposé pour la dégradation du copolymère PCE lors de l'impact laser (337 nm).

L'ionisation laser directe et l'utilisation du mode négatif du détecteur à temps de vol permettent de détecter un ion spécifique au copolymère PCE. Il est alors possible de distinguer le copolymère PCE du POE libre dans le mélange constituant le superplastifiant. En mode ions positifs, aucune distribution de POE n'a pu être observée. Ceci peut être expliqué par l'effet de matrice induit par la présence majoritaire du copolymère PCE. De plus lors de l'analyse LDI-TOF du POE pur, les signaux correspondant aux oligomères de POE présentent des intensités très faibles. Pour une solution contenant majoritairement du PCE et une petite quantité de POE libre, la technique LDI-TOF ne permet plus de détecter de signaux significatifs correspondant aux oligomères de POE. Malgré le fait que cette technique soit efficace pour caractériser le PCE dans le superplastifiant, elle reste difficilement applicable à l'étude des lixiviats. En effet, la détection de l'ion méthylacrylate nécessite une quantité initiale importante de copolymère (supérieure ou égale à 1%). Les dosages moyens en PCE dans le ciment étant inférieurs à 1%, les quantités lixiviées sont des traces de l'ordre du ppm.

4.3.3 ANALYSES PY-MS

Le spectre de masse de la pyrolyse d'une solution à 1% de superplastifiant commercial à une température de 600°C avec un impact électronique réglé à 70 eV est présenté à la Figure 90. Un signal est détecté à m/z 86. Son analyse MS/MS montre qu'il s'agit du même cétène, fragment de POE, que celui identifié dans le cas du POE témoin. Cet ion est caractéristique du POE présent dans le superplastifiant, qu'il soit greffé ou non. De plus, le signal le plus intense est obtenu pour m/z 91 correspondant à l'ion tropylium couramment détecté lors de la pyrolyse complète de chaînes carbonées. Enfin, les pics observés pour une gamme de masses allant de m/z 95 à 200 et les analyses MS/MS correspondantes sont identiques à ceux obtenus après pyrolyse du PAMA témoin. Ils mettent en évidence que les principaux produits de pyrolyse sont des ions aromatiques simples polysubstitués par des chaînes hydrocarbonées courtes.

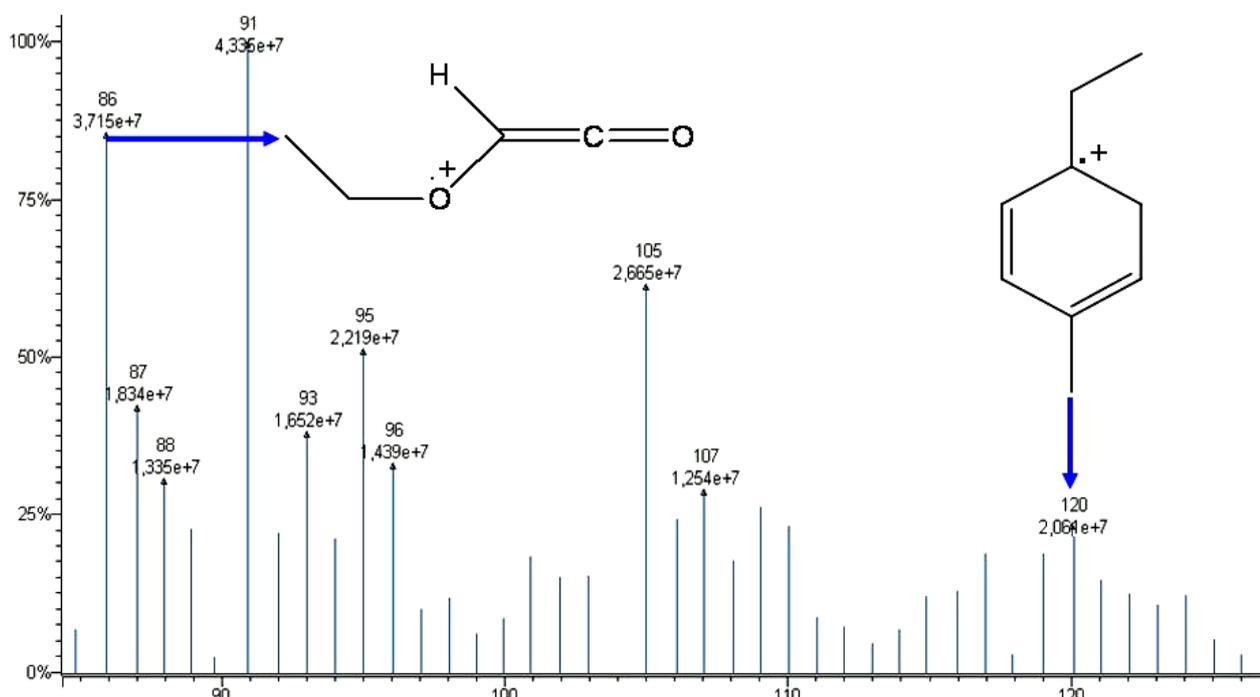


Figure 90 : Spectre de masse du pyrolysat ($T = 600^\circ\text{C}$, $EI = 70 \text{ eV}$) d'une solution à 1 % de superplastifiant commercial.

L'analyse Py-MS du superplastifiant permet d'obtenir des résultats en accord avec ceux obtenus pour le POE et le PAMA témoin. Cependant, si cette technique se révèle efficace pour évaluer la présence de POE, les résultats concernant le PAMA ne sont pas assez spécifiques de la structure de ce polymère. La sélectivité de cette méthode laisse donc à désirer. De plus il est nécessaire d'analyser des solutions concentrées en polymères (1000 ppm) pour pouvoir détecter les pics de masse à m/z 86 et m/z 120.

4.3.4 ANALYSES PY-THM-MS

Le TMAH s'est révélé efficace pour la détection d'un fragment caractéristique du PAMA grâce à sa capacité à former des groupements méthyl-ester à partir des fonctions carboxyliques du PAMA. Cette méthylation est alors suivie d'une dépolymérisation de l'intermédiaire réactionnel permettant de détecter l'ion méthylmétacrylate. Cette technique est donc appliquée au superplastifiant afin de reproduire les résultats obtenus dans le cas du PAMA.

Le spectre de masse du pyrolysats d'une solution à 1% de superplastifiant commercial (2000 ppm de PCE) mélangée volume à volume avec une solution à 2 % de TMAH dans l'eau ultra-pure est présenté en Figure 91A. Ce spectre est radicalement différent de celui de la Py-MS du superplastifiant sans agent méthyliant (cf. Figure 90). Les pics correspondant aux ions aromatiques ainsi que celui correspondant au fragment du POE ne sont plus observables. Ils sont remplacés par un signal très intense à m/z 100. L'ion correspondant est fragmenté par MS/MS (cf. Figure 91B). Ici encore, on observe la perte des fragments caractéristiques du groupement méthyl-ester et le pic correspondant à l'ion propylum. En plus de ces propriétés méthyliantes déjà mises en évidence dans le cas du polymère PAMA, le TMAH permet donc l'hydrolyse préalable des fonctions esters du copolymère PCE. La méthylation et la dépolymérisation qui s'ensuivent permettent de détecter un signal très intense correspondant au dérivé méthylé du monomère du squelette du PCE.

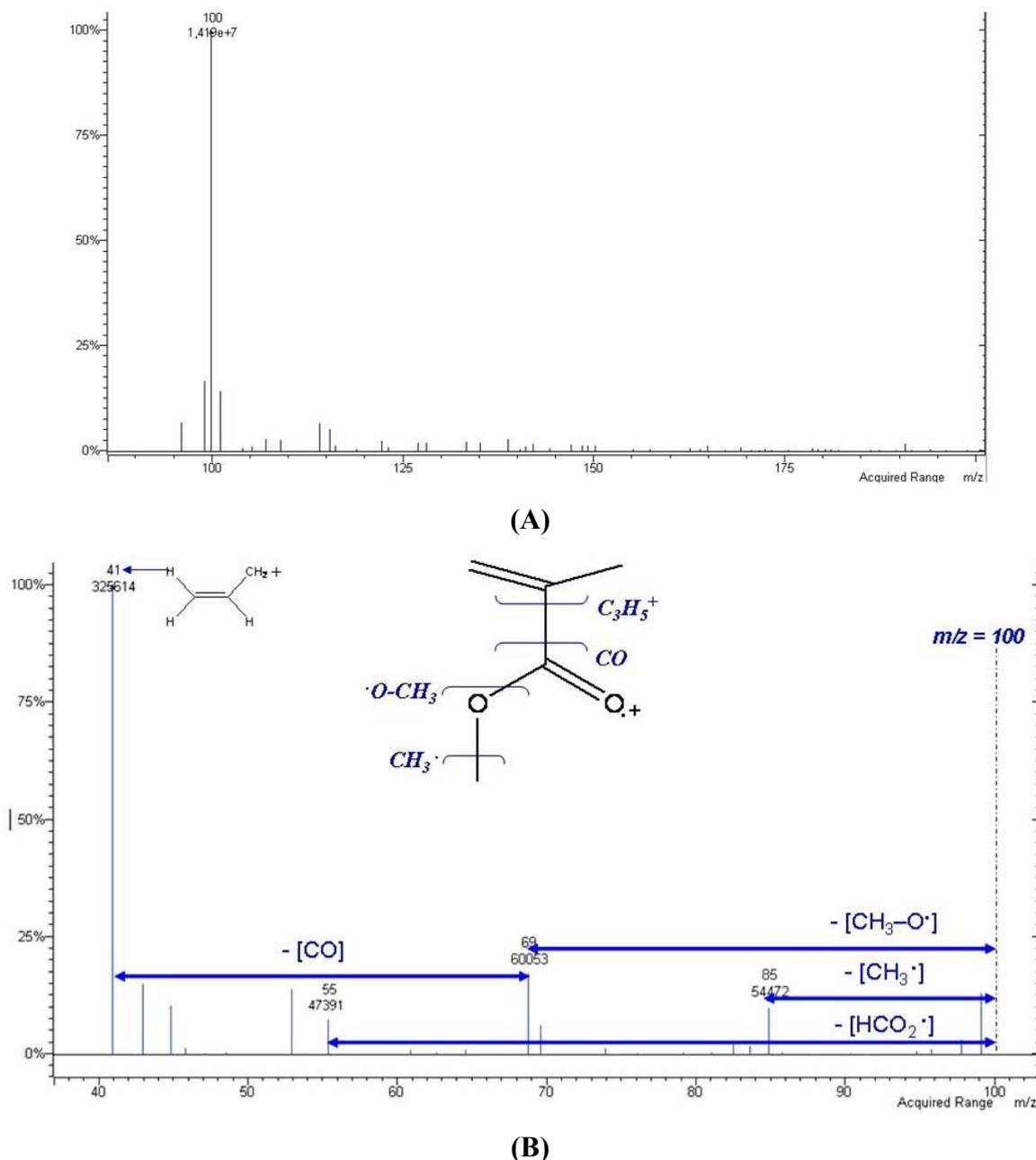


Figure 91 : Spectre de masse Py-THM-MS d'une solution à 1% de superplastifiant mélangé à une solution à 2% de TMAH (A) et analyse MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 (B).

Dans nos conditions expérimentales, l'observation d'une action préliminaire de l'agent méthylant TMAH sur le PCE du superplastifiant est en accord avec le mécanisme proposé par Leeuw en 1993 (cf. Figure 60) lors de son étude des esters par cette technique [91]. La seconde étape du processus pyrolytique du PCE est une dépolymérisation classique d'un polymère de type PMAM (cf. Figure 92). Le fragment obtenu est ensuite ionisé par ionisation électronique. La technique Py-THM-MS permet donc d'évaluer la présence de polymères et de copolymères à chaîne acrylique en solution tel que le PCE constituant le superplastifiant.

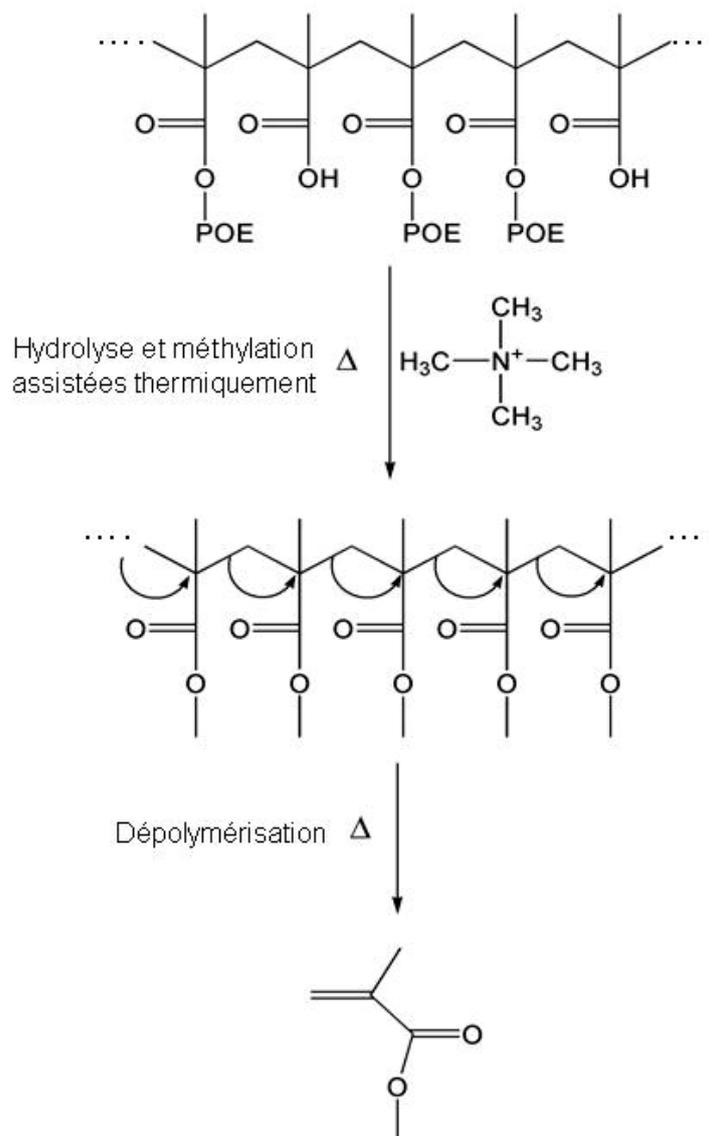


Figure 92 : Mécanisme proposé pour la formation du méthylméthacrylate à partir du copolymère PCE au cours de l'analyse Py-THM-MS.

Dans la suite de ce travail, les différentes méthodes permettant d'obtenir des signaux caractéristiques des constituants du superplastifiant (POE libre et copolymère PCE) vont être utilisées pour évaluer les seuils de sensibilité de l'analyse de lixiviats dopés en adjuvants et agent de mouture. L'objectif est de sélectionner le protocole d'analyse optimal pour l'analyse de traces.

4.3.5 ANALYSES PY-THM-MS DE LIXIVIATS DE PATE DE CIMENT CEM I CONTENANT DES TRACES DE SUPERPLASTIFIANT

Le lixiviat témoin obtenu à partir d'une pâte de ciment CEM I (non adjuvantée) ayant subi 500 h de lixiviation dynamique a été dopé avec différentes quantités de superplastifiant. La charge en copolymère PCE des lixiviats témoins dopés avec différentes quantités de superplastifiant a été étudiée grâce à la méthode Py-THM-MS développée précédemment. Cette technique se révèle adéquate pour l'analyse de la charge en PCE de lixiviats. La Figure 93 présente le spectre de masse de la pyrolyse du lixiviat témoin dopé à 10 ppm de PCE (50 ppm de superplastifiant) à 750°C. La concentration de l'agent méthylant est de 2%, 10 µl sont mélangés intimement avec 100 µl de lixiviat dopé. 10 µl de ce mélange sont utilisés pour l'analyse. Le signal à m/z 100 est toujours significatif. Sa sélection et sa fragmentation selon la technique MS/MS conduit au spectre de masse présenté en Figure 93B. Les pics les plus intenses sont toujours significatifs et relatifs à la fragmentation de l'ion méthacrylate de méthyle.

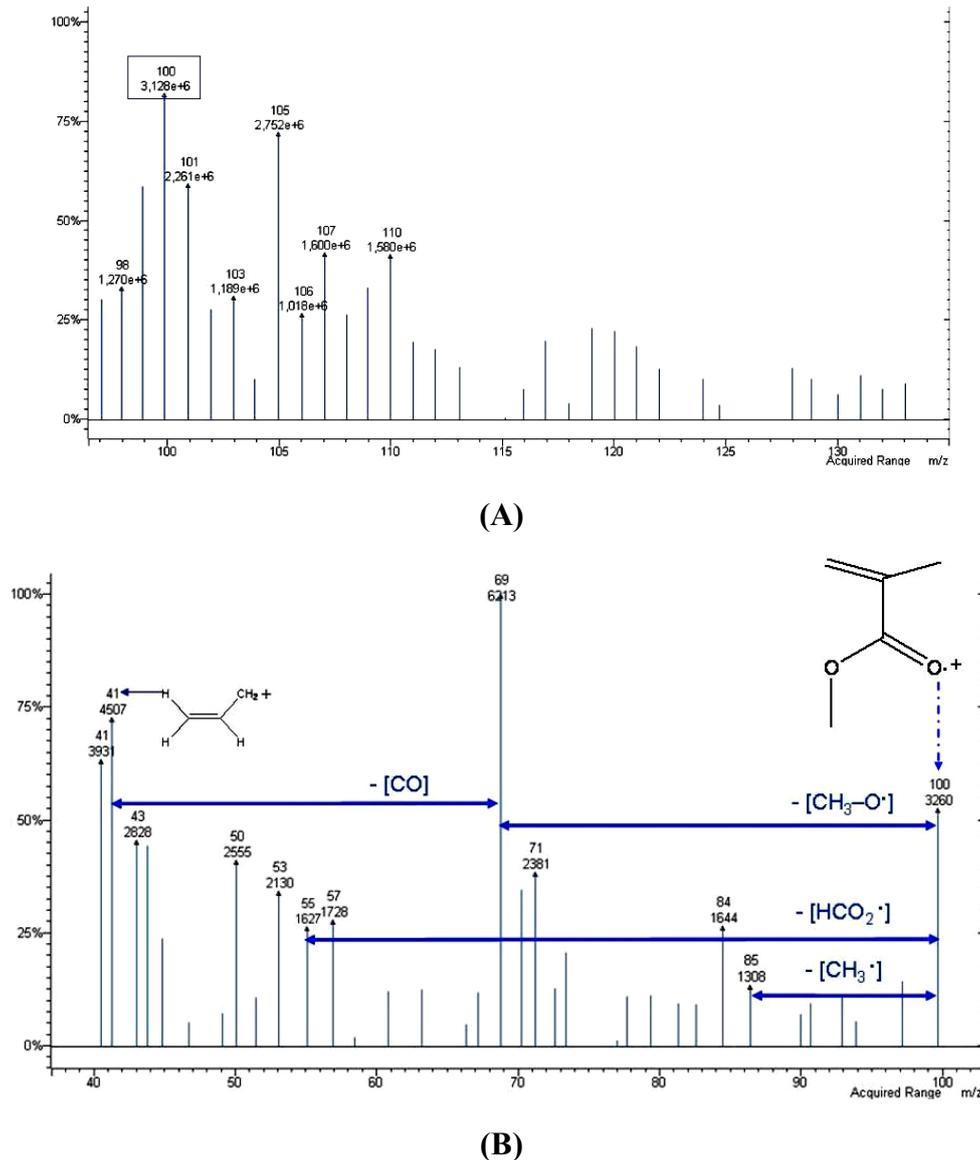


Figure 93 : Spectre de masse Py-THM-MS du lixiviat témoin dopé à 10 ppm de PCE (50 ppm de superplastifiant) (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 (B).

La technique Py-THM-MS est adéquate pour la caractérisation du squelette de PAMA formant le copolymère PCE. L'analyse par spectroscopie infra-rouge (FTIR) couramment utilisée pour l'étude des adjuvants organiques en solution permet, dans le cas du PCE, de détecter des signaux relatifs aux fonctions carboxyliques estérifiées (cf. Figure 43). Par comparaison, notre méthode Py-THM-MS permet d'obtenir le même type d'information. Cependant l'analyse précédente montre que la Py-THM-MS est beaucoup plus sensible que la technique FTIR en ce qui concerne l'analyse de traces de copolymère PCE dans les lixiviats de pâte de ciment CEM I. La facilité de mise en œuvre et la rapidité de l'analyse font de la méthode Py-THM-MS présentée, un outil de choix pour évaluer la présence de traces de superplastifiant en solution.

4.4 CONCLUSIONS

Le superplastifiant est constitué d'un mélange complexe de polymère : 21% de copolymère PolyCarboxylate-Ester (PCE) constitué d'acide PolyMéthAcrylique (PAMA) greffé par du polyoxyde d'éthylène (α -hydroxyle ω -méthoxy POE) et environ 1% de POE libre résidu de synthèse du copolymère. Au cours de ce travail, j'ai mis au point une technique de détection des constituants PCE et POE libre du superplastifiant à l'état de traces dans les lixiviats de ciment CEM I. La technique d'ionisation douce MALDI-TOF a permis de détecter des ions caractéristiques du polymère POE libre (résidu de synthèse) avec une limite de détection de 1 ppm dans les lixiviats de ciment CEM I. Concernant le copolymère PCE, la masse molaire moyenne et la polymolécularité élevées limitent la détection par MALDI-TOF.

De manière à mettre en évidence un fragment spécifique du squelette polyméthacrylique du PCE après une étape de pyrolyse, le polymère PAMA a été étudié. Les analyses de pyrolyse montrent que le mécanisme de dégradation thermique du squelette du PCE est régi par un processus aléatoire à l'origine de l'obtention d'ions aromatiques simples polysubstitués par des fonctions éthyle et méthyle. Ce type d'ion ne permet pas d'apporter les informations suffisamment spécifiques pour caractériser un copolymère à chaîne méthacrylique. Par conséquent, l'agent méthylant TMAH a été utilisé pour effectuer une hydrolyse et une méthylation assistée thermiquement des fonctions ester du PCE. Ainsi, le mécanisme de dégradation thermique peu spécifique du squelette du PCE a été converti en un mécanisme de dépolymérisation identique à celui du polymère PMAM. L'ion méthacrylate de méthyle détecté est un dérivé du monomère de PAMA constituant le squelette du copolymère PCE. Parmi l'ensemble des techniques permettant d'obtenir un signal caractéristique du copolymère PCE (LDI-TOF, FTIR ou pyrolyse...), la méthode Py-THM-MS présentée permet d'obtenir les seuils de détection les plus faibles (10 ppm de PCE dans les lixiviats de ciment CEM I). Dans la suite de ce travail, la qualité du piégeage du copolymère PCE par la pâte de ciment CEM I (et éventuellement du PAMA) sera donc évaluée par Py-THM-MS selon le protocole développé précédemment.

Chapitre 5 :

Application : Etude de la qualité du piégeage de l'agent de mouture à base de TEA et des constituants du superplastifiant à base de PCE par une pâte pure de ciment CEM I

5 APPLICATION : ETUDE DE LA QUALITÉ DU PIÉGEAGE DE L'AGENT DE MOUTURE ACTEA ET DES CONSTITUANTS DU SUPERPLASTIFIANT À BASE DE PCE PAR UNE PÂTE PURE DE CIMENT CEM I

Comme il a été vu précédemment, les techniques de spectrométrie de masse permettent d'obtenir d'excellents résultats pour la détection tant de l'agent de mouture que du superplastifiant à l'état de traces dans les lixiviats de ciment CEM I. De plus, les limites de détection obtenues (100 ppb pour la TEA, 1 ppm pour le POE libre et 10 ppm pour le PCE) permettent de garantir les quantités minimales d'adjuvant ou d'agent de mouture présents dans les lixiviats. Dans ce chapitre, grâce à l'utilisation de la lixiviation dynamique accélérée CTG-LEACHRETE et à l'analyse de la charge organique des lixiviats par spectrométrie de masse, il va être démontré, qu'il est possible de déterminer les quantités maximales d'adjuvant et d'agent de mouture (dans la pâte de ciment CEM I) pour lesquelles aucun relargage ne peut être observé. Ensuite, les concentrations en TEA, POE et PCE relarguées dans des lixiviats obtenus vont être évaluées à partir de pâtes de ciment CEM I formulées avec des quantités d'adjuvant organique légèrement supérieures aux concentrations limites déterminées préalablement. Il sera alors possible de déterminer le pourcentage d'adjuvant et d'agent de mouture lixivié. Enfin, le protocole global de « lixiviation dynamique/détection par spectrométrie de masse » sera appliqué à un cas réel. Il s'agit de l'étude de la lixiviation d'une pâte de ciment fabriquée avec un CEM I broyé en cimenterie en présence d'agent de mouture TEA. Cette pâte sera également adjuvantée avec un dosage en superplastifiant (1,2%) couramment utilisé en industrie.

5.1 PIÉGEAGE DE L'AGENT DE MOUTURE À BASE DE TEA PAR LA PÂTE DE CIMENT CEM I

5.1.1 DETECTION DE LA TEA DANS LES LIXIVIATS DE PATES DE CIMENT CEM I FORMULEES AVEC DE L'AGENT DE MOUTURE

Les éprouvettes de pâte de ciment CEM I sont fabriquées selon le protocole présenté dans le chapitre 2. L'agent de mouture (60% de TEA) est mélangé à l'eau de gâchage selon les quantités présentées au Tableau 16 (les quantités d'agent de mouture et de TEA sont rapportées à la masse de ciment). La durée des essais de lixiviation dynamique est de 500 heures. La solution lixiviante est maintenue à un pH de 7. Les lixiviats obtenus sont ensuite analysés grâce à la méthode MALDI-TOF développée et présentée dans les chapitres précédents. Le Tableau 16 récapitule les résultats des analyses MALDI-TOF des lixiviats.

Pour des quantités supérieures ou égales à 500 ppm de TEA dans le ciment, une fraction de celle-ci est détectée dans les lixiviats. Dans le cas d'éprouvettes formulées avec 100 ppm de TEA, aucun signal significatif caractéristique de la TEA n'a pu être observé sur les spectres MALDI-TOF. Enfin dans un souci de reproductibilité, pour la concentration limite de 100 ppm de TEA dans la pâte de ciment, trois essais de lixiviation dynamique ont été effectués. L'analyse MALDI-TOF met en évidence que les résultats obtenus sur les trois essais sont identiques, aucun signal significatif relatif à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ n'a pu être détecté.

1500 g CEM I + TEA [ppm]	5000	1000	500	100
1500 g CEM I + agent de mouture [ppm]	8334	1667	833	167
Détection de la TEA après 500 h de lixiviation (MALDI-TOF)	<i>Déecté</i>	<i>Déecté</i>	<i>Déecté</i>	<i>Non déecté</i>

Tableau 16 : Détection de la TEA dans les lixiviats en fonction de la quantité d'adjuvant présente dans les éprouvettes de ciment CEM I.

Le spectre MALDI-TOF des lixiviats obtenu après 500 h de lixiviation de l'éprouvette formulée avec 500 ppm de TEA (833 ppm d'agent de mouture) est présenté en Figure 94. Un signal correspondant à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ (précision de la mesure en masse 26 ppm) est significatif à m/z 150,116.

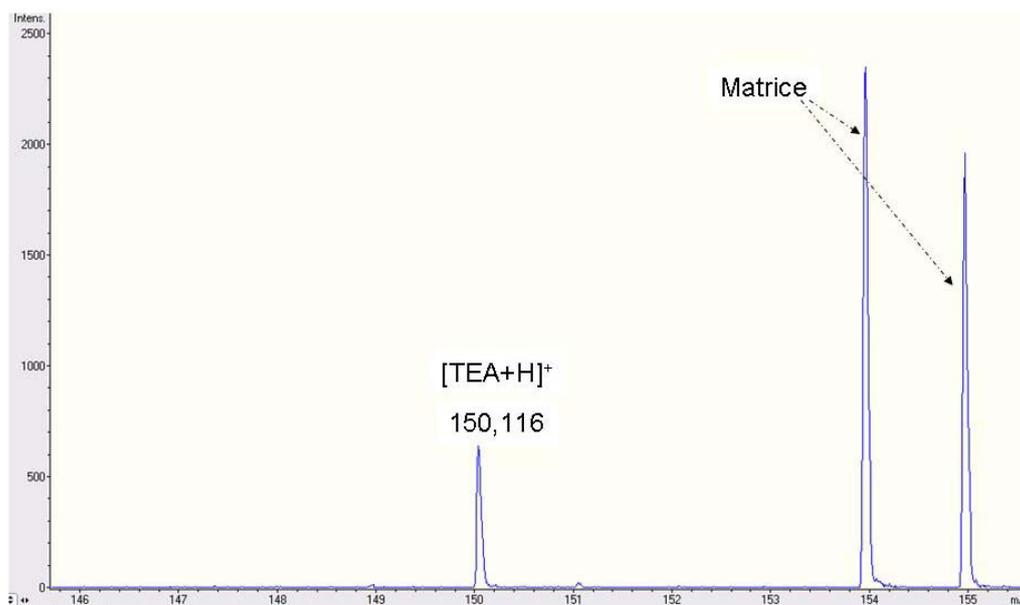


Figure 94 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA (mode réflectron positif, matrice 2,5-DHB).

Les tests de lixiviation dynamique de pâtes de ciment formulées avec de l'agent de mouture à base de TEA ont permis d'obtenir des lixiviats que nous avons analysés grâce à la méthode de spectrométrie de masse optimisée développée en chapitre 3 (MALDI-TOF, seuil de détection de la TEA = 100 ppb). Les résultats obtenus montrent que, dans nos conditions expérimentales, la gamme de concentration limite en agent de mouture dans le ciment pour laquelle la TEA est indétectable est comprise entre 800 et 200 ppm par rapport au poids de ciment.

En pratique, les agents de mouture à base de TEA sont introduits dans les broyeurs à hauteur d'environ 500 ppm par rapport à la masse de ciment, ce qui représente environ 300 ppm de TEA (fonction de l'agent de mouture utilisé). Cette concentration se trouve dans la gamme limite de dosage (de l'agent de mouture dans la pâte de ciment) déterminée au cours de notre étude. Dans nos conditions de lixiviation et dans le cas d'une utilisation standard de l'agent de mouture, l'hypothèse qu'une partie de l'agent de mouture puisse être lixiviée est possible. Cependant, il convient de rappeler que l'agent de mouture est introduit pendant la phase de broyage du ciment. Au cours de cette étape, une partie de celui-ci est éliminée, notamment par évaporation [60, 73]. Pour aller plus loin, nous allons évaluer les quantités de TEA relarguées dans les lixiviats après 500 h d'essai de lixiviation dynamique. Enfin, l'étude d'une pâte réalisée avec un ciment broyé avec de la TEA en cimenterie sera présentée à la fin de cette recherche.

5.1.2 DOSAGE DE LA TEA DANS LE CAS DE LA TENEUR LIMITE DE 500 PPM DE TEA PAR MASSE DE CIMENT

Le dosage par la technique MALDI-TOF est possible mais présente certains inconvénients. L'action de la matrice (à une concentration donnée) sur l'ionisation et la désorption de l'analyte est efficace uniquement pour une certaine gamme de concentration. Le rapport lixiviat/matrice utilisé pour l'analyse de la charge en agent de mouture à base de TEA dans les lixiviats est de 3 (30 μ l de lixiviat pour 10 μ l de matrice à 1 M). De plus la cocrystallisation de la matrice et de l'analyte n'est pas toujours homogène. Il existe donc des zones du dépôt où le signal correspondant à la TEA varie significativement. Pour obtenir une réponse représentative, le nombre de tir laser en différents points du dépôt a été porté à 2000 pour chaque analyse. La moyenne des mesures sur cinq dépôts est effectuée pour chaque lixiviat témoin dopé avec différentes quantités d'agent de mouture (de 100 ppb à 1000 ppm en TEA). L'évaluation de la quantité de TEA dans les lixiviats est réalisée par mesure de l'intensité (nombre de coups sur le détecteur) du signal à m/z 150 correspondant à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$. La courbe de calibration, obtenue pour la mesure de l'intensité du signal correspondant à la TEA en fonction de la quantité d'agent de mouture introduit dans le lixiviat témoin, est présentée en Figure 95.

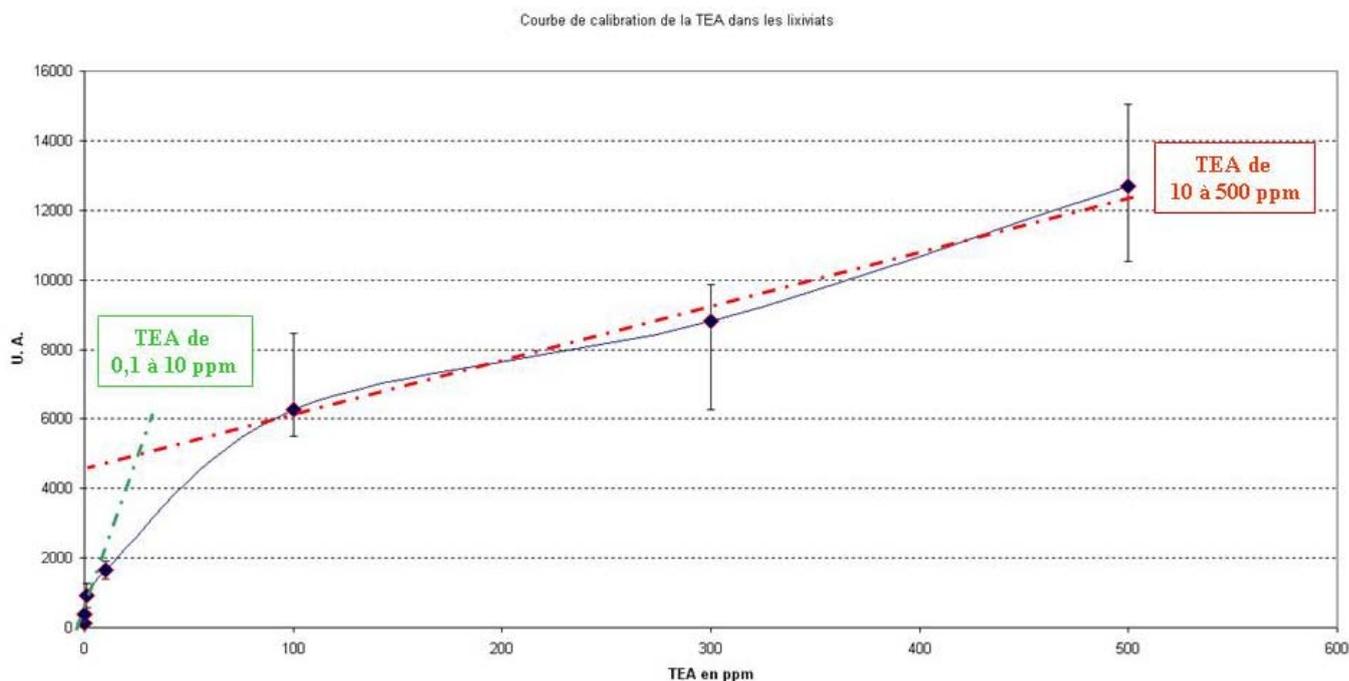


Figure 95 : Courbe de calibration : Intensité du signal mesuré pour l'ion m/z 150 = f(concentration en TEA dans les lixiviats).

Deux zones peuvent être distinguées sur la courbe obtenue (de 0,1 ppm à 10 ppm et de 10 ppm à 500 ppm). Dans chacune de ces gammes de concentration, il est possible d'extrapoler la courbe à une droite de calibration. Une interprétation peut être proposée pour l'allure de la courbe. En effet, dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence le fait que l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ est obtenu avec la technique MALDI, mais aussi par LDI (ionisation sans matrice). Pour les concentrations les plus faibles (de 0,1 à 10 ppm) l'effet MALDI est efficace (la pente est maximale), puis pour des concentrations supérieures à 10 ppm, il est possible que la qualité de l'ionisation MALDI diminue, ce qui a pour conséquence une diminution de la pente de la courbe. Dans le cas présent, la pente de la courbe ne devient jamais négative étant donné que pour des concentrations de TEA supérieures à 10 ppm, le processus LDI peut prendre le relais du MALDI pour la formation de l'ion à m/z 150.

Le résultat de l'analyse MALDI-TOF, réalisée à partir du lixiviat obtenu à partir de la pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA, est confronté à la courbe de calibration. Le résultat présenté pour la valeur de l'intensité du signal dans le lixiviat analysé est une moyenne de cinq mesures ($I_{\text{Moyenne}} = 517$, $I_{\text{Max}} = 637$, $I_{\text{Min}} = 426$). Ceci nous permet d'observer que, dans le cas des lixiviats obtenus après 500 heures de lixiviation dynamique d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA, la concentration de cette molécule dans les lixiviats est comprise entre 1,6 et 0,1 ppm (Figure 96).

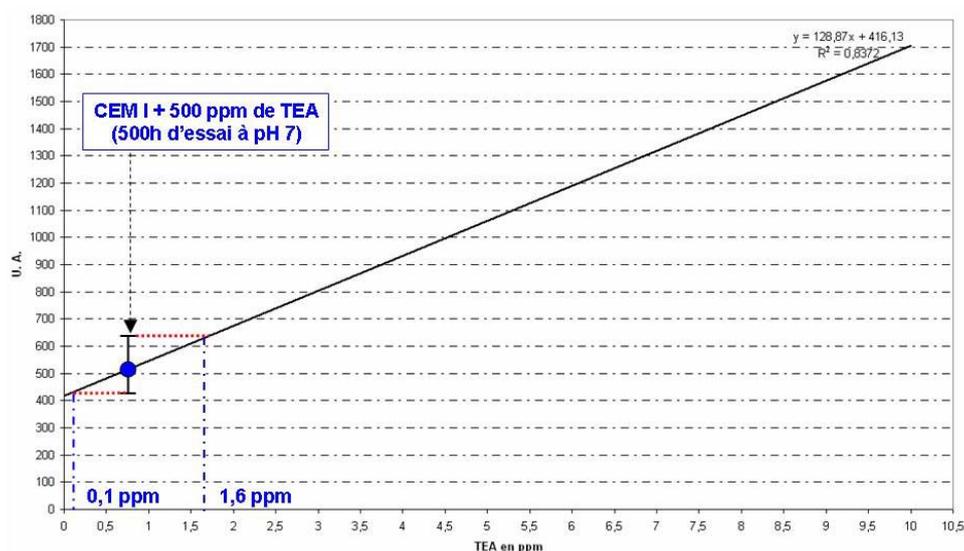


Figure 96 : Concentrations de la TEA dans les lixiviats de la pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA (rapportée à la droite de calibration).

Le résultat obtenu montre, d'une part, qu'au bout de 500 h, la concentration de TEA mesurée dans le lixiviat de la pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA est proche de la limite de détection.

D'autre part, le suivi de l'intensité du pic de masse relatif à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ en fonction du nombre d'heures de lixiviation (cf. Figure 97), montre que la majeure partie de la TEA lixiviée est relarguée dès les premières 24 heures de l'essai de lixiviation dynamique. Cette observation permet d'émettre l'hypothèse (déjà vérifiée dans certains superplastifiants, cf. chapitre 1) que le lessivage de surface serait le phénomène prépondérant lors de la lixiviation de la TEA à partir de la pâte de ciment CEM I.

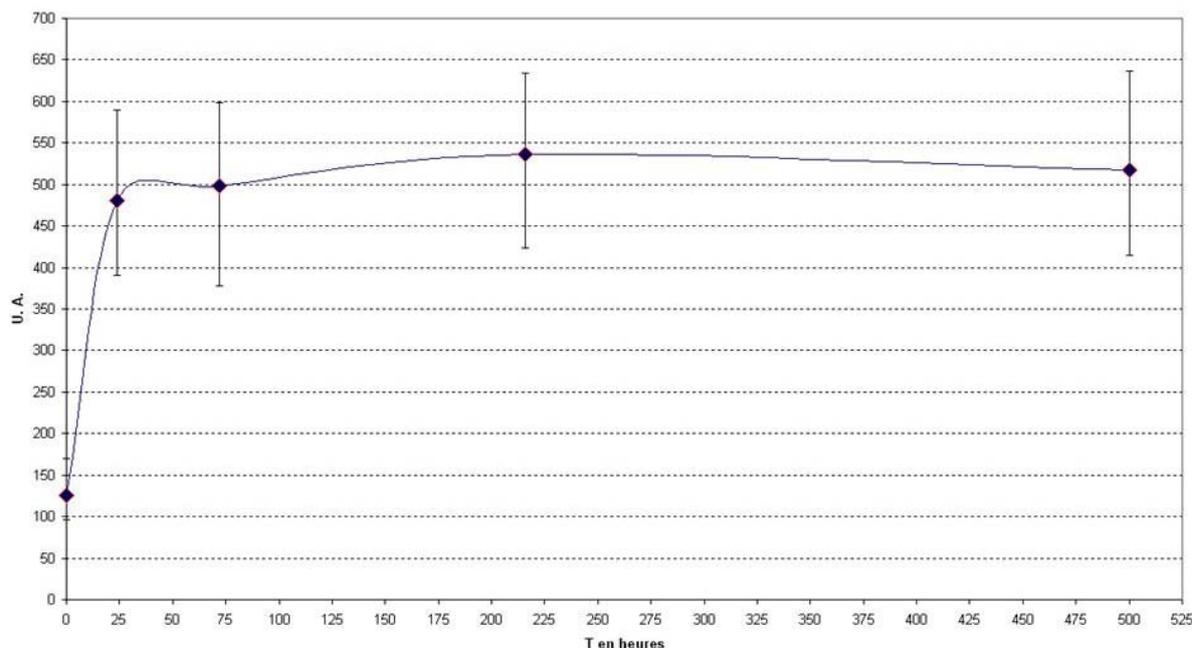


Figure 97 : Evolution de l'intensité du pic de masse correspondant à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ dans les lixiviats en fonction du nombre d'heures de lixiviation dynamique.

Dans nos conditions expérimentales, le protocole de lixiviation dynamique accélérée couplé à l'analyse des lixiviats par MALDI-TOF montre que, après trois semaines d'essai de relargage d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA, plus de 99 % de l'agent de mouture sont efficacement piégés par la matrice cimentaire. Enfin, dans la dernière partie de cette étude, je reviendrai sur le piégeage de l'agent de mouture par la pâte de ciment CEM I grâce à l'étude d'une pâte réalisée avec un ciment broyé en cimenterie avec cette même molécule organique.

5.2 PIÉGEAGE DU POE (CONSTITUANT LES CHAINES LATÉRALES DU PCE) PAR LA PÂTE DE CIMENT CEM I

5.2.1 DETECTION DU POE DANS LES LIXIVIATS DE PATE DE CIMENT CEM I

La démarche suivie pour l'étude du piégeage de la TEA par la pâte de ciment CEM I a été transposée au cas du POE témoin utilisé pour la synthèse du copolymère. Ici encore, l'objectif est de déterminer par la méthode MALDI-TOF (limite de détection 1 ppm) les concentrations en POE dans la pâte de ciment CEM I pour lesquelles aucun signal relatif à ce polymère n'est détectable dans les lixiviats. Les conditions de lixiviation restent les mêmes que dans le cas précédent (500 heures d'essai à pH = 7). Les formulations des éprouvettes et les résultats des tests de lixiviation sont présentés au Tableau 17.

1500 g CEM I + POE [ppm]	10000	1000	500	100
Détection du POE après 500 h d'essai de lixiviation (MALDI-TOF)	<i>Décté</i>	<i>Décté</i>	<i>Décté</i>	<i>Non détecté</i>

Tableau 17 : Détection du POE dans les lixiviats en fonction du dopage des éprouvettes de ciment CEM I.

Les signaux relatifs au POE sont détectables par MALDI-TOF lors de l'analyse des lixiviats de pâte de ciment CEM I formulée avec des quantités de POE supérieures à 500 ppm (par rapport à la masse de ciment). Pour des quantités de POE inférieures ou égale à 100 ppm, aucun signal significatif de la présence de POE n'a pu être observé. Dans nos conditions expérimentales, la concentration limite en POE, pour laquelle le polymère n'est plus détectable dans les lixiviats, est comprise dans une gamme allant de 100 à 499 ppm. Comme dans le cas de l'agent de mouture, trois essais de lixiviation dynamique ont été réalisés pour la concentration limite de 100 ppm dans la pâte de ciment, les résultats obtenus sont les mêmes, aucun signal caractéristique des oligomères de POE n'a été détecté. Le spectre MALDI-TOF d'un lixiviat, obtenu après 500 h d'essai d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de POE, est présenté en Figure 98. Le spectre permet d'observer la distribution correspondant au POE α -hydroxyle ω -méthoxy cationisé par le potassium. Le signal le plus intense est obtenu pour m/z 819, il sera donc utilisé pour évaluer la concentration de POE dans les lixiviats.

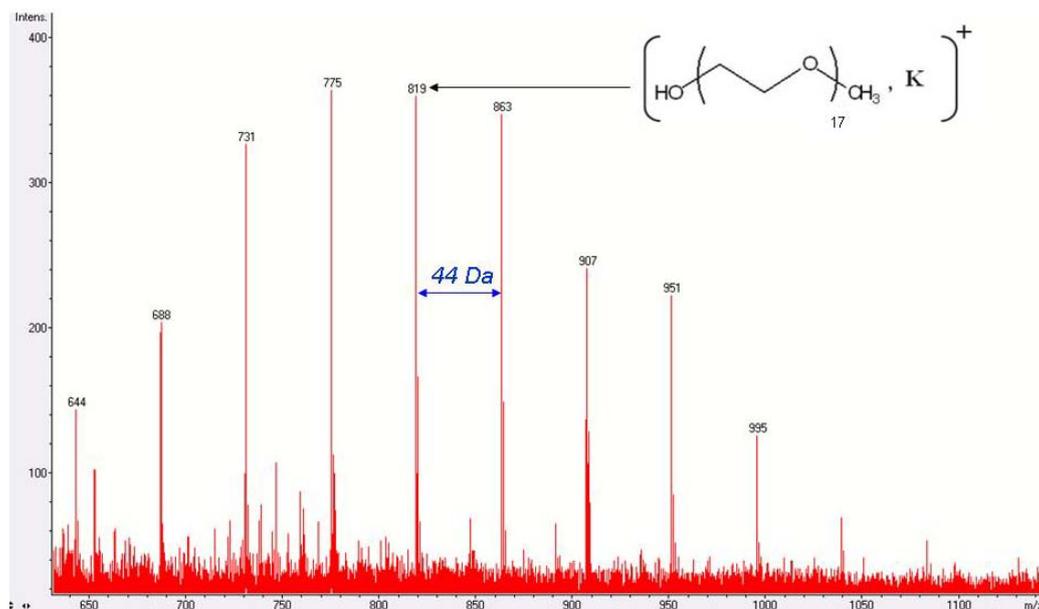


Figure 98 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de POE après 500 heures d'essai à pH = 7.

Les concentrations en POE couramment utilisées dans le ciment sont directement reliées à la méthode de synthèse du PCE. Dans le cas du superplastifiant utilisé au cours de cette étude, le POE libre est présent à hauteur d'environ 1%. Le dosage standard du superplastifiant étant de 1,2 % par masse de ciment, en moyenne, 100 ppm de POE libre sont introduits dans la matrice cimentaire au cours d'une utilisation courante du superplastifiant à base de PCE. Ces résultats permettent donc d'émettre l'hypothèse que pour un dosage standard en POE, la pâte de ciment CEM I piège l'intégralité du POE au cours des essais de lixiviation dynamique accélérée.

5.2.2 DOSAGE DU POE DANS LE CAS DE LA TENEUR LIMITE DE 500 PPM DE POE PAR RAPPORT À LA MASSE DE CIMENT

De manière à apprécier les concentrations de POE présentes dans les lixiviats de l'éprouvette formulée avec la concentration limite de 500 ppm de POE, une courbe de calibration a été établie. Celle-ci est obtenue par analyse MALDI-TOF de lixiviats témoins (obtenus à partir d'une pâte de ciment CEM I non adjuvantée) dopés avec différentes quantités de POE (de 1 à 5000 ppm). Pour chaque point, cinq mesures ont été effectuées. Le rapport lixiviat/matrice utilisé est de 3 (30 µl de lixiviat pour 10 µl de matrice à 2 M). Les conditions d'analyses restent les mêmes que dans le cas de l'agent de mouture (2000 tirs laser répartis aléatoirement dans le dépôt). Le dosage du POE dans les lixiviats est effectué par mesure de l'intensité du signal correspondant à m/z 819.

La Figure 99 représente l'intensité du signal à m/z 819 en fonction de la concentration en POE (1 à 5000 ppm) dans les lixiviats. La courbe obtenue permet de distinguer deux zones :

- Zone A : La matrice assiste l'ionisation et la désorption de l'analyte.
- Zone B : Le rapport analyte/matrice trop élevé induit une chute de la capacité de la matrice à former et à désorber des ions à m/z 819. De plus dans la zone B, la cocrystallisation s'effectue moins bien, la désorption de l'analyte est de moins en moins efficace. Il en résulte une chute du signal enregistré par le détecteur du spectromètre de masse.

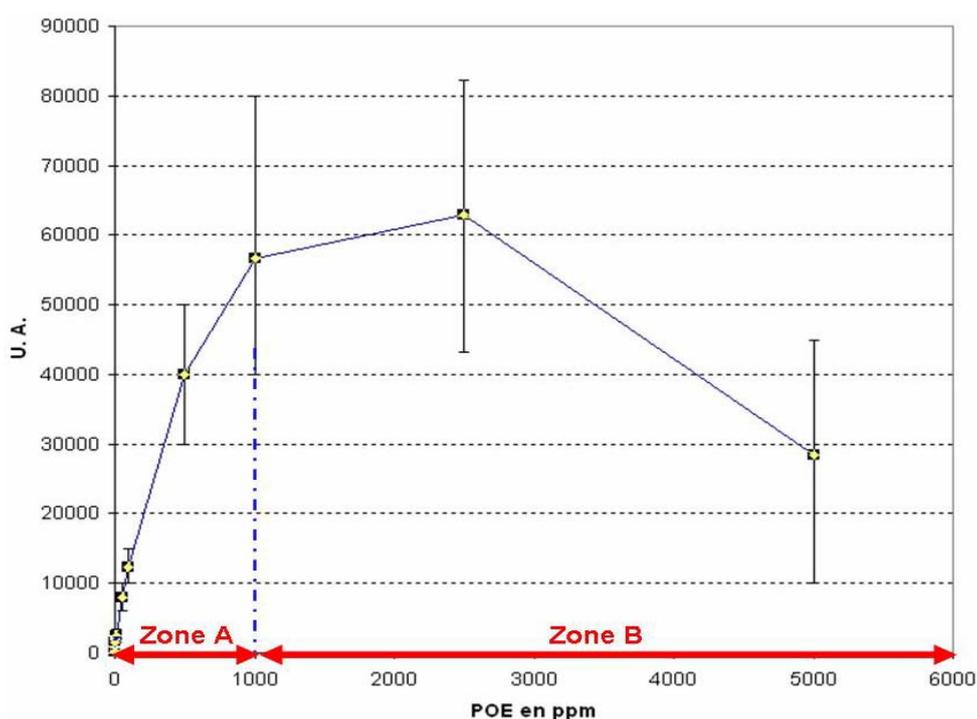


Figure 99 : Evolution de l'intensité du signal de l'ion à m/z 819 en fonction de la concentration en POE dans le lixiviat témoin.

Pour des concentrations de POE variant de 1 à 10 ppm, l'évolution de l'intensité du signal de l'ion à m/z 819 peut être considérée comme linéaire (cf. Figure 100).

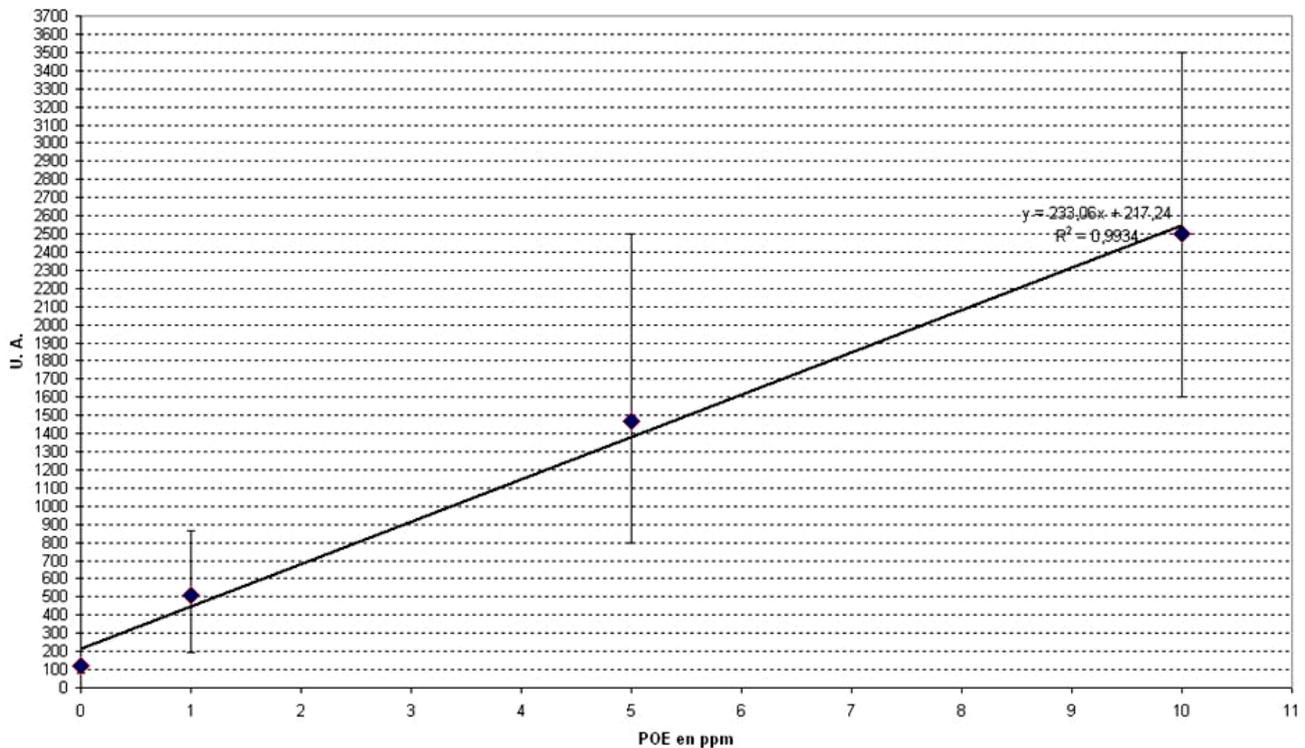


Figure 100 : Droite de calibration obtenue dans la zone A (de 1 à 10 ppm de POE) après analyse MALDI-TOF des lixiviats témoins dopés.

Le résultat des analyses MALDI-TOF du lixiviat obtenu à partir de la lixiviation dynamique de la pâte de ciment CEM I adjuvantée avec 500 ppm de POE, est reporté sur la droite de calibration et présenté en Figure 101. Au bout de 500 h d'essais, la concentration en POE dans les lixiviats ($I_{\text{Moyenne}} = 449$, $I_{\text{Max}} = 570$, $I_{\text{Min}} = 286$) est en moyenne très proche de la limite de détection de la méthode MALDI-TOF qui est de 1 ppm. Dans nos conditions, le protocole de lixiviation dynamique couplé à l'analyse des lixiviats par MALDI-TOF montre, qu'après trois semaines d'essai d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de POE, plus de 99 % du POE est efficacement piégé par la matrice cimentaire. L'étude du cas standard correspondant à un dopage industriel courant de POE libre (introduit dans la pâte de ciment suite à l'utilisation du superplastifiant) sera présentée à la fin de cette recherche.

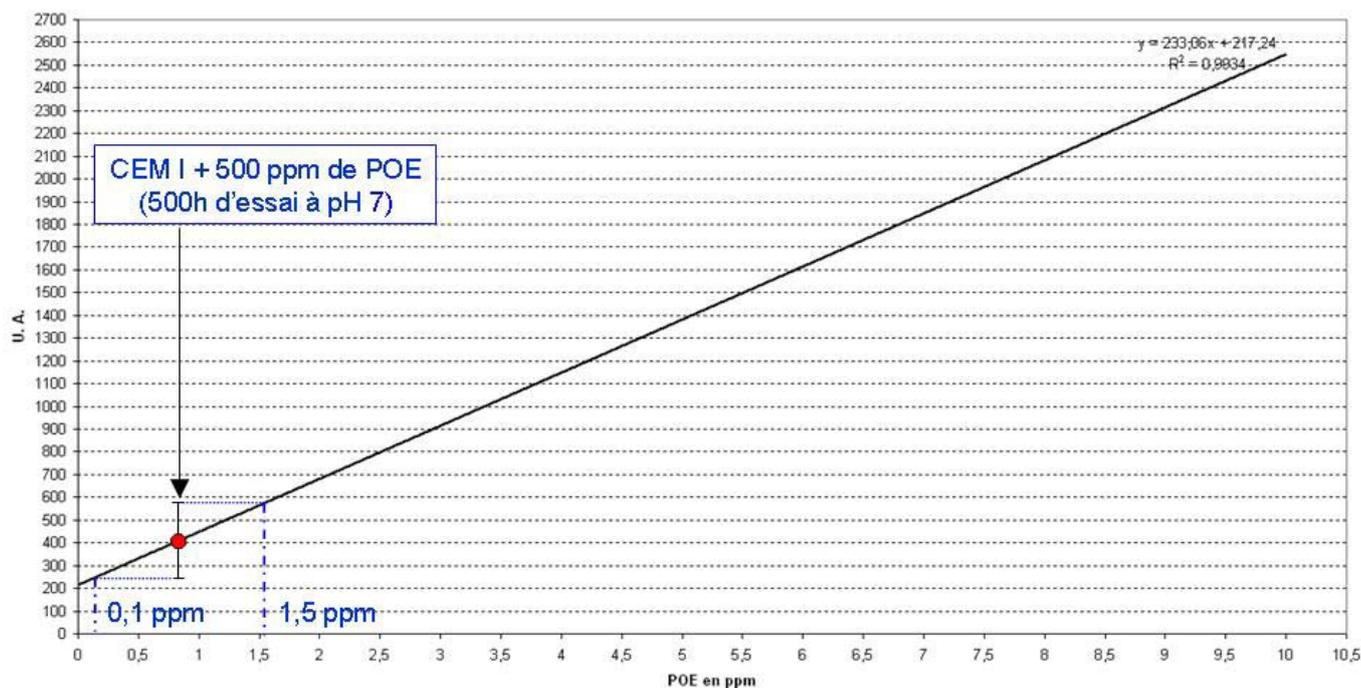


Figure 101 : Concentration du POE dans le lixiviat de la pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de POE (rapportée à la droite de calibration).

L'étude de l'intensité du signal à m/z 819 en fonction du nombre d'heures de lixiviation (cf. Figure 102) montre que l'essentiel du POE est lixivié en l'espace de 200 h et que le signal augmente rapidement au cours des premières 72 h. Cependant, pour certaines mesures effectuées sur les lixiviats obtenus après 24h d'essais, les intensités des signaux ne sont pas significatives. Globalement, par comparaison avec l'allure de la courbe obtenue dans le cas de la TEA, la lixiviation de la majeure partie du POE semble plus lente (24h pour la TEA contre 72h pour le POE). Ceci laisse supposer qu'il pourrait s'agir d'un processus mixte pouvant faire intervenir, en plus du processus de lessivage de surface, les différents mécanismes de diffusion et de dissolution des hydrates de la matrice cimentaire présentés dans le chapitre 1. En effet, dans la littérature, les principaux hydrates de la matrice cimentaire sont présentés comme des structures lamellaires entre lesquelles une grande variété de molécules organiques peut être intercalée. Les différentes études réalisées sur ce phénomène montrent que cette intercalation est d'autant plus importante que les molécules à intercaler ont une masse molaire élevée. Les polymères étant donc plus facilement intercalés que les petites molécules. Ceci nous permet donc d'émettre l'hypothèse que le « piégeage mécanique » du POE (molécules de masses molaires élevées) dans les hydrates lamellaires de la pâte de ciment, est à l'origine de l'allongement du temps de lixiviation du polymère par rapport à la lixiviation de la TEA constituant une petite molécule.

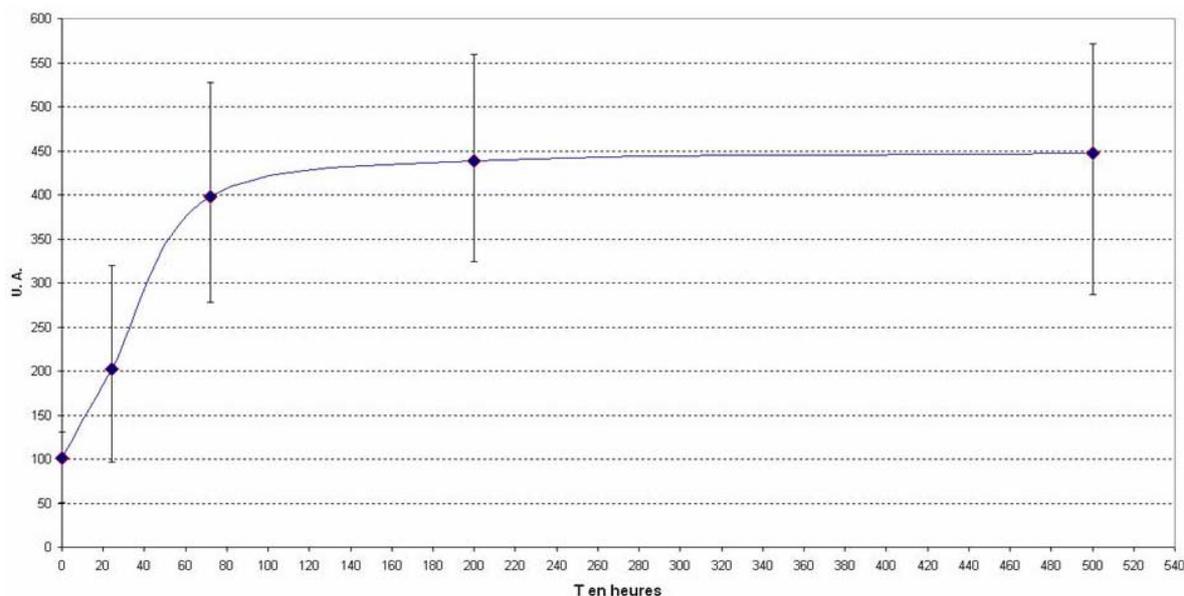


Figure 102 : Evolution de l'intensité du signal de l'ion m/z 819 en fonction du nombre d'heures de lixiviation dynamique d'une pâte de ciment CEM I adjuvantée avec 500 ppm de POE.

L'étude a permis d'évaluer dans quelle mesure la pâte de ciment CEM I piège le POE utilisé pour la synthèse du superplastifiant. Dans le chapitre précédent, les analyses MALDI-TOF avaient mis en évidence que les oligomères du POE témoin étaient de même nature que ceux du POE libre dans le superplastifiant. Ceci laisse donc supposer que les résultats obtenus ici pourront être extrapolés au cas du POE libre dans le superplastifiant. De manière à vérifier cette hypothèse, après avoir étudié le piégeage du PAMA (squelette du copolymère) par la pâte de ciment CEM I, le cas du piégeage du POE libre sera évalué par des essais de lixiviation dynamique à partir de pâtes de ciment CEM I adjuvantées avec du superplastifiant.

5.3 PIÉGEAGE DU PAMA (CONSTITUANT LE SQUELETTE DU PCE) PAR LA PÂTE DE CIMENT CEM I

Au cours de la partie du travail concernant le développement de méthodes de détection du PCE dans les lixiviats de ciment CEM I, le PAMA (squelette du PCE) a été caractérisé par ionisation laser (MALDI et LDI) ainsi que par les techniques de pyrolyse couplées à la spectrométrie de masse (Py-THM-MS). De la même manière que pour la TEA et le POE, nous avons voulu déterminer dans quelle mesure le PAMA est piégé par la pâte de ciment CEM I. Pour ce faire les méthodes de spectrométrie de masse, qui ont été développées et présentées en paragraphe 4.2, seront utilisées.

5.3.1 ETUDE DES LIXIVIATS DE PATES DE CIMENT CEM I FORMULEES AVEC DU PAMA PAR LES TECHNIQUES MALDI-TOF ET PY-THM-MS

Lors de la caractérisation du PAMA, la technique d'ionisation laser directe (LDI) a permis d'obtenir d'excellents résultats grâce à la détection du monomère méthacrylate en mode réflectron négatif (cf. paragraphe 4.2.3). Cependant, cette technique ne présente pas la sensibilité adéquate pour l'étude de traces (limite de détection de l'ordre de 1% de PAMA). Ici encore, l'utilisation de matrices organiques permet d'accroître de manière importante la sensibilité de l'analyse. Parmi les différentes matrices utilisées (THAP, IAA, dithranol, DHB, ...) et les différents modes de détection (linéaire ou réflectron), les meilleurs résultats ont été obtenus avec le protocole présenté en paragraphe 4.2.1 : matrice 2,5-DHB, mode linéaire négatif. Le spectre de l'analyse MALDI-TOF d'un lixiviat témoin dopé avec 10 ppm de PAMA est présenté en Figure 103. Le signal à m/z 1759 est toujours détectable ainsi que l'écart de 86 Da correspondant au monomère du PAMA (cf. Figure 103).

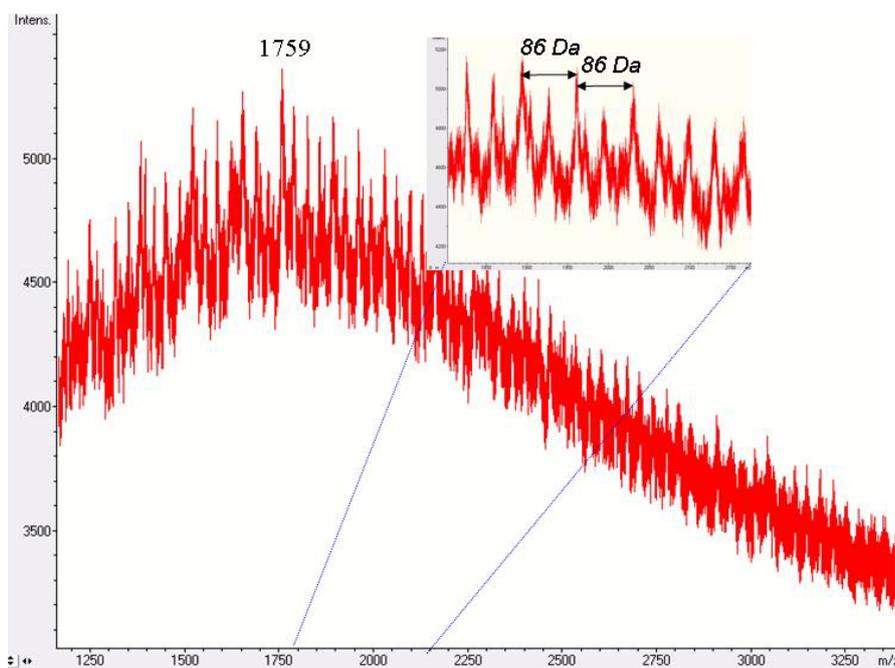


Figure 103 : Spectre de masse MALDI-TOF en mode linéaire négatif d'un lixiviat témoin dopé avec 10 ppm de PAMA (matrice 2,5-DHB).

L'étude bibliographique présentée au Chapitre 1 sur l'interaction PAMA/ciment a montré que le PAMA s'adsorbe de manière importante sur les grains de ciment en cours d'hydratation. Les formulations des deux éprouvettes réalisées pour étudier le piégeage du PAMA par la pâte de ciment CEM I comporteront en conséquence des dosages élevés en PAMA qui sont répertoriés au Tableau 18. Pour l'éprouvette comportant le dosage le plus élevé (4% de PAMA), le temps de prise a du être porté à 96 heures (au lieu de 24h).

pH	7	4
1500 g CEM I + PAMA [%]	4	2
Détection du PAMA après 500 h d'essai (MALDI-TOF)	<i>Non détecté</i>	<i>Non détecté</i>

Tableau 18 : Détection du PAMA dans les lixiviats en fonction de la formulation des éprouvettes de ciment CEM I.

Dans l'hypothèse où tout le PCE est sous forme de PAMA et sachant que le superplastifiant est dosé à 21% de copolymère, les concentrations en PAMA utilisées représenteraient respectivement 20 et 10% de superplastifiant dans le ciment. Ceci est extrêmement élevé au regard d'un dosage standard qui est de 1,2%. De plus, lorsqu'on considère l'éprouvette formulée avec 2% de PAMA, le pH de la solution lixivante est maintenu à 4 de manière à accroître l'altération de la pâte de ciment et donc le relargage éventuel du polymère PAMA. Les analyses MALDI-TOF des lixiviats, obtenus après 500 h de lixiviation dynamique des pâtes de ciment CEM I formulées avec respectivement 4 et 2% de PAMA, ne présentent aucun signal-correspondant aux oligomères de PAMA.

De manière à vérifier les résultats obtenus grâce à la technique d'ionisation laser, la méthode Py-THM-MS développée (présentée au paragraphe 4.2.5) est appliquée à l'analyse des lixiviats qui ont été étudiés précédemment. Ici encore, bien que plusieurs rapports lixiviat/agent méthylant et différentes températures de pyrolyse aient été utilisées, aucun signal relatif au dérivé méthylé du monomère du PAMA n'a pu être détecté. Dans nos conditions de lixiviation dynamique et avec l'analyse des lixiviats par les techniques MALDI-TOF et Py-THM-MS, les résultats obtenus montrent, que l'intégralité du PAMA, même aux dosages les plus élevés, a été piégée par la pâte de ciment CEM I.

5.4 PIÉGEAGE DES CONSTITUANTS DU SUPERPLASTIFIANT DANS LES LIXIVIATS DE PÂTE DE CIMENT CEM I

5.4.1 LIXIVIATION DU POE LIBRE ET DU PCE A PARTIR D'UNE PATE DE CIMENT CEM I FORMULEE AVEC DU SUPERPLASTIFIANT

Comme présenté au chapitre 2, le superplastifiant est un mélange complexe de polymères (PCE et POE libre). Les résultats précédents concernant le piégeage des constituants du PCE montrent que la qualité du piégeage par la matrice cimentaire est très variable selon le polymère étudié. En effet, l'étude du piégeage du POE constituant les chaînes latérales du PCE indique qu'une partie de ce polymère est lixivié par une pâte de ciment CEM I lorsque les concentrations en POE incorporé sont supérieures ou égales à 500 ppm. Contrairement au POE, le PAMA constituant le squelette du PCE et à l'origine des propriétés d'adsorption du copolymère sur les grains de ciment en cours d'hydratation, est totalement piégé par la matrice cimentaire et ceci même pour des quantités de polymère très élevées. Ce paragraphe a donc pour objectif l'étude du piégeage par la pâte de ciment CEM I du PCE comportant un squelette de PAMA et des chaînes latérales de POE. Les éprouvettes de pâte de ciment CEM I sont fabriquées selon le protocole présenté dans le chapitre 2. Le superplastifiant est mélangé à l'eau de gâchage selon les quantités présentées au Tableau 19 (les quantités de superplastifiant sont rapportées à la masse de ciment). La durée des essais de lixiviation dynamique est de 500 h. La solution lixivante est maintenue à un pH de 7. La charge organique des lixiviats est alors évaluée par les méthodes de spectrométrie de masse développées et présentées au chapitre 4. Comme dans le cas du POE témoin, la technique MALDI-TOF a été utilisée pour évaluer la présence du POE libre dans les lixiviats de pâtes de ciment CEM I formulées avec du superplastifiant. En ce qui concerne le copolymère PCE, la technique Py-THM-MS, développée au cours de cette étude, s'est révélée être la plus sensible pour l'analyse de polymère et de copolymère à chaînes acryliques.

Cas du POE libre dans le superplastifiant

Le Tableau 19 récapitule les résultats des analyses MALDI-TOF et Py-THM-MS des lixiviats. Dans le cas du POE libre dans le superplastifiant, la technique MALDI-TOF (limite de détection de 1 ppm de POE dans les lixiviats) met en évidence le fait que, pour des concentrations en POE libre supérieures à 500 ppm dans la pâte de ciment CEM I, des signaux correspondants aux oligomères de ce polymère sont détectables. En ce qui concerne les résultats obtenus dans le cas des éprouvettes de ciment CEM I adjuvantées avec le superplastifiant, le dosage limite en POE libre pour lequel aucun relargage n'est observé est de 50 ppm. A nouveau, ce résultat est représentatif puisqu'il a fait l'objet de trois essais indépendants de lixiviation. L'analyse MALDI-TOF n'a pas montré de signal correspondant aux oligomères dans aucune des trois analyses.

Ce dosage est identique à celui déterminé dans le cas de l'étude de pâtes de ciment CEM I formulées uniquement avec du POE témoin. Cette observation vérifie l'hypothèse que, dans le cas d'un dosage standard du superplastifiant dans la pâte de ciment, et après 500 h de lixiviation dynamique, la totalité du POE libre est piégée par la pâte de ciment CEM I (paragraphe 5.2.2).

Quantité de superplastifiant dans 1500g CEM I [%]	10	5	0,5	0,1
PCE introduit	2%	1%	1050 ppm	210 ppm
Quantité approximative de POE libre dans la matrice cimentaire [ppm]	1000	500	50	10
Détection du PCE par Py-THM-MS	<i>Déecté</i>	<i>Non détecté</i>	<i>Non détecté</i>	<i>Non détecté</i>
Détection du POE libre par MALDI-TOF	<i>Déecté</i>	<i>Déecté</i>	<i>Non détecté</i>	<i>Non détecté</i>

Tableau 19 : Détection du PCE et du POE libre dans les lixiviats en fonction de la formulation des éprouvettes de ciment CEM I en superplastifiant.

Rapportés au superplastifiant, les résultats précédents montrent que le POE libre est relargué pour des concentrations en superplastifiant dans la pâte de ciment supérieures ou égales à 5%. Ce dosage est élevé par comparaison au dosage industriel courant de 1,2 % pour la formulation des bétons. Ce dosage sera étudié dans la dernière partie de notre travail.

L'analyse MALDI-TOF du lixiviat obtenu après 500 h de lixiviation dynamique à pH = 7 d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 5% de superplastifiant est présentée en Figure 104. Le spectre obtenu comporte des signaux relatifs au POE α -hydroxyle ω -méthoxy cationisé par le potassium. Les oligomères détectés correspondent à $[\text{HO-POE}_n\text{-CH}_3\text{+K}]^+$ avec n variant de 13 à 20. En ce qui concerne les oligomères de masses molaires supérieures détectées, dans le cas de l'analyse MALDI-TOF du superplastifiant (mode réflectron positif) (cf Figure 85) après lixiviation à partir de la pâte de ciment, aucun signal n'a pu être détecté. Ceci est la conséquence de l'intensité plus faible observée pour les signaux relatifs aux oligomères de rapport m/z > 1000 dans le cas de l'analyse du POE libre dans le superplastifiant. Une autre hypothèse serait que les oligomères de masses molaires les plus élevées soient plus efficacement piégés par la matrice cimentaire (cf. chapitre 1).

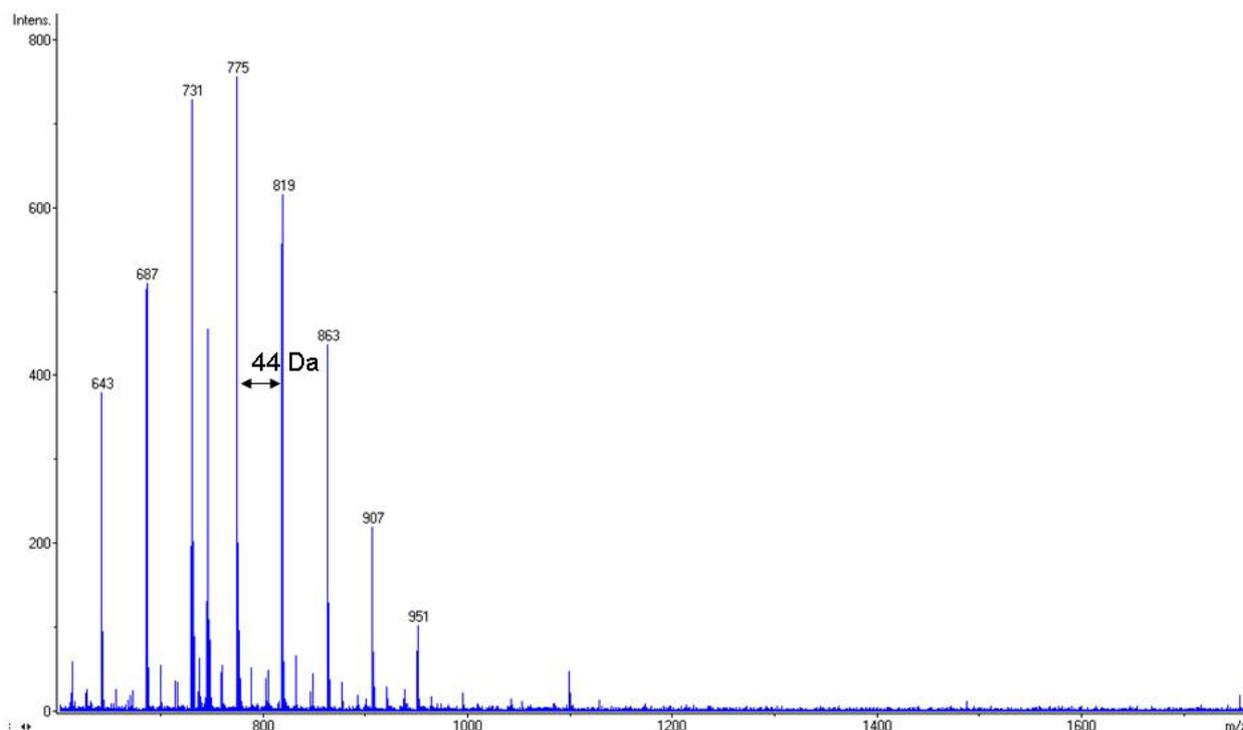


Figure 104 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat obtenu après 500 h d'essai de lixiviation d'une pâte de ciment CEM I adjuivée avec 5% de superplastifiant.

L'intensité du signal de l'ion à m/z 819 correspondant à l'oligomère de POE est égale à 614. Par comparaison avec la courbe de calibration présentée en Figure 100, l'intensité du signal est proche de la limite de détection. Comme dans le cas des éprouvettes adjuivées uniquement avec du POE témoin, la quantité de POE libre présente dans le lixiviat est proche de la limite de détection de la technique MALDI-TOF qui est de 1 ppm. Lors de l'utilisation de superplastifiant à des dosages élevés (5% par rapport à la masse de ciment), plus de 99% du POE libre est piégé par la matrice cimentaire.

Les résultats concernant le POE libre dans le superplastifiant montrent que de manière globale, le comportement en lixiviation du POE libre introduit dans la pâte de ciment, suite à l'utilisation du superplastifiant, est identique à celui du POE témoin. La présence du copolymère PCE semblerait donc ne pas avoir d'effet sur le piégeage du POE libre.

Cas du PCE - molécule active du superplastifiant

Le Tableau 19 récapitule les résultats des analyses Py-THM-MS des lixiviats de manière à apprécier la présence du PCE (limite de détection 10 ppm). Pour l'ensemble des pâtes de ciment CEM I adjuvantées avec des quantités de PCE inférieures à 2%, aucun signal significatif à m/z 100 n'est observable. Par contre, pour la pâte de ciment adjuvantée avec 2% de PCE (Figure 105A), le signal de l'ion à m/z 100 devient significatif. Le spectre de masse MS/MS (cf. Figure 105B) de cet ion permet d'identifier les ions fragments relatifs à l'ion méthacrylate de méthyle produit de la Py-THM-MS du PCE.

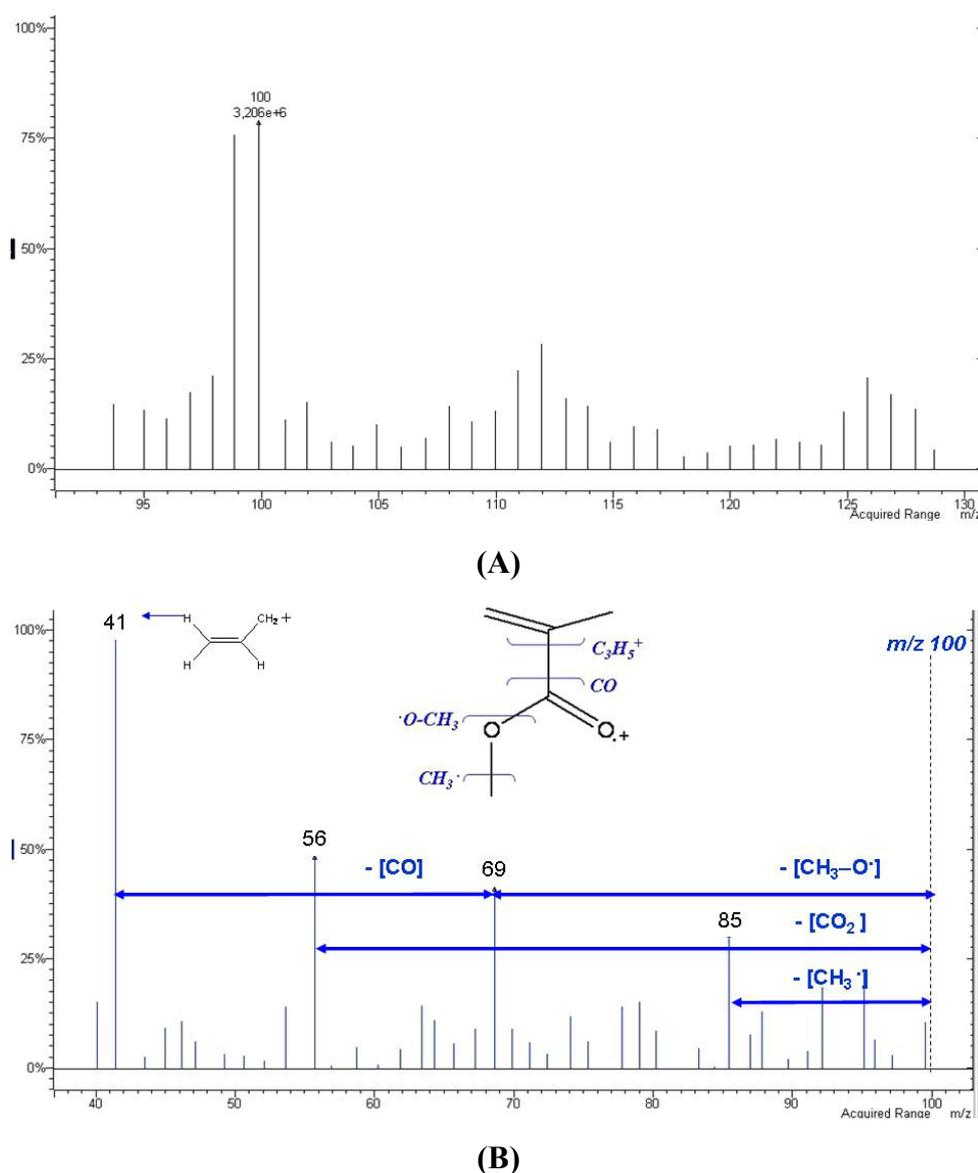


Figure 105 : Spectre de masse Py-THM-MS du lixiviat obtenu après 500 h de lixiviation dynamique d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 2% de PCE (10% de superplastifiant) (A), spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 (B).

Quand on compare avec les études du piégeage des polymères qui le composent (le squelette de PAMA et les chaînes latérales de POE) par la pâte de ciment CEM I, le piégeage du PCE par la pâte de ciment CEM I est très efficace : **$Piégeage_{POE} \ll Piégeage_{PCE} < Piégeage_{PAMA}$** .

Concernant le PCE, notre étude a permis de montrer qu'il existait une concentration limite dans la pâte de ciment (2% de PCE par rapport à la masse de ciment) pour laquelle le PCE est détectable dans les lixiviats après 500 h de lixiviation.

Au vu des résultats obtenus après lixiviation de la pâte de ciment formulée avec du PAMA, le squelette du PCE confère à ce copolymère la propriété d'être piégé en grande quantité par la pâte de ciment CEM I lors du processus de lixiviation. L'étude préliminaire que nous avons effectuée sur le piégeage du POE, démontre que le piégeage de ce polymère par la matrice cimentaire est bien moins efficace que dans le cas des polymères ou copolymères acryliques. Cette observation permet d'apporter une interprétation à la différence du piégeage existant entre le PAMA et le copolymère PCE. En effet, même pour des concentrations de 4% dans la pâte de ciment CEM I, les méthodes de détection appliquées montrent que le PAMA est piégé intégralement par la matrice cimentaire au cours des essais de lixiviation. Le greffage des POE sur le squelette de PAMA a donc pour effet de diminuer le piégeage du polymère acrylique par la pâte de ciment CEM I au cours des essais de lixiviation dynamique.

La propriété des polymères étudiés à être piégés par la pâte de ciment CEM I peut être directement corrélée à leurs propriétés d'adsorption sur les grains de ciment en cours d'hydratation. Les travaux présentés dans le premier chapitre, concernant le rôle de la structure du PCE dans l'interaction avec les grains de ciment en cours d'hydratation [47, 58], démontrent que la propriété des polymères à s'adsorber est fonction de la quantité de fonctions carboxyliques libres portées par le polymère. Au cours de la synthèse du PCE, le nombre de fonctions carboxyliques libres diminue, ce qui entraîne une diminution des propriétés d'adsorption. Ce phénomène semble à l'origine de la diminution du piégeage du PCE par la pâte de ciment quand il est comparé à celui du PAMA

Au vu de la faible quantité de POE libre dans le superplastifiant et de l'excellente propriété du PCE à être piégé par la pâte de ciment, le superplastifiant à base de PCE constitue un produit faiblement sensible à la lixiviation.

5.5 ETUDE D'UNE ÉPROUVETTE DE PÂTE DE CIMENT CEM I ADJUVANTÉE DANS DES CONDITIONS INDUSTRIELLES

Pour conclure cette étude, j'ai fait le choix de me rapprocher des conditions industrielles d'incorporation des produits organiques dans la matrice cimentaire. Pour ce faire, le ciment CEM I étudié est identique à celui utilisé précédemment hormis le fait qu'il a été broyé en cimenterie en présence d'agent de mouture à base de TEA (quantités inconnues). Concernant le superplastifiant, un dosage standard de 1,2% couramment utilisé pour la formulation des bétons a été choisi. Les conditions de lixiviation dynamique restent les mêmes que précédemment (500 h d'essai à pH = 7). Enfin, l'analyse du lixiviat obtenu après 500 h d'essai est réalisée par les différentes méthodes de spectrométries de masses développées au cours de ce travail.

5.5.1 DETECTION DE L'AGENT DE MOUTURE DANS LES LIXIVIATS

L'analyse MALDI-TOF en mode réflectron positif du lixiviat obtenu après 500 h d'essai est comparée à celle du prélèvement « contrôle » (prélèvement réalisé dans le ballon avant le début de l'essai). Les spectres obtenus sont présentés en Figure 106. Dans le cas du prélèvement « contrôle », l'intensité du signal de l'ion m/z 150 est égale à 40. Pour l'analyse du lixiviat obtenu après 500 h d'essai, l'intensité à m/z 150 avoisine les 1250. Dans nos conditions d'essai et de détection, la lixiviation de la TEA à partir de la pâte de ciment CEM I est donc significative.

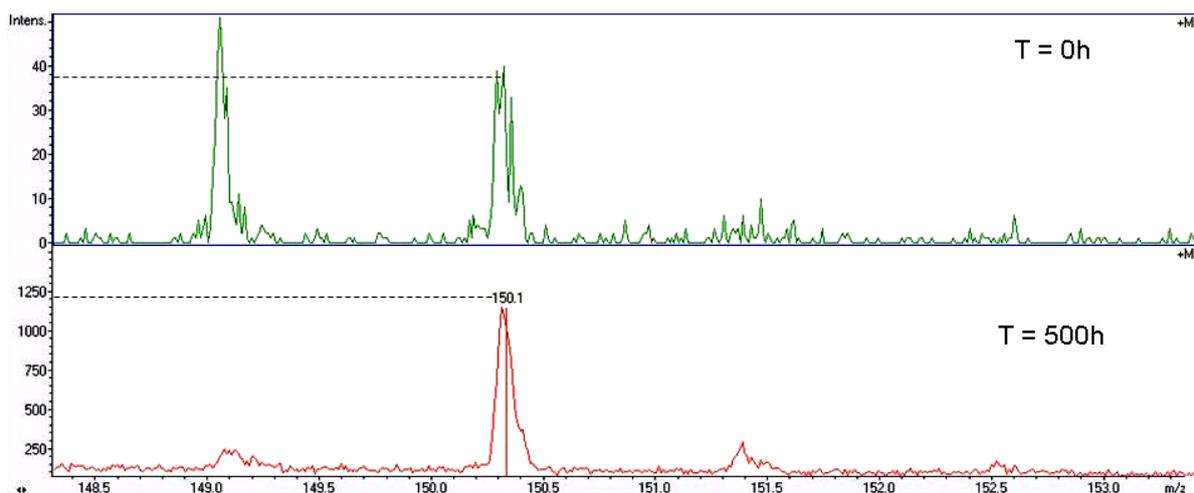
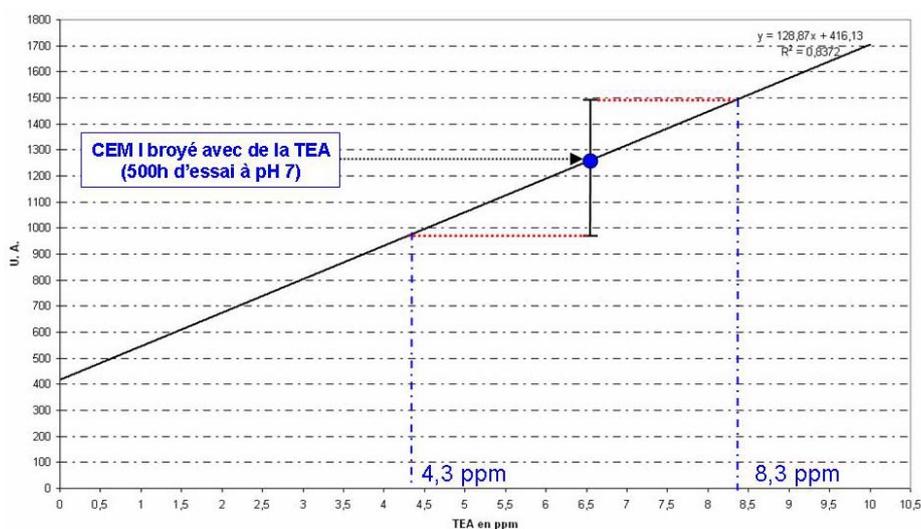
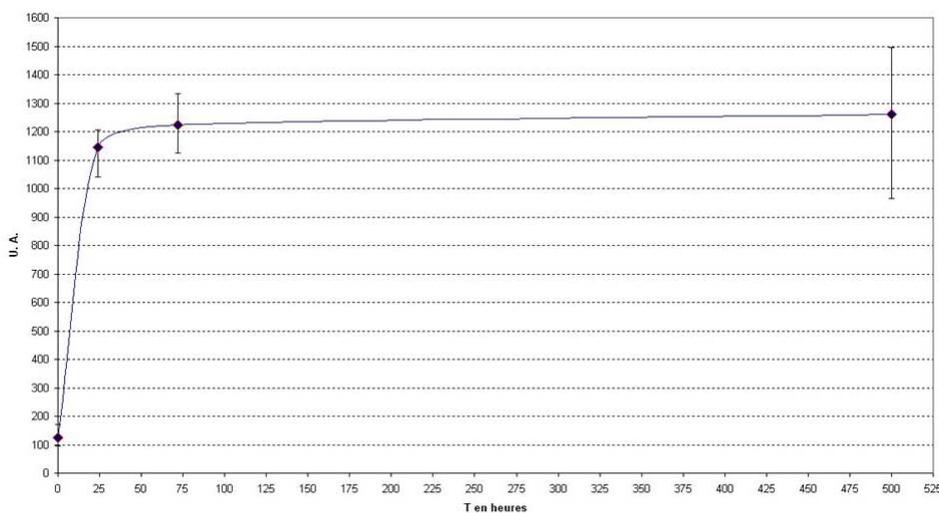


Figure 106 : Spectre de masse MALDI-TOF des lixiviats de la pâte de ciment CEM I formulée dans des conditions standards, après T= 0h et T= 500 h d'essai de lixiviation dynamique.

En rapportant l'intensité moyenne obtenue à partir de quatre analyses successives du lixiviat à la courbe de calibration de la Figure 95, il est possible d'estimer la concentration de TEA présente dans le lixiviat. Ce résultat est présenté en Figure 107A. Après 500 h d'essai à pH = 7 d'une pâte de ciment CEM I broyé en cimenterie avec de l'agent de mouture, la concentration de TEA dans le lixiviat est estimée entre 4,3 et 8,3 ppm. La Figure 107B présente l'évolution du signal de l'ion m/z 150 relatif à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ dans les lixiviats après 24, 72 et 500 h d'essai. Comme dans les cas de l'éprouvette de ciment formulée avec 500 ppm de TEA, la courbe montre que la majeure partie de la TEA lixiviée est relarguée au cours des 24 premières heures de lixiviation.



(A)



(B)

Figure 107 : Concentrations de la TEA dans les lixiviats de la pâte de ciment CEM I broyé en présence d'agent de mouture (A) et évolution de l'intensité du pic de masse relatif à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ dans les lixiviats en fonction du nombre d'heures de lixiviation dynamique (B).

Les résultats de la lixiviation d'une pâte de ciment CEM I, fabriquée avec un ciment broyé en présence d'agent de mouture à base de TEA en cimenterie, montrent que la TEA est lixiviée à une concentration estimée entre 4,3 et 8,3 ppm après 500 h d'essai de lixiviation dynamique. L'évolution de la concentration de la TEA dans les lixiviats indique que ce relargage serait la conséquence d'un processus de lessivage de surface de l'éprouvette dans les 24 premières heures de l'essai. Dans les conditions de lixiviation dynamique, la pâte de ciment CEM I piège la majorité de l'agent de mouture à base de TEA incorporé au cours du processus de broyage, cependant le lessivage de surface de l'éprouvette a pour conséquence la détection de l'agent de mouture dans les lixiviats à hauteur de quelques ppm.

5.5.2 DETECTION DES CONSTITUANTS DU SUPERPLASTIFIANT DANS LES LIXIVIATS

Les constituants du superplastifiant, PCE (molécule active) et POE libre (résidu de synthèse), ont été introduits respectivement à hauteur de 2500 ppm et de 120 ppm suite à l'adjuvantation de la pâte de ciment CEM I avec 1,2% de PCE. L'analyse du lixiviat après 500 h d'essai à pH = 7, par la méthode MALDI-TOF développée pour la détection du POE, conduit au spectre présenté en Figure 108. Aucun signal significatif caractéristique d'un oligomère de POE n'est observé. Dans les présentes conditions d'analyses (limite de détection 1 ppm), la totalité du POE libre introduit lors de l'utilisation du superplastifiant a donc été piégée par la pâte de ciment CEM I lors de sa lixiviation par le protocole CTG-LEACHCRETE.

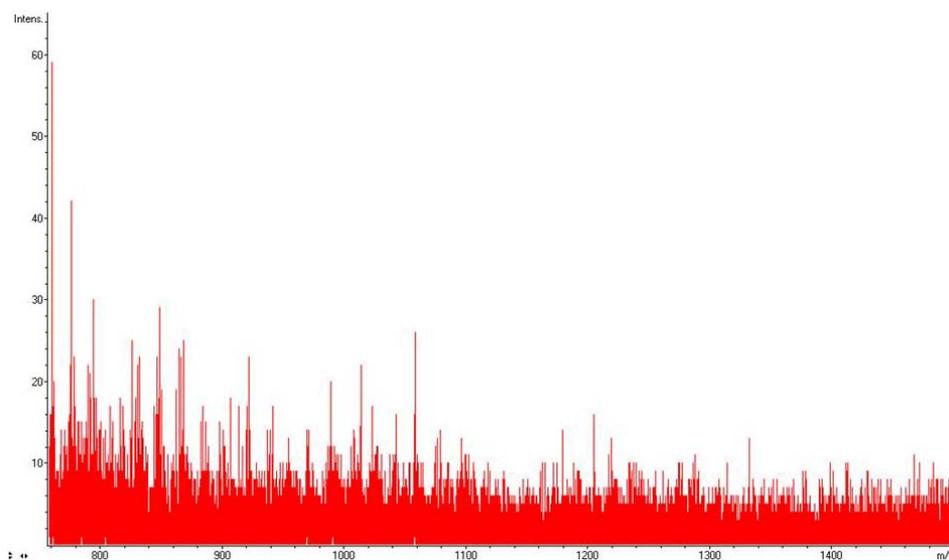


Figure 108 : Spectre de masse MALDI-TOF en mode réflectron positif du lixiviat de la pâte de ciment CEM I adjuvanté avec 1,2% de superplastifiant.

La technique Py-THM-MS développée au cours de ce travail a été appliquée à l'évaluation de la présence du PCE dans le lixiviat (limite de détection égale à 10 ppm). Le résultat de l'analyse est présenté en Figure 109. Le spectre de masse obtenu met en évidence le fait qu'aucun signal significatif n'est détectable pour l'ion m/z 100. Le signal le plus intense à m/z 105 est à peine significatif et correspond à l'ion méthyle tropylium couramment obtenu lors de la pyrolyse complète de composés organiques.

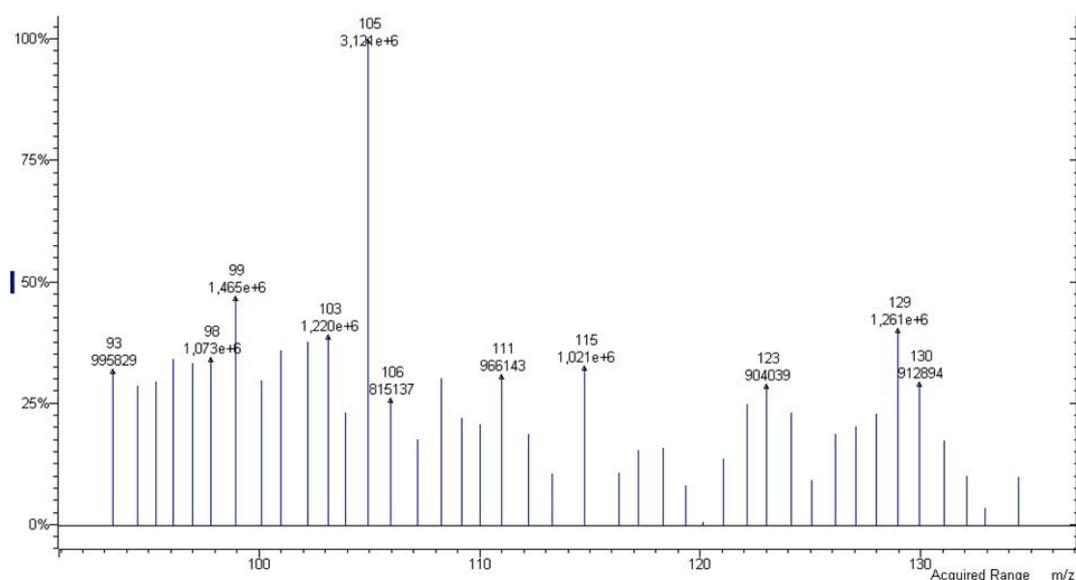


Figure 109 : Spectre de masse Py-THM-MS du lixiviat de la pâte de ciment CEM I adjuvanté avec 1,2% de superplastifiant.

Dans les conditions d'analyse et de lixiviation dynamique, les résultats obtenus lors de l'étude du lixiviat d'une pâte de ciment CEM I adjuvanté avec un dosage standard en superplastifiant (1,2 %), permettent de conclure que l'intégralité des constituants du superplastifiant (PCE et POE libre) est efficacement piégée par la pâte de ciment CEM I. Ceci est en accord avec l'ensemble des premiers résultats obtenus dans ce travail. En effet, le dosage en superplastifiant, pour lequel une lixiviation du PCE a été observée, est près de 10 fois supérieur au dosage standard. En ce qui concerne le POE libre, le fait que ce polymère se trouve en petite quantité dans le superplastifiant ($\approx 1\%$) a pour conséquence l'obtention de dosages dans la pâte de ciment inférieurs ou égaux à la concentration limite de 100 ppm pour laquelle le POE n'est plus détectable dans les lixiviats.

Avec les présentes conditions expérimentales, l'ensemble des résultats obtenus pour le superplastifiant à base de PCE permet de conclure que cet adjuvant est efficacement piégé par la pâte de ciment CEM I au cours d'essais de lixiviation dynamique accélérée optimisés pour l'analyse de traces.

5.6 CONCLUSIONS SUR LE PIÉGEAGE DE L'AGENT DE MOUTURE ET DU SUPERPLASTIFIANT PAR LA PÂTE DE CIMENT CEM I

Le travail présenté dans les chapitres 3 et 4 montre l'efficacité des méthodes de spectrométrie de masse pour la détection des constituants de l'agent de mouture et du superplastifiant. Ce dernier chapitre, quant à lui, présente l'application du protocole global (lixiviation dynamique combinée avec l'analyse des lixiviats par spectrométrie de masse) à l'étude du piégeage de l'agent de mouture et du superplastifiant par la pâte de ciment CEM I. L'un des objectifs principaux est la détermination des concentrations limites en composés organiques pour lesquelles ceux-ci ne sont plus détectables dans les lixiviats.

En ce qui concerne l'agent de mouture à base de TEA, l'étude concernée montre que cette concentration limite est comprise entre 100 et 500 ppm. De plus, il a pu être déterminé que la majeure partie de la TEA est lixiviée dès les 24 premières heures, ce qui permet de résumer le mécanisme de lixiviation de la TEA à un lessivage de surface. Ce phénomène a déjà été observé dans l'étude des superplastifiants PNS et PMS par des essais de lixiviation semi-dynamique [81]. Celui-ci se manifeste par la détection d'une quantité importante de superplastifiant dès les 24 premières heures pour des dosages élevés dans la pâte de ciment (5%). Ces résultats sont donc identiques. Cependant, la plus grande sensibilité des méthodes analytiques développées dans ce travail permet de montrer que, dans le cas de faibles quantités d'agent de mouture à base de TEA, l'hypothèse qui consiste à résumer la lixiviation de ce composé à un mécanisme de lessivage de surface, semble toujours valable. Le dosage couramment utilisé dans les broyeurs de cimenterie pour les agents de mouture à base de TEA est en moyenne de 500 ppm. Dans les conditions présentes de lixiviation dynamique et de détection, les résultats montrent que ces dosages donnent lieu à la détection de la TEA dans les lixiviats. Lors de la réalisation des éprouvettes de pâte de ciment CEM I avec de l'agent de mouture à base de TEA, celui-ci est incorporé au cours du gâchage du ciment. De manière à obtenir un résultat représentatif de la lixiviation d'une pâte de ciment, formulée avec un agent de mouture dans des conditions « standards », un essai a été effectué à partir d'une pâte dont le ciment a été broyé en cimenterie avec de l'agent de mouture à base de TEA. Le résultat montre que dans les conditions de lixiviation dynamique, le relargage de surface de cet agent de mouture conduit à une concentration de TEA de l'ordre de quelques ppm dans les lixiviats.

Le superplastifiant est constitué par un mélange de polymères. Le copolymère PCE constitue la molécule active du produit. Il est constitué par un squelette de PAMA partiellement greffé par du POE. Les fonctions carboxyliques libres du squelette de PAMA sont à l'origine de l'adsorption du copolymère sur les grains de ciment en cours d'hydratation. Les POE greffés, permettent dès lors d'assurer la dispersion des complexes PCE/grains de ciment par des répulsions électrostatiques et stériques. En plus du copolymère, le superplastifiant comporte en moyenne 1% de POE libre. Afin d'étudier la qualité du piégeage du superplastifiant par la matrice cimentaire, nous avons préalablement étudié le piégeage du PAMA et du POE par la pâte de ciment CEM I. Pour le POE, son comportement en lixiviation est identique qu'il soit introduit pur ou en tant que POE libre dans le superplastifiant. La concentration limite de POE pour laquelle aucun signal relatif à ce polymère n'est détectable dans les lixiviats est comprise entre 100 et 500 ppm. De plus, pour une quantité de POE égale à 500 ppm dans la pâte de ciment CEM I, les résultats montrent que la concentration de POE libre présente dans les lixiviats, est inférieure ou égale à 1 ppm (limite de détection de la méthode MALDI-TOF). Les résultats montrent également que les quantités de POE libre dans la pâte de ciment, couramment introduites (≈ 100 ppm) lors d'un usage industriel du superplastifiant, sont inférieures à la concentration limite déterminée au paragraphe 5.2.1 par la technique MALDI-TOF. Ce résultat est confirmé lors de l'essai de lixiviation dynamique de la pâte de ciment CEM I adjuvantée dans des conditions standard (1,2 % de superplastifiant) : Dans nos conditions analytiques (limite de détection 1 ppm), l'intégralité du POE libre a été piégée par la pâte de ciment CEM I.

Le piégeage du PAMA par la matrice cimentaire est très efficace. En effet, les résultats montrent que, même pour des concentrations très élevées de ce polymère dans la pâte de ciment CEM I (4% par rapport à la masse de ciment), celui-ci est efficacement piégé par la pâte de ciment CEM I (la limite de détection du PAMA est égale à 10 ppm). La qualité du piégeage des polymères constitutifs du PCE semble fonction de la capacité de ces derniers à s'adsorber sur les grains de ciment en cours d'hydratation. Cette hypothèse est également vérifiée pour le PCE lui-même. En effet, les techniques de lixiviation dynamique et la méthode de spectrométrie de masse développées au cours de ce travail, montrent que la lixiviation de ce copolymère intervient pour des dosages de 10% en superplastifiant dans le ciment, ce qui est près de 10 fois supérieur aux dosages couramment utilisés en industrie. Enfin, le PCE est partiellement greffé par du POE, ce qui a pour conséquence de diminuer le nombre de fonctions carboxyliques libres, diminuant ainsi la capacité du copolymère à s'adsorber par rapport au PAMA [56]. Cette différence d'adsorption serait donc à l'origine du fait que la qualité du piégeage du PAMA (non détecté jusqu'à 4% dans le ciment) est supérieure à celle du copolymère PCE (détecté à 2% dans le ciment).

Enfin, nous pouvons essayer de comparer les résultats obtenus au cours de cette étude par lixiviation dynamique et de détection par spectrométrie de masse, à ceux obtenus par Herterich [82]. Ces auteurs ont effectué une étude par lixiviation semi-dynamique de pâte de ciment (broyé avec de l'agent de mouture à base de TEA) adjuvantée avec du superplastifiant à base de PCE. La détection des constituants du superplastifiant et de l'agent de mouture dans les lixiviats est effectuée par résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H) (cf. Tableau 20).

		CEM II + 1,25% de superplastifiant e/c = 0,7	CEM II +1,5% de superplastifiant e/c = 0,65	CEM II + 1,45% de superplastifiant e/c = 0,34	CEM II + 0% de superplastifiant e/c = 0,7
Superplastifiant	Dérivé du POE	Déecté	Déecté	Déecté	Non déecté
	Squelette de polycarboxylate	Non déecté	Non déecté	Non déecté	Non déecté
Agent de mouture introduit au cours du broyage	Ethanolamines	Déecté	Non déecté	Déecté	Déecté

Tableau 20 : Composants organiques identifiés par RMN dans les lixiviats de 4 bétons auto-plaçants [82].

Ces résultats concernent un ciment CEM II constitué par un mélange de ciment CEM I (de 65 à 94%) et de laitier (de 6 à 35%). Pour l'éprouvette la plus proche de nos conditions expérimentales (CEM II + 1,45% de superplastifiant e/c = 0,34) :

- Les résultats que nous avons obtenu concernant l'agent de mouture, sont identiques à ceux de cette étude : l'agent de mouture à base d'éthanolamines est déectable dans les lixiviats après lixiviation d'une pâte dont le ciment a été broyé avec de l'agent de mouture en cimenterie.

- Les résultats divergent en ce qui concerne le POE dans le superplastifiant. Dans nos conditions (ciment CEM I et lixiviation dynamique), ce dernier n'est pas déecté dans les lixiviats contrairement aux résultats obtenus par RMN après une lixiviation semi-dynamique. Cependant, il est difficile de conclure étant donné que les quantités de POE libre dans les superplastifiants sont très variables et fonctions du mode de synthèse utilisée pour le PCE.

Contrairement à nos techniques, leur méthodologie par analyse RMN [100] montre que leur technique analytique ne permet pas de différencier le POE greffé du POE libre. De plus, les auteurs ne font pas mention des seuils de détections obtenus pour le POE et le PCE constituant le superplastifiant. Ils mentionnent seulement qu'elle permet de détecter le POE (libre ou greffé) en solution à des concentrations inférieures à 20 ppm (20mg/kg). Notre seuil de détection est quant à nous de 1 ppm.

Sur les pâtes de ciment formulées avec des dosages standards de superplastifiant, il leur a été impossible, tout comme nous, de détecter la présence de PCE dans les lixiviats. Ils n'ont pas non plus réussi à le détecter sur des extractions directes à partir de pâte de ciment réduit en poudre et chauffée dans un solvant (eau, méthanol.....). Dans notre étude, nous avons réussi à détecter le PCE dans le lixiviat d'éprouvette de ciment CEM I contenant un dosage très excessif en superplastifiant de 10 % par rapport à la masse de ciment.

Les méthodes analytiques mises au point au cours de mon travail permettent de faire la distinction entre le POE libre et le PCE constituant le superplastifiant. Les seuils de détection atteints dans les lixiviats de ciment CEM I, sont de 1 ppm pour le POE libre (MALDI-TOF) et 10 ppm pour le PCE (Py-THM-MS). Concernant la TEA constituant l'agent de mouture, la technique MALDI-TOF se révèle encore plus sensible, et permet d'atteindre le seuil de détection de 100 ppb dans les lixiviats de ciment CEM I. Couplée à la technique de lixiviation dynamique, les méthodes de spectrométrie de masse m'ont permis de montrer que, dans des conditions de lixiviation dynamique, la lixiviation de la TEA à partir d'une pâte de ciment CEM I dont le ciment a été broyé en cimenterie avec de l'agent de mouture conduit à des concentrations de quelques ppm dans les lixiviats. De plus, le processus de lixiviation de cette molécule se résume à un lessivage de surface de l'éprouvette. Enfin, de manière globale et au regard des dosages couramment utilisés en industrie, mon travail montre que la qualité du piégeage des constituants du superplastifiant (POE libre et PCE) par la pâte de ciment CEM I est très efficace, même lors de l'utilisation de conditions de lixiviation sévères liées au protocole de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE.

6 CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'étude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire est une problématique recouvrant un grand nombre de domaines, depuis la compréhension des phénomènes d'altération de la pâte de ciment par une solution lixivante jusqu'à la réactivité des polymères en phase gazeuse. L'étude bibliographique a permis de rappeler que le ciment *CEM I* est un matériau multiminéral complexe utilisé de manière quasi universelle dans la formulation des bétons. Les nombreuses variétés d'adjuvants permettent d'obtenir des matériaux aux applications multiples et aux performances exceptionnelles. Parmi ces additifs, *les agents de mouture et les superplastifiants* constituent deux classes d'adjuvants organiques utilisées de manière systématique dans la fabrication ou la formulation des matériaux à base de ciment, notamment pour le contact avec l'eau potable.

L'altération de la pâte de ciment CEM I par une solution lixivante est un processus ayant fait l'objet de nombreuses études. Les observations expérimentales et leur interprétation à partir des différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu ont donné lieu à de nombreuses modélisations. Certaines d'entre-elles décrivent avec précision les cinétiques de relargage des éléments-traces de la matrice cimentaire tels que les métaux lourds.

Pour les études de lixiviation d'adjuvants, il convient de *disposer de deux outils* :

- ✓ Une méthode de lixiviation adéquate pour l'étude du relargage des composés organiques à l'état de traces dans la pâte de ciment.
- ✓ Une technique analytique assez sensible pour pouvoir détecter les molécules organiques lixiviées à l'état de traces dans les lixiviats.

Les différents procédés existants de lixiviation de matériau cimentaire massif ont fait l'objet d'une présentation dans le Chapitre 1. Ceux-ci peuvent être de nature statique, semi-dynamique ou dynamique. La plupart des études de lixiviation d'adjuvants et d'agents de mouture organiques à partir de pâte de ciment CEM I a été réalisée grâce à des essais de lixiviation semi-dynamique (l'éprouvette de ciment est placée pendant un temps déterminé dans un récipient contenant la solution lixiviante qui est renouvelée à une fréquence donnée).

La technique couramment employée pour l'analyse de la charge organique est la mesure du taux de carbone organique. Cette technique, bien que sensible, a pour inconvénient de ne pas être spécifique à chacun des composés organiques introduits initialement dans le ciment. Ceci limite les informations obtenues, notamment dans le cas de l'analyse d'adjuvants comportant un mélange de plusieurs composés organiques (ce qui représente la majorité des cas réels ; combinaison d'adjuvants pour la fabrication des ciments et des bétons). D'autres auteurs ont utilisé la technique de lixiviation semi-dynamique couplée à une méthode de détection spécifique (spectroscopie UV) aux superplastifiants de première génération PolyNaphthalène Sulfonates (PNS) et PMS PolyMélamine Sulfonates (PMS). De manière globale, les résultats des études de pâte de ciment CEM I concordent et mettent en évidence le fait que les adjuvants organiques introduits dans la pâte de ciment sont piégés efficacement et définitivement dans la matrice cimentaire. De manière à compléter ces premières études, ce travail a permis de montrer dans quelle mesure la combinaison de l'utilisation d'un protocole de lixiviation accélérée (lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE) et des techniques de spectrométrie de masse pour l'étude de la charge organique des lixiviats, permet d'obtenir des résultats pertinents concernant le piégeage d'un agent de mouture à base de TEA et d'un superplastifiant à base de PCE dans une pâte de ciment CEM I.

Au cours de la première partie de ce travail, un banc d'essai constitué de cinq montages de lixiviation dynamique basé sur la technique CTG-LEACHCRETE a été mis en place. Ceux-ci ont été étalonnés par étude des cinétiques de relargage du calcium et du silicium à partir d'une pâte de ciment CEM I non adjuvantée. Enfin, le protocole a été optimisé afin d'effectuer des essais sur pâtes de ciment formulées avec différentes matières organiques (TEA, PCE, POE et PAMA) introduites suite à l'utilisation de l'agent de mouture et du superplastifiant. Les conditions d'essais retenues sont 500 heures de lixiviation dynamique à un pH maintenu à 7 avec un renouvellement de la solution lixiviante à une vitesse de 6 ml.min⁻¹.

La seconde partie de ce travail a consisté à adapter des techniques analytiques de spectrométrie de masse, et mettre au point un protocole adéquat pour l'étude de la charge des lixiviats en superplastifiant à base de PCE et en agent de mouture à base de TEA.

En ce qui concerne l'agent de mouture, les techniques de spectrométrie de masse par ionisation/désorption laser (LDI-TOF et MALDI-TOF) ainsi que par pyrolyse assistée d'un agent méthylant (Py-THM-MS) sont efficaces pour la détection d'ions caractéristiques de la TEA. Dans le cas de l'analyse directe de traces de cette molécule dans les lixiviats, la technique MALDI-TOF s'est révélée plus sensible que la Py-THM-MS. Après optimisation des paramètres expérimentaux (rapport analyte/matrice, énergie laser, ...), la méthode MALDI-TOF a permis d'atteindre le seuil de détection de 100 ppb de TEA dans les lixiviats. Ce seuil de détection est adéquat pour l'analyse de traces d'agents de mouture dans les lixiviats.

La littérature ne fait pas état de l'existence d'une technique de détection spécifique et sensible pour l'analyse de traces de superplastifiant à base de PCE par spectrométrie de masse. Une partie de mon travail a donc consisté à développer une nouvelle méthode d'analyse des lixiviats de ciment comportant des traces des constituants (PCE et POE libre) de cet adjuvant. Le PolyCarboxylate-Ester (PCE) constitue la molécule active du superplastifiant. Il est obtenu par greffage partiel (estérification) de PolyOxyde d'Éthylène (POE α -méthoxy, ω -hydroxyle) sur les fonctions carboxyliques d'acide PolyMéthAcrylique (PAMA). Le PAMA constitue donc le squelette du PCE et permet l'adsorption du copolymère sur les grains de ciment en cours d'hydratation. Cette adsorption s'accompagne d'une modification des cinétiques d'hydratation et des propriétés mécaniques et rhéologiques du ciment. Le greffage partiel de POE sur le squelette de PAMA permet d'assurer la dispersion des complexes PCE/grains de ciment, pour l'obtention d'un matériau fluide, facile à mettre en place, garantissant d'excellentes propriétés mécaniques et une durabilité optimale du produit fini. En plus des POE greffés sur le PAMA constituant le copolymère PCE, le superplastifiant comporte en moyenne 1% de POE libre (résidu de synthèse), lequel ne présente aucune propriété d'adsorption sur les grains de ciment.

La mise au point d'une méthode de détection sélective des constituants PCE et POE du superplastifiant commercial dans les lixiviats de ciment CEM I, obtenus selon le protocole de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE, est basée sur les techniques MALDI-TOF et Py-THM-MS. Après avoir déterminé les empreintes spectrales du POE par MALDI-TOF et Py-MS, mon travail a été centré sur le squelette de PAMA du PCE. Les différentes techniques ont été adaptées de manière à détecter des ions comportant une structure caractéristique du polymère PAMA ou de son monomère (l'acide méthacrylique) dans le superplastifiant commercial. Ces techniques ont alors été utilisées pour l'étude d'un lixiviat témoin (lixiviat de pâte de ciment CEM I non adjuvantée et sans agent de mouture) dopé avec différentes quantités de superplastifiant.

Les techniques ont été optimisées pour pouvoir obtenir la meilleure sensibilité possible malgré l'importante charge minérale des lixiviats. Les différentes techniques d'ionisation laser ont permis d'obtenir des résultats permettant la caractérisation du PCE, toutefois, les seuils de détection nécessaires à l'étude de traces de PCE dans les lixiviats (10 ppm) n'ont été atteints que grâce au développement d'une méthode basée sur la Py-THM-MS.

Dans le cadre de l'étude du superplastifiant par MALDI-TOF, j'ai tenté de détecter le PCE dont la masse molaire moyenne est comprise entre 20 et 40 kDa. Pour ce faire, le mode linéaire du spectromètre de masse à temps de vol a été utilisé. Dans le cas du PCE, bien qu'un grand nombre de protocoles aient été testés (essai d'un grand nombre de matrices, d'agents cationisants, de graphite, extraction, ...), aucun signal significatif n'a pu être observé.

Les analyses MALDI-TOF de polymères de masse molaire moyenne et d'indice de polymolécularité élevé sont présentées dans la littérature comme étant très difficiles à réaliser. Ceci peut être attribué à la diminution du pouvoir de résolution du spectromètre pour les m/z élevés. Le nombre de distributions en masse relatives à un copolymère donné étant élevé, dans des gammes de plusieurs kDa, les signaux correspondant aux oligomères se chevauchent. Il en résulte une augmentation de la ligne de base permettant, dans certains cas, d'obtenir un signal significatif centré sur la masse molaire moyenne du polymère. Dans le cas du PCE, cette observation n'a pas pu être faite. Cependant, la méthode MALDI-TOF appliquée au PAMA montre que cette technique est adéquate pour ioniser ce type de polymère, notamment par formation d'une charge négative sur une fonction carboxylique libre. Le PCE comporte ce type de fonctions puisque le greffage du POE se fait partiellement. Il serait donc possible de former des ions à partir du copolymère de la même manière que dans le cas du PAMA. Au vu de cette observation, le fait qu'aucun signal significatif n'ai pu être obtenu lors de l'analyse MALDI-TOF du PCE (dans le superplastifiant) pourrait être la conséquence du manque de sensibilité du détecteur pour l'étude de polymère de masse molaire et de polymolécularité élevée.

Pour aller plus loin, sur la détection du polymère, il conviendra donc de disposer d'un détecteur linéaire spécifique pour l'étude de composés organiques de hautes masses. Ce type de détecteur est généralement constitué d'un dispositif permettant la création d'ions secondaires (à partir des ions initiaux) qui sont détectés après avoir subi un second effet temps de vol. Ce type de détecteur linéaire a permis de détecter des molécules (protéines) de rapport m/z proche de 1000 kDa. Enfin, même si ce type de détecteur permet de lever le problème relatif à la masse molaire moyenne du copolymère, il reste sensible à la polymolécularité du polymère étudié.

Pour diminuer la polymolécularité du polymère, l'utilisation d'une chromatographie d'exclusion stérique, peut permettre de fractionner la distribution de PCE. L'analyse des fractions par la technique MALDI ou electrospray, serait alors susceptible d'apporter des résultats concernant l'ionisation douce du PCE.

La troisième partie de cette étude a consisté à appliquer le protocole global de « lixiviation dynamique/détection par spectrométrie de masse » à des pâtes de ciment CEM I formulées avec différentes quantités de superplastifiant à base de PCE et d'agent de mouture à base de TEA. Ceci a pu être mené à bien grâce à l'étude de la charge organique de lixiviats obtenue après 500 h de lixiviation à un pH égal à 7. Les résultats obtenus ont permis d'établir les concentrations limites en superplastifiant et agent de mouture dans le ciment CEM I pour lesquelles aucun signal relatif aux PCE, POE et TEA n'est détecté.

Cette démarche a également été appliquée au cas du PAMA, les résultats ont montré que, même pour des quantités très élevées de ce polymère dans la pâte de ciment (4% par rapport à la masse de ciment), ce dernier est piégé intégralement par la pâte de ciment CEM I au cours des essais de lixiviation.

Concernant le POE, constituant le résidu de synthèse dans le superplastifiant, il a été démontré que celui-ci est relargué par la pâte de ciment dès qu'il est introduit à hauteur de 500 ppm. Ce résultat a également été obtenu pour l'éprouvette de ciment formulée avec 500 ppm de TEA constituant l'agent de mouture. Des différences ont été observées au niveau du relargage de ces deux molécules à partir de la pâte de ciment CEM I. En effet, la quantité de TEA présente dans les lixiviats devient maximum dès les 24 premières heures de lixiviation dynamique, ce qui est probablement dû à un mécanisme de lessivage de surface de l'éprouvette. Dans le cas du POE, la quantité lixiviée atteint son maximum pour 72 heures d'essai, ce qui laisse penser que le processus de relargage ne peut se résumer à un seul lessivage de surface. De manière à confirmer cette observation, une étude des isothermes d'adsorption du POE et de la TEA peut être envisagée.

Concernant le PCE, molécule active du superplastifiant, les essais de lixiviation ont permis de montrer que ce copolymère est piégé efficacement par la pâte de ciment CEM I. Ce copolymère est détectable dans les lixiviats pour des concentrations supérieures ou égales à 10% en superplastifiant dans la pâte de ciment CEM I. Ce dosage est près de 10 fois supérieur à un dosage industriel standard de 1,2%. En comparant l'ensemble de mes résultats avec ceux présentés dans la littérature, la qualité du piégeage des molécules organique par la pâte de ciment semble étroitement liée à leur capacité à s'adsorber sur les grains de ciment en cours d'hydratation occasionnant un « piégeage chimique » de ces molécules lors de l'hydratation des grains de ciment. Ainsi, les molécules organiques comportant des fonctions carboxyliques libres présentent une qualité de piégeage supérieure à celle des autres molécules étudiées (POE et TEA).

Cette hypothèse pourrait être confirmée par l'utilisation de notre méthode Py-THM-MS pour l'étude comparative de lixiviats de pâtes de ciment CEM I chargées avec différents PCE comportant des greffages en POE variables (et donc des propriétés d'adsorption également variables).

Pour conclure cette étude, un essai de lixiviation a été réalisé à partir d'une pâte dont le ciment a été broyé en cimenterie avec l'agent de mouture à base de TEA. La pâte de ciment a été adjuvantée au cours du gâchage avec 1,2% de superplastifiant. Les résultats montrent que la totalité des constituants du superplastifiant est piégée efficacement par la pâte de ciment. Cependant la TEA de l'agent de mouture est détectable dans les lixiviats.

Une première étude a été réalisée par MALDI-TOF pour essayer d'estimer les concentrations de composés organiques présents dans les lixiviats. Les résultats montrent qu'il est possible d'établir des droites d'étalonnage par mesure de l'intensité du signal d'ions caractéristiques du composé étudié en fonction des concentrations de solutions étalons. La comparaison des résultats obtenus sur lixiviat avec ceux des courbes de calibration montre, que dans le cas des éprouvettes de ciment formulées avec 500 ppm de POE ou de TEA, les quantités maximales relarguées sont proches de la limite de détection : de l'ordre du ppm pour le POE et de quelques centaines de ppb pour la TEA. Pour l'éprouvette réalisée avec un ciment fabriqué industriellement (broyage en cimenterie avec de l'agent de mouture à base de TEA), la quantité maximale de TEA présente dans les lixiviats a été estimée à quelques ppm.

Bien que la mise en place et la réalisation des essais de lixiviation dynamique soient des étapes longues à mettre en œuvre, au cours de mon travail, il a été possible de déterminer quels sont les gammes de concentration en adjuvant et agent de mouture dans le ciment qui présentent un intérêt pour l'étude du piégeage des molécules TEA, PCE et POE libre. Les résultats des dosages sont des estimations qui illustrent la faisabilité de l'analyse quantitative par MALDI-TOF. Dans le cas des concentrations limites dans la pâte de ciment (500 ppm de TEA ou de POE), il a été possible de montrer que les quantités de matières organiques relarguées sont proches de la limite de détection.

Dans le but d'affiner cette étude, d'autres méthodes de dosages peuvent être testées, notamment par mesure du rapport existant entre le signal relatif à la molécule cible et un étalon ou en utilisant la méthode des ajouts dosés. De manière à obtenir des résultats plus précis grâce à cette technique, il conviendra de s'affranchir de l'importante charge minérale des lixiviats. Une des solutions envisagée est l'utilisation de résines échangeuses d'ions ou, dans le cas des polymères POE et PCE, de l'utilisation de micro-concentrateurs (Millipore) avec des seuils de coupure en masse inférieurs à 1000 Da.

L'utilisation de ce type de traitement préalable des lixiviats peut permettre de diminuer les erreurs relatives des mesures d'intensité et, par conséquent, d'améliorer la précision du dosage. Cependant, ce type de traitement peut augmenter les seuils de détection des différentes molécules organiques dans les lixiviats. Enfin, il sera nécessaire de multiplier le nombre des essais de lixiviation de manière à établir une erreur sur la mesure significative. Concernant l'utilisation de la technique Py-THM-MS pour l'étude du PCE, le dosage est envisageable mais n'a pas été considéré dans cette étude étant donné que la lixiviation de ce copolymère intervient pour des quantités de superplastifiant dans le ciment bien supérieures à celles utilisées industriellement.

Au cours des essais de lixiviation, l'évolution de la concentration en TEA des lixiviats atteint quasiment son maximum dès les 24 premières heures d'essai. Ceci laisse penser que le relargage de l'agent de mouture se résume à un simple lessivage de surface de l'éprouvette. De manière à confirmer cette hypothèse, il serait utile d'effectuer des essais de lixiviation semi-dynamique selon la procédure « Tank Test » (lixiviation par immersion de l'éprouvette de ciment dans une solution lixiviante statique qui est renouvelée à une fréquence donnée). En effet la diminution très rapide des signaux relatifs aux adjuvants (dans les lixiviats) dès la seconde immersion rend cette technique très sensible pour identifier un phénomène de lessivage de surface. Il conviendra alors de comparer les résultats obtenus à ceux de la lixiviation dynamique. Cette perspective est également valable dans le cas du POE.

Notre travail montre qu'il est possible d'étudier la lixiviation des adjuvants et agents de mouture organiques à partir d'une pâte de ciment CEM I grâce au protocole de lixiviation dynamique couplé à l'analyse des lixiviats par spectrométrie de masse. Ce travail pourra être étendu également à d'autres ciments afin d'évaluer le rôle des formulations sur le piégeage des constituants organiques ainsi qu'aux bétons.

Enfin, les méthodes de spectrométrie de masse développées au cours de ma thèse, ont permis d'obtenir d'excellents résultats pour l'analyse des lixiviats. Il est envisageable de les étendre à la détection du superplastifiant et de l'agent de mouture directement dans le ciment.

Bibliographie

1. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*. Thomas Telford publishing, 1998.
2. Ciments Français, *La fabrication des ciments*. Eyrolles, 1993.
3. Taylor, J.R., and Dinsdale, A.T., *Calphad*, 1990. **14**(1): p. 71-88.
4. C. Guérandel, E. Moudilou, and S. Tusseau-Nenez and M. N. De Noirfontaine, *Modélisation thermodynamique du diagramme de phases du système CaO-SiO₂-Al₂O₃*. rapport de fin d'étude ESIREM/CTG-Italcementi Group, 2006.
5. H. Rumpf, *Aufber. Techn.*, 1973. **2**: p. 59-71.
6. A. A. Griffith, *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*. Phil. Trans. Roy. Soc, 1921. **163-198**.
7. B. Beke, *Difficultés et limites du broyage fin par voie sèche*. Silikattechnik, 1973. **24**(4): p. 114-116.
8. H. Dombrowe, B. Hoffman, and W. Scheibe, *Mode of action and possibilities for use of grinding aids*. ZKG International, 1982. **35**(11): p. 571-580.
9. P. Blazy, J. Yvon, and E. A. Jdid, *Fragmentation : Généralité, Théorie*. Techniques de l'ingénieur, 1992. **A5050**.
10. I. Odler, *hydratation, Setting, and Hardening of Portland Cement*. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 1998.
11. P. Faucon, *Durabilité du béton: physico-chimie de l'altération par de l'eau*. Thèse Université de Cergy-Pontoise, 1997.
12. R. Maggion, *Etude de l'évolution Microtexturale de Pâtes de Silicate Tricalcique Hydraté*. Thèse Université d'Orléans, 1992.
13. Z. Xu and D. Viehland, *Observation of a mesostructure in calcium silicate hydrate gels of Portland*. Physical Review Letter, 1996. **77**: p. 952-955.
14. E. Moudilou, *Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présent en traces dans les matrices cimentaires*. Thèse Université d'Orléans, 2000.
15. A. Nonat and D. Damidot, *Hydratation des ciments et stabilité chimique des hydrates, mécanismes d'évolution physico-chimique*. ATILH Publication, 2006.
16. J. Duschene and E. J. Reardon, *Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions*. Cement & Concrete research, 1995. **25**(5): p. 1043-1053.
17. P. Longuet, *La protection des armatures dans les bétons armé élaboré avec des ciments de laitier*. Silicates industriels, 1976. **7-8**: p. 321-328.

18. T. C. Powers and T. L. Brownyard, *Studies of the physical properties of hardened portland cement paste*. J. Am. Concr. Inst., 1947. **43**: p. 101-132.
19. R. F. Feldman and P. J. Sereda, *Un modèle pour pâte de ciment Portland hydratée*. Matériaux et constructions, 1968. **6**: p. 509-520.
20. R. Sierra, *Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C3S et ciment*. Bulletin de liaison du laboratoire du Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, 1982. **117**: p. 77-81.
21. S. A. Hamid, *The crystal structure of 11-A tobermorite $Ca_{2.25}([Si_3O_7.5(OH)_{1.5}] \cdot 1H_2O)$* . Zeitschrift für Kristallographie, 1981. **154**: p. 189.
22. H. F. W. Taylor, *Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**: p. 464.
23. I. G. Richardson and G. W. Groves, *Models for the composition and structure of calcium silicate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes*. Cement & Concrete research, 1992. **22**: p. 1001-1010.
24. X. Cong and R. J. Kirkpatrick, *^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*. Adv. Cem.-Based mater., 1996. **3**: p. 144-156.
25. J. F. Young, *Investigations of Calcium Silicate hydrate Structure Using Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**: p. 118-120.
26. R. J. Kirkpatrick, G. E. Brown, and N. Xu and X. Cong, *Ca X-ray absorption spectroscopy of C-S-H and some model compounds*. Adv. Cem. Based mater., 1997. **9**: p. 31.
27. P. Yu, et al., *Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) : Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**: p. 742.
28. G. Besson, *Structures des smectites dioctaédriques : paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuilletts*. Thèse de doctorat Université d'Orléans, 1980.
29. CH. Pons, *Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau/smectites par diffusion aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté-gel*. Thèse de doctorat Université d'Orléans, 1980.
30. V. A. Drits and C. Tchoubar, *X-ray Diffraction by disordered Lamellar Structures*. Springer-Verlag, 1990: p. 235.
31. R. Schöllhorn, *Intercalation Systems as Nanostructured Functional Materials*. Chem. Mater., 1996. **8**: p. 1747-1757.
32. F. Leroux and J. P. Besse, *Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites*. Chem. Mater., 2001. **13**: p. 3507-3515.
33. B. K. G. Theng, *The chemistry of clay-organic reactions*, Adam Hilger:London, 1974.
34. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley&Sons, 1997.

35. K. A. Carrado, et al., *Chem. Mater.*, 2001. **13**: p. 3766-3773.
36. C. Sanchez and F. Ribot, *Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry*. *New journal of chemistry*, 1994. **18**: p. 1007-1047.
37. H. Matsuyama and J. F. Young, *The formation of CSH/polymer complexes by hydration of reactive b-dicalcium silicate*. *Concrete science and engineering*, 1999. **1**(2): p. 66-75.
38. A. Popova, et al., *Interactions between Polymeric Dispersants and Calcium Silicate Hydrates*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000. **83**: p. 2556.
39. F. Merlin, et al., *Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites : spotting the difference*. *J. Mater. Chem.*, 2002. **12**: p. 3308.
40. S. Suzuki and E. Sinn, *1,4 nm tobermorite-like calcium silicate hydrate prepared at room temperature from Si(OH)₄ and CaCl₂ solutions*. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993. **12**: p. 542.
41. S. Suzuki and E. Sinn, *Observation of calcium silicate hydrate by the precipitation method*. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994. **13**(1058).
42. W. Dosch, *Intercrystalline Adsorption of Water and Organic substances by Tetracalcium Aluminate Hydrates*. *Neue Jahrbuch für Mineralogie abhandlungen*, 1967. **106**: p. 200-239.
43. V. S. Ramachandran and R. F. Feldman, *Effect of calcium lignosulfonate on tricalcium aluminate and its hydration products*. *Materials and Structures*, 1971. **5**(2): p. 67-76.
44. J. M. Dransfield, *Leaching of admixtures from concrete*. UK Cement admixture association & European federation of concrete admixture associations, 2006.
45. V. S. Ramachandran, et al., *Superplasticizers : properties and applications in concrete*. Ed. CANMET, Ottawa, Canada, 1998.
46. H. Uchikawa, *Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture*. in *Conference in tribute to Micheline Moranville-Regourd. Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete*. Sherbrooke, Canada, 1994.
47. H. Uchikawa, S. Hanehara, and D. Sawaki, *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*. *Cement & Concrete research*, 1997. **27**(1): p. 37-50.
48. E. Sakai, J. K. Kang, and M. Daimon, *Action mechanisms of comb-type superplasticizers containing grafted polyethylene oxide chains*. in *Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. *Proceedings Sixth International Conference CANMET*. 2000. Nice, France: ACI International, 2000.
49. R. J. Flatt, *Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions*. Thèse de Doctorat-Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.

50. K. Yamada, et al., *Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer*. Cement & Concrete research, 2000. **30**: p. 197-207.
51. U. Velten, et al., *Blends of polycarboxylate-type superplasticizers in use for concrete admixtures*. Proceeding of the 2nd international symposium on self-compacting concrete, 2000: p. 187-194.
52. C. Jolicoeur, *Caractérisation des polyacrylates utilisés comme superplastifiants*. Colloque anniversaire, Maffett, O.B.J., Editor, 2001.
53. R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to polymers*. 2nd edition Ed. London : Chapman, 1991.
54. P. Munk, *Introduction to Macromolecular science*. Wiley, Ed, New York U.S.A., 1989.
55. D. C. Miles and J. H. Briston, *Technologie des polymères*. Dunod, Paris, 1968.
56. F. Winnefeld, et al., *Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems*. Cement & Concrete composites, 2007. **29**: p. 251-262.
57. H. Uchikawa, *Function of organic admixture supporting high performance concrete*. Proceedings Rilem international symposium on the role of admixtures in high performance concrete, Monterrey, Mexico, 1999: p. 69–96.
58. F. Winnefeld, et al., *Interaction of polycarboxylate-based superplasticizer and cements: influence of polymer structure and C3A-content of cement*. Proceedings 12th international congress on the chemistry of cements, Montreal, Canada,. 2007.
59. R. J. Flatt, D. Larosa, and N. Roussel, *Linking yield stress measurements: spread test versus Viskomat*. Cement & Concrete research, 2006. **36**(1): p. 99–109.
60. M. Venuat, *Les agents de mouture et les économies d'énergie, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*. 1983. **744**: p. 285-289.
61. P. A. Rehbinder and E. D. Shchukin, *Surface phenomena in solids during deformation and fracture process*. Progress in Surface Science, 1972. **3**(2): p. 97- 104.
62. F. W. Locher and H. M. Von Seebach, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1972. **11**: p. 190-197.
63. A.R.C. Westwood and D. L. Goldheim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970: p. 142-147.
64. A.R.C Westwood, J. S. Ahearn, and J. J. Mills, *Developments in the theory and application of chemomechanical effects*., Colloids and Surfaces, 1981. **2**(1): p. 1-35.
65. W. Scheibe, H. Dombrowe, and B. Hoffmann, *Quelques problèmes de l'utilisation d'adjuvants de broyage dans l'industrie cimentière*. Cement and Concrete Research, 1974. **4**(2): p. 289-298.
66. S. K. Moothedath and S.C. Ahluwalia, *Mechanism of action of grinding aids in comminution*. Powder technology, 1992. **71**(3).
67. P. B. R. Nair and R. Paramasivam, *Effect of grinding aids on the time-flow characteristics of the ground product from a batch ball mill*. Powder technology, 1999. **101**: p. 31-42.
68. I. Teoreanu and G. Guslicov, *Mechanisms and effects of additives from the dihydroxycompound class on Portland cement grinding*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(1): p. 9-15.

69. R. B. Rao and E. Forssberg, *Effect of polymers as dispersing agents on dry grinding of dolomite*. Metals materials and processes, 1997. **9**(1): p. 49-56.
70. L. Opoczky, *Grinding technical questions of producing composite cement*. International Journal of Mineral Processing, 1996. **44-45**: p. 395-404.
71. Beke, B., *Difficultés et limites du broyage fin par voie sèche*. Silikattechnik, 1973. **24**(4): p. 114-116.
72. B. Beke, *Résultats de recherches concernant le broyage fin*. Epitoanyag, 1974. **26**(4): p. 121-133.
73. P. Cassat, *Détermination des mécanismes d'action de deux agents de mouture du ciment par désorption laser couplée à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier*. Université de Metz, Thèse, 1998.
74. F. Adenot, *Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Thèse de doctorat Université d'Orléans, 1992.
75. B. Bourdette, *Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 1994.
76. P. Faucon, *Leaching of cement : Study of the surface layer*. Cement & Concrete research, 1996. **26**: p. 1707-1715.
77. J. M. Fortune and J. M. D. Coey, *Hydratation products of calcium aluminoferrite*. Cement & Concrete research, 1983. **13**: p. 696-702.
78. M. Hinsenveld, *A shrinking core model as a fundamental representation of leaching mechanism in cement stabilized waste*. Thèse de doctorat Université de Cincinnati, 1992.
79. C. L. Cote, T. W. Constable, and A. Moreira, *An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching*. Nuclear and chemical waste management, 1987. **7**: p. 129-139.
80. E. Moudilou, et al., *A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders*. Stab & Env, 1999. **502**: p. 264 p.
81. B. Pollet, B. Germaneau, and C. Defossé, *Fixation des adjuvants de type polynaphtalène ou polymélamine sulfonates dans les mortiers et les bétons*. Materials & Structures, 1997. **30**: p. 627-630.
82. U. Herterich, et al., *Leaching properties of self compacting concrete*. Otto-Graf-Journal, 2004. **15**: p. 153-174.
83. E. Revertegat, C. Richet, and P. Gegout, *Effect on the pH on the durability of cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1992. **22**: p. 259-272.
84. F. Hillenkamp and M. Karas, *MALDI - An Experience*. Journal of mass spectrometry, 2000. **200**(71-77).

85. C. K. L. Wong, M.A. So, and T.W.D. Chan, *Origins of the proton in the generation of protonated polymers and peptides in matrix-assisted laser desorption/ionization*. Eur. J. Mass Spectrom., 1998: p. 223-232.
86. M. L. Vestal, P. Juhasz, and S. A. Martin, Rapid Comm. Mass Spectrom., 2005. **9**: p. 1044 - 1050.
87. G. Bouchoux and M. Sablier, *Spectrométrie de masse, Principe et appareillage*,. Techniques de l'ingénieur.
88. H. S. Paul and Z. Steinwedel, *A new Mass Spectrometer Without Magnetic Field*. Naturforsch, 1953. **448**.
89. J. M. Challinor, Journal of analytical and applied pyrolysis, 1989. **vol. 16**(4): p. 323-333.
90. J. M. Challinor, Journal of analytical and applied pyrolysis, 1993. **vol. 25**: p. 349-360.
91. J. W. De Leeuw and M. Baas, *The behaviour of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures; flash pyrolysis or flash chemolysis?* Journal of analytical and applied pyrolysis, 1993. **26**(3): p. 175-184.
92. Akihiko Kawauchi and Toshihiko Uchiyama, *Quick identification of polycarboxylates in laundry detergents by in situ pyrolysis-methylation gas chromatography/mass spectrometry*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 1998. **48**: p. 35-43.
93. J. C. Del Rio and P. G. Hatcher, *Analysis of aliphatic biopolymers using thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and gas chromatography-mass spectrometry*. Organic geochemistry, 1998. **29**: p. 1441-1451.
94. M. F. Wyatt, et al., *Strategies for the analysis of poly(methacrylic acid) by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry*. Journal of American Society for Mass Spectrometry, 2007. **18**: p. 1507-1510.
95. K. Qian, W. E. Killinger, and M. Casey, *In- source direct pyrolysis mass spectrometry and library searching techniques*. Analytical Chemistry, 1996. **68**: p. 1019-1027.
96. M. Nielen, *MALDI time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers*. Mass spectrometry reviews, 1999. **18**: p. 309-344.
97. S. Roy, *Degradation and selective desorption of polymer can cause uncertainty in MALDI (matrix-assisted laser desorption/ionisation) measurements*. Polymer Degradation and stability, 1996. **51**: p. 197-204.
98. H. C. M. Byrd and C. N. McEwen, *The limitations of MALDI-TOF mass spectrometry in the analysis of wide polydisperse polymers*. Analytical Chemistry, 2000. **72**: p. 4568-4576.
99. K. Martin, et al., *Why does matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectrometry give incorrect results for broad polymer distributions ?* Rapid communication in mass spectrometry, 1996. **10**: p. 1471-1474.

100. U. Herterich, et al., *Determination of concrete admixtures in concrete by NMR spectroscopy*. Otto-Graf-Journal, 2003. **14**: p. 101-113.

Liste des figures

<i>Figure 1 : Schéma de la fabrication du ciment (source Ciments Calcia).</i>	5
<i>Figure 2 : Schéma d'un four rotatif de cimenterie.</i>	5
<i>Figure 3 : Réactions dans le cru en fonction de la température.</i>	6
<i>Figure 4 : Polymorphes du silicate tricalcique (C_3S) en fonction de la température.</i>	7
<i>Figure 5 : Diagramme de phase CaO-SiO₂ [3].</i>	8
<i>Figure 6 : Polymorphes du silicate dicalcique (C_2S) en fonction de la température.</i>	8
<i>Figure 7 : Diagramme de phase CaO-Al₂O₃ [1].</i>	9
<i>Figure 8 : Image d'une section polie d'un clinker réalisée au Microscope Electronique à Balayage en électrons rétrodiffusés [4].</i>	10
<i>Figure 9 : Nodules de clinker.</i>	11
<i>Figure 10 : Modes de broyage d'un grain de poudre dans un broyeur à boulet [5].</i>	11
<i>Figure 11 : Broyeur à boulets.</i>	12
<i>Figure 12 : Ecoulements possibles dans un broyeur à boulets.</i>	12
<i>Figure 13 : image de la précipitation des C-S-H et des cristaux de portlandite (lamelles hexagonales) obtenue en microscopie à balayage $G = \times 1010$ [14].</i>	18
<i>Figure 14 : Image des cristaux d'ettringite obtenue en microscopie à balayage [14].</i>	19
<i>Figure 15 : Hydratation d'une pâte de ciment Portland ordinaire à température ambiante: consommation des phases du clinker et formation des hydrates [10].</i>	21
<i>Figure 16 : Simulation numérique de la connectivité de la structure poreuse d'une pâte de ciment âgée de 28 jours [15].</i>	24
<i>Figure 17 : Evolution des concentrations ioniques dans les solutions interstitielles de pâtes de ciment CEM I à différents âges [17].</i>	25
<i>Figure 18 : Evolution du pH dans les solutions interstitielles de pâtes de ciment CEM I à différents âges [17].</i>	25
<i>Figure 19 : Structure de la Tobermorite, les paramètres de maille sont $a/2 = 5.58 \text{ \AA}$, $b = 7.39 \text{ \AA}$ et $c/2 = 11.38 \text{ \AA}$. Les atomes de Calcium en gris sont distribués statistiquement [21].</i>	26
<i>Figure 20 : Description de la structure des C-S-H selon le modèle de Feldman-Sereda revu par Sierra [20].</i>	26
<i>Figure 21 : Structure multiéchelle des C-S-H.</i>	27
<i>Figure 22 : structure de type phyllosilicate 2:1.</i>	28
<i>Figure 23 : Diffractogrammes de C-S-H contenant différentes quantités de condensat de naphthalène sulfonates et de formaldéhyde [37].</i>	29
<i>Figure 24 : Molécules organiques généralement utilisées dans les superplastifiants.</i>	35

<i>Figure 25 : Structure des PolyCarboxylate-Ester (PCE).....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 26 : Effet de la taille de la chaîne de POE du copolymère (A) Effet de la densité de greffage de POE sur le squelette de PAMA (B) sur la prise d'une pâte de ciment CEM I. PCE X-Y :Z avec X représentant le Degré de Polymérisation moyen du POE greffé, Y:Z représentant le taux de greffage des POE sur les fonctions carboxyliques du squelette de PAMA [56].</i>	<i>39</i>
<i>Figure 27 : Influence de la polymolécularité du PCE sur l'absorption des oligomères dans la pâte de ciment, PCE X-Y :Z avec X représentant le Degré de Polymérisation moyen du POE greffé, Y:Z représentant le taux de greffage des POE sur les fonctions carboxyliques du squelette de PAMA [56].....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 28 : Composés organiques généralement utilisés dans les agents de mouture.</i>	<i>43</i>
<i>Figure 29 : Schéma du processus de lixiviation d'une pâte de ciment.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 30 : Evolution des hydrates cristallisés dans la couche dégradée [74].</i>	<i>46</i>
<i>Figure 31 : Cartographie MEB-EDS de la répartition du sulfate, du calcium et du silicium dans la zone de dégradation d'une pâte de ciment CEM I lixiviée pendant 43 jours à pH = 5. En rouge la zone dégradée, en bleu la zone saine [14].....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 32 : Schéma de la coupe transversale d'une pâte de ciment CEM I altérée par l'eau (C-S-H_c = décalcifié) (épaisseur dégradée ≈ 0,05 mm) [74].....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 33 : Fraction cumulée lixiviée du calcium en fonction du temps pour des essais à différentes températures [14].</i>	<i>52</i>
<i>Figure 34 : Fraction cumulée lixiviée du silicium en fonction du temps et pour des pâtes réalisées avec différents ciments [14].</i>	<i>53</i>
<i>Figure 35 : Lixiviation d'un adjuvant de type PNS à partir d'une pâte de ciment CEM I [81].</i>	<i>54</i>
<i>Figure 36 : Taux de carbone organique mesuré dans des lixiviats de bétons adjuvantés [44].</i>	<i>55</i>
<i>Figure 37 : Principe du montage expérimental de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE</i>	<i>65</i>
<i>Figure 38 : Montages CTG-LEACHCRETE au CRIC</i>	<i>66</i>
<i>Figure 39 : Fraction cumulée lixiviée du calcium en fonction de la racine carrée du temps.....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 40 : Fraction cumulée lixiviée du silicium en fonction du temps</i>	<i>68</i>
<i>Figure 41 : Acétate de TEA constituant majoritaire de l'agent de mouture.</i>	<i>69</i>
<i>Figure 42 : Copolymère PCE qui constitue la molécule active du superplastifiant et les polymères PAMA et POE utilisés pour sa synthèse.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 43 : Spectre infrarouge du superplastifiant.</i>	<i>72</i>
<i>Figure 44 : Principe général de fonctionnement d'un spectromètres de masse.</i>	<i>73</i>
<i>Figure 45 : Schéma général de l'ionisation MALDI.</i>	<i>74</i>
<i>Figure 46 : Dépôts « MALDI » obtenus à partir des solutions de matrice</i>	<i>78</i>
<i>Figure 47 : Exemple de spectre de masse MALDI-TOFMS d'une solution de PolyÉthylène Glycol 600 (point rouge), matrice utilisée : 2,5-DHB à 1 M (triangle bleu)</i>	<i>79</i>

<i>Figure 48 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse à temps de vol.</i>	81
<i>Figure 49 : Effet du réflecteur sur la focalisation des énergies cinétiques des ions de même m/z par le réflecteur.</i>	82
<i>Figure 50 : Spectre de masse MALDI-TOF du PEG 600 en mode réflectron (A) et en mode linéaire (B).</i>	83
<i>Figure 51 : Analyseur MALDI-TOF reflex IV Bruker utilisé au cours de cette étude.</i>	84
<i>Figure 52 : Schéma de la cellule d'analyse FTICRMS équipant notre spectromètre de masse (IonSpec-Varian).</i>	85
<i>Figure 53 : Schéma du spectromètre de masse Explorer FTMS 9.4T, module ProMALDI.</i>	88
<i>Figure 54 : Schéma du montage d'un pyrolyseur couplé à la chromatographie en phase gazeuse.</i>	90
<i>Figure 55 : Principe du filtre quadripolaire.</i>	92
<i>Figure 56 : Diagramme de stabilité d'un quadripôle.</i>	92
<i>Figure 57 : Spectromètre de masse triple quadripôle Varian 1200MS.</i>	93
<i>Figure 58 : PolyMéthAcrylate de Méthyle (PMAM).</i>	94
<i>Figure 59 : Spectre Py-MS du PMAM (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z = 100 (B).</i>	94
<i>Figure 60 : Mécanisme de méthylation pyrolytique d'un ester par le TMAH proposée par De Leeuw.</i>	96
<i>Figure 61 : Spectre de masse LDI-TOF d'une solution à 1% d'agent de mouture dans le méthanol (mode réflectron positif).</i>	100
<i>Figure 62 : Fragmentation caractéristique de la TEA à 337 nm à l'origine du signal à m/z 118.</i>	100
<i>Figure 63 : Spectre LDI-FTICR d'un silicate dicalcique dopé avec 500 ppm de TEA (mode de détection positif, matrice : 2,5-DHB) [73].</i>	101
<i>Figure 64 : Spectre LDI-TOF d'une solution à 1% d'agent de mouture (6000 ppm de TEA) en mode réflectron négatif.</i>	101
<i>Figure 65 : Spectre LDI-TOF d'un lixiviat dopé avec 100 ppm d'agent de mouture (60 ppm d'agent de TEA ; mode réflectron positif) (A) et spectre LDI-TOF d'un lixiviat non dopé (B).</i>	103
<i>Figure 66 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 0,1% d'agent de mouture dans l'eau ultra-pure (600 ppm de TEA) ; Matrice 2,5-DHB, mode réflectron positif.</i>	105
<i>Figure 67 : Spectre de masse MALDI-TOF de l'agent de mouture en mode négatif en présence de matrice 2,5-DHB.</i>	106
<i>Figure 68 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat dopé avec 100 ppb d'agent de mouture (60 ppb de TEA) (A) et comparaison de l'intensité obtenue, pour l'ion m/z 150 après analyse de lixiviats avec 60 ppb de TEA et sans TEA (B).</i>	107
<i>Figure 69 : Spectre de masse Py-THM-MS d'une solution à 1% d'agent de mouture (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné et fragmenté à m/z 146 (B).</i>	109
<i>Figure 70 : Schéma du mécanisme proposé pour la formation de l'ion à m/z 146 par Py-THM-MS.</i>	110

<i>Figure 71 : Spectre de masse Py-THM-MS d'un lixiviat dopé avec 10 ppm d'agent de mouture (6 ppm de TEA) (A) et MS/MS de l'ion à m/z 146 (B)</i>	<i>111</i>
<i>Figure 72 : Spectre de masse MALDI-TOF (mode réflectron ions positifs) d'une solution à 1% de POE dans l'eau ultra-pure, Matrice : 2,5-DHB.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure 73 : Spectre de masse LDI-TOF d'une solution à 10% de POE dans l'eau ultra-pure (mode réflectron positif)</i>	<i>117</i>
<i>Figure 74 : Pyrogrammes d'une solution à 0,1% de POE pour différentes températures de pyrolyse (400, 600 et 1000°C).....</i>	<i>119</i>
<i>Figure 75 : Spectre de masse du pyrolysate d'une solution à 1% ppm de POE (A) et sélection et fragmentation de l'ion à m/z 86.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 76 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat témoin de ciment CEM I dopé avec 1 ppm de POE (matrice 2,5-DHB ; mode réflectron, ion positif)</i>	<i>122</i>
<i>Figure 77 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 1% de PAMA en mode réflectron négatif (matrice THAP). Les points en noirs signalent les pics de masse liés au calibrant.....</i>	<i>124</i>
<i>Figure 78 : Spectre de masse MALDI-TOF du PAMA avec différentes matrices, mode linéaire négatif..</i>	<i>126</i>
<i>Figure 79 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 1% de PAMA dans l'eau ultra-pure en mode linéaire négatif avec la matrice 2,5-DHB.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 80 : Spectre de masse MALDI-FT-ICR en mode négatif d'une solution à 1000 ppm de PAMA (matrice : THAP)</i>	<i>129</i>
<i>Figure 81 : Spectre de masse LDI-TOF-MS (mode réflectron et ions négatifs) du PAMA.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 82 : Intensité du signal de l'ion à m/z 85,029 en fonction de l'énergie laser.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 83 : Spectre de masse Py-MS d'une solution à 1000 ppm de PAMA dans l'eau ultra-pure (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 120 (B)</i>	<i>133</i>
<i>Figure 84 : Spectre de masse Py-THM-MS d'une solution à 1000 ppm de PAMA mélangé avec une solution de TMAH (A) Spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 et fragmenté par de l'argon (B)...</i>	<i>135</i>
<i>Figure 85 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une solution à 5% de superplastifiant dans l'eau ultra-pure (matrice 2,5-DHB)</i>	<i>137</i>
<i>Figure 86 : Spectre de masse MALDI-TOF du superplastifiant en mode linéaire négatif (A) et en mode linéaire positif (B) avec la matrice 2,5-DHB.....</i>	<i>138</i>
<i>Figure 87 : Spectre de masse MALDI-TOF en mode linéaire positif d'une solution à 1000 ppm de PMAM dans le THF avec la matrice dithranol.....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 88 : Spectre de masse LDI-TOF du superplastifiant en mode réflectron négatif.....</i>	<i>140</i>
<i>Figure 89 : Mécanisme proposé pour la dégradation du copolymère PCE lors de l'impact laser (337 nm)</i>	<i>141</i>

<i>Figure 90 : Spectre de masse du pyrolysate ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $EI = 70 \text{ eV}$) d'une solution à 1 % de superplastifiant commercial.</i>	142
<i>Figure 91 : Spectre de masse Py-THM-MS d'une solution à 1% de superplastifiant mélangé à une solution à 2% de TMAH (A) et analyse MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 (B).</i>	144
<i>Figure 92 : Mécanisme proposé pour la formation du méthylméthacrylate à partir du copolymère PCE au cours de l'analyse Py-THM-MS.</i>	145
<i>Figure 93 : Spectre de masse Py-THM-MS du lixiviat témoin dopé à 10 ppm de PCE (50 ppm de superplastifiant) (A) et spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 (B).</i>	147
<i>Figure 94 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA (mode réflectron positif, matrice 2,5-DHB).</i>	152
<i>Figure 95 : Courbe de calibration : Intensité du signal mesuré pour l'ion m/z 150 = $f(\text{concentration en TEA dans les lixiviats})$.</i>	153
<i>Figure 96 : Concentrations de la TEA dans les lixiviats de la pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de TEA (rapportée à la courbe de calibration).</i>	154
<i>Figure 97 : Evolution de l'intensité du pic de masse correspondant à l'ion $[\text{TEA}+\text{H}]^+$ dans les lixiviats en fonction du nombre d'heures de lixiviation dynamique.</i>	155
<i>Figure 98 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de POE après 500 heures d'essai à $\text{pH} = 7$.</i>	157
<i>Figure 99 : Evolution de l'intensité du signal de l'ion à m/z 819 en fonction de la concentration en POE dans le lixiviat témoin.</i>	158
<i>Figure 100 : Droite de calibration obtenue dans la zone A (de 1 à 10 ppm de POE) après analyse MALDI-TOF des lixiviats témoins dopés.</i>	159
<i>Figure 101 : Concentration du POE dans le lixiviat de la pâte de ciment CEM I formulée avec 500 ppm de POE (rapportée à la courbe de calibration).</i>	160
<i>Figure 102 : Evolution de l'intensité du signal de l'ion m/z 819 en fonction du nombre d'heures de lixiviation dynamique d'une pâte de ciment CEM I adjuvantée avec 500 ppm de POE.</i>	161
<i>Figure 103 : Spectre de masse MALDI-TOF en mode linéaire négatif d'un lixiviat témoin dopé avec 10 ppm de PAMA (matrice 2,5-DHB).</i>	162
<i>Figure 104 : Spectre de masse MALDI-TOF du lixiviat obtenu après 500h d'essai de lixiviation d'une pâte de ciment CEM I adjuvantée avec 5% de superplastifiant.</i>	166
<i>Figure 105 : Spectre de masse Py-THM-MS du lixiviat obtenu après 500h de lixiviation dynamique d'une pâte de ciment CEM I formulée avec 2% de PCE (10% de superplastifiant) (A), spectre MS/MS de l'ion sélectionné à m/z 100 (B).</i>	167
<i>Figure 106 : Spectre de masse MALDI-TOF des lixiviats de la pâte de ciment CEM I formulée dans des conditions standards, après $T = 0\text{h}$ et $T = 500\text{h}$ d'essai de lixiviation dynamique.</i>	169

<i>Figure 107 : Concentrations de la TEA dans les lixiviats de la pâte de ciment CEM I broyé en présence d'agent de mouture (A) et évolution de l'intensité du pic de masse relatif à l'ion $[TEA+H]^+$ dans les lixiviats en fonction du nombre d'heures de lixiviation dynamique (B).</i>	170
<i>Figure 108 : Spectre de masse MALDI-TOF en mode réflectron positif du lixiviat de la pâte de ciment CEM I adjuvanté avec 1,2% de superplastifiant.</i>	171
<i>Figure 109 : Spectre de masse Py-THM-MS du lixiviat de la pâte de ciment CEM I adjuvanté avec 1,2% de superplastifiant.</i>	172

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1 : Notation cimentière des différents oxydes.....</i>	<i>6</i>
<i>Tableau 2 : Les différentes types de ciments (extrait de la norme NF EN 197-1).....</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 3 : Proportion des ventes des différents types d'adjuvants et dosages typiques. * : le dosage de 2,2% peut être dépassé dans le cadre de la formulation des bétons spéciaux comme les bétons à hautes et ultra hautes performances [44]......</i>	<i>34</i>
<i>Tableau 4 : Consommation de polymères acryliques par une pâte de ciment CEM I, PCE X-Y:Z avec X représentant le Degré de Polymérisation moyen du POE greffé, Y:Z représentant le taux de greffage des POE sur les fonctions carboxyliques du squelette de PAMA [56]......</i>	<i>39</i>
<i>Tableau 5 : Produits de solubilité des différents hydrates de la matrice cimentaire.....</i>	<i>47</i>
<i>Tableau 6 : procédures de lixiviation semi-dynamiques.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 7 : Composants organiques identifiés par RMN dans les lixiviats de 4 bétons auto-plaçants [82].</i>	<i>56</i>
<i>Tableau 8 : Résultats des analyses du ciment CEM I 52.5 N.....</i>	<i>62</i>
<i>Tableau 9 : Matrices couramment utilisées en MALDI et applications.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 10 : Composition minérale du lixiviat de ciment CEM I mesurée par ICP-OES.....</i>	<i>102</i>
<i>Tableau 11 : Interprétation de certains pics de masse obtenus après analyse MALDI-TOF du POE.</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 12 : Structures proposées pour un oligomère de chaque distribution obtenue après analyse MALDI-TOF d'une solution de PAMA.....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 13 : Structures proposées pour un oligomère de chaque distribution obtenues lors de l'analyse FT-ICR d'une solution à 1% de PAMA.....</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 14 : Structure de l'ion à m/z 85 détecté lors de l'analyse du PAMA par LDI-TOF.....</i>	<i>131</i>
<i>Tableau 15 : Structure proposée de l'ion détecté à m/z 85 par analyse LDI-TOF du superplastifiant.</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 16 : Détection de la TEA dans les lixiviats en fonction de la quantité d'adjuvant présente dans les éprouvettes de ciment CEM I.....</i>	<i>151</i>
<i>Tableau 17 : Détection du POE dans les lixiviats en fonction du dopage des éprouvettes de ciment CEM I.</i>	<i>156</i>
<i>Tableau 18 : Détection du PAMA dans les lixiviats en fonction de la formulation des éprouvettes de ciment CEM I.....</i>	<i>163</i>
<i>Tableau 19 : Détection du PCE et du POE libre dans les lixiviats en fonction de la formulation des éprouvettes de ciment CEM I en superplastifiant.....</i>	<i>165</i>
<i>Tableau 20 : Composants organiques identifiés par RMN dans les lixiviats de 4 bétons auto-plaçants [82].</i>	<i>175</i>