

# 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 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>

# THESE

#### présentée

#### A l'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

# DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

**Pierre 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.

- 1998 -

**Rapporteurs** 

J.C. BLAIS, Directeur de Recherche, Université de Paris VI.Y. HOPPILLIARD, Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique, Palaiseau.

Examinateurs

**P. COLOMBET.** Responsable du Service Matériaux. Technologies. Adjuvants, CTG Italcementi Group. Guerville.



herche. Ecole des Mines de Saint Etienne. 2 de recherche TOTAL. Harfleur. 1erville. 1iversité de Metz.

Directeur

UFR Sci.F.A.

5142269

L.S.M.C.L.

9980930

Loe [ Majasin

Nº lev

Cote

Cat

# THESE

présentée

#### **A l'UNIVERSITE DE METZ**

pour obtenir le grade de

# DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MET ZIEMERS ET TECHNIQUES - METZ-

Spécialité : Chimie-Physique

par

# **Pierre 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.

Rapporteurs	J.C. BLAIS, Directeur de Recherche, Université de Paris VI.			
	Y. HOPPILLIARD, Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique,			
	Palaiseau.			
Examinateurs	P. COLOMBET, Responsable du Service Matériaux. Technologies.			
Adjuvants, CTG Italcementi Group, Guerville.				
B. GUILHOT, Directeur de Recherche, Ecole des Mines de Saint Et				
	P. MANUELLI, Docteur, Centre de recherche TOTAL. Harfleur.			
	A.VICHOT, Docteur, AXIM, Guerville.			
Directeur de thèse	J.F. MULLER. Professeur à l'Université de Metz.			

A mes Parents, A Kathy, A Séverine et Laure Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'université de Metz et le Centre Technique Groupe Italcementi group, dans le cadre d'un contrat Cifre.

Je tiens, ici, à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Jean François MULLER, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordé. Je lui témoigne mes plus profonds remerciements pour m'avoir quidé tout au long de cette thèse.

J'exprime également mes sincères remerciements à Monsieur COLOMBET, qui m'a permis d'entreprendre cette étude et découvrir ainsi le monde du ciment.

J'adresse mon plus profond respect à Madame Yannick HOPPILLIARD, Directeur de Recherche à l'Ecole polytechnique – Palaiseau, et à Monsieur Jean Claude BLAIS, Directeur de Recherche au CNRS – Université de PARIS VI, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Que Madame Angélique VICHOT trouve ici le témoignage de mes plus vifs remerciements pour ses conseils et pour l'attention particulière qu'elle a porté à cette étude.

Je remercie également Monsieur Bernard GUILHOT pour avoir accepter de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Pascal MANUELLI, qui m'a accompagné dès le début de cette thèse et à qui je témoigne une profonde reconnaissance.

J'adresse un remerciement particulier à GABY, Ingénieur de Recherche, pour son aide constante et pour les moments inoubliables que nous avons partagés auprès de notre chère FTMS.

Que mes compagnons de route, Pierre-Jean, Lionel et Abdelkarim soient remerciés pour leur franche camaraderie ainsi que pour leur soutien et leur amitié au quotidien.

Que Madame Danielle MULLER trouve ici, l'expression de mes remerciements pour son soutien moral.

Merci Titine pour ta bonne humeur quotidienne, tu étais le remède miracle des jours difficiles où parfois la science piétine !

Je n'oublierai pas non plus tous mes futur(e)s collègues de travail qui m'ont accueillis chaleureusement et qui ont grandement contribué à mon insertion au sein du CTG. (Dommage, je ne pourrais plus faire flamber le Château !)

Enfin, je tiens à remercier tous mes camarades du laboratoire, Nouari (Nous a rit), Frederic(Colombium or Hafnium?), Benmoun(Bonjour les gens), Céline (FTMS girl), Benoit C(ou ou où), Marc( Marc Donald ou Big Marc?), David, Rachel (les petits), Eric et Jean Jacques(les Grands) pour les agréables moments passés ensembles.

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION		
I – LE CIMENT PORTLAND, SES PRINCIPAUX CONSTITUANTS. LA FABRICATION, LE BROYAGE ET L'UTILISATION DES AGENTS DE MOUTU	JRE.9	
1.Historique	10	
2. Le ciment Portland et ses principales phases constitutives	11	
2. Le chilence d'ornana ce ses principales phases ensorement est		
2.2 Les phases minérales du clinker	12	
$2 \cdot 2 \cdot 1 = \text{Le silicate tricalcique : C_s}$		
$2.2.2 - Le silicate bicalcique : C_2S$		
$2.2.3 - L'aluminate tricalcique : C_3A$	15	
2.2.4 – L'alumino-ferrite tétracalcique : C <sub>4</sub> AF	16	
3. Le brovage du clinker	17	
3.1 Le rôle du broyage		
3.2 Les modes de broyage		
3.3 Le phénomène de réagglomération		
4. Les agents de mouture	22	
4.1 Généralités	22	
4.2 Le concept d'action des agents de mouture en tant que réducteur de l'énergie de surface		
4.2.2 L'effet Rehbinder		
4.2.3 Mécanisme de Westwood		
4.3 Influence de la nature du matériau à broyer	<u>2</u> 3	
5. Le dosage des adjuvants		
6. Conclusions	27	
II - INSTRUMENTATION ET MÉTHODOLOGIE.	31	
	22	
1.La préparation des échantillons		
1.1 La synthèse des phases pures		
1.2 Le broyage	38	
1.3 La surface spécifique 1.4 Le tamisage Alpine		
a processe de la strikte de la trikkennenenenenenenenen et de l'acétate de triethanolamine sur le	brovage	
2. Effets de la triethanolamine, de la trisopropanolamine et de l'acetate de triethanolamine our le		
a un cunker		
2.7 Les chalthious.		
2.3 Résultats		
2 3 1 Tamisage alpine (granulométrie)		
2.3.2 Surface Blaine		
2.4 Conclusion		
3. La spectrométrie de masse à transformée de Fourier couplée à une source d'ionisation laser	43	
3.1 Principe		
3.1.1 - Piégeage des ions		
3.1.2 - Le mouvement cyclotronique		
3.1.3 - Excitation des ions		

3.1.4 - Détection des ions	
3.2 Descriptif expérimental	
3.2.1 - La double cellule au cœur du champ magnétique	49
3.2.2 - La séquence expérimentale	50
3.2.3 - Le dispositif Laser	53
3.2.4 - Performances et limites de la microsonde laser FTMS.	
2.3 Le porte échantillon	
4. La pyrolyse méthylée couplée à la chromatographie en phase gazeuse	55
4   La pyrolyse	
4.2 La chromatographie en phase gazeuse	
4.2.1 L'injecteur Split/Splitless	
4.2.2 La colonne capillaire	
4.2.3 Le four du chromatographe	59
4 3 Le détecteur à ionisation de flamme	60
4.4 Le couplage GC/MS.	60
4.5 La méthylation	
4.5.1 Principe	
452 Déscriptif expérimental	63
ANNEXE	66
	and the other
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
III – LA DETECTION IN SITU DES AGENTS DE MOUTURE.	74
1. L'interaction Laser - Matière	75
1.1 Rappels sur les principaux lasers.	
1.1.1 Le Laser Nd :YAG	77
1.1.2 Le laser excimère	
1,1,3 La mesure de l'énergie du Laser	80
1.2 L'interaction laser-matière	
1,2,1 Mécanismes à faible irradiance (modèle de l'interface mouvante)	
	0.2
2. Choix de la longueur d'onde	83
2.1 Les quatre phases minérales	
2,2 Les adjuvants de broyage	85
2.3 Conclusion et choix d'une longueur d'onde	86
2 I 1/4 d' ' ' I des sources de montemes	86
3. La detection in situ des agents de mouture	80
2.1  Les phases pures a 195 nm	
3.1.1 Le sincate tricaleique (C <sub>3</sub> S) (figure III-10)	
3.1.2 Le sincate bicateique (C <sub>2</sub> S)	00
3.1.3  L aluminate tricalcique (C <sub>3</sub> A)	00
3.1.4  L alumino-territe tetracalcique (C <sub>4</sub> AF)	09
3.1.5 Conclusions	
3.2 Les phases broyees avec la 1EA	
3.3 Les phases broyées avec la TIPA	
3.4 La mesure des énergies de desorption de la molécule de TEA et de TIPA dans chacune des phases	
3,5 La detection de la TEA dans un ciment industriel.	95
	07
4. Conclusions	90

#### 

1. La désorption Laser assistée par matrice	101
1.1. Principe de la Désorption Laser Assistée par Matrice.	101
1.2.La préparation des échantillons	102
1,3.La matrice	103
I.4. Mécanismes du MALDI	103

2.1 Cheix d'une matrice à 193 unt : domaine de forté absorption des phases.       (05)         2.3 Les phases broyées avec la TEA.       (06)         2.3 Les phases broyées avec la TEA.       (07)         2.4 Les phases broyées avec la TEA.       (07)         2.5 Détection d'un agent de motute dans un ciment de laboratoire.       (10)         2.6 Conclusions       (10)         3.1 Andyse des phases provées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.       (11)         3.1 J Optimisation des parametres.       (11)         3.1 J Optimisation des parametres.       (12)         3.1 J Le siliceut tricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (12)         3.1 J Le siliceut tricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (12)         3.1 Le siliceut tricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (12)         3.2 Audyse des phases mintrales broyées avec 500 ppm de TEA.       (17)         3.2.1 Le siliceut bricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (17)         3.2.1 Le siliceut bricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (17)         3.2.1 Le siliceut bricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (17)         3.3.1 Le siliceut bricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (17)         3.3.1 La siliceut bricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).       (17)         3.3.1 La unimina tricalexique C.S (J CaO, 1 SiO).       (17)         3.3.1 La unimina tricales bricaleque C.S (J CaO, 1 SiO).	2 La détection des agents de mouture par la technique MALDI	
2 1 As phases broyées avec la TEA	2.1 Choix d'une matrice à 193 nm : domaine de forte absorption des pl	nases
2 1. kos phases broyées avec la TIPA	2.2 Les phases brovées avec la TEA	
2-4 Evaluation du sagent de mouture dans un ciment industriel par MALDI.       [109         2-5 Détection d'un agent de mouture dans un ciment industriel par MALDI.       [10         2-6 Conclusion.       [10         3. Erude des phases broyées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.       [11         3.1-1 Analyse des phases purcs.       [11         3.1-1 Le silicate tricalcique (C, S-1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [12         3.1-2 Le silicate tricalcique (C, S-1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [13         3.1-1 L'aluminate tricalcique (C, A-1 3 CaO, 1 Al-O <sub>2</sub> )       [14         3.1-5 L'aluminate tricalcique (C, A-1 3 CaO, 1 Al-O <sub>2</sub> )       [14         3.1-5 L'aluminate tricalcique (C, A-1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [17         3.2-1 Le silicate tricalcique (C, A-1 GaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [17         3.2-1 Le silicate tricalcique (C S-1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [17         3.2-1 L'aluminate tricalcique (C A-1 CAO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [18         3.2-1 L'aluminate tricalcique (C A-1 CAO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [18         3.3-1 L'aluminate tricalcique (C A-1 CAO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [19         3.3-1 L'aluminate tricalcique (C A-1 CAO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [20         3.3 Analyse des phases micricals broyées avec 500 pm de TPA       [33         3.3 L'aluminate tricalcique (C A-1 CAO, 1 SiO <sub>2</sub> )       [20         3.3 Alusyse des phases minérales       [21	2.3 Les phases broyées avec la TIPA	
2 S Décertion d'un agent de mouture dans un ciment industriel par MALDI.       110         2.6 Conclusions.       110         3. Ende des phases broyées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.       111         3.1.1 Optimisation des paramètres.       111         3.1.1 Optimisation des paramètres.       112         3.1.2 Le silicant tricaleque (CS 1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       113         3.1.4 Le silicant tricaleque (CS 2 (2 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       114         3.1.1 C numinate tricaleque (CS 1 3 CaO, 1 ALO, 1, I Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       114         3.1.1 C conclusions       111         3.2.1 Le silicate bicaleque (CS 1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.1 Le silicate bicaleque (CS 1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.1 Le silicate bicaleque (CS 1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.1 Le silicate bicaleque (CS 1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.1 Le silicate bicaleque (CS 1 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.3.4 L'alumino ferrit eitracaleque (CS 4 1 CaO, 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O)       118         3.3.4 L'alumino ferrit eitracaleque (CS A 1 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.4 L'aluminate tricaleque (CS A 1 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.4 L'alumino ferrit eitracaleque (CS A 1 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.4 L'aluminate tricaleque (CS A 1 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.4 L'alumino ferrit eit	2.4 Évaluation du seuil de détection de la TEA dans un ciment de labo	ratoire
2.6 Conclusions.       110         3. Etude des phases broyées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.       111         3.1.1 Optimisation des parametres.       112         3.1.1 Quimination des parametres.       112         3.1.1 A plantination des parametres.       112         3.1.1 A plantination des parametres.       112         3.1.1 A plantination ferrite tétracaleique : C.S (3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       113         3.1.1 A plantination ferrite tétracaleique : C.S (3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       114         3.1.1 Conclusions.       115         3.2 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TEA.       117         3.2.1 Le silicate ricaleique : C.S (3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.2 Le silicate iricaleique : C.S (1 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.2.4 L'aluminato tricaleique : C.S (1 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.2.1 Le aluminate tricaleique : C.S (1 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.3.1 L'aluminate tricaleique : C.S (1 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.1 L'aluminate tricaleique : C.S (1 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.1 L'aluminate tricaleique : C.S (1 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       133         3.3.1 L'aluminate tricaleique : C.A (1 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . 1 Al <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Conclusion       121         3.5 Cauluminate t	2.5 Détection d'un agent de mouture dans un ciment industriel par MA	LDI
<ul> <li><b>3.</b> Etude des phases broyées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.</li> <li>(11)</li> <li>(11) Optimisation des paramètres.</li> <li>(12)</li> <li>(31, 31) Calificate ricelacique C, S (3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)</li> <li>(12)</li> <li>(31, 31, 42) silicate ricelacique C, S (3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)</li> <li>(13)</li> <li>(31, 31, 41) autominate tricaleique C, CA (3 CaO, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>(14)</li> <li>(31, 51) Laluminate tricaleique C, CA (3 CaO, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>(14)</li> <li>(31, 51) Laluminate tricaleique C, CA (3 CaO, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>(14)</li> <li>(31, 51) Laluminate tricaleique C, CA (3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)</li> <li>(17)</li> <li>(32, 11) Le silicate interaleique C, CA (3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)</li> <li>(17)</li> <li>(32, 21) Le silicate interaleique C, CA (3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)</li> <li>(17)</li> <li>(17)</li> <li>(17) A, 21, Le silicate interaleique C, CA (3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)</li> <li>(18)</li> <li>(17)</li> <li>(17)</li> <li>(17)</li> <li>(18)</li> <li>(17)</li> <li>(18)</li> <li>(18)</li> <li>(11)</li> <li>(18)</li> <li>(11)</li> <li>(11)</li> <li>(11)</li> <li>(12)</li> <li>(12)</li> <li>(13)</li> <li>(14)</li> <li>(14)</li> <li>(15)</li> <li>(14)</li> <li>(15)</li> <li>(14)</li> <li>(14)</li> <li>(15)</li> <li>(15)</li> <li>(14)</li> <li>(14)</li> <li>(15)</li> <li>(14)</li> <li>(14)</li> <li>(15)</li> <li>(14)</li> <li>(14</li></ul>	2.6 Conclusions	
3. Etude des phases proyées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.       111         3.1. Alloyte des phases proyées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.       112         3.1. 2 Le silicate tricalcique : C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       113         3.1. 3.1 Le silicate brealeque : C.S (2 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       113         3.1. 4 L'aluminate tricalcique : C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       114         3.1. 5 Le silicate brealeque : C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       114         3.1. 6 Conclusions.       115         3.2. A Le silicate brealeque : C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       117         3.2. 2 Le silicate brealeque : C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       117         3.2. 2 Le silicate brealeque : C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       117         3.3. A Layse des phases innérales broyées avec 500 ppm de TEA.       119         3.3. A Layse des phases innérales broyées avec 500 ppm de TPA.       119         3.3. A Layse des phases innérales broyées avec 500 ppm de TPA.       119         3.3. A Layse des phases innérales broyées avec 500 ppm de TPA.       119         3.3. A Layse des phases innérales broyées avec 500 ppm de TPA.       119         3.3. A Layse des phases innérales broyées avec 500 ppm de TPA.       119         3.3. A Layse des phases innérales broyées avec 10 TEA et la TIPA au sein des phases minérales       119         3.3. Lauiuninio efrite iteracalcique : CAF (4 CaO, 1 Fe <sub>2</sub> O, 1 A		
3.1.1 Optimisation des paramètres.       112         3.1.1 Optimisation des paramètres.       112         3.1.3 Le silicate tricalcique (CS ( 2 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> ).       113         3.1.4 Le silicate tricalcique (CA ( 2 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> ).       113         3.1.4 L'aluminate tricalcique (CAF ( 4 CaO. 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).       114         3.1.5 L'aluminate tricalcique (CAF ( 4 CaO. 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).       114         3.1.5 L'aluminate tricalcique (CAF ( 4 CaO. 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).       114         3.1.6 Esticate bricalcique (CS ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> ).       117         3.2.1 Le silicate tricalcique (CA ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> ).       117         3.2.1 Le silicate tricalcique (CA ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> ).       118         3.2.3 L'alumino ferrite tetracalcique (CAF ( 4 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).       118         3.3.1 La uluminot ferrite tetracalcique (CAF ( 4 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).       119         3.3.1 L'aluminot ferrite tetracalcique (CAF ( 4 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).       120         3.3.2 L'aluminate tricalcique CA ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> ).       121         3.4 Conclusion.       121         4. Etude par la technique MALD1 de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1.2 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       124         4.2.1 Conicido	3. Etude des phases broyées avec les agents de mouture à 355 nm en	désorption Laser 111
3.1.1 Optimisation des paramètres.       112         3.1.2 Le silicate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).       112         3.1.3 Le silicate tricaleique (C,A (3 CaO, 1 ALO,).       113         3.1.4 L'alumino ferrite tetracaleique (C,A F (4 CaO, 1 ALO,).       114         3.1.5 L'alumino ferrite tetracaleique (C,A F (4 CaO, 1 ALO,).       114         3.1.6 Conclusions.       115         3.2.7 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TEA.       117         3.2.1 Le silicate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       117         3.2.1 La silicate bicaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       117         3.2.3 L'aluminate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       117         3.2.3 L'aluminate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       119         3.3.1 Le silicate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       119         3.3.1 Le silicate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       120         3.3.1 La uluminate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       120         3.3.1 Le silicate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       121         3.4 Conclusion       121         3.5 Caluminate tricaleique (C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )).       121         3.4 Conclusion       122         4. Etude part la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1.1 Action d'une matrice acide s	3.1 Analyse des phases pures	+12
3.1.2 Le silicate tricalcique C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       113         3.1.3 Le silicate bicalcique :C,A (3 CaO, 1 ALO <sub>1</sub> , 1 He <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )       114         3.1.4 L'aluminate tricalcique :C,A (3 CaO, 1 ALO <sub>1</sub> , 1 He <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )       114         3.1.5 L'alumino ferrite tétracalcique :C,A (3 CaO, 1 ALO <sub>1</sub> ), 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )       114         3.1.6 L'alumino ferrite tétracalcique :C,A (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.1 Le silicate tricalcique :C,S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.2 Le silicate tricalcique :C,A (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.2.3 L'aluminate tricalcique :C,A (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.2.4 L'alumino ferrite tétracalcique :C,A (7 4 CaO, 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>1</sub> , 1 ALO <sub>2</sub> )       119         3.3.1 L'aluminate tricalcique :C,A (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3 L'alumino territe tétracalcique :C,A (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.1 L'alumino territe tétracalcique :C,A (4 CaO, 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>1</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       121         3.4 Conclusion       122         4.1 choix des matrices       122         4.1 choix des matrices       122         4.1 choi	3.1.1 Optimisation des paramètres	
3.1.3 Le silicate bicalcique (S. 4 (2 Ga), 1 Sl(5))       114         3.1.4 L'aluminate tricalcique (S. 4 (2 Ga), 1 Al <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )       114         3.1.6 Conclusions       115         3.2.1 Le silicate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       117         3.2.2 Le silicate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       117         3.2.1 Le silicate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       117         3.2.2 Le silicate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       117         3.2.3 L'aluminate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       118         3.3.4 L'aluminate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       119         3.3.1 Le silicate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       119         3.3.1 L'aluminate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       120         3.3.1 L'aluminate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       120         3.3.1 Le silicate tricalcique (S. (3 Ga), 1 Sl(5))       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Lotion d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA au sein des phases minferales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une matrice biasigue sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la endre 2.5       114         dihydroxybenzoique       124         4.1.2 Action d'une matrice	3.1.2 Le silicate tricalcique : $C_3S$ ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )	
3.1.4 L'atumino ferrite térracalcique :CA ( 3 CaO. 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       114         3.1.5 L'atumino ferrite térracalcique :CA ( 4 CaO. 1 Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       114         3.1.6 Conclusions       115         3.2.1 Le silicate tricalcique :CS ( 3 CaO. 1 SiO <sub>3</sub> )       117         3.2.2 Le silicate tricalcique :CS ( 3 CaO. 1 SiO <sub>3</sub> )       117         3.2.3 Le silicate tricalcique :CA ( 4 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       118         3.2.4 L'aluminot tricalcique :CA ( 4 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       119         3.3.1 L'atuminot tricalcique :CA ( 4 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       119         3.3.1 L'atuminot tricalcique :C, A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>3</sub> )       120         3.3.1 L'atuminot tricalcique :C, A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>3</sub> )       120         3.3.2 L'atuminot tricalcique :C, A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>3</sub> )       120         3.3.2 L'atuminot tricalcique :C, A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>3</sub> )       121         3.4 Conclusion       121         4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE       134         MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU.       134         Acide 5 chitrosalleylique       134         Acide 5 a	3.1.3 Le silicate bicalcique : $C_2S$ ( 2 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )	114
3.1.5 C alumino Territe tetracalcique 3: (APC 4 CaO. TALOS, TP203).       115         3.1.6 Conclusions.       115         3.2.1 Le silicate tricalcique : C,S 1 3 CaO. 1 SiO2).       117         3.2.1 Le silicate tricalcique : C,S 1 3 CaO. 1 SiO2).       117         3.2.3 L'aluminate tricalcique : C,S 4 3 CaO. 1 SiO2).       118         3.2.3 L'aluminate tricalcique : C,S 4 (3 CaO. 1 SiO2).       118         3.2.4 Le silicate tricalcique : C,S 4 (3 CaO. 1 SiO2).       118         3.3.1 Le silicate tricalcique : C,S 4 (3 CaO. 1 SiO2).       119         3.3.1 Le silicate tricalcique : C,S 4 (3 CaO. 1 SiO2).       120         3.3.1 Luminate tricalcique : C,S 4 (3 CaO. 1 SiO2).       120         3.3.1 Luminate tricalcique : C,AF (4 CaO. 1 Fe2Os. 1 Al2O).       121         3.3.1 Luminate tricalcique : C,AF (4 CaO. 1 Fe2Os. 1 Al2O).       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Conclusion       121         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroantiline.       126         4.1.2 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroantiline.       126         5. Conclusion       129       129       120         4. LES INTERACTIONS ENTRE LES PHA	3.1.4 L'aluminate tricalcique : $C_3A$ ( 3 CaO, 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.) [14
3.1.6 Conclusions       117         3.2 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TEA       117         3.2.1 Le silicate tricalcique :C.S ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.2 Le silicate bicalcique :C.S ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.3 L'aluminate tricalcique :C.A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.2.4 L'alumino ferrite tétracalcique :C.A ( 4 CaO, 1 Fe <sub>2</sub> O, 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )       119         3.3 Analyse des phases minérales broyées avec 00 ppm de TPA       119         3.3.1 Le silicate tricalcique :C.A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.1 Le silicate tricalcique :C.A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.2 L'aluminate tricalcique :C.A ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.4 Conclusion       121         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1 choix des matrices       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       124         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE       MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU.       134         Aci	3.1.5 L'alumino ferrite tétracalcique : $C_4AF$ ( 4 CaO, 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1 Pe <sub>2</sub> )	115
3.2 Analyse des phases minérales broyees avec 300 ppm de TEA.       117         3.2 Le silicate ricalcique : C,S ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.3 L'aluminate tricalcique : C,S ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       117         3.2.3 L'aluminate tricalcique : C,A ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       118         3.2.4 L'aluminate tricalcique : C,A ( 4 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )       119         3.3.1 L'aluminate tricalcique : C,A ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.1 L'aluminate tricalcique : C,A ( 3 CaO. 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3.1 L'aluminate tricalcique : C,A ( 3 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )       121         3.3.1 L'aluminate tricalcique : C,A ( 3 CaO. 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Conclusion       122         4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5         dihydroxybenzoique.       122         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'a e introaniline       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE       MOUTURE ET LES MALDI.         MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU       134         Acide 5 chirosalicylique       134<	3.1.6 Conclusions	117
3.2 1 Le silicate incluque : (S / S (20.1 SIO))       117         3.2 2 Le silicate incluque : (S / S (20.1 SIO))       118         3.2 4 L'aluminate tricalcique : (S / A (20.1 SIO))       119         3.2 4 L'aluminate tricalcique : (C, A (3 (20.1 SIO))       119         3.3 Aluye des phases minérales broyées avec 500 ppm de TIPA       119         3.3 1 Le silicate tricalcique : (C, S et le silicate bicalcique (C, S       119         3.3 1 La silicate tricalcique : (C, S (2 (20.1 SIO))       20         3.3 1 Lalumino ferrite ternacalcique : (C, A ( 3 CaO, 1 SIO))       20         3.3 1 Lalumino ferrite ternacalcique : (C, A ( 4 CaO, 1 Fe <sub>2</sub> O), 1 Al <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )       21         3.4 Conclusion       21         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU	3.2 Analyse des phases minérales broyees avec 500 ppm de TEA	
3.2.3 L2 aluminate tricalcique (2, 3 ( 3 Ca), 1 SiO <sub>2</sub> )       [18         3.2.4 L'aluminate tricalcique (3, 4 3 Ca), 1 SiO <sub>2</sub> )       [19         3.3 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TIPA.       [19         3.3.1 L'aluminate tricalcique (2, 4 F ( 4 Ca), 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       [21         3.3.1 L'aluminate tricalcique (2, 4 F ( 4 Ca), 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       [21         3.3.1 L'aluminate tricalcique (2, 4 F ( 4 Ca), 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       [21         3.3.2 L'aluminate tricalcique (2, 4 F ( 4 Ca), 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )       [21         3.4 Conclusion       [21         3.4 Conclusion       [21         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       [22         4.1 choix des matrices       [22         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acude 2.5       [31]         dihydroxybenzoique       [32]         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroamiline.       [26         5. Conclusion       [29         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU	3.2   Le silicate tricalcique : $C_3S(3CaO, 1SiO_2)$	
3.2.3 L. atuminate tricaticity C.AF (3 CaO, 1 Seg), 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 119         3.3 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TIPA.         119         3.3 L e silicate tricalcique C.S et le silicate bicalcique C <sub>2</sub> S.         119         3.3 L La silicate tricalcique C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).         120         3.3 L'aluminate tricalcique C.S (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> ).         121         3.4 Conclusion         121         3.4 Conclusion         121         3.4 Conclusion         122         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.         122         4.1.1 Action d'une matrices         122         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5         dihydroxybenzoique.         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 mitroaniline.         126         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE         MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU.         134         Acide 5 anitrosalicylique.         34         Acide 5 anitrosalicylique.         34         35.1 Les éléction de la TEA.         36.2 dihydr	3.2.2 Le silicate bicalcique : $C_2S$ ( 3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )	
3.3 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TIPA       119         3.3 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TIPA       120         3.3.1 Le silicate tricalcique C,S et le silicate bicalcique C <sub>2</sub> S       119         3.3.2 L'alumino ferrite tétracalcique : C,A (3 CaO, 1 SiO <sub>2</sub> )       120         3.3 L'alumino ferrite tétracalcique : C,A (4 CaO, 1 Fe <sub>2</sub> O, 1 Al <sub>2</sub> O <sub>1</sub> )       121         3.4 Conclusion       121         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU	$3.2.3$ L aluminate tricalcique $(C_1A + 5C_2O_1 + 5O_2)$	0.) 119
3.3.1 Le silicate tricales induction set de source of the source of t	3.2.4 L'alumino territe tetracalcique :C <sub>4</sub> AF ( 4 CaO, 1 rC <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1 Al	
3.3.1 Le siluminate tricalcique C,3 et le sincale of calor (4, 20)       120         3.3.2 L'aluminate tricalcique : C <sub>4</sub> A (3 (2 a), 1 Slo <sub>2</sub> )       121         3.4 Conclusion       121         3.4 Conclusion       121         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1 choix des matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline	3.3 Analyse des phases minerales broyees avec 500 ppin de 111 A	
3.3.2 Lafuminate interactique : CiACF (2 CaO, 1 Fe <sub>3</sub> O), 1 Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).       121         3.4 Conclusion       121         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1 choix des matrices       123         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE         MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU	$3.3.1$ Le sincale tricalcique $C_3S$ et le sincale localeique $C_2S$	
3.4 Conclusion       121         4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une <u>matrice acide</u> sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         dihydroxybenzoique       124         4.1.2 Action d'une <u>matrice basique</u> sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU       134         Acide 5 chlorosalicylique       134         Acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         Acide 5 chlorosalicylique       134         Acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         Acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         Acide 5 aninosalicylique       134	3.3.2 L'aluminate tricalcique : C <sub>3</sub> A ( 5 CaO, 1 510)	Q <sub>3</sub> )
4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices.       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         dihydroxybenzoique.       126         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline.       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU.       134         1.Choix des matrices MALDI.       134         Acide 5 chitosalicylique.       134         2.1 La détection de la TEA       134         2.1.1 L'acide 2 stitosalicylique.       134         2.1.2 L'acide 5 chitorosalicylique.       134         2.1.3 L'acide 4 mitrosalicylique.       134         2.1.4 détection de la TEA       134         2.1.5 L'acide 5 minosalicylique	3.5.5 L'alumino ferme tetracalcique : CIAT (4 Cuot 11 C203 11 A.	
4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.       122         4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU	5.4 Conclusion	
4. Eldte pår år techniqet sinter i entry i entr	1 Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de l	a TIPA au sein des phases minérales.
4.1 choix des matrices       122         4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         dihydroxybenzoique       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline       126         5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE       134         MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU       134         Acide 5 chlorosalicylique       134         Acide 5 chlorosalicylique       134         Acide 5 aninosalicylique       134         Acide 5 aninosalicylique       134         Acide 5 aninosalicylique       134         1.1 L'acide 5 Initrosalicylique       134         2.1.1 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.3 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.4 L'acide 2 S dihydroxybenzoique       134         2.1.5 L'acide 2 S dihydroxybenzoique       134         2.1.6 La 4 introaniline       134         2.1.7 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.8 Conclusion       134         2.1.9 L'acide 5 aninosalicylique       134         2.1.1 L'acide 5 aninosalicylique	4. Etude par la technique Mittebr de la desorption de la	
4.1.1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2.5       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline	1 choix des matrices	
dihydroxybenzoique       123         4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline	4 1 1 Action d'une matrice acide sur les phases broyées avec la TEA	A et la TIPA : l'acide 2.5
4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline	dihydroxybenzoique	
5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE         MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU	4.1.2 Action d'une matrice basique sur les phases broyées avec la T	EA et la TIPA : la 4 nitroaniline 126
5. Conclusion       129         V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU		120
V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU	5. Conclusion	
V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINÉRALES, LES AGENTS DE MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU PKA DU MILIEU		
V - LES INTERACTIONS ENTRE LES FINASES initeriores, automaterio,	W I FO INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MINE	BALES LES AGENTS DE
<b>MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLUENCE DU FRA DU MILIEUM 1.Choix des matrices MALDI</b>	V - LES INTERACTIONS ENTRE LES PHASES MIN	
1.Choix des matrices MALDI	MOUTURE ET LES MATRICES MALDI, INFLOENCE	
1.Choix des matrices MALDI		
Acide 5 chlorosalicylique       134         Acide 5 nitrosalicylique       134         Acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         Acide 5 aminosalicylique       134         Acide 5 aminosalicylique       134         2. Le mélange des matrices et des molécules cibles (TEA et TIPA).       134         2.1 La détection de la TEA       134         2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.4 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.4 cide 5 aminosalicylique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.8 Conclusion       134         2.1.9 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.1 'acide 5 nitrosalicylique       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134 <t< td=""><td>1. Choix des matrices MALDI</td><td>134</td></t<>	1. Choix des matrices MALDI	134
Acide 5 nitrosalicylique       134         Acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         Acide 5 aminosalicylique       134         2. Le mélange des matrices et des molécules cibles (TEA et TIPA).       134         2.1 La détection de la TEA       134         2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.3 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.4 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.5 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton.       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134	Acide 5 chlorosalicylique	
Acide 2.5 dihydroxybenzoique134Acide 5 aminosalicylique1342. Le mélange des matrices et des molécules cibles (TEA et TIPA)1342.1 La détection de la TEA1342.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique1342.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique1342.1.3 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique1342.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique1342.1.5 L'acide 5 aminosalicylique1342.1.6 La 4 nitroaniline1342.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton1342.2 L'acide 5 nitrosalicylique1342.3 L'acide 5 anitosalicylique1343.4 Li Scionelusion1343.5 L'acide 5 anitosalicylique1343.6 La 4 nitroaniline1343.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton1343.9 L'acide 5 nitrosalicylique1343.1.8 Conclusion1343.2 L'acide 5 nitrosalicylique1343.3 L'acide 5 nitrosalicylique1343.4 L'acide 5 nitrosalicylique1343.5 L'acide 5 nitrosalicylique1343.6 La 4 nitroaniline1343.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton1343.8 Conclusion1343.9 L'acide 5 nitrosalicylique1343.9 L'acide 5 nitrosalicylique134<	Acide 5 nitrosalicylique	
Acide 5 aminosalicylique       134         2. Le mélange des matrices et des molécules cibles (TEA et TIPA).       134         2.1 La détection de la TEA       134         2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134	Acide 2.5 dihydroxybenzoique	
2. Le mélange des matrices et des molécules cibles (TEA et TIPA).       134         2.1 La détection de la TEA       134         2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.4 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.3 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.3 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134	Acide 5 aminosalicylique	
2. Le mélange des matrices et des molecules cibles (TEA et TITA).       134         2.1 La détection de la TEA       134         2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton.       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.3 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.3 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134	$T = \frac{1}{2} \int dx $	
2.1 La détection de la TEA       134         2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.3 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134	2. Le mélange des matrices et des molecules cibles (TEA et TIFA)	
2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.3 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134	2.1 La détection de la TEA	
2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134         2.1.2 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134	2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique	
2.1.2 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique       134         2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique       134         2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134	2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique	
2.1.3 L'acide 9 anthracene carboxylique       134         2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134	2.1.2 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique	134
2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphenylazo) benzoique       134         2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique       134         2.1.6 La 4 nitroaniline       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton.       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       134         2.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       134         3.2 2 L'acide 5 Chlorosalicylique       134	2.1.3 L'acide 9 anthracene carboxynque	134
2.1.5 L acide 5 aminosaticy(que	2.1.4 L acide 2-(4-nydroxypnenyiazo) benzoique	
2.1.6 La 4 nitroantine       134         2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton.       134         2.1.8 Conclusion       134         2.2 La détection de la TIPA       134         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique.       134         2.2 2 L'acide 5 nitrosalicylique.       134         134       134         135       134         136       134         137       134         138       134         139       134         134       134         135       134         136       134         137       134         138       134         139       134         134       134         135       134         136       134         137       134         138       134         139       134         134       134         135       134         136       134         136       134         136       134         136       134         137       134         138       134         138       1	2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique	13-
2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- hapinalelle ou epolige a proton       13-         2.1.8 Conclusion       13-         2.2 La détection de la TIPA       13-         2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique       13-         2.2.2 L'acide 5 nitrosalicylique       13-         1.3-       13-	2.1.6 La 4 nitroaniine	134
2.1.8 Conclusion	2.1.7 Le 1.8-bis-(diamino)- napitalene ou eponge a proton.	
2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique	2.1.8 Conclusion	
2.2.1 Lacide 5 mitosancynque	2.2 La delection de la TIFA	

2.2.3 L'acide 2.5 dihydroxybenzoique	131
2.2.4 L'acide 9 anthracène carboxylique	134
2.2.5 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique	134
2.2.6 L'acide 5 aminosalicylique	134
2.2.7 La 4 nitroaniline	134
2.2.8 Le 1.8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton.	134
2.3 Conclusions	
3. Les phases minérales brovées avec la TEA	
3.1 Le silicate tricalcique ( $C_3S$ ).	
3.2 Le silicate bicalcique ( $C_2S$ )	
3.3 L'aluminate tricalcique $(C_3A)$	
3.4 L'alumino-ferrite tétracalcique	
3.5 Conclusions	
4. Les phases minérales broyées avec la TIPA	
4.1 Le silicate tricalcique ( $C_3S$ )	
4.2 Le silicate bicalcique ( $C_2S$ )	
4.3 L'aluminate tricalcique (C <sub>3</sub> A)	
4.4 L'alumino-ferrite tétracalcique (C <sub>4</sub> AF)	
4.5 Conclusions	
5. Mécanismes d'action des alcanolamines sur les phases minérales constitutives du clinker	
6. L'acide 5 aminosalicylique, agent de mouture	
6.1 Résultats	
6.1.1 Tamisage alpine (granulométrie)	
6.1.2 Surface Blaine	
7. Conclusions	134

# VI- LA DÉTECTION ET LE DOSAGE DES ADJUVANTS DANS LE CIMENT..... 134

1. Mise au point d'une méthode rapide sans étape d'extraction préalable	134
1.1 Présentation et support de l'étude	134
1.2 Optimisation des conditions expérimentales	134
1.2.1 Calcul de la quantité d'agent méthylant	134
1.2.2 Mode opératoire	134
1.2.3 Analyse de la TEA et de la TIPA	134
1.3 Pyrolyse méthylée des quatre phases minérales préalablement brovées avec 500 ppm de TEA	134
1.3.1 Préparation de la gamme étalon	134
1.3.2 détermination des concentrations en TEA des quatre phases minérales.	134
1.4 Pyrolyse méthylée des quatre phases minérales préalablement broyées avec 630 ppm de TIPA.	134
1.4.1 Préparation de la gamme étalon	134
1.4.2 détermination des concentrations en TIPA des quatre phases minérales.	134
1.5 Conclusions	134
2. détection et dosage d'un agent de mouture dans un ciment d'usine	134
2.1 Analyse de l'acétate de triéthanolamine et du cloter 5903.	134
2.2 Dosage des adjuvants	134
2.2.1 Gamme étalon en triéthanolamine	134
2.2.2 Dosage des prélèvements d'usine	134
3. CONCLUSIONS	134
CONCLUSION GENERALE 1	34

ANNEXE : APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE LA FT/ICR/MS ET DE LA	
PYROLYSE GC	134
1. Application analytique de la FTMS : Analyse de parties tachées d'un béton	134
1.1 Extraction de l'adjuvant	
1.2 Analyse des adjuvants	
1.2.1 L'adjuvant B	
1.2.2 L'adjuvant C	
1.2.3 L'adjuvant A	
1.2.4 Analyse des parties tachées et non tachées	
1.3 Conclusions	
2. Détection et dosage d'acide citrique dans le ciment par pyrolyse methylée couplée à la GC/MS.	134
2.1 L'acide citrique	
2.2 Le ciment C	
2.3 Conclusions	
3. Application de la MALDI-FTMS pour la détection d'adjuvants dans divers ciments industriels	134
3.1 Choix d'une longueur d'onde et d'une matrice MALDI.	
3.2 Analyse MALDI	

# Introduction

Depuis l'antiquité, le ciment suscite un intérêt extraordinaire. Ce matériau, qui n'a cessé de se développer, est sans aucun doute un des plus utilisés dans nos sociétés.

Ses performances mécaniques, sa facilité d'utilisation en font un matériau de choix dans la construction d'ouvrages de toute nature dans le monde entier. Sa consommation annuelle mondiale est estimée à plus d'un milliard de tonnes et plus de vingt millions de tonnes uniquement pour la France.

Son développement va de pair avec une recherche approfondie de sa nature même, de ses caractéristiques. C'est pour cette raison que l'étude de la chimie du ciment est devenue indispensable.

La recherche sur le ciment a permis de fixer, avec précision, les compositions chimiques et les températures de cuisson permettant d'obtenir des ciments de caractéristiques bien définies. Cependant de nombreuses questions restent encore en suspens. Des centaines de chercheurs planchent sur ce matériau et tentent de l'améliorer chaque jour. Parmi tous les sujets de recherche, nous avons porté notre intérêt sur une étape primordiale de la fabrication du ciment. Il s'agit du broyage. En effet cette étape essentielle constitue une des plus consommatrice en terme d'énergie. C'est pour cette raison que depuis plusieurs dizaines d'années les chercheurs ont tenté d'y apporter des remèdes.

C'est en ajoutant des composés organiques à la charge du broyeur qu'ils ont pu trouver des solutions. De tels produits, appelés agents de mouture, se sont avérés efficaces car ils réduisent l'énergie mise en jeu lors du broyage.

Malheureusement l'utilisation de ces composés a toujours été empirique, reposant essentiellement sur les résultats du broyage. Leurs mécanismes d'action ne sont, à l'heure actuelle, basés que sur quelques hypothèses. Nous avons pensé que c'est dans ce champ d'application que la désorption laser couplée à la spectrométrie de masse pourrait apporter quelques éléments de réponses. Cette technique, qui constitue un outil analytique complémentaire dans l'étude des ciments, nous a, en effet, semblé particulièrement adaptée pour identifier in situ les agents de mouture ou pour mettre en évidence d'éventuels composés issus de leur transformation par le broyage.

En premier lieu, nous ferons le point sur les connaissances et les théories élaborées sur les mécanismes d'action des agents de mouture et sur les techniques traditionnelles de leur dosage dans le ciment.

Dans un deuxième temps, nous développerons la désorption laser appliquée à la détection in situ des agents de mouture dans les phases minérales constitutives du ciment.

En troisième lieu, l'application de la désorption laser assistée par matrice, technique essentiellement développée pour l'analyse des protéines et des acides nucléiques, nous permettra de mieux comprendre les interactions de ces agents de mouture avec les différentes phases minérales.

Enfin le développement d'une technique d'alkylation des composés polaires, couplée à la chromatographie en phase gazeuse complétera les dispositifs analytiques mis en place dans le cadre de ce travail, notamment pour proposer des protocoles de dosage des adjuvants organiques des ciments.

\*\*\*

8

 I – Le ciment Portland, ses principaux constituants. La fabrication, le broyage et l'utilisation des agents de mouture.

### 1.Historique

De nos jours il subsiste encore de nombreux ouvrages anciens qui ont été réalisés avec du ciment.

Un des plus impressionnants et des plus anciens, caractérisé par sa permanence, est bien les pyramides qui bordent le Nil. A cette époque déjà, on utilisait un liant constitué de chaux vive hydratée.

Plus proche de nous, en France, nous pouvons toujours admirer le Pont du Gard, construit par les Romains.

Nous ne connaissons pas exactement à quand remonte la première utilisation d'une matière cimenteuse, mais elle doit correspondre de peu avec le premier usage du feu.

La chaux vive, formée par cuisson de roches calcaires à haute température, était gâchée avec de l'eau et employée telle quelle ou mélangée avec du sable, du gravier, de la tuile ou de la brique cassée.

Ce sont les Romains, qui en remarquant que certains sables avaient plus de valeur que d'autres, et en particulier des matières volcaniques constituées de silice et d'alumine, pouvaient donner des mortiers capables de résister longtemps à l'action de l'eau. Ils appelèrent cette matière "Pouzzolane", parce qu'on la trouva d'abord dans les environs de Pouzzoles, au pied du Vésuve.

C'est ce matériau qui servit à construire des monuments aussi illustres que le Pont du Gard, le Panthéon Romain, le Colisée, la basilique de Constantin entre autres.

C'est seulement au XVIII siècles que fut inventé le ciment artificiel. Cette découverte fut annoncée par Smeaton en 1756, mais elle fut redécouverte plusieurs fois entre cette date et 1830 notamment par Higgins, Bergmann, Parker, Vicat, John, Frost, Johnson et Aspdin lequel lui donna le nom de ciment Portland car il égalait la pierre de cette région.

Le ciment Portland moderne est constitué par un mélange de calcaire et d'argile calciné dans des fours rotatifs qui furent introduit vers 1880.

Aujourd'hui le ciment Portland moderne (CPM) est utilisé de façon quasi universelle pour le béton de construction.

# 2. Le ciment Portland et ses principales phases constitutives

# 2.1 la fabrication [1]



Figure I-1. Schéma de fabrication du ciment Portland

Le constituant principal des ciments est le clinker, qui est obtenu à partir de la cuisson d'un mélange de <u>80% de calcaire</u> et <u>20% d'argile en moyenne</u>. Les matières premières sont extraites de carrières et sont concassées en vue d'obtenir des éléments ne dépassant pas une dimension de 50 mm.

Les grains de calcaire et d'argile sont intimement mélangés par broyage ou délayage dans des proportions définies, en un mélange très fin : le "cru". Les broyeurs à cru assurent le séchage des matériaux et leur broyage jusqu'à l'obtention d'une farine ayant un refus au tamis de 160 $\mu$ m, de l'ordre de 1 à 1.5%.

Ce mélange peut être modifié par addition de plusieurs composés. Cette opération a pour but de corriger les éventuelles modifications dans la composition finale. De faibles proportions de bauxite ou de laitier de hauts fourneaux peuvent ainsi 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 afin de passer à la cuisson. L'étape de cuisson comporte deux parties :

- Un échangeur à cyclone et pré-calcination dans lequel la poudre est déversée dans la partie supérieure et progresse jusqu'à l'entrée du four. Les gaz chauds provenant du four entame une décarbonatation partielle du cru.
- Un four horizontal rotatif cylindrique en tôle d'acier tapissé par un revêtement réfractaire intérieur de 60 à 90 mètres de long, de 4 à 5 mètres de diamètre, légèrement incliné, tourne à 1 à 3 tours /minute. La matière pénètre à l'amont du four où s'achève la décarbonatation et progresse jusqu'à la zone de clinkerisation (environ 1450°C). Le temps de parcours est de l'ordre d'une heure. Sous l'effet de la chaleur, des réactions ont lieu entre la chaux CaO et les oxydes acides SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il se forme des silicates, aluminate et alumino-ferrites de calcium que nous détaillerons dans le paragraphe suivant.

A la fin de la cuisson, la matière est brusquement refroidie. Elle se présente alors sous forme de granules qui constituent le clinker.

Le clinker, additionné d'un peu de gypse (3 à 5%) avec éventuellement certains additifs organiques tels que les agents de mouture, est réduit en poudre fine dans un broyeur à boulet. La finesse de mouture est variable selon les qualités recherchées. Elle peut varier de 2700 à 4500 cm²/g en surface spécifique Blaine[2]. Sa valeur normale est de l'ordre de 3200 cm²/g. Dans cette thèse, les valeurs de surface Blaine ne dépasseront pas les 3000cm2/g. Ceci est du au fait que nous nous sommes fixé un temps de broyage constant d'une heure pour chaque mouture.

Le ciment issu du broyage est conservé en silo un certain temps puis conditionné pour l'expédition en sacs, en containers ou en vrac.

### 2.2 Les phases minérales du clinker[3]

Désignation des minéraux	Formule	Abréviations	Appellation	Pourcentage dans le clinker
Silicate tricalcique	3 CaO. SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	Alite	45 à 65%
Silicate bicalcique	2 CaO, SiO <sub>2</sub>	$C_2S$	Belite	10 à 30%
Aluminate tricalcique	3 CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$C_3A$	Celite	5 à 15%
Alumino ferrite tetracalcique	$\begin{array}{c} 4 \text{ CaO}, \text{ Al}_2\text{O}_3,\\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array}$	C₄AF	Alumino ferrite	5 à 15%

Le clinker est normalement constitué de quatre phases minérales :

Tableau I-1. Les différentes phases du clinker

Les formules chimiques dans la chimie du ciment sont souvent exprimées comme étant une somme d'oxydes, tel que le silicate tricalcique qui peut encore être décrit par 3CaO.SiO<sub>2</sub>. Ceci n'implique pas que le constituant existe sous la forme d'une entité séparée de la structure globale.

Il est devenu commun de faire l'abréviation des oxydes fréquemment rencontrés avec une simple lettre comme C pour CaO, S pour SiO<sub>2</sub>. Dans ce cas, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> devient C<sub>3</sub>S. Les abréviations les plus utilisées sont :

C=CaO, A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S= SiO<sub>2</sub>, F= Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H= H<sub>2</sub>O, K= K<sub>2</sub>O.

#### 2.2.1 – Le silicate tricalcique : C<sub>3</sub>S

2.2.1.1 Généralités

L'alite est le constituant le plus important de tous les clinkers de ciment Portland. Cette phase constitue 50 à 70% du clinker. C'est le silicate tricalcique de formule  $Ca_3SiO_5$ . Elle réagit très rapidement avec l'eau, qui permet ainsi la prise. C'est le constituant le plus important dans le développement de la prise.

2.2.1.2 Polymorphisme et structure cristalline

Par chauffage,  $C_3S$  pur passe par une série de sept phases de transition réversibles qui a été déterminée par une combinaison de DTA (analyse thermique différentielle), XRD (diffraction aux rayons X) à haute température et par microscopie optique haute température :

$$T_1 \xleftarrow{620^{\circ}C} T_2 \xleftarrow{920^{\circ}C} T_3 \xleftarrow{980^{\circ}C} M_1 \xleftarrow{990^{\circ}C} M_2 \xleftarrow{1060^{\circ}C} M_3 \xleftarrow{1070^{\circ}C} R$$

#### T= triclinique, M=monoclinique, R= rhombohedrique

Le composé à l'état pur, lorsqu'il est refroidi à la température ambiante se présente sous sa forme T1. Dans le clinker industriel, la forme présente est normalement M1 ou M3 ou un mélange des deux, ceci étant du à l'incorporation d'ions « étrangers ».

Jeffery J.W. [2] a montré que les formes maintenant connues comme R, T1 et M3 avaient des structures très proches. Cette structure est construite à partir de tétraèdres indépendants  $SiO_4$  reliés par des atomes de calcium.



Figure I-1. Structure cristalline du C<sub>3</sub>S. Les atomes de calcium sont représentés par de gros cercles et les atomes de silicium par de petits cercles centrés dans un tétraèdres dont les extrémités sont des atomes d'oxygène. Le cercle noir symbolise les impuretés que l'on peut rencontrer fréquemment dans les réseaux cristallins (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Un  $C_3S$  substitué a été trouvé dans la nature et on lui a donné le nom de haturite. La roche contenant ce composé est intéressante car elle contient entre autre les phases présentes dans le clinker et il semble qu'elle a été formée sous des conditions similaires à celle d'un four à ciment.

#### 2.2.2 – Le silicate bicalcique : C<sub>2</sub>S

2.2.2.1 Généralités

Cette phase constitue 15 à 30% du clinker. De formule brute  $Ca_2SiO_4$ , sa structure polymorphique est souvent sous forme  $\beta$  mais elle peut être modifiée par incorporation d'autres ions.

Elle réagit lentement avec l'eau, contribuant ainsi peu à la prise après 28 jours. néanmoins elle concourt à la résistance du ciment à long terme.

2.2.2.2 Polymorphisme et structure cristalline [3]

Les analyses thermiques et par RX montrent qu'il existe cinq polymorphes de  $C_2S$  à pression normale :

$$\alpha \leftrightarrow \alpha'_{H} \leftrightarrow \alpha'_{L} \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma \qquad (\text{H=High, L= Low})$$

Ces structures sont construites à partir des ions  $Ca^{2+}$  et SiO<sup>4-</sup>. L'arrangement de ces ions est pratiquement le même pour les polymorphes  $\alpha$ ,  $\alpha'_{H}$ ,  $\alpha'_{L}$  et  $\beta$  mais différent pour  $\gamma C_2S$ .

Comme pour C<sub>3</sub>S, le polymorphe  $\alpha$  n'est pas stable à basse température mais il peut être stabilisé par d'autres ions.

Dans  $\beta C_2 S$ , certains ions  $Ca^{2+}$  ont 7, voire 8 atomes d'oxygènes voisins et la longueur de la liaison est de 0.288 nm.



Figure I-2. Structure cristalline de  $\beta C_2S$ . Les atomes de calcium sont représentés par de gros cercles. Au centre des tétraèdres se trouve le silicium.

#### 2.2.3 – L'aluminate tricalcique : C<sub>3</sub>A

2.2.3.1 généralités

Elle constitue 5 à 10% d'un clinker de ciment Portland. C'est l'aluminate tricalcique de formule brute  $Ca_3Al_2O_6$ .

Elle réagit rapidement avec l'eau, et peut causer des prises rapides indésirables à moins que l'on rajoute un contrôleur de prise, en l'occurrence le gypse.

#### 2.2.3.2 Structure cristalline [4]

 $C_3A$  pure ne présente pas de polymorphisme, elle n'existe que sous la forme cubique. Elle est construite à partir d'ions  $Ca^{2+}$  et de six AlO<sub>4</sub> tétraédriques, de formule Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub><sup>18-</sup>. Sa composition est de 62.3% de CaO et 37.7% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figure 1-3. Représentation des six sites tétraédriques d'AlO<sub>4</sub> dans le réseau cristallin de  $C_3A$ .

#### 2.2.4 – L'alumino-ferrite tétracalcique : C<sub>4</sub>AF

2.2.4.1 Généralités

Un clinker de ciment Portland contient environ 5 à 10% de cette phase. Sa formule brute est  $Ca_2AlFeO_5$ , et elle est nommée aluminoferrite tétracalcique. Elle peut être modifiée en faisant varier le rapport Al/Fe et par incorporation d'autres ions.

Sa vitesse de réaction avec l'eau est variable mais en général elle est rapide au début puis intermédiaire entre celle de l'alite et la bélite à long terme.

2.2.4.2 Structure cristalline et composition [5]

Chaque ion  $Ca^{2+}$  possède 7 oxygènes voisins distant de 0.23 nm, les atomes d'aluminium et de fer sont distribués entre des sites octaédriques (Fe, Al)O<sub>6</sub> et tétraédriques (Fe, Al)O<sub>4</sub> superposés.

Il coexiste cinq motifs de formule Ca<sub>2</sub>AlFe O<sub>5</sub> dans une cellule orthorhombique.



Figure I-3. Structure cristalline de  $C_4AF$ . Les cercles représentent les atomes de calcium.Les tétraèdres de (Fe, Al)O<sub>4</sub> (triangles) altèrnent avec les octahèdres de (Fe,Al)O<sub>6</sub> (carrés striés).

La fraction d'aluminium entrant dans les sites tétraédriques dans les conditions d'équilibres diminue avec la température.

La composition moyenne de cette phase est de 46.1% de CaO, 21% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 32.9% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La phase ferrique, avec une composition proche de C<sub>4</sub>AF, a été découverte dans la nature : c'est la brownmillerite.

## 3. Le broyage du clinker

## 3.1 Le rôle du broyage

A la sortie du four, le clinker se présente en granules dont la taille varie de quelques centimètres à quelques millimètres. Un granule de clinker est un conglomérat de cristaux de  $C_3S$  et  $C_2S$  liés entre eux par une phase interstitielle composée de  $C_3A$  et  $C_4AF$  (figure I-2)

Le broyage du clinker est l'étape ultime de la fabrication du ciment. C'est cet édifice cristallin que le broyeur devra fragmenter.

Or. de la microstructure du clinker va dépendre, en partie, la broyabilité, la composition minéralogique des différentes tranches granulométriques et de là, les propriétés physico-chimiques du ciment : la vitesse d'hydratation, la résistance mécanique, le retrait, etc...



Figure I-2. Le grain de clinker.

Les principes physiques du broyage qui sont consacrés à l'étude des modifications apportées à la structure d'un matériau par l'application de contraintes mécaniques montrent qu'il existe deux paramètres influants. Il s'agit de la répartition des contraintes et de la vitesse à laquelle elles sont appliquées. Les modifications de structure comprennent l'apparition de surfaces libres et la création de défauts d'organisation moléculaire au sein même du matériau.

La mécanique de la rupture, introduite par Griffith [6] en 1921 permet de déterminer dans quelles conditions de contraintes mécaniques les microfissures peuvent se propager et ainsi favoriser la fracture du matériau. Deux paramètres déterminent les résistances des matériaux présentant des défauts de structure.

- a) La dimension moyenne des microfissures décrit par un coefficient a<sub>0</sub>, influence la fragmentation en jouant le rôle d'amorce de fissuration.
- b) L'énergie spécifique de rupture  $\gamma F$  est l'énergie qu'il faut dépenser par unité de surface libérée pour faire progresser une fissure.

Ces deux paramètres décrivent, par conséquent, l'aptitude à la rupture d'un matériau. Cependant, pour les clinkers, très peu de travaux ont été effectués pour déterminer ces deux coefficients.

La production de fines particules implique la propagation de fissures lorsque le matériau subit une contrainte mécanique au-delà de sa limite de résistance.

Les deux facteurs qui déterminent la fragilité d'un matériau sont donc son volume et ses propriétés de surface [6].

Tous les produits chimiques qui affectent l'énergie mise en jeu lors du broyage et la propagation des fissures peuvent être classés dans la catégorie des agents de mouture.

#### 3.2 Les modes de broyage

La propagation de fissures est provoquée par la mise en contrainte du clinker. Elle s'effectue, soit par écrasement dans des broyeurs à meule (attrition), soit par percussion dans des broyeurs à boulets (figure I-3)



*Figure I-3. Les modes de broyage du clinker. a) attrition ; b) percussion.* 

2

Dans les deux cas, le rendement est extrêmement faible. L'énergie dépensée dans la création de nouvelles surfaces par broyage est très largement supérieure à l'énergie théoriquement nécessaire [7]. Sur la figure I-4 sont portés en abscisse la surface libérée par gramme et en ordonnée, la surface obtenue par unité d'énergie dépensée.

Suivant les systèmes de broyage utilisés, les points se répartissent à la base de la figure. Sur ce diagramme figure également l'efficacité d'un broyeur idéal qui ne consommerait que l'énergie de surface du matériau c'est à dire l'énergie nécessaire pour augmenter d'une unité la surface du matériau en rompant les liaisons moléculaires. L'auteur a trouvé une valeur théorique de 10<sup>4</sup> J.cm<sup>-2</sup>.

D'après lui, il est plus facile de substituer à cette valeur celle qui procède de la mécanique de la rupture, mesurant ainsi l'énergie consommée par la simple propagation d'une fissure. Il trouve 10<sup>3</sup> J.cm<sup>-2</sup>: cet écart d'un facteur 10 s'explique par la concentration de contraintes nécessaires à la propagation de la fissure. Les valeurs très élevée qu'elles atteignent en fond de fissure conduisent à des déformations plastiques qui dissipent d'une manière irréversible l'énergie. Cette énergie se traduit, d'une part par l'amorphisation du matériau au voisinage de la fissure et d'autre part par une élévation locale de la température.

La fissure annule les contraintes mécaniques dans les zones qu'elle traverse et l'énergie élastique libérée est dissipée sous forme d'énergie de vibrations irrécupérables. Ceci explique qu'on ne peut obtenir qu'un rendement de l'ordre de <u>1% par rapport à l'énergie de surface.</u> [8]



Figure I-4. rendement du broyage [8]

Les surfaces libérées par le broyage sont mesurées à l'aide de plusieurs méthodes.

La plus courante et la moins onéreuse est celle développée par Blaine [9] qui donne une surface enveloppée mesurée par la perméabilité à l'air. La méthode BET, quant à elle, donne la surface totale, en tenant compte de toutes les anfractuosités de surface. Le principe de cette méthode sera développé dans le prochain chapitre.

#### 3.3 Le phénomène de réagglomération

Durant le broyage, ces surfaces très actives peuvent se ressouder. C'est le phénomène de réagglomération. En effet, lors du broyage, la rupture de liaisons électrostatiques entre les cations et les anions de la matière provoque la création de sites non saturés électriquement.

Il existe donc, à la surface des grains de clinker, des sites chargés électriquement qui sont autant de liens en puissance avec les ions présents dans la phase en contact avec le grain.

Ainsi, la surface d'un grain de ciment présente des charges électriques qui pourront être neutralisées soit par des ions présents dans le mélange en cours de broyage, soit par des électrons libres, arrachés lors des frottements des corps broyant entre eux, soit rester non neutralisés et ainsi favoriser les réagglomérations. Mais il existe également un déséquilibre du aux différences de dimension entre les surfaces des sites positifs et des sites négatifs.

Blombed[10] donne une approximation de cette différence à l'aide d'un alignement d'atomes constitutifs du silicate tricalcique, constituant majoritaire du clinker (figure I-5).



Figure I-5. Alignement d'atomes constitutifs du silicate tricalcique (Blombed, 1973).

En appelant  $\sigma$ + et  $\sigma$ -, les surfaces respectives des sites positifs et négatifs, on trouve, dans ce cas :

$$\frac{\sigma +}{\sigma -} = \frac{3[Ca^{++}] + [Si^{4+}]}{5[O^{--}]} = \frac{3(2,1)^2 + (0,8)^2}{5(2,7)^2} \approx 0.35$$

Il y aurait donc trois fois plus de surfaces négatives que de positives, à conditions que toutes les liaisons soient rompues lors du broyage.

L'utilisation d'additifs tensioactifs cationiques a permis de réduire ce problème. Ces composés sont appelés des agents de mouture. Leur utilisation est devenue quasi-universelle et n'a cessé d'augmenter. Cependant leur utilisation est encore empirique car leur mode d'action n'est toujours pas connu avec exactitude.

Nous ferons le bilan de l'état actuel des connaissances sur ces agents dans le paragraphe suivant.

### 4. Les agents de mouture

### 4.1 Généralités

Historiquement, des efforts considérables ont été engagés dans le développement des agents de mouture pour les systèmes secs.

Le clinker est particulièrement difficile à broyer et la finesse de broyage de ce matériau est un problème majeur de cette industrie. C'est un enjeu financier important vu les dépenses d'énergie engagées. Il faut savoir que les consommations électriques pour le broyage d'un ciment moyen sont les suivantes en fonction de la finesse :

40kwh/t à une finesse de 2700 cm<sup>2</sup>/g, 50kwh/t à une finesse de 3200 cm<sup>2</sup>/g, 60kwh/t à une finesse de 3700 cm<sup>2</sup>/g.

La première utilisation d'un agent de mouture dans l'industrie cimentière date d'environ cinquante ans. Ces agents, qui sont généralement des liquides organiques dosés en quantité n'excédant pas 0.25% en poids, sont utilisés pour augmenter la finesse du produit avec une vitesse de production donnée ou augmenter la vitesse de production pour une finesse donnée.

La figure I-6 fait la comparaison entre le broyage (broyeur à boulet) d'un clinker avec et sans agent de mouture.



Figure I-6. Comparaison typique entre le broyage du clinker avec et sans agent de mouture.

Nous constatons que les deux agents de mouture permettent d'augmenter de façon significative la surface spécifique d'un clinker.

Les agents de mouture n'agissent pas seulement sur le processus de production de fines particules de ciment mais ils affectent aussi les propriétés du ciment, comme la prise, le temps de prise, la résistance mécanique...

Leur utilisation est basée sur plusieurs propriétés :

- Une augmentation de la production lors du broyage pour une même consommation d'énergie et une même finesse.
- Une augmentation de la finesse pour une même consommation d'énergie.

Dans les broyeurs modernes, qui ont des diamètres souvent très grands (>4 m), l'utilisation d'agents de mouture s'avère indispensable.

En effet, lorsque l'on veut obtenir une très grande finesse, l'énergie cinétique des particules nouvellement crées favorise une ré- agglomération de celles-ci [11].

L'efficacité d'un agent de mouture est évaluée par des tests de laboratoire mais le jugement final est dicté par les tests industriels.

Les paramètres importants qui constituent ce jugement sont :

1- La surface spécifique Blaine [9]

2- La distribution en taille des particules

3- La fluidité

4- L'économie d'énergie électrique

Les produits utilisés sont très variés : des amines ou leurs sels, des polyols, des alcools, des lignosulfonates et des acides gras et leurs sels.

Des dizaines d'autres produits ont été testés. Parmi ceux ci, on peut citer les composés de la lignine [12], les phénols [13], l'urée, les asphaltènes et les déchets industriels. Cependant les plus utilisés sont les alcanolamines seules ou mélangées avec des polyglycols [14].

Tous ces adjuvants sont utilisés en très faible concentration généralement comprise entre 0.01 et 0.25 % en poids du ciment [15].

# *4.2 Le concept d'action des agents de mouture en tant que réducteur de l'énergie de surface [16]*

#### 4.2.2 L'effet Rehbinder

Le broyage implique la production de nouvelles surfaces. L'énergie requise pour produire une surface donnée peut être réduite en faisant diminuer l'énergie de surface du matériau à broyer. L'adsorption d'agents « activateur de surface » corroborerait cette hypothèse [17].

Rose et Sullivan [18] ont étendu le concept d'adsorption induisant une diminution d'énergie de surface pour expliquer le mécanisme d'action des agents de mouture sur les broyeurs. Cependant, les vitesses de propagation des fissures mesurées par Schoenert [19] dans un système sec sont telles que l'adsorption ne peut s'effectuer assez rapidement pour affecter le broyage. D'autres auteurs ont suggéré que les vitesses de propagation des fissures lors du broyage par impact étaient plus grandes que les vitesses de diffusion des molécules organiques de surfactant à travers les fissures. Comme l'ont confirmé les travaux de Locher et von Seebach [20], même les vapeurs d'un agent de mouture liquide adsorbées à la surface du solide ne peuvent augmenter son efficacité à réduire l'énergie de surface du solide. Il est, par conséquent, peu probable que les agents de mouture agissent en faisant varier l'énergie de surface par adsorption.

#### 4.2.3 Mécanisme de Westwood

Westwood et Goldheim [21] ont montré que l'adsorption de surfactants en solution peut avoir un effet sur la résistance du matériau seulement si la déformation plastique est importante dans le processus de fracture. Selon eux, l'adsorption de molécules tensioactives ou d'ions à la surface du solide bloquerait essentiellement le mouvement de dislocation proche de la surface, rendant leur mouvement plus difficile. La plasticité du matériau due à ces mouvements de dislocations est alors réduite et le solide devient cassant.

Ce mécanisme est également sujet à critique tout comme l'effet Rehbinder, à savoir que la vitesse du mouvement de dislocation est plus faible que la vitesse de propagation des fissures. Locher et Von Seebach [20] ont aussi donné des preuves expérimentales indiquant que le mécanisme de Westwood était probablement inopérant.

Il a été suggéré que les molécules d'agents de mouture puissent pénétrer en profondeur dans les fissures préexistantes et exercer une pression interne, aidant le processus de fracture. Ce mécanisme est infirmé par Somasundaran [22].

En effet les surfactants organiques à longues chaînes ont un faible pouvoir de diffusion étant donné leur taille énorme. D'autre part, plusieurs tests ont été réalisés par Scheibe, Dallman et Rosenbaum [23] sur l'influence de la nature de l'agent de mouture. Ils ont montré que les surfactants et en particulier les réactifs cationiques (amines primaires et éthanolamines) avaient une grande efficacité sur le broyage.

L'efficacité d'un agent de mouture ne dépend pas seulement de sa nature mais aussi de son poids moléculaire. Par exemple, l'action d'un acide gras saturé augmente lorsque la longueur de sa chaîne diminue et les acides gras insaturés sont plus actifs que les acides gras saturés [24].

En général, l'expérience a montré que les agents de mouture polaires sont plus efficaces que les additifs apolaires.

Dans l'incapacité des théories basées sur l'adsorption induisant une augmentation des processus de broyage pour expliquer le mode d'action des agents de mouture, il est désormais admis que <u>leurs effets se situent au niveau du contrôle de l'agglomération et des caractéristiques de fluidité du matériau dans le broyeur</u>.

Les agents de mouture enrobent les particules de ciment, les prévenant des forces de réagglomérations. Ils annihilent les forces de valences qui se créent lors du broyage.

Les agents de mouture sont donc généralement polaires afin d'être préférentiellement adsorbés sur des sites spécifiques où la rupture de liaisons covalentes ou ioniques induit des forces électriques résiduelles.

Par conséquent, les agents de mouture qui sont chimisorbés sur les particules solides devraient réduire plus efficacement les forces d'adhésions entre les particules et par le fait améliorer l'efficacité du broyage.

## 4.3 Influence de la nature du matériau à broyer

La composition chimique et minéralogique du clinker semble jouer un rôle très important dans le phénomène du broyage.

Beke et Opoczky [25] ont montré que les agents de mouture exerçaient des actions différentes sur chacunes des phases minéralogiques du clinker. En broyant les différentes phases minérales synthétiques du clinker avec la triéthanolamine, les auteurs ont montré que l'efficacité de cette dernière était

intense pour  $C_3S$  puis elle diminuait progressivement pour  $C_3A$ ,  $C_4AF$  et finalement  $C_2S$ .

C'est à partir de ces travaux que l'idée de cette thèse a pris corps. En effet, comme les précédents auteurs, nous suggérons une action différente des molécules organiques sur chacune des phases minérales.

#### 5. Le dosage des adjuvants

Il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode globale de dosage et de détection des adjuvants organiques dans les ciments. Une très faible concentration (environ 500 ppm) et la très grande diversité des produits utilisés rendent la caractérisation et le dosage extrêmement difficile.

D'autre part, l'éventuelle formation de liaisons chimiques entre le ciment et l'adjuvant peuvent rendre impossible leur extraction. Enfin, de nombreux produits sont polaires et peu volatils restreignant l'éventail des méthodes d'analyse.

Plusieurs méthodes ont été néanmoins développées.

Maruta et Kato [26] ont mis au point une méthode de dosage par oxydoréduction de différents adjuvants dans les pâtes de ciments durcies avec une erreur relative maximale de 2,5%.

La chromatographie en phase liquide à haute performance a été étudiée mais il était nécessaire d'extraire l'adjuvant de la matrice avant d'effectuer l'analyse, ce qui rend le dosage difficile et peu sensible.

La seule technique qui ouvre la voie à de plus amples développements est la pyrolyse couplée à d'autres techniques. Lachaud [27] a couplé la pyrolyse avec la spectrographie infrarouge. L'échantillon est porté rapidement à haute température sous pression d'argon, avec élimination de la vapeur d'eau et examen des gaz émis par la spectrographie infrarouge. Cette technique est très sensible (on peut détecter des additions à partir de 0.05% en poids environ) mais elle ne permet pas d'identifier, à elle seule, un adjuvant avec certitude.

Nakayama et al [28] ont déposé un brevet sur le couplage de la pyrolyse flash avec la chromatographie en phase gazeuse (1979).

C'est cette dernière méthode qui semble toutefois devoir être développée. C'est en ce sens que nous l'avons coupléé avec une technique d'alkylation développée par Challinor [29].

### 6. Conclusions

La chimie du ciment est complexe ; de part la nature de ses composés et de leur réactivité. Cependant, l'utilisation de la spectrométrie de masse et de la chromatographie en phase gazeuse devrait apporter des éléments de réponses à des problèmes majeurs de l'industrie cimentière.

Il s'agit de :

- savoir <u>détecter</u> les agents de mouture faiblement dosés dans le ciment.
- comprendre le(s) mode(s) d'interaction de ces adjuvants.
- <u>mettre au point</u> des techniques analytiques de ces mêmes adjuvants par spectrométrie de masse ablation /ionisation Laser et Pyrolyse GC avec alkylation.

Ces techniques, ainsi que les méthodologies employées seront développées dans le chapitre suivant.

\*\*\*

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Baron J., Sauterey R., Le Béton Hydraulique, connaissance et pratique, Presse de l'école nationale des ponts et chaussées.
- [2] Jeffery J.W., acta cryst, 5, 26, 1952.
- [3] Udagawa S., Urabe K., In review of the 32<sup>th</sup> General Meeting, Cement Association of Japan, 31, 1978.
- [4] Mondal P., Jeffery J.W., Acta. Cryst., B31, 689, 1975.
- [5] Colville A.A., Geller S., Acta. Cryst., B27, 2311, 1971.
- [6] Griffith A.A., Phil. Trans. A., 221, 163-198, 1921.
- [7] Rumpf H., Aufber. Techn., 2, 59-71, 1973.
- [8] Meric J.P., Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, 6/78-715, 329-334, 1978.
- [9] Richter L., Bornschein G., Scheibe W., Silikattechnik, 12, 399-401, 1974.
- [10] Blaine R. L., ASTM Bull., 123, 51, 1943.
- [11] Blombed J.P., Proceeding of R.I.L.E.M. Leeds seminar, vol. 1, sujet 3, 3.1/1-3-1/169, 1973.
- [12] Han K.S., Moon J.Y., Chem. Abstr., 82, 21069, 1975.
- [13] Modeweg-Hansen C., Chem. Abstr., 76, 131060, 1972.
- [14] Makovy S., Foukal P.O., Chem. Abstr., 84, 94610, 1976.
- [15] Dowbrowe H., Scheer L., Silikattechnik, 4, 132-134, 1973.
- [16] D.W. Fuerstenau, KONA, 13, 5-17, 1995.
- [17] P.A. Rehbinder, L.A. Schreiner and K.F. Zhiyach, Hardness reducers in drilling- A physico-chemical method of faciliting the mechanical destruction og rocks during drilling, Akad Nauk, Moscow, USSR, 1948, trans. By council for Scientific and Industrial Research (CISR), Melbourne, Australia, 163, 1974.

- [18] H.E.Rose and R.M.E. Sullivan, A treatise on the Internal Mechanics of Ball, Tube and Rod Mills, Constable, London, 236-251, 1958.
- [19] Schoenert K., trans. Soc. Of min. Engineers AIME, 252, 21-26, 1972.
- [20] Locher, Von Seebach, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 11, 190-197, 1972.
- [21] Westwood, Goldheim, J. Am. Ceramic. Society, 142-147, 1970.
- [22] Somasundaran, I&EC Proc. Des. Dev., 11, 310-331, 1972.
- [23] Scheibe W., Dallmann W., Rosenbaum A., Silikattechnik, 1, 11-17, 1970.
- [24] Gratschjan A.N., Dovyborova L.N., Silikattechnik, 12, 405-407, 1971.
- [25] Beke B., Opoczky L., Freiberg. Forschungsh. A., 480, 67-75, 1970.
- [26] Maruta M., Kato K., Semento Gijutsu Nempo, 6, 741-746, 1976.
- [27] Lachaud R., Bâtir, 22, 41-43, 1973.
- [28] Nakayama N., Jpn Kokai Tokkyo Koho, Pat. nº 79 56623, 1979.
- [29] Challinor J.M., J. Anal. Pyrol., 16, 323-333, 1989.

30
# II – Instrumentation et méthodologie.

A l'issue du précédent chapitre, nous sommes arrivés à l'hypothèse d'une action spécifique des alcanolamines sur une ou plusieurs phases minérales constitutives du clinker.

Notre démarche a donc consisté à réaliser la synthèse en laboratoire des quatre phases pures constitutives du clinker et de les broyer ensuite en présence d'un agent de mouture. Dans ce chapitre, nous allons détailler l'ensemble des méthodes permettant la synthèse et le broyage des phases minérales.

Nous verrons ensuite les techniques utilisées pour leur analyse.

# 1.La préparation des échantillons

#### 1.1 La synthèse des phases pures

La synthèse des phases minérales pures a été réalisée selon un protocole bien défini, à partir de chacun des oxydes de bases constitutifs des phases.

- Carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> Prolabo RP Normapur
- Silice Aérosil 200 SiO<sub>2</sub> DEGUSSA
- Hydroxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> Prolabo Rectapur
- Oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prolabo Rectapur

Le calcul des masses exactes d'oxydes à peser est effectué à partir de la proportion massique d'oxyde (Pmo) dans l'échantillon en faisant le produit de la proportion molaire de ce dernier par sa masse molaire (1).

#### Pmo = masse molaire de l'oxyde x proportion molaire de l'oxyde

Prenons l'exemple du silicate tricalcique. Il est constitué de 3 molécules de CaO et d'une molécule de SiO<sub>2</sub>, soit :

 $PmCaO = 3 \times 56u. = 168u.$  $PmSiO_2 = 1 \times 60u. = 60u.$ 

La somme des proportions massiques ainsi calculées donnera la masse moléculaire de l'échantillon O (Mo).

$$M(C_3S) = 168 + 60 = 228u.$$
(1)

Le pourcentage massique d'oxyde (%mo) est obtenu en faisant le rapport de la proportion massique de l'oxyde O sur la masse moléculaire de l'échantillon O (2).

$$\% \,\mathrm{mo} = \frac{\mathrm{pmo}}{\mathrm{Mo}} \times 100 \tag{2}$$

Soit pour  $C_3S$ :

%CaO = (168/228) x100 = 73.68% %SiO<sub>2</sub> = (60/228) x 100 = 26.32%

	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C₄AF
%CaO	73.68	64.79	61.78	46.16
GALO:	/	/	36.43	20.98
GFe-O;	1	/	/	32.86
%SiO	26.32	34.71	1.79	1
$%B_2O_3$	/	0.5	/	/

Les pourcentages massiques théoriques en oxydes ainsi calculés sont répertoriés dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Pourcentages massiques théoriques en oxydes.

La masse mo de produit à peser est donc calculée à partir des formules (1) et (2). Pour la synthèse de 1700 grammes de phase, la masse d'oxyde à peser sera définie à partir de la formule (3).

$$mo = \frac{100 \times \% mo}{100 - PFo} \times \frac{100}{puret\acute{e}} \times 17$$
(3)

Pfo, la perte au feu de chacun des produits et la pureté de ces oxydes sont deux paramètres importants qui entrent également dans le calcul de mo. Ces valeurs figurent dans le tableau II-2. En effet, lors du traitement thermique, les matières premières du cru subissent des transformations chimiques avant de réagir entre elles pendant la phase finale de clinkerisation.

Jusqu'à 100°C. l'eau superficielle issue de l'humidité résiduelle s'évapore. Entre 300 et 500°C. l'eau de constitution de l'hydroxyde d'aluminium  $Al_2(OH)_6$  disparaît pour donner de l'alumine  $Al_2O_3$ :

$$Al_2(OH)_6 \rightarrow Al_2O_3 + 3 H_2O$$

Entre 700 et 1000°C, le carbonate de calcium se transforme en chaux libre CaO avec perte de dioxyde de carbone :

$$CaCO_{2} \rightarrow CaO + CO_{2}$$

Ainsi, les produits qui vont réagir entre eux seront les oxydes tels que CaO ou  $Al_2O_3$  et non leurs formes hydratées ou carbonatées. Lors du calcul de la masse effective de matière première à peser, il faut tenir compte de cette perte en masse exprimée en pourcentage massique, la perte au feu.

On la détermine en plaçant un échantillon au four à 1000°C pendant 30 minutes. La différence de poids avant et après cuisson permet de calculer la perte au feu de cet échantillon.

	Perte au feu (%massique)	Pureté (%massique)
CaCO;	43.9	99.5
$Al_2(OH)_6$	34.9	99.0
SiO	4.3	99.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	99.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	99.0

Tableau II-2. Pertes au feu, pureté des matières premières (% massiques)

Les masses d'oxydes à peser ont été calculées à partir de la formule (3). Elles sont reportées dans le tableau ci après (tableau II-3).

			the second se	and the second se
Masse à peser (en grammes)	$C_3S$	$C_2S$	C <sub>3</sub> A	C₄AF
CaCO <sub>3</sub>	2246.08	1975.6	1883.9	1407.6
$Al_2(OH)_6$			961.7	553.8
SiO	479.03	617.4	31.84	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				564.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8.6		

Tableau II-3. Masses d'oxydes à peser pour la synthèse des quatre phases minérales.

Chacun de ces oxydes est pesé puis homogénéisé par gâchage avec de l'eau distillée dans un malaxeur pendant une heure.

Le mélange intime est ensuite disposé dans un four NABER 64HT17 à résistances chauffantes où il cuira avec une rampe de montée en température appropriée pendant 6 à 8 heures selon la phase à synthétiser.

Pour $C_3S$ .	de 25°C à 700°C	2	montée de 20°C/mn
	de 700°C à 1000°C	1	montée de 16°C/mn
	à 1000°C		palier de 40 mn
	de 1000°C à 1450°C	;	montée de 8°C/mn
	de 1450°C à 1550°C		montée de 5°C/mn
	à 1550°C	2	palier de 2 heures

Durant la première cuisson, il y a une décarbonatation simultanée, la synthèse est donc très poreuse. Il est donc nécessaire de réaliser une seconde cuisson. Cette cuisson est plus rapide. Nous faisons une montée en température du four jusqu'à 1550°C, qui est maintenue durant 2 heures.

Le programme de cuisson de  $C_2S$  est le suivant :

de 25°C à 900°C		montée de 10°C/mn
à 900°C	:	palier de 30 mn
de 900°C à 1450°C		montée de 8°C/mn
à 1450°C	:	palier de 3 heures

Enfin pour  $C_3A$  et  $C_4AF$ , le programme est le même :

de 25°C à 700°C	:	montée de 10°C/mn
de 700°C à 1000°C	:	montée de 8°C/mn
à 1000°C	:	palier de 40 mn
de 1000°C à 1450°C	:	montée de 8°C/mn
à 1450°C	•51 532 •62	palier de 2 heures

Une fois la cuisson terminée, les phases sont refroidies brutalement à l'air comprimé afin de figer leurs structures (trempe).

Les différentes phases, après avoir été synthétisées se présentent sous la forme de gros granules d'environ 2 cm de diamètre. En raison de la dimension des broyeurs utilisés en laboratoire, il est indispensable de concasser ces granules jusqu'à une taille inférieure à 2,5 mm. Nous avons utilisé un concasseur à mâchoire simple volet (une partie est fixe tandis qu'un volet actionné par un piston vient fragmenter la matière) qui permet d'effectuer une fragmentation progressive par compression des blocs qui descendent par gravité.

Le contrôle analytique des phases synthétisées et broyées ne peut ensuite s'effectuer que sur de faibles quantités d'échantillons.

Il a donc été nécessaire de disposer d'un échantillon de quelques grammes, le plus représentatif possible du produit. Nous avons à cet effet utilisé la technique dit d'échantillonnage qui consiste à diviser en deux la matière plusieurs fois de suite jusqu'à obtention d'une petite fraction de matière caractéristique du produit.

Leur composition minéralogique est ensuite vérifiée qualitativement et quantitativement par trois méthodes différentes : la fluorescence X, la diffraction aux rayons X et la microscopie électronique.

L'analyse des spectres de diffraction a pour but de déterminer les phases en présence et de détecter d'éventuelles impuretés cristallines, comme la chaux libre, qui ne seraient pas combinées chimiquement lors des réactions de cuisson. Pour caractériser le composé, il suffit de superposer sur le diffractogramme obtenu (tracé en noir sur les diagrammes), les raies du spectre obtenu avec le

produit pur étalon (en pointillé) et par l'intermédiaire de fichiers ASTM (les spectres sont répertoriés en annexe).

La microscopie électronique permet de caractériser les échantillons par leurs états de surface. Des photographies polaroïd de chaque phase pure ont été prises. L'échelle est la même pour toutes (grossissement x2000). Les échantillons photographiés ont une taille d'environ 20  $\mu$ m (les photographies de ces phases sont en annexe).

L'analyse par ces deux méthodes a permis de montrer que ces phases étaient pures et sous la forme cristalline désirée. Les spectres de diffractions ainsi que les photographies MEB sont portés en annexe.

Enfin, la fluorescence X est une analyse élémentaire qui fournit la teneur en oxydes totaux de la phase synthétisée. Elle permet en outre de vérifier que les oxydes de base, en tenant compte de la perte au feu du mélange ont bien été pesés initialement dans les proportions désirées. Les résultats d'analyse par fluorescence X des phases pures ainsi préparées sont portés sur le tableau II-4.

	C <sub>3</sub> S	$C_2S$	$C_3A$	C <sub>4</sub> AF
% CaO théorique	73.75	64.79	61.78	46.16
% CaO obtenu	74.05	65.85	62.06	46.48
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> théorique			36.43	20.98
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenu			36.47	20.93
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> théorique				32.86
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenu				31.56
% SiO <sub>2</sub> théorique	26.35	34.71	1.79	
% SiO <sub>2</sub> obtenu	26.02	34.44	1.72	
% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> théorique		0.5		
% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenu		NM		

Tableau II-4. Résultats des analyses exprimées sous forme de pourcentage massique en oxyde.NM : non mesuré

Nous constatons que ces phases, ainsi préparées, ont une composition minéralogique proche de la théorie. Nous notons, à 1% près, une bonne corrélation entre les teneurs en oxydes théoriques désirées et celles fournies par la fluorescence X. Les matières premières ont donc bien été pesées dans les proportions voulues.

#### 1.2 Le broyage

Nos essais de broyage ont été effectués dans un broyeur de laboratoire présentant les caractéristiques suivantes :

- récipient en fer de marque LINATEX tapissé de caoutchouc.
- capacité de 12 litres,
- vitesse de rotation de 75 tours par minute,
- charge de 6 kg en boulets de corindon de 32 mm de diamètre.

Le premier broyage a été réalisé avec de l'eau distillée (0,75 g pour 1,5 kg de phase). Nous avons ensuite broyé ces phases avec deux agents de mouture :

- la **triéthanolamine** (TEA), d'une part diluée à 50% dans l'eau dont la masse molaire est de 149 g/mole



C'est un agent de mouture qui n'a pas d'effet accélérateur de durcissement. Elle se présente sous forme d'un produit visqueux. Son point de fusion est de 22°C, soluble dans l'eau, les alcools et les chlorures. Elle est très hygroscopique.

- La **triisopropanolamine** (TIPA), d'autre part diluée à 56% dans l'eau dont la masse molaire est de 191 g/mole.



Son rôle consisterait à rendre la phase interstitielle plus soluble (C4AF). De ce fait l'eau aurait un accès plus facile aux phases  $C_3S$  qui forment les C-S-H (CaO-

 $SiO_2-H_2O$ : colle du béton) ce qui favorise la résistance mécanique des ciments. C'est à la fois un agent de mouture et elle possède des effets accélérateur de durcissement à long terme.

Durant le broyage, des piquages à intervalles de temps réguliers (1', 15', 30', 45' et 60') ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la surface spécifique de la mouture et la répartition granulométrique de l'échantillon. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BLAINE[1].

#### 1.3 La surface spécifique

L'état de division d'un produit solide peut être quantifié par la valeur de sa surface spécifique, c'est à dire par la valeur de la surface totale des grains contenus dans l'unité de masse de l'ensemble.

La méthode standard de détermination de la surface spécifique du ciment dans de nombreux pays est basée sur le principe de la résistance d'un flux d'air à traverser un échantillon de ciment compacté. Elle a été développée par Ridgen et Blaine [1]. C'est une détermination de la surface totale de tous les grains. Il s'agit de mesurer le temps "t" que mettra un volume d'air fixé à traverser un échantillon de ciment tassé de 12.5 mm de diamètre et 15 mm de profondeur (figure II-1).



Figure II-1. Schéma de l'appareil de mesure de la perméabilité de BLAINE.

Ces deux paramètres sont corrélés par la relation suivante :

$$S_w = K\sqrt{t}$$

avec Sw. la surface spécifique, t, le temps, K, la constante de l'appareil.

La pression diminue progressivement au fur et à mesure que le flux d'air traverse l'échantillon. Un ciment de référence, avec une surface spécifique connue est utilisé afin de calibrer l'appareil. Il provient du National Institute Of Standards and Technology (NIST), Washington, USA.

# 1.4 Le tamisage Alpine

Le tamisage est une méthode qui permet de préciser la répartition des tailles de grains. Il s'effectue au travers de tamis de sections croissantes au travers desquels une dépression d'air disperse les grains durant un temps donné.

Le passant (matériau qui passe à travers le tamis) est évacué et le refus (matériau qui est retenu par le tamis) est pesé.

Trois tamis sont couramment utilisés :  $40\mu m$ ,  $80\mu m$  et 160 $\mu m$ .

Nous commençons par une pesée initiale de 25 grammes qui est déposée sur le premier tamis (40). A chaque fois, le refus est disposé sur le tamis suivant, dans l'ordre croissant, après en avoir effectué sa pesée. Nous calculons ensuite le pourcentage de refus à chaque tamis par rapport à la masse initialement pesée. On obtient ainsi la répartition granulométrique du ciment.

Afin d'illustrer ce paramètre, et à titre d'exemple, le tableau II-5 ci dessous montre les pourcentages de refus au tamis à 40, 80 et 160  $\mu$ m obtenus lors du broyage de l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A) en présence d'eau de TEA et de TIPA.

	Pourcentage de refus au tamis								
Temps (min)		40µm			80µm 160µm				
	$H_2O$	TEA	TIPA	$H_2O$	TEA	TIPA	$H_2O$	TEA	TIPA
1	84.9	82.1	84	74.9	71.7	73.3	64.3	59.9	60.2
15	76.5	70.4	72.3	60.9	56.7	57.8	45.4	40.3	39.3
30	64.4	62.6	61.9	47.3	45.4	44.7	28.5	26	24.9
45	62	49.2	50.1	35.3	32.1	32.4	14	10.8	10.7
60	46.5	45.6	39.4	25.5	22.5	19.4	5.3	3.6	2.7

Tableau II-5. répartition des tranches granulométriques lors du broyage de C<sub>3</sub>A en présence d'eau, de TEA et de TIPA Nous constatons que les poucentages de refus au tamis à 40, 80 et 160  $\mu$ m lors du broyage de C<sub>3</sub>A en présence d'eau sont tous inférieurs aux valeurs obtenues lors du broyage en présence de nos deux agents de mouture (TEA et TIPA).

Nous concluons donc à un effet favorable sur le broyage de ces deux molécules.

# 2. Effets de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine et de l'acétate de triethanolamine sur le broyage d'un clinker.

En préface à l'analyse directe des agents de mouture dans les quatre phases minérales constitutives du clinker, nous nous sommes intéressés à leur action sur un clinker.

Nous avons donc réalisé le broyage en laboratoire d'un clinker provenant d'une usine du groupe en présence de TEA, de TIPA et d'acétate de TEA. Ce dernier constitue l'agent de mouture utilisé en usine.

Les résultats présentés ici sont une illustration des données précédentes et du premier chapitre dans lequel nous avions fait le bilan des connaissances et des expériences sur les agents de mouture.

## 2.1 Les échantillons

La triéthanolamine se présente sous la forme d'un produit liquide très visqueux à température ambiante, quant à la triisopropanolamine, elle est solide. C'est pour cette raison que nous les avons utilisées diluées dans l'eau.

Par conséquent, nous avons utilisé la même quantité d'eau pour réaliser notre témoin de broyage.

D'autre part les broyages ont tous été réalisés avec le même nombre de moles d'agents de mouture à savoir 6.7.10<sup>-3</sup>. Ceci explique les variations dans les quantités pesées.

Les divers produits ainsi utilisés, ainsi que leur quantité, sont référencés dans le tableau II-6.

	Masse Molaire	nombre de moles		Bi	royages		quantité de clinker
	(g/mol)	ajoutées	1	2	3	4	broyé (g)
H <sub>2</sub> O	18	/	1 <i>g</i>	lg	1g	1g	2000
TEA	149	6.67.10-3		0.994g			2000
TIPA	191	6.67.10 <sup>-3</sup>			1.274g		2000
Acétate de TEA	275	6.67.10 <sup>-3</sup>				1.834g	2000

Tableau II-6. Tableau descriptif des quatre broyages avec les quantités d'agent de mouture utilisées.

#### 2.2 Le broyage

Ces broyages ont été réalisés sur un clinker provenant de l'usine de Gargenville (78). Ils ont été réalisés selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.2.

Après chaque broyage, nous avons mesuré la surface spécifique Blaine (en  $cm^2/g$ ) de l'échantillon.

Nous avons également évalué ses tranches granulométriques, qui sont exprimé par le pourcentage de refus à trois tamis de diamètres différents ( $40\mu m$ ,  $80\mu m$  et 160 $\mu m$ ). Ces mesures ont été effectuées selon les protocoles décrits précédemment (cf. paragraphe 1.2).

#### 2.3 Résultats

#### 2.3.1 Tamisage alpine (granulométrie)

Nous allons comparer l'action des molécules testées par rapport au témoin  $H_2O$ . Les résultats sont représentés ci dessous (figure II-2).

A 40 $\mu$ m, pour une heure de broyage, on constate un effet positif de la TEA, de la TIPA et de l'acétate de TEA. Avec ces molécules, on note une augmentation de la finesse des grains de près de 60%.

A 80 $\mu$ m et 160 $\mu$ m, nous faisons le même constat avec une augmentation de la finesse d'environ 50%.

L'effet des trois adjuvants est bénéfique sur la granulométrie.

Chapitre II – Instrumentation et méthodologie



Figure II-2. Comparaison des pourcentages de refus au tamisage alpine à 40µm, 80µm et 160µm.

#### 2.3.2 Surface Blaine

Cette méthode donne seulement des résultats significatifs si la différence entre deux surfaces Blaine dépasse  $100 \text{ cm}^2/\text{g}$ .



Figure II-3. Mesure de la surface Blaine après une heure de broyage avec trois adjuvants de broyage.

Sur la figure ci dessus (figure II-3), nous constatons que les écarts entre la surface Blaine du témoin H<sub>2</sub>O et les autres (TEA, TIPA et acétate de TEA) sont toujours supérieurs à 100 cm<sup>2</sup>/g. Ces résultats sont donc significatifs.

La triéthanolamine augmente la surface Blaine de 6% par rapport au témoin.

La triisopropanolamine apporte 8.7% de gain;

quant à l'acétate de TEA, c'est cet adjuvant qui est le plus bénéfique avec une surface Blaine de <u>11.3%</u> plus élevé que le témoin.

#### 2.4 Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence, grâce à l'expérimentation, que les agents de mouture dont nous cherchons à comprendre le mode d'action, en l'occurrence TEA et TIPA, étaient efficaces sur le broyage d'un clinker. Ils agissent à la fois sur la granulométrie (tamisage alpine) et sur la surface spécifique (Blaine).

La suite de notre étude sera consacré essentiellement à la détection des agents de mouture (TEA et TIPA) qui auront été préalablement broyés avec les quatre phases minérales constitutives du clinker.

L'objectif d'une telle expérience est de mettre en évidence une différence de comportement d'un agent de mouture sur une ou plusieurs phases. Nous allons tenter d'appréhender les mécanismes d'action de ces adjuvants et proposer de nouvelles molécules.

# 3. La spectrométrie de masse à transformée de Fourier couplée à une source d'ionisation laser.

La spectrométrie de masse par transformée de Fourier à résonance cyclotronique des ions (FT/ICR/MS ou FTMS) date d'une trentaine d'année et possède les même caractéristiques que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la résonance magnétique nucléaire en onde pulsée (FT-NMR) à savoir : l'avantage d'une grande vitesse d'acquisition et d'un excellent rapport signal sur bruit.

C'est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination des masses ioniques par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique. Ce type de spectromètre a été développé par M.B. Comisarow et A.G. Marshall[2] en 1974.

La microsonde laser FTMS du laboratoire, quant à elle, est un prototype unique basé sur un système FTMS2000 commercialisé par la société Nicolet (de nos jours Thermoquest Finnigan, Madison, WI, USA). Initialement conçu pour l'ionisation électronique, elle a subi de nombreuses transformations pour être couplé avec l'ionisation Laser [3-10].

Dans le contexte de cette thèse, les qualités requises pour l'analyse in situ des adjuvants organiques dans les ciments sont :

- Une détection efficace des ions sur une plage de masse réduite,
- Une bonne résolution en masse,
- L'obtention d'informations structurales (minérales et organiques),
- La possibilité de caractériser les composés organiques à des concentrations très faibles.

L'ensemble de ces données nous ont donc conduits à choisir la spectrométrie de masse à transformée de Fourier, couplée à l'ionisation laser comme outil analytique dont nous allons exposer les caractéristiques techniques.

# 3.1 Principe

Cet appareil se compose d'une cellule, à l'intérieur de laquelle règne un vide très poussé (de l'ordre de  $10^{-9}$  Torr soit 1,3  $10^{-7}$  Pa), centrée dans un champ magnétique puissant très homogène (3,04 Tesla dans notre cas). Ce dernier est généré par un aimant supraconducteur (figure II-4).



Figure II-4. Description de la cellule FTMS

#### 3.1.1 - Piégeage des ions

Les ions peuvent être générés par diverses techniques, dans notre cas, il s'agit d'un Laser. Une fois formés, ces ions sont focalisés au centre de la cellule et contraints de prendre des orbites circulaires perpendiculaires au champ magnétique (3T) dans le plan xy (mouvement cyclotron). Les ions peuvent se déplacer parallèlement à ce champ selon l'axe z. Afin de les piéger selon cet axe, un puits de potentiel est établi par deux électrodes placées perpendiculairement à la direction du champ magnétique et de polarité appropriée selon que l'on veut observer les ions positifs ou négatifs (figure II-2).

#### 3.1.2 - Le mouvement cyclotronique

Le mouvement des ions dans la cellule est complexe du fait de la présence du champ magnétique et du champ électrique. C'est le mouvement qu'adopte une particule chargée dans un champ magnétique.



La trajectoire circulaire résulte de l'action de la force de Lorentz L. Elle agit perpendiculairement à la direction du mouvement de l'ion v et à la direction du champ magnétique  $B_0$ , elle a pour expression :

$$\left| \vec{L} \right| = q\vec{V} \wedge \vec{B}o$$

Avec q = charge de l'ion (C) v = vitesse de l'ion (m.s<sup>-1</sup>) $B_0 = force du champ magnétique (T).$ 

L'ion piégé dans une cellule cubique subit, du fait de sa trajectoire circulaire, une force centrifuge F :

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{mv}^2}{\mathbf{R}}$$

avec m = masse de l'ion (kg), R = rayon de la trajectoire (m)

Dans les conditions d'équilibre, l'ion adopte une trajectoire circulaire lorsque F = L c'est à dire

$$\mathbf{q.v.B}_0 = \frac{\mathbf{mv}^2}{\mathbf{R}}$$

et

$$\omega_{\rm c} = \frac{\rm v}{\rm R} = \frac{\rm q.B_0}{\rm m}$$

 $\omega_c$  est la vitesse angulaire du mouvement circulaire de l'ion, dont la fréquence a pour expression :

$$v_{c} = \frac{\omega_{c}}{2\pi} = \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{B}_{0}}{2\pi \mathbf{m}} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{\mathbf{B}_{0}}{\mathbf{m} / \mathbf{q}}$$

Cette fréquence est appelée fréquence cyclotronique. Dans cette équation, les ions ayant différents m/z ont des fréquences cyclotroniques uniques.

Par exemple, dans un champ magnétique de 3 Tesla, un ion de masse 18 aura une fréquence cyclotronique de 2,6 MHz tandis qu'un ion de masse 3000 aura une fréquence de 15,6 KHz.

#### 3.1.3 - Excitation des ions

Après l'impact laser, tous les ions ayant un m/z donné ont la même fréquence cyclotronique mais ils ont des positions différentes dans la cellule. Une telle distribution des ions ne permet pas l'obtention d'un signal.

Afin de regrouper ces ions en paquet, une impulsion d'excitation leur est appliquée à l'aide d'un oscillateur travaillant à fréquence variable.

Lorsque la fréquence envoyée égale la fréquence cyclotronique de l'ion considéré, l'énergie cinétique Ec de l'ion augmente.

$$E_{c} = \frac{1}{2}mv^{2} = \frac{1}{2}m.\omega_{c}^{2}.R^{2}$$

La fréquence et la masse de l'ion étant constants, le rayon de giration de l'ion augmente. Une fois l'excitation terminée, les paquets d'ions ayant la même masse sont en phase et ont la même trajectoire.

Le phénomène décrit est appelé Résonance Cyclotronique des Ions.

#### 3.1.4 - Détection des ions

Les ions, animés d'un mouvement orbital cohérent, sont confinés entre les deux plaques d'une capacité [11].



Figure II-5. Détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif en fonction du temps. L'ordre de grandeur du courant mesuré est généralement de  $10M\Omega$ , le nombre d'ions tournant en phase est de  $10^4$  à  $10^6$ . Si  $v_0=10^6$  Hz alors  $I=10^{-15}$  à $10^{-13}$  C/s (A) et  $V_0 = R.I = 10^{-8}$  à  $10^{-6}$  V.

Les ions positifs, par exemple, approchant une de ces deux plaques, attirent les électrons. Continuant à se déplacer sur leur trajectoire, ils se rapprochent de la seconde plaque, opposée à la première, et attirent également les électrons sur cette surface.

Le paquet d'ions continue de tourner sur une orbite circulaire proche des plaques de détection induisant un courant alternatif dans le circuit oscillant. Ce courant est appelé "courant image". Ce courant, dépendant du temps, est ensuite converti en différence de potentiel qui est amplifiée et digitalisée. On obtient un interferogramme résultant de la combinaison de plusieurs sinusoïdes amorties correspondant aux différents types d'ions présents dont les fréquences efficaces sont différentes.

La transformée de Fourier permet de convertir le signal temporel digitalisé en un signal fonction de la fréquence. Chaque fréquence est ensuite associée à une masse après calibration.

Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée la tension du signal et en abscisse la masse des ions détectés. Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande permettant une résolution en masse de l'ordre de

1000 à 15000. Une augmentation du pouvoir de résolution nécessite l'application du mode dit « hétérodyne ». Il s'agit d'effectuer l'analyse sur une plage de masse réduite. L'injection d'une fréquence de référence proche de la (ou des) fréquence(s) à analyser induit le phénomène des traitements (l'addition et la soustraction de fréquence nominale), et une transformée de Fourier. On obtient ainsi des résolutions allant de 10000 à 1000000.

# 3.2 Descriptif expérimental

La microsonde Laser FTMS dont nous disposons au laboratoire est un prototype conçu et réalisé a l'Université de Metz faisant l'objet de plusieurs brevets[9,10] (Figure II-6). Le système d'exploitation des données (ODYSSEY) a été conçu par la société EXTREL-FINNIGAN. Outre l'aimant cryogénique, d'origine, notre appareil a subi de nombreuses améliorations techniques :

- Une canne d'introduction de l'échantillon munie d'un système de déplacement en x, y et z motorisé,
- Une double cellule d'analyse modifiée,
- Une nouvelle platine optique de focalisation et de visualisation.

Nous allons détailler ces différents éléments.



Figure II-6. Schéma de la microsonde FTMS 2000 développée au laboratoire[9,10]

# 3.2.1 - La double cellule au cœur du champ magnétique (figure II-7)

La double cellule "Source-analyse" est placée dans une enceinte sous vide (10<sup>-7</sup> à 10<sup>-8</sup> Pa). Le tout est centré dans le champ magnétique d'un aimant supraconducteur. Le bobinage de l'aimant est maintenu à 4 Kelvin par trois enceintes cryogéniques contenant la première de l'hélium liquide, les deux dernières de l'azote liquide. Ce dispositif permet d'obtenir un champ magnétique uniforme et constant de 3.04 teslas.



Cellule Source Cellule Analyse Figure II-7. Schéma de principe de la cellule du FTMS

La cellule est constituée de deux parties : la cellule source et la cellule analyse. Elles sont séparées par une plaque de séparation appelée "conductance limite" permettant de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques (Laser et visualisation de l'échantillon). Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage, la pression du coté source étant un peu plus élevée ( $\cong 10^{-6}$  Pa).

Cette cellule est un parallélépipède rectangle délimité par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres et montées ensemble (figure II-7). Chaque paire a une fonction spécifique :

- Le piégeage des ions, par application d'un potentiel,
- l'excitation des ions par transmission d'une gamme de radiofréquence,
- la réception des courants images.

#### 3.2.2 - La séquence expérimentale

Une séquence d'analyse en FTMS peut se décomposer selon le schéma suivant (figure II-8).



#### Figure II-8. séquence FTMS type

Dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel élevé (10V). L'ionisation est effectuée par l'irradiation laser de l'échantillon dans la cellule source.

A cet instant, la conductance limite est soit maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage ( $V_{trap}$ ) afin de confiner les ions dans la cellule source, soit au contraire portée à la masse pour transférer une partie des ions en cellule analyse.

Un délai facultatif variable peut être appliqué entre l'ionisation et l'excitation des ions. Cette période permet d'obtenir des réactions ion-molécule.

On peut améliorer la sélectivité des éjections ou des excitations à l'aide de la technique dite "SWIFT" (Store Waveform Inverse Fourier transform).

La génération d'un signal ICR détectable nécessite que les ions soient excités de façon cohérente jusqu'à un rayon cyclotron suffisamment grand (environ 0,5 cm) dans un temps très court (environ 10 à 100 ms,10<sup>-6</sup> Pa) comparé à la fréquence de collision ion/neutre.

Initialement, les expériences FTMS étaient réalisées avec une impulsion rectangulaire de radiofréquence. L'excitation par impulsion est non linéaire en amplitude, en particulier pour les hautes fréquences (c'est à dire les basses masses).

De plus, la couverture d'une large gamme de masse nécessite une impulsion très courte d'une amplitude très forte, et l'excitation n'est pas sélective. Il peut être utile de changer la forme de la fonction d'excitation, mais la plupart des utilisateurs ont, jusqu'à récemment, préféré l'excitation par balayage de fréquence « Sweep » pour son effet plus uniforme et sélectif à des amplitudes relativement basses.

En 1985, Marshall et coll. ont introduit une nouvelle forme d'onde d'excitation plus générale basée sur la transformée de Fourier inverse d'une forme d'onde prédéfinie obtenue par transformée de Fourier inverse prédéterminée en fonction des ions à éjecter appelée SWIFT [11].

L'excitation SWIFT permet une excitation uniforme optimale, avec une très haute sélectivité en masse sur une large gamme dès que la forme d'onde est engendrée avec une précision de conversion analogique-digitale de 12 bits par mot.

L'excitation SWIFT peut être utilisée pour élargir la gamme dynamique du FTMS par éjection sélective d'ions abondants de m/z différents ou encore par éjection hautement sélective pour la MS-MS. L'amélioration majeure de l'excitation SWIFT est l'utilisation de la modulation de phase quadratique qui permet de réduire l'amplitude de la forme d'onde d'excitation temporelle.

Comme illustré Figure II-9, les applications que permet le SWIFT sont :

- le suivi de multiples ions,
- les éjections multiples.
- l'éjection de certains ions et détection simultanée d'autres ions,
- la meilleure précision des mesures d'abondances relatives,
- la possibilité d'une analyse MS/MS avec haute résolution sur les deux niveaux.



Figure II-9 . applications de la technique SWIFT [11]. a) : impulsion rectangulaire; b) : impulsion rectangulaire avec montée et descente exponentielles; c) : balayage en fréquences; d) : SWIFT pour une excitation large bande; e) : SWIFT pour une excitation ou éjection simultanées d'ions; f) : SWIFT pour la MS/MS.

Les ions (restants) sont excités par un balayage de fréquence puis détectés. Le signal sinusoïdal obtenu est amplifié, digitalisé et enfin, traité par transformée de Fourier pour obtenir le spectre de masse.

#### 3.2.3 - Le dispositif Laser

Trois types de lasers peuvent être couplés sur la microsonde FTMS 2000 de notre laboratoire :

trois lasers ionisants :

- un laser excimère pour ioniser l'échantillon : 193 nm (mélange gazeux : ArF) et 249 nm (mélange gazeux : KrF),
- un laser Nd/Yag pour ioniser l'échantillon : 266 nm (Nd/Yag quadruplé) et 355 nm (Nd/Yag triplé),
- ✤ un laser à colorant,

et un laser He-Ne pour piloter les lasers de puissance sur la zone d'échantillon à analyser.

Le laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (diamètre minimum au plan focal =  $4\mu$ m).

Il fonctionne en mode impulsionnel (la durée de l'impulsion laser est de 25 ns pour le laser excimère et de 6 ns pour le laser Nd/Yag). Il est possible de faire varier l'irradiance entre  $10^5$  W.cm<sup>-2</sup> et  $10^{10}$  W.cm<sup>-2</sup>.

- Visualisation et déplacement de l'échantillon

La visualisation de l'échantillon est réalisée par une optique Cassegrain inversée, derrière laquelle sont installés un télescope, une caméra CCD et un écran moniteur noir et blanc qui permet d'atteindre un grossissement de 300.

La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale de 120 mm dont la position varie en fonction de la longueur d'onde du faisceau laser.

L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par un moteur en x, y et z, piloté par un ordinateur de type PC.

Les déplacements en x et y ont un débattement de plus ou moins 6 mm avec un pas de 5 µm.

#### 3.2.4 - Performances et limites de la microsonde laser FTMS

#### Performances

- la très haute résolution spectrale en mode hétérodyne R > 200.000 permet la séparation d'ions isobariques,
- l'ionisation chimique en ions négatifs a été utilisée pour différencier les isomères de certains composés organiques [12],
- le temps d'analyse est relativement court sauf cas très particuliers. La préparation de l'échantillon, l'installation sur le porte-échantillon et l'établissement du vide prennent entre 10 et 15 minutes. L'analyse proprement dite suivie de l'enregistrement du spectre de masse dure quelques dizaines de minutes.
- la FTMS est une technique parfaitement adaptée pour étudier des réactions ion/molécule [13].

L'isolement d'un ion et l'étude des ions fragments produits (fils) par CID sont utiles pour l'étude structurale des molécules [14],

• possibilité d'analyser des échantillons massifs solides.

### Limitations

- l'analyse FTMS demande la maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions,
- la conservation de l'aimant supraconducteur à 4 K nécessite l'utilisation de fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) relativement onéreux,
- les produits présentant une tension de vapeur trop faible se vaporisent dans l'enceinte du spectromètre sous ultravide (10<sup>-4</sup> Pa).

# 2.3 Le porte échantillon

Une analyse FTMS nécessite l'utilisation de produits solides ou cristallisés disposés sur un porte échantillon qui sera bombardé par le faisceau laser. Les échantillons à analyser étant, pour la plupart, des poudres, nous les avons compacté de façon à obtenir des pastilles (5 tonnes durant 10 minutes). Un porte échantillon a été spécialement conçu à cet effet en extrudant sur une épaisseur de 4 mm et un diamètre de 10 mm la surface d'un porte échantillon classique (figure II-10).



Figure II-10. Porte échantillon

# 4. La pyrolyse méthylée couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC) a été découverte par Archer John Porter Martin et Richard Laurence Millington Synge, qui publient dès 1941 la théorie de la chromatographie de partage [15].

Les techniques de chromatographie sont toutes basées sur un même principe : permettre la séparation des constituants d'un mélange en un temps relativement court.

Les deux paramètres définissant au mieux la chromatographie sont donc séparation et vitesse d'analyse.

L'intérêt de cette technique dans le cadre de notre étude est d'apporter une nouvelle méthode d'analyse et de dosage des adjuvants du ciment, en particulier les agents de mouture.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, il existe très peu de méthodes de dosage de ces adjuvants. D'autant plus que les seules qui existent nécessitent des étapes d'extraction préalables. La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse va nous apporter une solution rapide, facile à mettre en œuvre, relativement précise et surtout ne demandant pas d'étapes d'extraction.

Les deux techniques (FTMS et GC) sont ainsi complémentaires. La première fournit des informations structurales quant à la molécule organique présente au sein de la phase minérale ou du ciment et la seconde permet de la doser.

La conception générale de l'appareillage permettant l'analyse Py-GC-FID méthylée se décompose sommairement en trois modules (Figure II-11):

Le pyrolyseur (Pyroprobe 2000),

- Le chromatographe en phase gazeuse (HP série II),

- Le détecteur : à ionisation de flamme ou la spectrométrie de masse

Ces modules et les techniques afférentes seront développés dans les prochains paragraphes.



Figure II-11. Conception Générale de l'appareillage de pyrolyse GC/FID ou MS

# 4.1 La pyrolyse

La chromatographie en phase gazeuse ne s'applique qu'aux composés volatils. Lorsque ces produits ne sont pas volatils, il est néanmoins possible de les analyser en les décomposant à haute température par l'intermédiaire de la pyrolyse.

La condition absolue requise est sa reproductibilité. Pour cela, un contrôle quantitatif de tous les paramètres est nécessaire, les plus importants étant la température de pyrolyse complète (température fournissant l'énergie absorbée par l'échantillon) et le temps de montée en température (ajustée pour réduire le problème des dégradations compétitives).

Le pyrolyseur utilisé est un pyrolyseur CDS P2000 à filament (figure II-12). Un filament de platine est enroulé en spirale à l'extrémité d'une canne d'introduction. On place l'échantillon à analyser dans la spirale par

l'intermédiaire d'un tube de quartz. La canne coulisse ensuite à l'intérieur d'une interface chauffante qui est parcourue par le gaz vecteur (He). Un courant de forte intensité parcourt le filament, les produits de craquage et les produits de décomposition de l'échantillon sont analysés en ligne par la chromatographie en phase gazeuse avec comme détecteur soit un spectromètre de masse quadripolaire soit l'ionisation de flamme.







# 4.2 La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue, extrêmement sensible et dont le développement n'a cessé de continuer dû, entre autre, à sa polyvalence et à sa rapidité de mise en œuvre de protocoles d'analyses nouveaux.

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation pour des substances volatiles sur une colonne spéciale. La séparation est basée sur les différences de coefficient de partage des produits à séparer entre un gaz et un liquide d'une part, ou un gaz et un solide d'autre part. Le gaz constitue dans les deux cas la phase mobile.

Le principe général du processus chromatographique est donc basé sur le fait que les composés à séparer se répartissent entre deux phases en contact :

- la phase mobile gazeuse qui les entraîne et dans laquelle ils sont solubles.
- la phase stationnaire (emprisonnée dans une colonne) et qui exerce sur eux un effet retardateur.

Sous l'influence de ces deux effets antagonistes, il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous à des vitesses différentes. Ils parcourent la

colonne avec des temps de rétention dépendant de leur affinité avec la phase stationnaire (polarité).

Le processus de séparation chromatographique, essentiellement discontinu, consiste donc en la séparation d'un mélange complexe dilué dans un fluide en une succession de mélanges binaires soluté-fluide.

Placé à la sortie de la colonne, le détecteur complète l'installation. Il dirige sur un enregistreur un signal constant, appelé ligne de base en présence d'un fluide porteur seul et conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic, au passage de chaque soluté séparé. Le temps de sortie de chaque pic, le temps de rétention, caractérise qualitativement la substance concernée.

L'aire limitée par ces pics permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

Un grand choix de détecteur permet l'analyse sélective et l'identification de mélanges pouvant s'avérer être très complexes.

L'appareillage utilisé au laboratoire est un chromatographe Hewlet Packard de type HP5890 équipé d'un injecteur split/splitless.

Nous allons maintenant nous interesser aux différents éléments constitutifs d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse.

#### 4.2.1 L'injecteur Split/Splitless

C'est l'injecteur le plus souvent utilisé en chromatographie en phase gazeuse. Il vaporise instantanément l'échantillon. Le mode split (avec division) permet d'analyser une partie de l'échantillon, l'autre partie étant évacuée par la fuite de l'injecteur. Il s'agit essentiellement du solvant.

Le mode splitless (sans division) est plus utilisé pour l'analyse de traces. Il permet de concentrer l'échantillon en éliminant une partie du solvant par l'ouverture d'une purge et le rétablissement du mode split une ou deux minutes plus tard. C'est donc une technique de choix lorsque l'on ne dispose que d'une faible quantité de produit. Ce qui est notre cas pour les agents de mouture très peu concentrés dans le ciment. Les performances de ce type d'injecteur dépendent de l'optimisation de certaines variables expérimentales comme la taille de l'échantillon, la vitesse d'injection, la température initiale de la colonne, le temps de purge, le gaz vecteur utilisé ou encore le taux de flux. Généralement ces variables ne sont optimisées que par des essais successifs.

#### 4.2.2 La colonne capillaire

Les colonnes capillaires offrent les moyens de séparation les plus efficaces et les plus rapides. Ce sont des tubes, en silice, à l'intérieur desquels la phase stationnaire est déposée, sur la paroi interne, sous la forme d'un film régulier (figure II-13).



Figure II-13. Coupe transversale d'une colonne capillaire.

Leur diamètre intérieur est généralement compris entre 0.05 et 0.6  $\mu$ m, leur longueur entre 10 et 100 mètres et l'épaisseur du film peut varier de 0.1 à 5  $\mu$ m. Elles sont caractérisées par une grande efficacité, un faible débit et une faible capacité d'échantillon. il existe un grand nombre de colonnes capillaires classées en fonction de la polarité de leur phase stationnaire.

Pour l'analyse de nos agents de mouture, nous avons choisi une colonne capillaire du type RTX-5 Amine de 15 mètres avec un diamètre interne de 0.25mm. Sa composition est de 95% de dimethylsiloxane et 5% diphényl., lui conférant un caractère légèrement polaire.

La triéthanolamine et la triisopropanolamine sont deux molécules basiques. L'analyse de tels produits a toujours été difficile par chromatographie en phase gazeuse. La présence de groupements silanols confère des propriétés acides à la colonne capillaire. Lorsque des composés basiques tels que les alcanolamines sont analysés sur de telles colonnes, ils sont adsorbés par interactions acidobasiques.

Néanmoins, en portant notre choix sur une colonne RTX-5, nous avons réussi à réduire ces interactions.

#### 4.2.3 Le four du chromatographe

La température est un facteur très important en CPG. En effet, lorsque les solutés sont introduits dans la colonne, ils vont se solubiliser dans la phase stationnaire. Dès que la température de la colonne atteindra le point de vaporisation du soluté, celui ci pourra quitter la colonne, balayé par le gaz vecteur. C'est pourquoi la colonne chromatographique est placée dans une enceinte thermostatée.

Pour nos analyses, nous avons optimisé les paramètres de montée en température. Les valeurs sont les suivantes :

T initiale : 40°C,

De 40 à 150°C : rampe de 10°C par minutes (c'est au cours de cette montée qu'apparaissent les pics d'intérêt),

De 150°C à 280°C : rampe de 20°C par minutes (nécessaire à éliminer les éventuelles sous produits de la réaction de méthylation).

#### 4.3 Le détecteur à ionisation de flamme

C'est le détecteur le plus couramment utilisé en chromatographie en phase gazeuse. Le gaz porteur à la sortie de la colonne est mélangé à de l'hydrogène, puis dirigé vers un brûleur, constituant la première électrode. Le comburant, l'air, est insufflé de l'extérieur pour produire une flamme.

Le corps de l'appareil est constitué d'une électrode annulaire. La combustion des composés, provenant de la colonne, produit des ions, des micelles et des particules chargées, responsables du passage d'un courant ionique entre les électrodes. Ce courant est transformé par un électromètre en une tension qui constitue le signal.

La réponse est fonction du débit massique de carbone, approximativement proportionnel au nombre d'atomes de carbone de cet élément présent dans la molécule détectée. Jouissant d'une grande sensibilité, ce type de détecteur est particulièrement sensible pour les produits organiques hydrocarbonés. Cependant il ne convient ni pour les gaz inorganiques ni pour l'eau. Il existe pour ce genre de composés de nombreux autres détecteurs spécifiques.

# 4.4 Le couplage GC/MS

La spectrométrie de masse couplée au chromatographe en phase gazeuse doit nous permettre d'identifier clairement les produits formés durant la pyrolyse, en particulier les produits de la méthylation.

L'appareil dont nous disposons au laboratoire comprend un spectromètre de masse quadripolaire HP5970 connecté par l'intermédiaire d'une ligne de transfert chauffée (figure II-14) à un chromatographe en phase gazeuse du même type que celui installé avec le détecteur FID.

#### Chromatographie en phase gazeuse



Figure II-14. Schéma de l'appareillage de GC-MS.

Ce spectromètre de masse est composé de :

- Une source d'ionisation de la substance à analyser en formant des fragments chargés qui sont ensuite accélérés, focalisés et conduits vers un filtre de masse. Cette source peut être soit chimique (Ionisation chimique ou IC) soit électronique (impact électronique ou IE). Nous avons choisi l'impact électronique, à 70 eV, ce qui représente les conditions standards d'ionisation.
- Un filtre de masse (quadripôle) qui sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge.
- Un détecteur, un multiplicateur d'électrons à dinode continue, qui collecte les ions et amplifie le signal obtenu.
- Un système de pompage (vide de  $2.10^{-6}$  à  $5.10^{-7}$  dans le spectromètre).
- Un système informatique dont les fonctions sont l'acquisition, le traitement et le stockage des données avec une bibliothèque de spectres acquis dans les mêmes conditions permettant d'identifier les composés inconnus.

# 4.5 La méthylation

#### 4.5.1 Principe

Cette technique a été développée par JM CHALLINOR [16]. C'est une méthode qui implique une alkylation par pyrolyse GC. Elle a été développée et appliquée à la caractérisation de toute une gamme de polyesters, de résines phénoliques et d'additifs polymériques. De plus, elle donne des informations sur la composition des acides carboxyliques et des <u>alcools</u>.

Cette technique n'a jamais été appliquée au cas des alcanolamines. La procédure est basée sur la méthylation ou la butylation en utilisant de l'hydroxyde de

tetra<u>methyl</u>ammonium (TMAH) ou tetra<u>butyl</u>ammonium dans la zone de pyrolyse. L'analyse des produits de la réaction est faite soit par GC/FID soit par GC/MS.

En effet, la pyrolyse de produits polaires est difficile. Ceci étant dû à leur adsorption partielle ou complète dans la zone de pyrolyse, dans le système d'injection ou dans la colonne capillaire. Les pyrolysats polaires donnent souvent des pics caractéristiques, avec une faible reproductibilité et des temps d'élution très longs. Parfois même, il arrive que l'on ne les détecte pas.

La solution à ce problème est donc la dérivatisation des composés polaires de façon externe (pyrolyse) ou par co-injection pour donner des produits facilement détectables et séparables.

L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle donne d'importantes informations structurales, qu'elle demande peu de manipulations et qu'elle augmente nettement la sensibilité. Les diverses étapes de la réaction de méthylation sont schématisées en figure II-15.



Figure II-15. méthylation d'une alcanolamine

#### 4.5.2 Déscriptif expérimental

L'échantillon de ciment ou de phase minérale est introduit dans un tube de quartz. Après ajout de la quantité suffisante d'agent de méthylation (TMAH), les extrémités sont fermées par l'intermédiaire de bouchons en laine de quartz et l'échantillon est placé dans le compartiment du pyrolyseur pour l'analyse. (voir figure II-16)

La température de l'interface du pyrolyseur est fixée à 150°C et après insertion du tube de quartz, le filament du pyrolyseur est porté à 700°C pendant 20 secondes.



#### Figure II-16. préparation de l'échantillon

Les produits de la réaction sont ensuite entraînés vers la le chromatographe en phase gazeuse muni soit d'un détecteur à ionisation de flamme soit de la spectrométrie de masse.

Cette technique convient parfaitement à l'analyse de nos produits. Cependant des résultats reproductibles passent par une connaissance parfaite de tous les paramètres.

- . Quantité de produit pyrolysé connue
- . Utilisation de tubes en quartz
- . Colonne légèrement polaire
- . Quantité d'agent méthylant constante

\*\*\*

63

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Blaine R.L., ASTM Bull., 123, 51, 1943
- [2] Comisarow M. B., Marshall A.G., J. Chem. Phys., 62 (1), 293-295, 1975
- [3] Muller J.F., Pelletier M., krier G., Weil D., Campana J., proceeding of the 24<sup>th</sup> conference of the Microbeam Analysis society-Ashville, San Fransisco Press, 311, 1989.
- [4] Pelletier M., Krier G., Muller J.F., Weil D., Campana J., proceeding of the 24<sup>th</sup> conference of the Microbeam Analysis society-Ashville, San Fransisco Press, 339, 1989.
- [5] Muller J.F., Tolitte F., Krier G., Pelletier M., Weil D. Campana J., Johnston M., « Advances in Mass Spectrometry », Heyden and Sons Ltd-ed Lonevialle, 11, 1736, 1989.
- [6] Pelletier M., Krier G., Tolitte F., Muller J.F., Weil D., Campana J., Johnston M., « Advances in Mass Spectrometry », Heyden and Sons Ltd-ed Lonevialle, 11, 496, 1989.
- [7] Muller J.F., Pelletier M., Krier G., Weil D., Campana J., J. Pittsburg Conference, Atlanta, Proceedings, 1989.
- [8] Pelletier M., Krier G., Muller J.F., Weil D., Campana J., proceeding of the 37<sup>th</sup> ASMS Conference on mass spectrometry, Miami, 1506, 1989.
- [9] Muller J.F., Tolitte F., Krier G., Berveiller M., Eberhardt A., Dominiak S., Brevet n° 86-18244 publié le 24 juin 1988 sous le n° 608 837.
- [10] Muller J.F., Tolitte F., Krier G., Pelletier M., Brevet n° 88-09438 Protection France, Suisse, Allemagne, Japon, Grande Bretagne.
- [11] Marshall A.G., Verdun F., Fourier Transform Spectroscopy in NMR, Optical and Mass Spectrometry, Elsevier Science publisher .B.V., 1990, Amsterdam.
- [12] Buchanan M.V., ACS Symposium serie, american Chemical Society, Washington D.C., 1987

- [13] Freiser Ben S., Chemtracts Analytical and physical Chemistry, 1, 65, 1989.
- [14] Cody R.B., Freiser Ben S., Int. J. of Mass Spectrom. Ion Physics, 41, 199, 1982
- [15] A. J. P. Martin et R. L. M. Synge, Biochemistry Journal, 35, 1358-1368, 1941.

[16] Challinor J.M., J. Anal. Pyrol., 16, 323-333, 1989.

Chapitre II – Instrumentation et méthodologie

# ANNEXE

- 1- Spectres de diffraction X des quatre phases minérales. En trait plein : spectre obtenu, en pointillé : spectre de référence d'après les fichiers ASTM.
- 2- Photographies MEB grossies 2000 fois des quatre phases minérales pures.


### Diffractogramme du C<sub>3</sub>S





69



70

## Photographie MEB des quatre phases minérales



 $C_3S$ 



 $C_2S$ 



C<sub>4</sub>AF



C<sub>3</sub>A

# III – La détection in situ des agents de mouture.

Ce chapitre est consacré à l'étude préliminaire des différentes phases minérales broyées avec et sans agents de mouture en mode désorption Laser par opposition à la désorption laser assistée par matrice que nous aborderons dans le prochain chapitre.

Nous y développerons les différentes étapes nécessaires à l'optimisation des paramètres expérimentaux. Une étude préalable des différentes phases minérales pures par spectrophotométrie UV/vis nous guidera dans le choix d'une longueur d'onde appropriée pour la désorption des agents de mouture par FT/ICR/MS.

Nous montrerons que la désorption directe des agents de mouture à cette longueur d'onde du laser n'est pas fonction de la phase minérale sur laquelle ils sont adsorbés.

Nous ferons ensuite l'étude des seuils de désorption de la TEA et de la TIPA dans chacune des phases minérales afin d'observer une éventuelle affinité de l'agent de mouture vis à vis d'une ou plusieurs phases minérales.

Enfin. nous testerons l'efficacité de cette longueur d'onde sur la désorption d'agents de mouture dans un ciment d'usine.

#### 1. L'interaction Laser - Matière

Les lasers (le mot « laser » est formé des initiales des mots anglais *light amplification by stimulated emission of radiations*, signifiant : amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement) sont des sources nouvelles de rayonnement, mettant en œuvre une technique spéciale d'émission, dite « stimulée », par opposition à celle des sources usuelles de lumière, qui est « spontanée ». L'intérêt des lasers tient à leur grande cohérence, c'est-à-dire à ce que leurs éléments engendrent des vibrations synchrones, pendant un temps très long par rapport à leur période, alors que, dans l'émission spontanée, de fréquents changements de phase interviennent, qui rendent incohérentes les lumières émises en des instants ou par des points même très voisins.

Le développement de l'ionisation laser en spectrométrie de masse a pris une ampleur considérable depuis plusieurs années. L'impact laser sur une surface induit la formation locale d'un plasma ou d'un micro plasma selon l'énergie mise en jeu et le diamètre de l'impact laser.

Ce plasma comporte en son sein des ions positifs ou négatifs, des radicaux, des molécules neutres et des électrons (Figure III-1).



Figure III-1. schéma général de l'ablation laser.

Les ions formés peuvent être extraits et étudiés par spectrométrie de masse. Les avantages liés à l'utilisation du laser sont nombreux :

- ✓ C'est une source d'ions non polluante puisqu'elle est externe,
- ✓ Il est aisément ajustable en longueur d'onde,
- ✓ L'énergie déposée sur l'échantillon est modulable permettant ainsi de l'optimiser à la désorption d'une molécule donnée,
  - soit en faisant varier le diamètre de l'impact laser de quelques microns à quelques centaines de microns (le diamètre de l'impact laser étant dépendant des lois de diffraction et par conséquent de la longueur d'onde du laser),
  - soit en maintenant le diamètre constant mais en intercalant au cours du chemin optique une lame semi-transparente ou un polariseur.

Ce sont ces spécificités qui en ont fait un outil de choix dans le développement de la microsonde laser FTMS que nous possédons au laboratoire.

#### 1.1 Rappels sur les principaux lasers.

Les Lasers ayant servi à l'analyse des phases pures et des phases broyées avec les agents de moutures sont le laser Nd-YAG Brillant de la société Quantel et le laser Excimère LPX 210 icc de la société LAMBDA PHYSIK. Nous allons en donner les principales caractéristiques.

Un oscillateur laser doit comporter au minimum trois éléments fondamentaux :

- ✓ un milieu actif,
- ✓ un système de pompage,
- ✓ une cavité résonante.



Figure III-2. Schéma de principe d'un laser.

Précisons la nature de chacun de ces éléments en fonction des lasers que nous avons utilisés.

#### 1.1.1 Le Laser Nd :YAG

Le laser Nd-YAG est un laser à matériau actif solide : le grenat d'yttrium et d'aluminium (Yttrium Aluminium Garnett,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopé avec des ions Néodymes (Na<sup>-1</sup>). Le laser nd-YAG émet a la longueur d'onde de 1064 nm et il est un représentant typique de la classe des lasers à quatre niveaux dont l'inversion de population se fait par pompage optique à l'aide de lampes flash linéaires au xénon (figure III-3).



Figure III-3. Système de pompage optique du laser Nd-YAG.

Dans un système à quatre niveaux, les populations des niveaux d'énergie E1, E2 et E3 sont très petites devant la population du niveau d'énergie E0. Les atomes sont pompés du niveau E0 au niveau E3 puis descendent rapidement au niveau E2 qui est métastable. La population du niveau E1 étant très faible, une inversion de population est rapidement créee entre E2 et E1. la transition laser se fait donc entre E2 et E1.

L'émission dominante du laser Nd-Yag se trouve à  $\lambda_0 = 1064$ nm (infra-rouge), mais il est possible de générer la deuxième ( $\lambda = 532$ nm), la troisième ( $\lambda = 355$ nm) et la quatrième harmonique ( $\lambda = 266$ nm) de cette longueur d'onde fondamentale, à l'aide de cristaux non linéaires de KDP.

Les caractéristiques d'un tel laser sont décrites dans le tableau III-1.

Nd-YAG	355 nm
Energie max./pulse (mJ)	63
Fréquence max. (Hz)	20
Divergence (mrad)	0.5
Dimension du faisceau (mm)	5
Durée de pulse (ns)	4.3

Tableau II-1. Caractéristiques du laser Nd-Yag à 355 nm.

Une étude par profilométrie du faisceau laser a été réalisée (figure III-4).



Figure III-4. Profil du laser Nd-YAG à 355 nm.

Nous constatons que le faisceau a une forme gaussienne, compacte et qu'il ne présente aucuns points chauds.

#### 1.1.2 Le laser excimère

Le milieu actif de ce laser est composé d'un mélange de gaz noble et de gaz halogène. Par décharge électrique, les électrons libérés entrent en collision avec les atomes, ions ou molécules du mélange gazeux provoquant des transitions vers les états d'énergie plus élevés. Le milieu actif est une molécule excitée d'halogénure de gaz rare (ArF\* ou KrF\*).

Cette molécule (excimère) n'existe qu'à l'état excité. A l'état fondamental, elle se dissocie. En effet, l'état fondamental de l'excimère est essentiellement non peuplé, alors que le niveau supérieur se peuple d'autant plus qu'il y a excitation atomique.

Si X\* est l'atome excité, X l'atome non excité et M un autre atome, les réactions conduisant à la transition laser peuvent s'écrire [1] :

$X^* + X + M$	$\rightarrow$	$X_{2}^{*} + M$	(production de l'excimère excité)
X*2	$\rightarrow$	$X_2 + hv$	(transition laser)
X <sub>2</sub>	$\rightarrow$	$\mathbf{X} + \mathbf{X} + (\Delta \mathbf{Q})$	(dissociation de la molécule)

La longueur d'onde émise dans le cas d'un mélange ArF, utilisé pour nos études est de 193 nm. Les principales caractéristique de ce laser sont décrites dans le tableau III-2.

Excimère	ArF (193 nm)
Energie max./pulse (mJ)	400
Fréquence max. (Hz)	100
Divergence (mrad)	0.5
Dimension du faisceau (mm)	5-12 x23
Durée de pulse (ns)	23
	Excimère Energie max./pulse (mJ) Fréquence max. (Hz) Divergence (mrad) Dimension du faisceau (mm) Durée de pulse (ns)

Tableau III-2. Caractéristiques du laser excimère à 193 nm.

Comme pour le laser Nd-Yag, nous avons analysé le faisceau laser excimère par profilométrie afin de déterminer ses caractéristiques (Figure III-5).



Figure III-5. Profil du laser excimère à 193 nm.

Le faisceau à 193 nm apparaît comme très homogène, et de forme rectangulaire, ce qui est une des caractéristiques de ce laser. Grâce à un système de diaphragme, il prend une forme circulaire nous permettant de le focaliser sur l'échantillon à analyser.

#### 1.1.3 La mesure de l'énergie du Laser

L'énergie du laser est un paramètre important dans notre étude. Elle doit être quantifiée parfaitement. Deux paramètres décrivent cette énergie :

- ✓ L'Irradiance exprimée en W/cm<sup>2</sup>,
- ✓ La Fluence exprimée en J/cm<sup>2</sup>.

L'irradiance étant un paramètre clé dans l'interaction laser-matière, il est nécessaire de connaître et maîtriser sa valeur. Afin de faire varier cette irradiance, nous disposons de deux méthodes : placer des filtres qui vont absorber une certaine quantité d'énergie ou augmenter la surface irradiée par le laser par défocalisation du faisceau (er fui ant variar la position d'une lentille sur le chemin optique du laser). C'est la seconde méthode, plus pratique, qui sera mise en œuvre dans notre étude.

Des observations faites sur la cible nous ont permis d'évaluer le diamètre de l'impact. Connaissant l'énergie E par impulsion et les dimensions de la zone irradiée, l'irradiance sur la cible est donnée par l'expression :

I= E x 
$$a/(\tau xS)$$
 en W/cm<sup>2</sup>

 $\tau$  : durée d'impulsion du faisceau laser

a : coefficient d'atténuation optique provenant des prismes, lentilles et hublot.

S : Surface irradiée en cm<sup>2</sup>

Les valeurs ainsi déterminées seront utilisées dans nos expériences. L'énergie E du laser est mesurée avant et après chaque manipulation à l'aide d'une cellule Gentec (ED200).

#### 1.2 L'interaction laser-matière

Au point de vue analytique, l'utilisation des sources laser devient très importante. Ces techniques peuvent être classées en trois catégories qui correspondent à la nature des phénomènes induits par l'interaction laser-matière.

L'excitation d'un milier articulaire (atomes, ions, molécules) par un rayonnement laser peut essentiellement produire :

- des photons par diffusion ou fluorescence,
- des charges électriques par ionisation directe ou assistée.

- un échauffement dû à la transformation de l'énergie lumineuse absorbée en chaleur, par désexcitation non radiative des particules excitées.

Par conséquent, selon la longueur d'onde du faisceau, les effets seront différents dans le matériau.

Les caractéristiques de l'ionisation fasce ne sont pas les mêmes suivant que la cible est sous forme gazeuse ou solide.

En phase gazeuse, les processus d'ionisation sont généralement effectués à basse et moyenne intensité. Ils sont bien connus puisque les principes généraux de la spectroscopie électromque, atomque ou moléculaire, sont généralement applicables.

Les mécanismes qui régissent l'ionisation des solides sont beaucoup plus complexes. Le laser doit à la fois permettre le passage de la matière de l'état condensé à l'état gazeux et l'ionisation d'une partie des atomes ou des molécules.

Nous allons essayer de comprendre le rôle du faisceau laser dans ce dernier phénomène.

Dans la plupart des cas, ces mécanismes peuvent se résumer ainsi [2] :

- A faible intensité (I<10<sup>8</sup>W/cm<sup>2</sup>), on rencontre les processus dits de désorption laser. Ils permettent en général la caractérisation des molécules organiques adsorbées en surface et ce, par la détection des pics, soit de protonation (M+H)<sup>+</sup>, soit de cationisation (M+Na)<sup>+</sup>, ou encore de déprotonation (M-H)<sup>-</sup> en ions négatifs.
- A intensité moyenne (10<sup>8</sup><I<10<sup>10</sup>W/cm<sup>2</sup>), les ions élémentaires sont généralement toujours présents mais accompagnés d'agrégats ionisés dont la nature dépend du solide étudié.
- A intensité élevée  $(I>10^{10} \text{ W/cm}^2)$ , les ions élémentaires sont

#### **1.2.1** Mécanismes à faible irradiance (modèle de l'interface mouvante)

A faible et moyenne irradiance, le phénomène d'ablation laser se déroule en deux étapes :

Dans un premier temps, il y a absorption des photons émis par le faisceau laser par le matériau solide. Cette absorption dépend du coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$  du matériau solide mesuré en cm<sup>-1</sup>. Plus celui-ci est élevé, plus le seuil d'ablation du matériau est faible. Au contraire, il pourra être très élevé si le matériau est transparent à la longueur d'onde du faisceau laser utilisé.

Au dessus du seuil d'ablation, un effet d'écran [3] est observé. Il est du aux particules émises par le matériau (ions, radicaux, molécules neutres, électrons) dont le coefficient d'absorption est  $\beta$ . De ce fait, la totalité des photons de l'impulsion laser n'est pas efficace pour l'ablation. La vitesse instantanée d'ablation est alors proportionnelle à la différence entre l'intensité laser « efficace » (c'est à dire arrivant réellement sur la surface) et le seuil d'ablation, c'est la quantité d'énergie réellemnt utilisée pour l'ablation.

$$\mathbf{V} = \mathbf{k} \ (\mathbf{I}_0 \mathbf{e}^{-\beta \mathbf{x}} - \mathbf{I}_s)$$

- V vitesse de propagation de l'interface mouvante, en A/ns
- k constante de vitesse d'ablation
- I<sub>0</sub> intensité instantanée atteignant l'interface solide-gaz
- I, intensité instantanée au seuil d'ablation
- β coefficient d'absorption de la phase gazeuse formée par les fragments éjectés
- X position de l'interface.

Cet effet d'écran a notamment été décrit par V.Granier et S. Lazare [2]



Figure III-6. L'effet d'écran selon V. Granier et S. Lazare.(1) Profil d'intensité d'une impulsion du laser à excimère. (2) Intensité atteignant effectivement l'interface mouvante, compte tenu de l'atténuation du faisceau laser par les produits d'ablation. En bas : profil de vitesse de l'interface en fonction du temps, pendant la phase d'ablation.

On constate sur ces courbes que l'intensité laser sur l'échantillon en fonction du temps I(t) est bien inférieure à l'intensité théorique émise par le laser Io(t).

Selon la loi de Beer-Lambert, l'effet d'écran est à tout instant proportionnel à l'épaisseur optique de la couche de produits, comme indiqué sur la figure III-7. Cette épaisseur optique est reliée à la profondeur d'ablation instantanée et à un coefficient moyen d'absorption  $\beta$ .



Figure III-7. Modèle de l'interface mouvante.

Les deux paramètres de ce modèle, k et  $\beta$ , respectivement appelés constante de vitesse d'ablation et coefficient d'écran, sont évalués par ajustage des courbes d'ablation avec le modèle, en faisant varier k et  $\beta$  pas à pas.

C'est dans cette optique qu'il convient de choisir une longueur d'onde adéquate afin de réaliser la meilleure analyse d'un matériau.

Nos étude ont donc débuté par l'analyse en spectroscopie UV/Vis des matériaux à analyser (les quatre phases pures et les deux agents de moutures).

#### 2. Choix de la longueur d'onde

Le laboratoire dispose d'un spectrophotomètre UV/Vis, précédemment décrit, offrant une gamme de longueur d'onde de 190 à 1100 nm. Cet appareil, accessoirement muni d'une sphère d'intégration, permet, en outre l'analyse des produits sous forme solide tels que les différentes phases minérales du clinker.

Nous possédons donc un outil capable de faire l'exploration des zones d'absorption des quatre phases pures précédemment préparées.

Afin d'évaluer leur coefficient d'absorption aux différentes longueurs d'onde accessibles par nos lasers, nous avons analyser les quatre phases pures.

De la même façon, nous avons analysé les deux agents de mouture utilisés dans le cadre de notre étude, cette fois-ci non plus en utilisant la sphère d'intégration mais en travaillant en configuration liquide.

#### 2.1 Les quatre phases minérales

L'analyse des phases pures, qui se présentent sous forme pulvérulantes, a nécessité l'utilisation de la sphère d'intégration. Pour ce faire nous avons eu recours au pastillage de chacune de ces phases. 100 mg a été comprimé durant 10 minutes. Après installation sur son support, l'analyse commence en explorant les longueurs d'onde comprises entre 1100nm (IR) et 190 nm (UV).

La figure ci après représente le pourcentage de réflexion de chacune des phases minérales étudiées entre 190 et 1100nm.



Figure III-8. Spectres UV/Vis en mode réflexion des quatre phase minérales constitutives du clinker.

Les phases  $C_3S$  et  $C_3A$  présentent des spectres de réflexion très semblables. Ces deux phases réfléchissent très peu la lumière UV aux alentours de 190nm, elles en absorbent donc une grande partie. La phase  $C_4AF$ , quant à elle, possède une bande d'absorption pratiquement de 100% sur l'intervalle 190-400nm. Pour  $C_2S$ , l'allure du spectre est proche des phases  $C_3S$  et  $C_3A$ , néanmoins son pourcentage de réflexion est plus faible lorsque l'on se rapproche de 190nm.

A la longueur d'onde de 355nm (délivrée par le laser Nd-YAG, dont nous étudierons les effets dans les prochains chapitres), nous constatons un très important pourcentage de réflexion des phases  $C_2S$ ,  $C_3S$  et  $C_3A$ . A l'inverse  $C_4AF$  ne réfléchit que très peu de lumière. Ces valeurs sont recensées dans le tableau III-3.

	193 nm	355 nm
C <sub>3</sub> S	12	63
$C_2S$	48	63
$C_3A$	12	63
C <sub>4</sub> AF	7	4

Tableau III-3. Pourcentage de réflexion des quatre phases minérales à 193 et 355 nm

#### 2.2 Les adjuvants de broyage

Nous avons également réaliser l'étude spectrophotométrique, mais en solution diluée, des deux adjuvants employés lors du broyage en laboratoire, soit une solution de Triéthanolamine à 50% dans l'eau diluée 50 fois et une solution de triisopropanolamine à 56% dans l'eau diluée encore 50 fois (figure III-9).

Les broyages ont été réalisés avec le même nombre de moles d'agents de mouture  $(5.10^{-3} \text{ moles})$ . D'autre part les broyages témoins ont été réalisés avec 0.75 g d'eau. Cette même quantité d'eau a donc été ajoutée aux  $5.10^{-3}$  moles de TEA et à la TIPA pour réaliser le broyage. C'est pour cette raison que TEA et TIPA sont diluées à 50% et 56% respectivement.



Figure III-9. Spectres d'absorption des deux agents de mouture en phase liquide.

Ces deux molécules possèdent des coefficients d'absorption molaire relativement importants dans le domaine UV (190-210 nm).

#### 2.3 Conclusion et choix d'une longueur d'onde

Ces différents spectres nous montrent que :

- Les phases minéralogiques pures présentent toutes des maxima d'absorption entre 190 et 230 nm (à l'exception de C<sub>4</sub>AF, qui présente une bande d'absorption large pratiquement sur toute la gamme).
- Les adjuvants de broyage étudiés présentent des maxima d'absorption qui se situent entre 190 et 250 nm (transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ).

Afin d'effectuer une ionisation préférentielle des agents de mouture, sans pour autant les détruire, nous avons donc choisi de travailler (dans un premier temps) à la longueur d'onde de 193 nm. A cette longueur d'onde, l'énergie du photon est de 6.14 eV. Leur potentiel d'ionisation se situe à 7,5 eV. Un processus biphotonique est donc nécessaire pour ioniser nos deux molécules.

#### 3. La détection in situ des agents de mouture

Afin de mettre en évidence une éventuelle action de la TEA ou de la TIPA sur une ou plusieurs des phases minérales, il a été nécessaire, dans un premier temps de procéder à l'analyse systématique des quatre phases pures par FT/ICR/MS.

L'objectif de cette analyse consiste à identifier les ions qui peuvent être formés dans les conditions de désorption laser.

En parallèle, nous aurions du également réaliser l'analyse de la triéthanolamine et de la triisopropanolamine. Cependant, il nous a fallu constater que malheureusement ceci était irréalisable. En effet, ces deux molécules ont des pressions de vapeur très faibles ( $P_{vapeur}$  TEA = 3,74.10<sup>-4</sup> Torr,  $P_{vapeur}$  TIPA = 4,12.10<sup>-3</sup> Torr). Le vide à l'intérieur d'une cellule FTMS étant de l'ordre de 10<sup>-8</sup> Torr, l'analyse de ces deux adjuvants devient extrêmement difficile car ils commencent à se volatiliser dès leur introduction dans l'appareil de mesure.

Néanmoins l'analyse des phases broyées avec <u>ces molécules a tout de même été</u> <u>réalisée car nous partons de l'hypothèse qu'il y a une interaction entre ces</u> <u>adjuvants et les phases minérales</u>. S'il y a adsorption, le phénomène de volatilisation devrait être moins important.

#### 3.1 Les phases pures à 193 nm

Nous détaillerons, pour chacune des phases analysées, les observations faites à forte irradiance ( $10^9$  W/cm<sup>2</sup>), à moyenne irradiance ( $10^7$ W/cm<sup>2</sup>) et à faible irradiance ( $10^5$ W/cm<sup>2</sup>), sachant qu'à cette longueur d'onde et à haute irradiance, nous sommes dans les meilleures conditions pour faire une analyse élémentaire. Le spectre présenté sera le plus représentatif de la phase ( $h\nu$ =6.14eV).

Pour ces analyses, nous avons eu recours à des séquences d'excitation/détection standard. Les différents paramètres de cette séquence sont répertoriés dans le tableau III-4.

Potentiel de piegeage (Volt)	1.5	
Délai d'ionisation (s)	0	
Intervalle d'excitation (en masse)	17.6-1000	
Vitesse de balayage en RF (Hz/ms)	2000	
Ejection facultatives	Entre 17.6 et 55u. selon la phase	
Tableau III-4 Paramètres FTMS appliquée a l'analyse des phases		

minérales pures.

Ces analyses ont été réalisées en mode positif et négatif, néanmoins, étant donnée le peu d'informations recueillies en mode négatif, quelle que soit la phase, nous ne discuterons que des résultats obtenus en mode positif.

#### 3.1.1 Le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) (figure III-10)

Pour une focalisation maximale (forte irradiance), nous détectons uniquement l'ion calcium Ca<sup>+</sup>. Ceci est observable pour une irradiance comprise entre  $10^9$  et  $5.10^8$  W/cm<sup>2</sup>. D'autre part, malgré une éjection partielle ou totale de cet ion, aucune information supplémentaire n'apparaît.



Figure III-10. Spectre FTMS de  $C_3S$  pour une irradiance de  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>.

En deçà de cette valeur, plus rien n'est détecté.

Pour détecter l'ion Si<sup>+</sup>, il faudrait une irradiance plus élevée car son potentiel d'ionisation est de 8.15 eV. A titre de comparaison, celui du calcium est de 6.11 eV.

#### **3.1.2** Le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S)



Figure III-11. Spectre FTMS de  $C_2S$  pour une irradiance de  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>.

Le silicate bicalcique, bien qu'ayant une structure différente de C<sub>3</sub>S, se comporte de la même façon. Nous détectons uniquement le calcium (Figure III-11) pour une irradiance comprise entre  $10^9$  et 5.10<sup>8</sup> W/cm2.

#### 3.1.3 L'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A)

Cette phase se distingue des deux précédentes par sa composition riche en aluminium. Par FTMS, nous faisons cette distinction par la détection de l'aluminium (PI=5,98 eV) en plus du calcium (figure III-12). Ces deux éléments sont détectés à haute irradiance (entre  $10^9$  et  $10^8$  W/cm<sup>2</sup>).

De la même façon, en deçà de ces valeurs, plus rien n'est détecté.



Figure III-12. Spectre FTMS de  $C_3A$  pour une irradiance de  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>.



#### 3.1.4 L'alumino-ferrite tétracalcique (C<sub>4</sub>AF)

Figure III-13. Spectre FTMS de  $C_4AF$  pour une irradiance de  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>.

L'aluminoferrite tétracalcique est composée d'aluminium, de calcium, d'oxygène et de fer. Mis à part l'oxygène, ces éléments sont tous détectés par FTMS (Figure III-13). Cependant, comme pour les autre phases, <u>ces ions ne sont</u> détectés qu'à haute irradiance  $(10^9 \text{ W/cm}^2)$ .

#### **3.1.5** Conclusions

A cette longueur d'onde, la FTMS permet de mettre en évidence les éléments constitutifs des phases minérales. Nous réalisons en quelque <u>sorte une analyse</u> <u>élémentaire</u>. Cependant nous ne détectons pas le silicium dans les phases silicés. Le potentiel d'ionisation du silicium est plus élevé que ceux de tous les autres éléments constitutifs des phases. De plus, l'énergie de dissociation de SiO<sub>2</sub> est très importante comparée à celles des autres (Ca-O, Fe-O et Al-O). Le tableau ci dessous donne les valeurs des énergies de dissociation de ces composés à 298K.

Molécule	D° <sub>298</sub> en kJ/mol
Ca-O	$402.1 \pm 16.7$
Al-O	$512.1 \pm 9.2$
Fe-O	$390.4 \pm 17.2$
Si-O	$799.6 \pm 13.4$

Tableau III-5. Energie de dissociation de liaisons atomiques présentes dans les phases minérales.

Les empreintes spectrales des phases silicés sont les mêmes ( $C_3S$  et  $C_2S$ ) avec la simple détection du calcium. Au contraire, les phases aluminés ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ) se distinguent par la détection de tous leurs éléments constitutifs. Ces résultats étaient attendus puisque nous avons montré que ces quatre phases possédaient un fort pourcentage d'absorption à la longueur d'onde de notre laser.

La zone de masse où nous serions à même de détecter les agents de mouture (entre 100u. et 250u.) est vierge de tout pic. Il sera donc plus aisé de les détecter.

De plus en mode désorption, c'est à dire pour des valeurs d'irradiance faible ( environ  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>), nous avons pu constater qu'aucun ion issu de la phase ne viendraient perturber la détection de nos deux molécules organiques.

#### 3.2 Les phases broyées avec la TEA

Nous avons utilisé les séquences d'analyses expérimentales précédantes pour réaliser l'analyse des quatre phases broyées avec la TEA. Nous allons passer en revue les résultats obtenus pour chacunes de ces phases.

Les spectres en désorption laser des quatre phase broyées en présence de TEA (figure III-14) font ressortir plusieurs points intéressants :

La molécule de TEA est détectée dans les quatre phases. Cependant nous constatons des variations importantes d'intensité selon la phase dans laquelle elle est détectée (tableau III-6). Les valeurs sont des valeurs moyennes collectées entre les irradiances laser de  $5.10^6$  et  $5.10^7$  W/cm<sup>2</sup>.

Phase	Intensité du pic 118u.
$C_3S$	4900
$C_2S$	1200
$C_{3}A$	5200
$C_{4}AF$	2000

Tableau III-6. Variation de l'intensité du pic de photofragmentation de la TEA en fonction de la phase minérale.

- -Nous remarquons donc deux groupes de phases : Les phases  $\underline{C_3S}$  et  $\underline{C_3A}$  dans lesquelles la détection de la TEA est <u>intense</u> et les phases  $\underline{C_2S}$  et  $\underline{C_4AF}$ , caractérisées par une plus faible intensité du pic de la TEA.
- -Les spectres sont identiques quelque soit la phase,
- -Le pic prépondérant est toujours le pic à m/z = 118 u. Ce pic correspond à la rupture homolytique de la liaison C-C située en  $\beta$  de l'atome d'azote (figure III-13). Cela implique une désorption, suivie d'une photoionisation en phase gazeuse, elle même suivie d'une fragmentation très rapide (kf très élevé), ce qui pourrait expliquer la non détection de M<sup>+</sup>.

$$M \xrightarrow{2hv} M^+ \xrightarrow{kf} m/z = 118$$

-Cependant la non détection de M+. ne va pas dans ce sens (Il devrait y avoir une compétition). Vraisemblablement, le mécanisme suivant est thermodynamiquement plus favorable :



Figure III-13. fragmentation caractéristique de la TEA à 193 nm. ke est très élevée.

D'autres pics caractéristiques tels que les pics protonés ou cationisés  $(M+H)^+$  $(M+Na)^+$ ,  $(M+K)^+$  apparaissent en plus faible quantité (figure III-12). Les spectres présentés ci après ont tous été réalisés avec une irradiance laser de **5.10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup>**.



Figure III-14. Spectres FTMS en désorption Laser des quatre phases minérales broyées en présence de triéthanolamine à la concentration de 500 ppm avec une irradiance laser de 5.10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup>.

#### 3.3 Les phases broyées avec la TIPA

L'analyse des différentes phases minérales broyées avec la TIPA donne des résultats similaires à ceux obtenus avec la TEA. En effet, la TIPA a une structure moléculaire très proche de la TEA et elle se comporte de la même façon. Sa détection est possible dans toutes les phases minérales et ceci par le pic de photo fragmentation caractéristique à la masse 146u. (figure III-15).



Figure III-15. fragmentation caractéristique de la TIPA à 193 nm.



Figure III-16. Spectres FTMS en désorption Laser des quatre phases minérales broyées en présence de triisopropanolamine à la concentration de 500 ppm avec une irradiance de 5.10<sup>6</sup>W/cm<sup>2</sup>.

Les observations faites sur les phases broyées en présence de TEA sont également valables avec la TIPA.

Nous notons en effet :

- des spectres identiques quelle que soit la phase,
- Le pic de photofragmentation qui est toujours prépondérant,
- deux groupes de phases.

Sur ce dernier point, nous notons très nettement les phases  $C_3S$  et  $C_3A$  d'une part, dans lesquelles le signal de la TIPA est le plus intense, et les phases  $C_2S$  et  $C_4AF$  d'autre part, pour lesquelles on note une faible intensité. Ces valeurs sont présentées dans le tableau III-7.

Phase	Intensité du pic 146u.
$C_3S$	3200
$C_2S$	610
$C_{3}A$	5200
$C_4AF$	900

Tableau III-7. Variation de l'intensité du pic de photofragmentation de la TIPA en fonction de la phase minérale.

# *3.4 La mesure des énergies de désorption de la molécule de TEA et de TIPA dans chacune des phases.*

Pour évaluer la force d' «adhésion » de la molécule de TEA et de TIPA sur les différentes phases minérales, nous avons mesuré les irradiances minimales de désorption de ces molécules dans chacune des phases.

Nous commençons avec une irradiance très faible ( $I = 10^6 \text{ W/cm}^2$ ), puis nous augmentons progressivement cette valeur jusqu'à faire la détection d'un pic caractéristique de la molécule de TEA ou de TIPA, quelle que soit la nature de ce pic (fragment, moléculaire ou pseudomoléculaire).

A cet instant, la valeur de l'irradiance correspond à l'irradiance minimale de désorption de la molécule organique dans la phase étudiée.

Nous avons ainsi relevé les valeurs pour les quatre phases. Le graphique ci après (Figure III-17 et III-17bis) montre les variations de ce seuil en fonction des différentes phases.



*Figure III-17. Mesure de l'irradiance minimale de désorption de la TEA dans les quatre phases minérales.* 



Figure III-17bis. Mesure de l'irradiance minimale de désorption de la TIPA dans les quatre phases minérales.

Une étude statistique de la variation de l'énergie du laser a montré qu'elle pouvait osciller de plus ou moins 20%. Cette fluctuation va se répercuter sur les valeurs d'irradiances. Par exemple pour une valeur d'irradiance de  $4.08.10^5$ W/cm<sup>2</sup>, l'intervalle de confiance se situe entre  $3.2.10^5$  et  $4.9.10^5$ W/cm<sup>2</sup>.

Sur ces graphiques nous pouvons noter les faibles variations des valeurs des seuils de désorption (facteur 2 pour les plus fortes). Elles ne sont donc pas significatives. Nous pouvons donc conclure à des seuils de désorption à peu de chose équivalents pour les molécules de TEA et de TIPA dans les quatre phases dont la valeur moyenne serait de  $4.10^5$ W/cm<sup>2</sup>.

#### 3.5 La détection de la TEA dans un ciment industriel.

Les précédents résultats ont montré que la détection de deux agents de mouture était possible dans toutes les phases minérales constitutives du clinker. Il est donc logique que nous poussions l'analyse plus loin en détectant ces mêmes produits dans un milieu plus complexe : le ciment.

Le ciment à analyser était un ciment provenant de l'usine de Couvrot (référence **CPA-CEM I 52.5R**) dont le broyage a été réalisé avec 470 ppm de «cloter 5903 », qui est un agent de mouture industriel composé essentiellement d'acétate de TEA (80% + 20% d'eau).



Figure III-18. Spectres FTMS en Désorption laser d'un ciment d'usine brové avec un agent de mouture industriel avec une irradiance de 5.10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup>.

La figure III-18 montre le spectre FTMS de ce ciment. Nous constatons que le pic de photofragmentation est toujours prépondérant (comme dans les phases minérales).

Cependant le rapport entre celui ci et le pic moléculaire est légèrement plus important. Nous pouvons noter, en outre, la détection du pic M<sup>+</sup> qui jusqu'alors n'était pas détecté.

Il y aurait donc, dans ce cas, désorption avec photofragmentation mais aussi en plus faible proportion, une photoionisation en phase gazeuse suivie d'une fragmentation.

#### 4. Conclusions

Nous avons montré que la détection in situ des agents de mouture par FT/ICR/MS en désorption laser était possible aussi bien dans les quatre phases minérales du clinker que dans un ciment d'usine.

Nous avons pu mettre en évidence plusieurs points intéressants, cependant nous ne sommes pas encore en mesure d'évaluer les types d'interactions mises en jeu.

✓ La comparaison entre les spectres des phases pures broyées avec l'eau et les spectres de ces mêmes phases broyées avec nos deux agents de mouture ne montre pas de différences notables du point de vue minéral.

 $\checkmark$  A la longueur d'onde de 193 nm (6.14eV), les pics de photofragmentations (m/z=118 pour la TEA et m/z=146 pour la TIPA) sont détectés majoritairement.

✓Les seuils de désorptions de la TEA et de la TIPA sont relativement équivalents. Nous avons montré que l'irradiance minimale de désorption était de l'ordre de  $4.10^5$  W/cm<sup>2</sup>. De plus, leur mesure ne fait pas apparaître de variations importantes d'une phase à l'autre, mis à part le cas de C<sub>3</sub>A TIPA dont la valeur d'irradiance minimale de désorption est deux fois supérieure aux autres. Nous considérons cependant cette valeur dans l'intervalle de confiance de la mesure étant donné les fluctuations de l'énergie du laser.

Par contre si l'on se réfère aux intensités des pics caractéristiques de la TEA ou de la TIPA (ce sont les intensités moyennes du pic le plus intense pour des irradiances comprises entre  $5.10^6$  et  $5.10^7$  W/cm<sup>2</sup>), nous notons l'apparition de deux groupes de composés :

le premier est composé des phases  $\underline{C_3A}$  et  $\underline{C_3S}$ , dans lesquelles la détection des agents de mouture se fait aisément (voir tableau ci-dessous). Le rapport signal sur bruit est excellent et les calibrations sont généralement très bonnes (de l'ordre du millième d' uma près).

	TEA	TIPA
C₁AF	118 (2207,5)	146 (894,5)
C <sub>3</sub> S	118 (4969,6)	146 (3216,7)
C <sub>3</sub> A	118 (5220,3)	146 (5210,7)
C <sub>2</sub> S	118 (1208,5)	146 (610,3)
ciment	118 (600)	

Tableau III-8. Comparaison de l'intensité des pics de la TEA et de la TIPA dans les quatre phases minérales et dans un ciment industriel (broyé avec de l'acétate de TEA).

Le second groupe, composé des phases  $\underline{C_{\pm}AF}$  et  $\underline{C_{2}S}$ , permet également de détecter les agents de mouture mais d'une manière beaucoup moins sensible. Le rapport signal sur bruit n'est pas très bon et les calibrations sont de l'ordre de la dizaine de millième d'uma près.

Par spectrophotométrie UV/Vis, nous avons pu constater que les phases  $C_3S$  et  $C_3A$  possédaient un pourcentage de réflexion très faible à la longueur d'onde de 193 nm.

Ces deux phases possèdent donc un coefficient d'absorption important à cette longueur d'onde, pouvant jouer le rôle de matrice par transfert d'énergie de la phase vers les molécules organiques. Celles ci seraient donc plus facilement désorbées.

Au regard de l'intensité des photofragments dans la phase  $C_2S$  (phase qui a un plus faible pourcentage de réflexion à 193 nm), cette hypothèse pourrait être consolidée.

Cependant, l'intensité des pics de photofragments dans  $C_4AF$  ne corrobore pas cette hypothèse. En effet, cette phase est celle qui absorbe le plus à notre longueur d'onde. C'est donc au sein de celle ci que l'effet matrice de la phase minérale devrait être le plus fort. Les résultats nous démontrent le contraire.

Au vue de ces résultats, une autre question peut se poser : La TEA ou la TIPA agissent-elles sur ces phases par un mécanisme impliquant une dégradation chimique ?

Pour répondre à cette question il nous a paru indispensable d'utiliser une méthode qui nous permettrait de détecter ces deux molécules sous forme moléculaire.

Nous avons donc utiliser une méthode d'ionisation douce : La Désorption Ionisation Laser Assistée par Matrice (MALDI).

\*\*\*

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Eloy J.P., Les lasers de puissance –applications, Ed Masson, 1985
- [2] Hercules D.M., J. Microchemical, 38, 3, 1988
- [3] Lazare S., Granier V., Laser Chem., 10, 25, 1989

# IV - Transposition d'une méthode d'ionisation douce à l'analyse des agents de mouture : La MALDI.

#### 1. La désorption Laser assistée par matrice

C'est en 1988 que le concept de Désorption/Ionisation Laser assistée par Matrice (MALDI) apparaît pour la première fois, simultanément dans les travaux de Hillenkamp et coll.[1] et dans ceux de Tanaka et coll.[2]. La particularité de cette technique est de permettre le passage en phase gazeuse de molécules à détecter sous forme intactes en les incluant dans une matrice. Cette dernière doit en outre posséder une forte absorption à la longueur d'onde du laser incident.

Les travaux de Tanaka ont permis de dépasser les limites en masses de la désorption laser classique (environ 1000u.). Il a dissous des polypeptides dans du glycerol et il a mélangé cette solution avec des particules de cobalt finement divisées (300A). La longueur d'onde utilisée était de 337 nm.

Dans les travaux de Hillenkamp, l'échantillon est dilué dans un composé organique de faible masse moléculaire cristallisé, l'acide nicotinique, présentant une forte absorption à la longueur d'onde du laser incident (266 nm). Elle est apparue plus sensible et plus facile à mettre en œuvre.

Le premier spectromètre de masse couplée à cette technique d'ionisation a été un spectromètre de masse à temps de vol [3]. Par la suite, d'autres séparateurs ont été testés tels que les spectromètres de masse à transformée de Fourier à résonance cyclotronique des ions (FT-ICR-MS) [4] ou les pièges à ions[5]. Ces deux types de couplages sont intéressants car ils permettent en outre d'obtenir des résolutions plus importantes et d'effectuer des études dites de MS/MS [6].

Nos études ont été réalisées au laboratoire avec un couplage MALDI/FTMS. Cependant la méthode de préparation des échantillons diffère de celle de Hillenkamp. Nous développerons ceci dans les prochains paragraphes.

#### 1.1. Principe de la Désorption Laser Assistée par Matrice.

Les échantillons sont préparés en mélangeant en solution une faible quantité de molécules cibles avec un excès de matrice. Le solvant est ensuite évaporé. Le dépôt solide cristallisé résultant est irradié par un laser à impulsions dont la longueur d'onde correspond à une bande d'absorption de la matrice. Pour obtenir un résultat maximal, il est préférable que la molécule cible à analyser n'absorbe pas à cette longueur d'onde.

En MALDI, l'excès de matrice par rapport à la molécule cible fait que les photons du laser rencontre statistiquement plus de molécules de matrices que de molécules cibles. L'énergie du photon est finalement dispersé à travers les énergies de vibration des molécules de matrices.

Le complexe formé entre la molécule cible et la matrice est excité puis par relaxation entre l'état excité de la matrice et la molécule cible nous avons un transfert de protons ou d'électrons. Les liaisons entre ces deux molécules se rompent et il y a libération de la molécule cible sous forme protonée (figure III-1).



Figure III-1. Schéma général représentant l'absorption des photons par la matrice MALDI, conduisant en phase gazeuse à l'ionisation et la formation d'ions moléculaires stables.

Les principaux atouts de cette méthode sont :

- Les ions émis sont majoritairement les ions moléculaires (M+H)<sup>+</sup> en mode positif ou (M-H)<sup>-</sup> en mode négatif ou bien encore les pseudomoléculaires (M+Na)<sup>+</sup> et (M+K)<sup>+</sup>,
- la faible détection de fragments,
- la sensibilité élevée,
- la rapidité et la simplicité de mise en œuvre.

Les principales difficultés rencontrées avec les expériences MALDI proviennent de la faible résolution des pics. Ceci est du à la présence de pics satellites résultant de cationisations multiples et de la présence d'adduits de matrice.



#### 1.2. La préparation des échantillons

généralement, la technique MALDI nécessite la mise en solution de la molécule cible et de la matrice; ces deux solutions étant ensuite mélangées volume à volume.

Dans notre cas particulier, il s'agit d'ioniser préférentiellement les molécules cibles présentes dans une phase minérale. Il ne s'agira donc pas exactement d'une véritable désorption laser assistée par matrice.

100 mg de chacune des phases minérales broyées en présence de 500 ppm de TEA ou de TIPA sont compactés et disposés sur le porte échantillon. Une solution de 100µl de matrice MALDI en concentration saturante (proche du produit de solubilité de la matrice) est ensuite déposée sur la phase. Après évaporation du solvant, l'échantillon est prêt pour l'analyse.

#### 1.3. La matrice

La matrice est en général un acide organique ou une base, qui à l'état excité, peut se comporter comme un acide [7] qui enrobe la molécule cible. Nous passerons en revue, au fur et à mesure de leur utilisation, les différentes matrices qui nous ont été utiles dans ce travail ainsi que les critères de sélection.

Cependant, les critères de choix d'une bonne matrice MALDI sont généralement variés. En effet une telle matrice doit :

- favoriser la séparation des molécules cibles les unes des autres. Dans notre cas, ces molécules ont déjà dispersées dans la phase minérale. L'action de la matrice MALDI s'additionnera donc à la précédente.
- être soluble dans des solvants compatibles avec ceux utilisés pour la molécule cible. Des essais de solubilité ont montré que le meilleur solvant pour la TEA et la TIPA était le méthanol. Celui-ci est également un bon solvant pour les matrices utilisées.
- avoir un coefficient d'absorption molaire élevé à la longueur d'onde du laser utilisé afin d'absorber préférentiellement les photons.
- permettre la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires favorisant les transferts d'énergie au sein de l'échantillon.
- favoriser l'ionisation en induisant notamment des transferts de protons de la matrice vers la molécule cible.
### 1.4. Mécanismes du MALDI

Les mécanismes de cette méthode sont encore relativement mal connus. Elle a en effet été développée de façon empirique. Cependant, de nombreux chercheurs travaillent sur ces mécanismes. Nous allons exposer ci-dessous un bref bilan des connaissances sur le sujet.

Il semblerait que de nombreux paramètres influencent le phénomène MALDI. On a notamment étudié les effets de l'irradiance [8,9], de la longueur d'onde [9] et de la durée de l'impulsion laser [10] sur le rendement d'ions. Les auteurs ont constaté que de bons résultats étaient obtenus uniquement dans une gamme d'irradiances très étroites supérieures ou égales au seuil de formation des ions qui est typiquement de  $10^6$  à  $10^7$  W/cm<sup>2</sup> selon la longueur d'onde et l'échantillon analysé.

Une des hypothèses, la plus communément admise, est basée sur un transfert de protons des molécules de matrices excitées vers la molécule cible.

Soit une molécule de matrice mH (notation rendant compte de la présence d'un atome d'hydrogène labile dans la molécule) et une molécule cible M.

La molécule mH sous l'effet de l'impulsion laser absorbe les photons et se retrouve dans un état excités :

 $mH \longrightarrow mH^*$ 

Les molécules mH\*, ainsi excitées, possèdent un excès d'énergie qui est ensuite redistribué soit par fragmentation, soit par transfert d'énergie vibrationnelle aux molécules cibles et de matrices environnantes.

Il s'ensuit une transition de phase instantanée d'un petit volume de l'échantillon au cours de laquelle il y a co-éjection de molécules de matrices intactes ou fragmentées et de molécules cibles intactes sous forme gazeuse. Le gaz résultant de cette éjection de matière subit alors une expansion adiabatique dans le vide sous la forme d'un jet supersonique.

C'est dans ce gaz en expansion qu'est supposé intervenir l'ionisation des molécules cibles par réaction acide/base [12].

$$mH^* + M \longrightarrow m^* + (M+H)^*$$

 $mH^* + MH \longrightarrow m + (MH+H)^*$ 

Les molécules de matrices excitées agissent comme des acides, transférant leur(s) proton(s) aux molécules cibles ou à d'autres molécules de matrices.

Dans un premier temps, nous allons mettre à profit cette méthode pour réaliser la détection des molécules d'agents d'agent de mouture sous forme intacte dans les différentes phases avec lesquelles elles auront été broyées.

Pour ce faire nous testerons deux longueurs d'onde du laser.

La première, 193 nm, qui correspond au maximum d'absorption des phases minérales. En utilisant la technique MALDI, nous tenterons de montrer si une éventuelle dégradation chimique des molécules d'agents de mouture intervient au cours du broyage.

Si tel est le cas, nous ne devrions pas observer les pics moléculaires de nos deux agents de mouture.

A l'inverse, si les pics moléculaires sont observés, nous prouverons que ces adjuvants n'agissent pas sur le broyage par une dégradation chimique.

A ce titre, la seconde longueur d'onde, 355nm, sera très intéressante. En effet, il s'agit d'un domaine de faible absorption des phases minérales. C'est en soumettant plusieurs matrices MALDI dont le choix repose sur leur propriétés acido-basiques que nous déterminerons les sites d'adsorption des agents de mouture sur les phases minérales.

## 2. La détection des agents de mouture par la technique MALDI

# 2.1 Choix d'une matrice à 193 nm : domaine de forte absorption des phases.

C'est la découverte de la spectrométrie de masse par désorption plasma (PDMS) par Macfarlane et Torgesson [11] qui a permis la première utilisation de membranes nitrocellulosiques comme porte substrat [12].

A 193 nm, une étude par spectrophotométrie UV montre que la nitrocellulose présente une bande d'absorption intense (figure III-2). Cette molécule a depuis fait l'objet de nombreuses études [13, 14, 15] et elle est maintenant couramment utilisée à cette longueur d'onde. Ces auteurs ont étudié la désorption laser de composés divers tels que la gramicidine S (protéine)[13] ou encore pour le séquençage de l'ADN[15]. Dans sa thèse, Pascal Manuelli a démontré l'utilité d'une telle molécule dans la désorption laser assistée par matrice [16].

Ceci est en accord avec le principe de la MALDI, puisqu'une bonne matrice doit posseder un fort coefficient d'absorption à la longueur d'onde du laser.



Figure III-2. spectre de réflexion de la nitrocellulose en phase solide

La forte absorption des phases minérales à cette longueur d'onde vient s'ajouter à celle de la nitrocellulose. Leurs effets cumulés devraient nous permettre d'obtenir un bon effet MALDI.

Nous avons travaillé sur des pastilles de 100 mg de phases dopées en agent de mouture. Une couche de 100  $\mu$ l de matrice a ensuite été déposée à la surface de l'échantillon. Après évaporation du solvant, l'échantillon est placé dans le spectromètre pour analyse.

Les paramètres expérimentaux relatifs à l'analyse FTMS étaient les suivants :

Chaque spectre représentatif est le résultat de l'accumulation de 10 impacts laser. Le potentiel de piégeage était de +2Volts (+4Volts pendant l'ionisation). Aucune éjection n'a été nécessaire. L'acquisition des données a été faite sur 32000 points avec une vitesse de balayage en radio fréquence de 2000 Hz/us.

## 2.2 Les phases broyées avec la TEA

Contrairement à la désorption laser classique, la désorption laser assistée par matrice nous a permis d'observer de multiples pics de masse caractérisant la molécule de TEA (tableau III-1). D'autre part nous observons deux groupes de phases caractérisées par deux empreintes spectrales différentes.

En effet, pour C<sub>3</sub>S et C<sub>3</sub>A, les pics correspondant à  $(M-3H)^+$ ,  $(M-H)^+$  et  $(M+H)^+$  sont prédominants (figure III-3). Pour les deux autres (C<sub>2</sub>S et C<sub>4</sub>AF), le pic de photofragmentation prédomine (M-CH<sub>2</sub>OH)<sup>+</sup>, mais le pic moléculaire est toujours détecté (figure III-3).

Cha	vitre l'	V -	transposition	d'une	méthode d	l'ionisation	douce à l	l'analyse	des age	ents de	mouture :	la M	MAL	.DI
									C)					

m/z	ion correspondant
118	(M-CH,OH) <sup>+</sup>
130	$R_{2}N-CH=CH^{+}$
132	$(M-H,O+H)^{+}$
146	$(M-3H)^+$
148	$(M-H)^+$
150	$(M+H)^+$
172	$(M+Na)^{+}$
188	$(M+K)^+$





Figure III-3. Spectres MALDI des phases dopées en TEA avec une matrice de nitrocellulose

### 2.3 Les phases broyées avec la TIPA

Tout comme pour la TEA, grâce à la MALDI, la TIPA peut être détectée par de nombreux pics caractéristiques de cette molécule (tableau III-2). En ce qui concerne les empreintes spectrales, les pics quasimoléculaire  $(M+H)^+$  et  $(M-H)^+$  sont pour chaque phase prédominants (figure III-4).

the second s	
m/z	ion correspondant
146	$(M-CH_2OH)^+$
172	R <sub>2</sub> N-CH=CH-CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
174	$(M-H_2O+H)^+$
188	(M-3H)+
190	(M-H)+
192	$(M+H)^+$
208	(M+OH)+
214	$(M+Na)^+$





Figure III-4. Spectres MALDI des phases dopées en TIPA en utilisant une matrice de nitrocellulose

# 2.4 Évaluation du seuil de détection de la TEA dans un ciment de laboratoire.

Afin d'évaluer la limite de détection, un ciment de laboratoire (clinker + gypse) a été broyé avec différentes concentrations en TEA (1000, 500 et 350 ppm). Nous avons ensuite respecté le protocole décrit précédemment. Les résultats montrent que la TEA est détectable dans ces trois moutures.

Nous pouvons constater qu'il existe une linéarité entre l'abondance des pics de la TEA et la concentration en TEA dans l'échantillon. Cependant, il faut rester prudent, une étude statistique de la variation de l'abondance en fonction du nombre d'impact nous donnant un écart type d'environ 20% sur la mesure. Nous pouvons néanmoins extrapoler et en déduire un seuil de détection des agents de mouture d'environ 150 ppm (figure III-5).



Figure III-5. Spectres FTMS/MALDI à 193 nm de trois ciments de laboratoires broyés avec 1) 1000 ppm, 2) 500 ppm, 3) 350 ppm de TEA avec un dépôt de nitrocellulose.

Chapitre IV – transposition d'une méthode d'ionisation douce à l'analyse des agents de mouture : la MALDI

# *2.5 Détection d'un agent de mouture dans un ciment industriel par MALDI.*

L'analyse MALDI du ciment industriel étudié précédemment en désorption laser nous montre que l'agent de mouture est détecté par la présence de son pic moléculaire  $(M+H)^+$ .(figure III-6).



Figure III-6. Analyse MALDI d'un ciment industriel

La concentration en TEA de ce ciment avant broyage était initialement de 240 ppm. Cependant nous verrons par l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (chapitre 6) que ce ciment a été dosé à 10 ppm en TEA. Ceci implique une forte dégradation de cette molécule lors du broyage et montre que le seuil de détection de cette molécule par FTMS est très inférieur à 10 ppm.

## 2.6 Conclusions

Dans cette partie, le but était essentiellement de développer et d'améliorer la détection des agents de mouture dans les phases minérales du clinker et dans le ciment. La spectrométrie de masse à transformée de Fourier devient dans ce cas un parfait outil de caractérisation des molécules organiques présentes dans les matrices minérales complexes comme le ciment. D'autre part, nous avons démontré que l'usage d'une méthode d'ionisation douce (la Désorption laser assistée par matrice) permet d'obtenir un surplus d'informations structurales quant à la molécule présente à l'état de traces. Par ailleurs, puisque ces molécules sont détectées le plus souvent sous forme moléculaire, le processus du broyage n'implique pas forcément leur dégradation.

Cependant la simple détection de ces molécules ne suffit pas, il faut comprendre quel est leur mécanisme d'action. Quel rôle tient la phase et quel(les) phase(s) a la plus forte interaction avec l'agent de mouture ? Afin d'appréhender ces mécanismes, nous avons travaillé la longueur d'onde du laser de 355 nm (en Désorption Laser et en Désorption Laser assistée par Matrice).

# 3. Etude des phases broyées avec les agents de mouture à 355 nm en désorption Laser.

Nous avons au préalable fait l'analyse, d'une part des phases pures et d'autre part de ces même phases broyées en présence de TEA et de TIPA. Comme nous l'avons déjà fait à la longueur d'onde de 193 nm, ce travail nous permet de disposer des empreintes spectrales des différentes phases pures. De plus, nous verrons que l'analyse des phases broyées avec les agents de mouture est destinée à prouver l'importance de l'utilisation de la technique MALDI à cette longueur d'onde. En effet, ces quatre phases minérales préalablement broyées en présence des deux agents de mouture seront analysées par MALDI en utilisant des matrices adéquates.

Nous montrerons que cette longueur d'onde, comparée à la précédente, laisse entrevoir de probables mécanismes d'action des agents de mouture.

# 3.1 Analyse des phases pures

En utilisant une séquence d'excitation/détection standardisée, la différenciation entre les quatre phases minérales n'est pas possible sauf pour C<sub>4</sub>AF qui est trahi par la détection du fer. L'analyse, selon ce mode des quatre phases, montre uniquement la présence du calcium sous sa forme Ca<sup>+</sup> (Figure III-7).



Figure III-7. analyse des quatre phases minérales à 355 nm en mode standard.

#### 3.1.1 Optimisation des paramètres.

Afin de pallier la prédominance de l'ion Ca<sup>+</sup> et permettre ainsi d'observer d'autres pics caractéristiques, nous avons crée une séquence d'excitation /détection originale. Elle est composée de plusieurs étapes :

• L'ionisation, pendant laquelle l'impulsion laser a lieu et qui dure 1ms.

• Un délai d'ionisation qui permet aux ions d'être piégés ou de réagir avec d'autres espèces.

• Une étape d'éjection des ions ayant une masse sur charge comprise entre 36 et 45 uma. Cet intervalle nous permet d'éliminer les ions calcium et leur isotope 44 ainsi que les ions potassium fréquemment présents.

• Un délai qui permet d'optimiser les éjections d'une durée de 0.1 ms (délai durant lequel les ions « génants » peuvent être tous éjéctés).

• L'étape d'excitation des masses comprises entre 17.6 uma et 1000uma soit entre 46635 Hz et 2748759Hz.

L'excitation doit être rapide (afin de pouvoir rassembler les ions de même masse en « paquets d'ions») et la vitesse de balayage en radiofréquence a été fixée à 2000Hz/µs. Afin d'éviter d'éventuel perturbations du signal, nous l'avons atténué de 2dB.

• Enfin l'ultime étape, la détection des masses comprises entre 17.6 et 1000 uma sur 32000 points avec une vitesse d'acquisition des données de 5333.22kHz et une atténuation du signal de 8dB.

Cette séquence a une durée totale de 1 seconde. Le potentiel de piégeage des ions a été fixé à +1.5V pour les ions positifs et -4.0 V pour les ions négatifs.

Une étude préalable du nombre de pics caractéristiques en fonction de l'irradiance laser a montré que les meilleurs résultats se situaient aux alentours de  $1.8 \ 10^7 \ W/cm^2$ .

Cette irradiance constitue notre référence pour l'étude des phases minérales. Elle va permettre une meilleure analyse des phases pures et des phases broyées avec les agents de mouture.

#### 3.1.2 Le silicate tricalcique :C<sub>3</sub>S ( 3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)

L'analyse de C<sub>3</sub>S (Figure III-8) montre une prédominance de CaO<sup>+</sup> et de plusieurs agrégats : Ca<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ca<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> ainsi que leurs formes protonées CaOH<sup>+</sup> et Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>. Nous notons également la présence de deux autres agrégats plus faiblement représentés. Ce sont des agrégats de Calcium, d'oxygène, de silicium et d'hydrogène, de formule CaO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> (m/z= 159) et CaO<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>(m/z=175).

Chapitre IV – transposition d'une méthode d'ionisation douce à l'analyse des agents de mouture : la MALDI



Figure III-8. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>3</sub>S pur.



La composition chimique de cette phase est très proche de la précédente. L'analyse FTMS nous en donne la preuve puisque nous retrouvons pratiquement la même empreinte spectrale (Figure III-9). Les seules variables sont une plus faible abondance des pics hydrogénés CaOH<sup>+</sup> et Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup> et la disparition des agrégats silicés. C'est d'ailleurs cette particularité qui nous permet de faire la différence entre les deux phases silicatées.



Figure III-9. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>2</sub>S pur

#### 3.1.4 L'aluminate tricalcique :C<sub>3</sub>A ( 3 CaO, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'analyse de cette phase nous permet d'observer de nettes différences avec les deux précedentes (Figure III-10). En effet, en disséquant le spectre, nous constatons l'apparition d'une empreinte similaire à  $C_3S$  et  $C_2S$  (pics 56, 57, 96, 112, 113) à laquelle s'ajoute deux familles d'agrégats :  $Ca_xO_xAl^+$  et  $Ca_xO_{x+1}Al^+$ , x = 1 ou 2.

Ces agrégats montrent l'imbrication des atomes d'aluminium dans le réseau cristallin de cette phase.

D'autre part, une deuxième génération d'agrégat est détectée, il s'agit des pic139 et 211 qui sont le résultat de l'agrégation d'un CaO sur les espèces décrites précédemment.



Figure III-10. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>3</sub>A pur.

3.1.5 L'alumino ferrite tétracalcique :C4AF ( 4 CaO, 1 Al2O3, 1 Fe2O3)

Cette phase est celle qui recèle le plus d'informations. De nombreuses familles d'agrégats sont dénombrées (5 au total) et nous détectons jusqu'à la quatrième générations selon la famille. Cette phase est plus sensible à l'énergie du laser car elle possède une bande d'absorption à cette longueur d'onde. (Figure III-11)

Les quatre familles d'agrégats sont les suivantes :

1)  $Ca_xO_x$ 2)  $Ca_xO_xAl^+$ 3)  $Ca_xO_{x+1}Al^+$ 3)  $FeO-Ca_xO_{x+1}H^+$ 4)  $Al_2O_3-Fe_3O_2-Ca_xO_xH^+$ 

Pour la quatrième, nous détectons jusqu'à la quatrième génération d'agrégat par ajout de CaO. La deuxième ne donne que 3 générations quant à la dernière elle n'en donne qu'une.

Néanmoins tous ces agrégats suffisent parfaitement à caractériser la phase  $C_4AF$  et à la différencier de toutes les autres.



Figure III-11. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>4</sub>AF pur

#### **3.1.6 Conclusions**

L'analyse des phases pures à 355 nm permet de mettre en évidence les structures élémentaires présentes dans ces phases (Ca, Al, Fe, Si, CaO, ...).

L'oxyde de calcium, majoritairement présent dans toutes les phases, l'est également sur les spectres FTMS, sous forme CaO<sup>+</sup>.

Il n'y a que dans la phase alumino ferrique ( $C_4AF$ ) que cet ion n'est pas majoritaire.

Nous sommes en mesure de différencier les phases silicatées ( $C_3S$  et  $C_2S$ ) des phases aluminées ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ) grâce à la détection, dans ces dernières, d'agrégats entre CaO et Al, de forme  $Ca_xO_yAl^+$ .

La différenciation des phases silicatées est plus difficile car leurs empreintes spectrales sont très proches. Seuls quelques pics d'agrégats silicés permettent d'effectuer la caractérisation de  $C_3S$  au détriment de  $C_2S$ .

En ce qui concerne les phases aluminées, la différence est plus remarquable. Ces phases peuvent être identifiées grâce au nombre d'agrégats détectés et à leur composition.

ions	m/z	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S		C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
C	20.04 *		*	sk	*	
Ca	39.90 *	621		500	525	50
CaO	55,950957	021		398	323	52
CaOH	56,964782	409		93	201	145
Ca <sub>2</sub> O	95,918621	587		455	485	145
$Ca_2O_2$	111,914258	94		68	41	34
$Ca_3O_2$	151,877054			18	[]/	
$Ca_2O_2H$	112,920908	170		33		41
CaOSi <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	158,906128	36				27
CaO <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	174,901043	19				
CaOAI	82,938497				374	54
Ca <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Al	138,896003				31	
Ca <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al	154,890918				238	664
Ca <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Al	210,848424				34	323
Ca <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Al	266,80593					93
Ca <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Al	322,763436					48
Ca <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe	183,844317					17
FeO-Ca <sub>3</sub> O <sub>4</sub> H	256,843436					18
FeO-Ca <sub>4</sub> O <sub>5</sub> H	312,762069					43
FeO-Ca <sub>5</sub> O <sub>6</sub>						
FeO-Ca <sub>5</sub> O <sub>6</sub> H	368,719575					95
FeO-Ca <sub>6</sub> O <sub>7</sub>						
FeO-Ca <sub>6</sub> O <sub>7</sub> H	424,677081					88
FeO-Ca <sub>7</sub> O <sub>8</sub> H	480,634587					43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeH	158,89004					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe-CaOH	214,847546					26
AlpO3-Fe3O2-	414.66476					19
Ca <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H						
AlpO3-Fe3O2-	470,622266					37
Ca <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H	6 7 1 1					
AlpO3-Fe3O2-	526,579772					50
Ca.O.H						

Le tableau III-3 (ci-dessous) fait état des différents ions détectés dans chacune des phases minérales et de leur abondance (x  $10^6$ ).

Tableau III-3. tableau récapitulatif des ions détectés dans les phases minérales.

L'objectif principal de cette partie était d'obtenir des empreintes spectrales spécifiques à chacune des quatre phases minérales afin de pouvoir les caractériser.

L'analyse des phases pures était avant tout un préambule à l'étude de ces même phases broyées avec la triéthanolamine et la triisopropanolamine.

# 3.2 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TEA

#### 3.2.1 Le silicate tricalcique :C<sub>3</sub>S ( 3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)

Dans le spectre de C<sub>3</sub>S TEA (Figure III-12), il ne subsiste que 4 pics caractéristiques de C<sub>3</sub>S pur, les autres ne sont pas détectés. Il s'agit de CaO<sup>+</sup>, CaOH<sup>+</sup>, Ca<sub>2</sub>O<sup>+</sup> et de Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. A cette longueur d'onde, aucun pic caractérisant une présence de triéthanolamine n'est détecté et cela même en diminuant l'irradiance.



Figure III-12. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>3</sub>S TEA

#### 3.2.2 Le silicate bicalcique :C<sub>2</sub>S ( 3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)

Le spectre du C<sub>2</sub>S broyé avec la TEA ressemble en tout point au précédent (C<sub>3</sub>S TEA) hormis une intensité des pics plus importante et un rapport CaO/CaOH légèrement plus faible. De même, la triéthanolamine n'est toujours pas détectée (Figure III-13).



Figure III-13. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>2</sub>S TEA

# 3.2.3 L'aluminate tricalcique : $C_3A$ ( 3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)

Cette phase broyée avec la TEA se comporte différemment de la phase pure. CaO et CaOH, majoritaires dans la phase pure, ne le sont plus en présence de TEA.  $Ca_2O_3Al^+$  devient majoritaire, bien que son intensité absolue soit faible. Le nombre d'agrégats est plus faible et la TEA n'est pas détectée (figure III-14).



Figure III-14. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>3</sub>A TEA

#### 3.2.4 L'alumino ferrite tétracalcique :C<sub>4</sub>AF ( 4 CaO, 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La phase pure se singularisait déjà de toutes les autres par le nombre des agrégats détectés. Lorsqu'elle est broyée avec la triéthanolamine, nous ne détectons plus aucun agrégat.

Par contre, nous observons deux pics caractéristiques de la triéthanolamine. Ce sont deux pics quasimoléculaire correspondant à  $(M+Na)^+$ , m/z = 172 et à  $(M+K)^+$ , m/z = 188 de faibles intensité (Figure III-15).

D'autre part les pics protonés  $CaOH^+$ ,  $Ca_2OH^+$  et  $Ca_2O_2H^+$  sont majoritaires contrairement à la phase pure.

Le pic à m/z=133 correspond au Cesium. Il s'agit d'une pollution temporaire du spectromètre.



Figure III-15. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>4</sub>AF TEA

### 3.3 Analyse des phases minérales broyées avec 500 ppm de TIPA

#### 3.3.1 Le silicate tricalcique C<sub>3</sub>S et le silicate bicalcique C<sub>2</sub>S

Tout comme le broyage avec la TEA, ces deux phases présentent peu de différences avec les phases pures.

La distinction entre les phases pures, faite à partir de deux agrégats silicés présent dans  $C_3S$ , n'est plus possible en présence de TIPA. Le nombre de pics caractéristiques est d'ailleurs plus faible (Figure III-16a et b). La molécule de triisopropanolamine n'est pas détectée dans ces phases.

Chapitre IV – transposition d'une méthode d'ionisation douce à l'analyse des agents de mouture : la MALDI



Figure III-16. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de a) $C_3S$  TIPA et b) $C_2S$  TIPA

3.3.2 L'aluminate tricalcique : $C_3A$  ( 3 CaO, 1 SiO<sub>2</sub>)

Contrairement à la mouture avec la TEA, le spectre caractéristique de C<sub>3</sub>A TIPA ne montre pas uniquement la détection de l'agrégat  $Ca_2O_3Al^+$ .

L'analyse de cette mouture se rapproche plus de la phase pure cependant avec des rapports entre les pics différents. Nous retrouvons tous les pics caractéristiques de la phase pure.

Les rapports 83/139 (CaOAl/Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Al) et 155/211 (Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al/Ca<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Al) sont les mêmes. Seul le rapport CaO/Ca<sub>2</sub>O est inversé. La TIPA n'est cependant pas détectée dans cette phase. (Figure III-17)



Figure III-17. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>3</sub>A TIPA

#### 3.3.3 L'alumino ferrite tétracalcique : C<sub>4</sub>AF ( 4 CaO, 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Comme la TEA, la molécule de TIPA est faiblement détectée dans cette phase minérale (Figure III-18). Le reste du spectre est très semblable.

Nous observons nettement moins d'agrégats que dans la phase pure et ceux détectés sont essentiellement sous forme protonés (CaOH, Ca<sub>2</sub>OH, Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H).



Figure III-18. Spectre représentatif en FTMS à 355 nm de C<sub>4</sub>AF TIPA

# 3.4 Conclusion

L'étude des phases minérales broyées avec 500 ppm de triéthanolamine et avec la même quantité de triisopropanolamine montre que ces molécules ne sont pratiquement pas détectables. Une seule phase fait exception, C<sub>4</sub>AF, dans laquelle la TEA et la TIPA sont faiblement détectées. Ceci s'explique par le fait que cette phase absorbe le rayonnement lumineux dans cette gamme de longueur d'onde.

L'analyse des phases silicatées broyées avec la TEA ou la TIPA ne montre pas de différence avec les phases pures. Il semble cependant qu'en présence de ces deux molécules, nous ayons moins de pics caractérisant les phases.

Par contre, l'empreinte spectrale des phases aluminées change radicalement lorsqu'elles sont broyées avec la triéthanolamine et avec la triisopropanolamine. L'analyse des phases pures nous permettait de dénombrer de nombreux agrégats (surtout pour C<sub>4</sub>AF). Lorsqu'elles sont broyées avec les deux molécules organiques, leur empreinte spectrale change radicalement. Ceci prouve d'ores et déjà que l'addition d'un composé organique, même en faible proportion, modifie la distribution des ions détectés.

Afin d'étudier le pouvoir d'adsorption de la TEA et de la TIPA, nous avons utilisé la technique MALDI (ionisation désorption laser assistée par matrice) en faisant varier la nature de la matrice ainsi que ses propriétés acido-basiques.

# 4. Etude par la technique MALDI de la désorption de la TEA et de la TIPA au sein des phases minérales.

De nombreux auteurs font l'hypothèse d'une adsorption préférentielle des agents de mouture sur certaines phases minéralogiques.

Dans ce chapitre notre approche est différente. Nous allons soumettre aux différentes phases dopées diverses matrices de co-désorption ayant des propriétés physico-chimiques différentes.

Nous savons que certaines phases minérales ont des propriétés tantôt acides  $(C_3S \text{ et } C_2S)$ , tantôt amphotères  $(C_3A \text{ et } C_4AF)$ . Nous allons donc utiliser plusieurs matrices de co-desorption, tantôt acides et tantôt basiques afin d'élucider la nature de la liaison entre les phases minérales et la molécule organique.

Afin d'étudier ces interactions dans les meilleures conditions, nous avons choisi une longueur d'onde : 355 nm. Ce choix est basé sur le fait que nos deux agents de mouture ainsi que les phases n'absorbent pas dans cette gamme donc il n'y aura pas d'ionisation préférentielle de ceux-ci.

# 4.1 choix des matrices

La longueur d'onde de 355 nm est classiquement utilisée pour l'application de la désorption laser assistée par matrice. L'étude par spectrophotométrie UV montre que l'une des meilleures matrices de co-desorption à cette longueur d'onde est l'acide 2,5 dihydroxybenzoique (figure III-19)

Une récente étude sur l'utilisation de matrices basiques par M.C Fitzgerald et al [17] montre l'efficacité de la 4 nitroaniline à 355 nm.

De plus, son étude par spectrophotométrie UV/Vis est en corrélation avec ces résultats puisque cette molécule a un bon coefficient d'absorption à cette longueur d'onde (figure III-19).



Figure III-19. Spectres UV/Vis de l'acide 2,5 dihydroxybenzoique (a) et de la 4 nitroaniline (b) en phase solide (mode réflexion).

# 4.1.1 Action d'une <u>matrice acide</u> sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : l'acide 2,5 dihydroxybenzoique.

Une première étude a consisté à mettre directement en présence la phase minérale broyée avec l'agent de mouture et la matrice de codesorption diluée dans le méthanol, en l'occurrence la 2,5 DHB.

L'étude par FTMS à 355 nm avec une irradiance de  $10^{'}$ W/cm<sup>2</sup> a permis de mettre en évidence deux groupes de phases (Les figures III-20 et III-21 montrent les spectres FTMS des quatre phases broyées avec, respectivement, la TEA et la TIPA) :

- ✓ Le premier groupe est constitué des phases  $C_3S$  et  $C_2S$  dans lesquelles la TEA et la TIPA n'ont pas été détectées. L'empreinte de la matrice est prédominante, le pic à m/z = 193 correspondant au pic  $(M+K)^{\dagger}$  de la matrice. Ce pic pouvait porter à confusion car le pic  $(M+H)^{\dagger}$  de la TIPA a une masse de 192, donc très proche du pic de la matrice. Mais notre appareil, possédant un pouvoir de résolution très élevé, permet de différencier ces deux pic sans ambiguïté.
- ✓ <u>Le second groupe</u> est constitué des phases  $C_{J}A$  et  $C_{J}AF$  où nos deux molécules organiques ont pu y être détectées. En ce qui concerne les phases dopées en TIPA, nous observons un pic à m/z =199 correspondant à (M-CH3+Na)<sup>+</sup> dans la phase C<sub>4</sub>AF.

Les résultats montrent donc une similarité entre les phases broyées avec la TEA et les phases broyées avec la TIPA.



Figure III-20. Spectres MALDI des phases minérales broyées avec la <u>TEA</u> en utilisant une matrice **acide** : la 2,5 DHB (+: réponse positive, -: réponse négative).

Chapitre IV – transposition d'une méthode d'ionisation douce à l'analyse des agents de mouture : la MALDI



Figure III-21. Spectres MALDI des phases minérales broyées avec la <u>TIPA</u> en utilisant une matrice **acide** : la 2,5 DHB (+: réponse positive, -: réponse négative).

# 4.1.2 Action d'une <u>matrice basique</u> sur les phases broyées avec la TEA et la TIPA : la 4 nitroaniline

L'étude des phases broyées avec la TEA et la TIPA en utilisant une matrice basique a été réalisée avec la même irradiance que précédemment (I=  $10^7 \text{W/cm}^2$ ).

Nous détectons la TEA et la TIPA dans toutes les phases minérales mais avec des degrés plus ou moins importants.

Les figures III-22 et 23 montrent l'action de cette matrice sur les phases minérales broyées respectivement avec la TEA et la TIPA.

Nous mettons également en évidence deux groupes de phases :

- ✓ Les phases  $C_3S$  et  $C_2S$ , pour lesquelles l'intensité du pic  $(M+H)^+$  de la TEA et de la TIPA est la plus importante.
- ✓ Les phases  $C_3A$  et  $C_4AF$ , pour lesquelles l'intensité du pic  $(M+H)^+$  de nos deux agents de mouture est la plus faible avec cependant un signal sur bruit encore plus faible pour  $C_3A$ .

Avec cette matrice basique, nous constatons que les résultats sont similaires quelque soit la molécule organique (TEA ou TIPA).

Mais l'élément le plus important est le fait que les résultats soient <u>inversés</u> par rapport à ceux obtenus avec une matrice acide.

L'agent de mouture est détecté uniquement dans les phases *silicatées* avec une matrice *basique* et il est détecté préférentiellement dans les phases *aluminées* avec une matrice *acide*.



Figure III-22. Spectres MALDI des phases minérales broyées avec la <u>TEA</u> en utilisant une matrice basique : la 4 nitroaniline
(+: réponse positive, - : réponse négative, ε : faible réponse).





# 5. Conclusion

En désorption laser, nous constatons que la longueur d'onde du laser utilisé joue sur le nombre d'espèces ioniques détectées. A 193 nm, nous ne faisions qu'une analyse élémentaire des quatre phases minérales, sans pouvoir véritablement les distinguer. Par contre, à 355 nm, nous recueillons beaucoup plus d'informations. L'analyse des quatre phases nous permet de caractériser chacune d'entre elles et les différencier. De plus, nous montrons que l'addition d'un produit organique, en l'occurrence un agent de mouture, modifie la distribution des ions détectés dans ces phases.

A la longueur d'onde de <u>193 nm</u>, nous avons constaté que l'usage de la désorption laser assistée par matrice (nitrocellulose) permettait de faire la détection des deux adjuvants dans les quatre phases minérales.

D'autre part, nous ne remarquons plus les différences d'intensités notées lors de l'analyse en désorption laser.

L'usage de la nitrocellulose semble donc parfaitement convenir à la caractérisation in situ de la charge organique d'un ciment.

A <u>355 nm</u>, nous avons pu mettre en évidence des comportements différentiels des agents de mouture vis à vis des deux matrices utilisées.

En effet, <u>l'analyse MALDI</u> des quatre phases minérales broyées en présence de TEA ou de TIPA, est radicalement différente selon l'usage d'une matrice acide (l'acide 2,5 dihydroxybenzoique) ou d'une matrice considérée comme basique à l'état solide (la 4 nitroaniline).

La 2,5 DHB permet de faire la détection des deux agents de mouture, principalement dans l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et dans l'aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ); contrairement à la 4 nitroaniline dont l'action est ciblée essentiellement sur le silicate tricalcique et le silicate bicalcique ( $C_3S$  et  $C_2S$ ).

De ces résultats nous est venue l'hypothèse d'une interaction acido-basique entre les agents de mouture et les phases minérales du clinker.

Les phases silicatées  $C_3S$  et  $C_2S$  sont des phases dont certains sites ont des propriétés acides étant donné qu'elles contiennent de la silice (acide de Lewis). Au contraire, les phases  $C_3A$  et  $C_4AF$  ont un élément commun qui est l'alumine à caractère amphotère. Par conséquent, une matrice basique devrait annihiler les interactions entre nos agents de mouture (TEA ou TIPA) et les phases à caractère acide. C'est pour cette raison que l'utilisation d'une telle matrice met en exergue les agents de mouture sur  $C_3S$  et  $C_2S$ .

Au contraire, la matrice acide va, dans une moindre mesure, réduire les interactions entre d'une part nos molécules de TEA et de TIPA et d'autre part les phases ayant des sites amphotères ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ).

Pour être en mesure de vérifier la nature exacte de ces interactions, nous avons mis au point un protocole basé sur l'usage d'un panel de matrice MALDI dont la particularité est de s'étendre sur une large échelle de pKa. Ces travaux font l'objet du prochain chapitre.

\*\*\*

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F., Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Processes, 8A, 935, 1980.
- [2] Tanaka K., waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida S., Yoshida T., Rapid Commun. Mass Spectrom., 2, 151, 1988.
- [3] Chambers D.M., Goeringer D.E., McLuckey S.A., Glish G.L., Anal. Chem., 65, 14, 1993
- [4] Castro J.A., Koster C., Wilkins C., Rapid Commun. Mass Spectrom., 6, 239, 1992.
- [5] Bolbach G., Riahi K., Spiro M., Brunot A., Breton F, Blais J.C., Analusis, 21,10, 1993.
- [6] Blais J.C., Bolbach G., Riahi K., Spiro M., Brunot A., Breton F., J. Chim. Phys., 90, 1399, 1993.
- [8] Ens W., Mao Y., Mayer F., Standing K., rapid commun. Mass spectrom., 5, 177, 1991.
- [9] Overberg A., Karas M., Bahr U., Kaufmann R., Hillenkamp F., Rapid commun. Mass spectrom., 4, 293, 1990.
- [10] Demirev P., Westmann A., Reimann C.T., Hakansson P., Barofsky D., Sundqvist B.U.R., Cheng Y.D., Seibt W., Siegbahn K., Rapid Commun. Mass Spectrom., 6, 187, 1992.
- [11] Macfarlane R.D., Torgesson D.F., Science, 191, 970, 1976.
- [12] Jonsson G.P., Hedin A.B., Hakansson P.L., Sundqvist B.U.R., Save B.G., Nielsen P.F., Roepstorff P., Kamensky I., Lindberg M.S.L., Anal. Chem., 58, 1084-1087, 1986.
- [13] Zhao S., Somayajula V., Sharkey A.G., Hercules D.M., Fresenius J. Anal. Chem., 338, 588-592, 1990.
- [14] Yang Mo, Ramsey J.M., Kim B.J., Rapid Comm. In Mass Spectrom., 10, 311-315, 1996.
- [15] Liu Y.H., Bai J., Liang X., Lubman D.M., Venta P.J., Anal. Chem., 67, 3482-3490, 1995.

Chapitre IV – transposition d'une méthode d'ionisation douce à l'analyse des agents de mouture : la MALDI

- [16] Manuelli P., Thèse de l'Université de Metz, 1995.
- [17] M.C.Fitzgerald, G.R. Parr and L.M. Smith, Anal Chem, 65, 3204-3211, 1993.

Chapitre IV – transposition d'une méthode d'ionisation douce à l'analyse des agents de mouture : la MALDI

V - Les interactions entre les phases minérales, les agents de mouture et les matrices MALDI, influence du pKa du milieu.

Dans le chapitre précédent, grâce à l'utilisation de la technique MALDI, nous avons émis l'hypothèse que des interactions acide-base pourraient être à l'origine des mécanismes d'action des agents de mouture sur les différentes phases minérales du clinker.

Afin d'étayer cette hypothèse, dans ce chapitre, nous allons soumettre aux différentes phases minérales une plus grande variété de matrices sur une gamme de pKa relativement étendue.

A l'issue de ces analyses, nous serons en mesure de proposer un mécanisme d'action des agents de mouture.

# 1.Choix des matrices MALDI

Le choix de telles matrices repose essentiellement sur leur caractère acide ou basique et sur leur capacité à donner des protons.

Pour étudier l'adsorption des molécules organiques sur les phases minérales constitutives du clinker, nous avons utilisé une grande variété de matrices.

Elles ont été choisies en fonction de leur pKa et de leur absorption à 355 nm. Elles sont décrites dans le tableau V-1 ci-dessous.

Nom	Masse	Formule	PKa <sup>1</sup>	ref
Acide 2,5 Dihydroxybenzoique	154.12	$C_7H_6O_4$	3.6	1
Acide. 5 aminosalicylique	153.14	$C_7H_7NO_3$	5.9	2
Acide. 5 nitrosalicylique	183.12	$C_7H_5NO_5$	3.5	3
Acide. 5 Chlorosalicylique	172.57	$C_7H_5ClO_3$	3.6	4
Acide 9 anthracène carboxylique	222.2	$C_{15}H_{10}O_2$	4.3	5
HABA	242.23	$C_{13}H_{10}N_2O_3$	4.8	6
4 nitroaniline	138.13	O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	basique	8
Eponge à proton	214.31	$C_{10}H_6[N(CH_3)_2]_2$	12	9

Tableau V-1. les matrices MALDI utilisées avec leurs spécifications.<sup>1</sup> Les valeurs de pKa ont été déterminées expérimentalement.

Les dérivés de l'acide salicylique sont en général de bonnes matrices MALDI. La plus courante, l'acide 2,5 dihydroxybenzoique est utilisée régulièrement à la longueur d'onde de 355 nm et nous a permis par ailleurs d'élaborer cette hypothèse (cf chap.IV).

On ne dénombre plus le nombre d'articles relatifs à l'utilisation de la 2.5 DHB comme matrice MALDI. Tous affirment qu'elle constitue une excellente matrice MALDI.

Le tableau ci-après (V-2) recense les dérivés de l'acide salicylique que nous avons sélectionnés pour cette étude.



Ces quatre molécules possèdent toutes la même structure de base de l'acide salicylique. Seul le groupement fonctionnel situé en position méta est différent. C'est cette différence qui induit des changements de propriétés acido-basiques. En effet, l'influence de ce groupement fonctionnel est très importante. Dans de telles molécules, les effets mésomères et inductifs vont influencer le caractère plus ou moins labile de l'hydrogène du groupement carboxylique. Ces molécules peuvent être classées par ordre d'acidité croissante (ou de pKa décroissant).

Ac 5 aminosalicylique > Ac 2.5 dihydroxybenzoique > Ac 5 chlorosalicylique > Ac. 5 nitrosalicyliquepKa5.43.63.63.63.63.5

L'acide 2-(4-hydroxyphenylazo) benzoïque (figure V-1) ou HABA, une bonne matrice pour les protéines, les glycoprotéines et autres polymères synthétiques [1], a également été sélectionnée pour notre étude. La fonction hydroxyphenylazo étant fortement électro-attractrice, la molécule perd légèrement de son acidité (pKa = 4.8).



Figure V-1. formule de l'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique.

La 4 nitroaniline (figure V-2), quant à elle, a été choisie pour son caractère basique. M.C. Fitzgerald et al [2] ont démontré l'utilité d'une telle molécule comme matrice dans l'étude d'oligonucléotides. Leurs travaux ont montré que ces molécules s'avéraient intéressantes pour la désorption laser assistée par matrice d'espèces sensibles aux acides.



Figure V-2. formule de la 4nitroaniline.

Généralement, les amines benzéniques sont beaucoup moins basiques que les amines saturées. L'origine de cette différence réside dans la participation du doublet libre de l'azote au système conjugué, dans lequel il est délocalisé avec les doublets  $\pi$  du cycle.

Les substituants qui peuvent stabiliser la base conjuguée par délocalisation (effet mésomère) ou par induction (cas de la 4 nitroaniline) accroissent la dissociation de l'acide conjugué.

L'acide 9 anthracène carboxylique ou 9-ACA (figure V-3) a été étudié par X. Tang et al. [3]. Ces auteurs ont testé ses effets, comme matrice MALDI, sur des polyéthylènes glycols. En générant principalement l'espèce ionique  $(M+Na)^+$ , la 9-ACA a révélé de meilleures performances que beaucoup d'autres matrices conventionnelles. Le pKa relativement moyen de cette molécule (4.3) a permis d'élargir notre gamme de matrice MALDI.



Figure V-3. formule de l'acide 9 anthracène carboxylique

La dernière molécule sélectionnée, le 1,8 Bis-(diméthylamino)-naphtalène (figure V-4), est connue comme étant une éponge à proton [4].



Figure V-4. formule du 1,8 Bis-(diméthylamino)-naphtalène.

Une telle molécule n'a jamais été utilisée comme matrice MALDI mais son caractère fortement basique nous permet de compléter notre éventail de matrice. Un des critères de sélection pour une bonne matrice MALDI est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde du laser utilisé, en l'occurrence 355nm. Une étude par spectrophotométrie UV/Vis de ces huit molécules a permis de vérifier leur coefficient d'absorption à 355 nm.

Les spectres d'absorption de ces molécules sont représentés sur la figure V-5. Les spectres de la 2,5 DHB et de la 4 nitroaniline n'y figurent pas (se reporter au Chapitre 4).

Ces spectres UV/Vis des huit molécules nous montrent qu'elles absorbent toutes dans la gamme de longueur d'onde du rayonnement laser utilisé. Le tableau cidessous (V-3) recense les huit matrices utilisées et compare leur bande d'absorption et de leur pKa.

Matrice	λ max	pKa
Acide. 5 nitrosalicylique	355 nm	3.5
Acide 2,5 Dihydroxybenzoique	355 nm	3.6
Acide. 5 Chlorosalicylique	355 nm	3.6
Acide 9 anthracène carboxylique	355 nm	4.3
HABA	355 nm	4.8
Acide. 5 aminosalicylique	355 nm	5.9
4 nitroaniline	355 nm	1.
Eponge à proton	355 nm	12

Tableau V-3. Classement des huit matrices utilisées en fonction de leur domaine d'absorption et de leur pKa.

la 4 nitroaniline possède un pKa de 1 en milieu aqueux mais elle est considérée comme basique en phase solide



Figure V-5. Spectres UV/Vis des matrices MALDI sélectionnées, a) acide. 5 aminosalicylique, b) acide. 5 chlorosalicylique, c) acide. 5 nitrosalicylique, d) acide 9 anthracène carboxylique, e) HABA, f) éponge à proton.

Nous avons donc à notre disposition un panel de huit matrices sur une gamme de pKa s'étendant de 3.5 à 12.

Préalablement à l'étude systématique sur les quatre phases minérales broyées en présence de TEA et/ou de TIPA, nous avons étudié l'effet de ces matrices sur la désorption des molécules de TEA et de TIPA.

Ce travail était nécessaire pour montrer l'action favorable de chacune de ces matrices sur la désorption de nos agents de mouture pris à l'état pur.
## 2. Le mélange des matrices et des molécules cibles (TEA et TIPA).

## 2.1 La détection de la TEA

Les huit matrices ont été préalablement testées en présence de TEA. Une quantité de 50 $\mu$ g de TEA a été dissout dans 100 $\mu$ l d'une solution de matrice à 10<sup>-1</sup> mol/l dans le méthanol, ce qui représente la quantité de TEA normalement présente dans 100 mg de phase à la concentration de 500 ppm. Cette quantité est celle sur laquelle nous avons travaillé par la suite.

Nous avons ensuite déposé ce mélange sur un porte-échantillon. Après évaporation totale du solvant, il est placé dans le spectromètre pour analyse.

Nous avons réalisé une étude complète en faisant varier divers paramètres relatifs à l'expérimentation FTMS.

Tous ces paramètres vont être décrits et la valeur optimale de chacun d'eux sera exprimée. C'est cette valeur qui sera appliquée pour la suite de l'étude.

- Le potentiel de piégeage des ions est fixé à +1.5 Volt.
- Une séquence d'éjection a été appliquée afin d'éliminer les perturbations engendrées par les ions formés par le porte échantillon lui-même (éjection des masses entre 17.6 et 60 u.).
- Une étude de défocalisation a montré que la valeur optimale de détection se situait aux alentours d'une irradiance laser de 10<sup>7</sup> W/cm<sup>2</sup>.
- La valeur de la vitesse de balayage en radiofréquence, nécessaire à une bonne excitation, est de 2000 Hz/µs.

#### 2.1.1 L'acide 5 nitrosalicylique

En présence de cet acide, pour une irradiance de  $10^7$ W/cm<sup>2</sup>, nous pouvons détecter le pic moléculaire (M+H)<sup>+</sup> de la TEA ; cependant son intensité est relativement faible (figure V-6).

Le transfert protonique a lieu et nous pouvons donc en conclure que l'acide 5 nitrosalicylique joue bien son rôle de matrice MALDI.



Figure V-6. Spectre FTMS de la TEA avec l'acide 5 nitrosalicylique.

2.1.2 L'acide 5 Chlorosalicylique

Dans les mêmes conditions d'analyse, cet acide permet de faire la détection non seulement du pic moléculaire  $(M+H)^+$ , mais aussi du pic quasi moléculaire  $(M+K)^+$  (Figure V-7).



Figure V-7. Spectre FTMS de la TEA avec l'acide 5 chlorosalicylique.

#### 2.1.2 L'acide 2,5 dihydroxybenzoique



Figure V-8. Spectre FTMS de la TEA avec l'acide 2,5 dihydroxybenzoique.

Cet acide, déjà utilisé dans le chapitre précédant est désormais universellement reconnu comme étant une excellente matrice MALDI. Le spectre laisse apparaître un excellent rapport signal sur bruit. Le pic majoritaire est le pic quasimoléculaire  $(M+Na)^+$ . Nous détectons également le pic moléculaire  $(M+H)^+$  et un pic de déshydratation de la TEA  $(M-H_2O + H)^+$  (figure V-8).

### 2.1.3 L'acide 9 anthracène carboxylique

L'usage d'une telle molécule favorise la détection des pics moléculaires et pseudo-moléculaires  $(M+H)^+$  et  $(M+Na)^+$ . Nous observons une très faible représentation du pic de fragmentation à la masse 118  $(M-CH_2OH)^+$  (figure V-9).



Figure V-9. Spectre FTMS de la TEA avec l'acide 9anthracène carboxylique.

## 2.1.4 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique

Cette molécule, qui a déjà fait ses preuves sur des polymères [5], donne d'excellents résultats sur la molécule de triéthanolamine. Nous constatons que les pics moléculaires et quasi-moléculaires sont parfaitement détectés (figure V-10).



Figure V-10. Spectre FTMS de la TEA avec l'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique.

#### 2.1.5 L'acide 5 aminosalicylique

Cet acide, de faible pouvoir acide, se révèle être une bonne matrice puisque le pic moléculaire de la TEA est détecté. Cependant, son intensité est relativement faible et le rapport signal sur bruit est relativement faible (Figure V-11).



Figure V-11. Spectre FTMS de la TEA avec l'acide 5 aminosalicylique.

#### 2.1.6 La 4 nitroaniline

Cette matrice basique [6] permet de détecter essentiellement le pic moléculaire de la TEA  $(M+H)^+$  avec une intensité importante. De plus, la résolution atteinte est excellente (Figure V-12).



Figure V-12. Spectre FTMS de la TEA avec la 4 nitroaniline.

#### 2.1.7 Le 1,8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton.

La basicité de cette molécule ne devrait pas nous permettre d'observer des transferts de protons, cependant le spectre (figure V-13) montre que c'est possible. En effet, nous détectons les pics moléculaires et quasi-moléculaires. C'est très nettement  $(M+K)^+$  qui domine, ce qui confirme le fait que c'est une éponge à proton.



Figure V-13. Spectre FTMS de la TEA avec l'éponge à proton..

#### 2.1.8 Conclusion

L'utilité de toutes ces molécules, comme matrices MALDI pour la codésorption de la molécule de triéthanolamine, est donc prouvée par ces analyses. Toutes ces matrices facilitent la détection du pic moléculaire. Certaines d'entre elles donnent même quelques pics quasimoléculaires.

Le tableau V-4 fait état de l'effet de ces matrices sur la désorption de la molécule cible (TEA).

Les valeurs de l'intensité sont des valeurs moyennes, calculées sur l'intensité de tous les pics caractéristiques détectés entre l'irradiance de  $5.10^6$  et  $5.10^7$  W/cm<sup>2</sup>.

Matrice	Pics observés	Intensité de (M+H)+
Acide 5 nitrosalicylique	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}$	60
Acide 5 chlorosalicylique	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}, (M+K)^{+}$	200
Acide 2,5 dihydroxybenzoique	$(M-H_2O+H)^+, (M+H)^+, (M+Na)^+$	3000
Acide 9 ACA	$(M-H_2O+H)^+, (M+H)^+, (M+Na)^+$	350
НАВА	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}$	600
Acide 5 aminosalicylique	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}$	60
4 nitroaniline	$(M+H)^+$	1000
Eponge à proton	$(M+H)^{+}, (M+K)^{+}$	200 (M+K) <sup>+</sup> =3000

Figure V-4. nature et intensité des pics caractéristiques de la TEA avec les matrices MALDI sélectionnées. (Les pics soulignés sont les plus intenses)

#### 2.2 La détection de la TIPA

Nous avons respecté le protocole d'expérimentation mis au point pour la TEA.  $50\mu g$  de TIPA ont été dissout dans  $100\mu l$  d'une solution de matrice à  $10^{-1}$  mol/l dans le méthanol, représentant la quantité de TIPA normalement présente dans 100 mg de phase à la concentration de 500 ppm.

#### 2.2.1 L'acide 5 nitrosalicylique

En présence de cet acide, pour une irradiance de  $10^7$ W/cm<sup>2</sup>, (figure V-14), le pic moléculaire de la TIPA (m/z = 192) est très faiblement détecté.

Néanmoins, nous détectons un pic à la masse 199, déjà observé dans les précédentes analyses, correspondant à la perte d'un groupement méthyle suivie d'une addition de sodium  $(M-CH_3+Na)^+$ .



Figure V-14. Spectre FTMS de la TIPA avec l'acide 5 nitrosalicylique.

#### 2.2.2 L'acide 5 Chlorosalicylique

Comme la TEA, cette molécule s'avère être une bonne matrice MALDI (Figure V-15). Les pics  $(M+H)^+$ ,  $(M+Na)^+$  et  $(M+K)^+$  sont facilement détectés.



Figure V-15. Spectre FTMS de la TIPA avec l'acide 5 chlorosalicylique.

#### 2.2.3 L'acide 2,5 dihydroxybenzoique

Cet acide, déjà utilisé dans le chapitre précédant, est désormais universellement reconnu comme étant une excellente matrice MALDI. (figure V-16).



Figure V-16. Spectre FTMS de la TIPA avec l'acide 2,5 dihydroxybenzoique.

#### 2.2.4 L'acide 9 anthracène carboxylique

La TIPA en présence de cette matrice est caractérisée par son pic pseudomoléculaire  $(M+Na)^+$  (figure V-17).



Figure V-17. Spectre FTMS de la TIPA avec l'acide 9anthracène carboxylique.

#### 2.2.5 L'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique

Contrairement au cas de la TEA, cette matrice n'est pas très efficace sur la molécule de TIPA. Malgré tout, nous détectons les pics  $(M+H)^+$  et  $(M+Na)^+$  (figure V-18).



Figure V-18. Spectre FTMS de la TIPA avec l'acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique.

#### 2.2.6 L'acide 5 aminosalicylique

Le spectre MALDI de la TIPA avec cette matrice est de bonne facture. Les pics moléculaires et quasi-moléculaires sont tous détectés avec de bonnes résolutions (Figure V-19).



Figure V-19. Spectre FTMS de la TIPA avec l'acide 5 aminosalicylique.

#### 2.2.7 La 4 nitroaniline

De la même façon que la TEA, cette molécule se révèle être une bonne matrice pour la détection du pic moléculaire de la TIPA (figure V-20).



Figure V-20. Spectre FTMS de la TIPA avec la 4 nitroaniline.

## 2.2.8 Le 1,8-bis-(diamino)- naphtalène ou éponge à proton.

La figure V-21 montre que le transfert protonique entre la matrice basique et la TIPA s'effectue. En effet, nous détectons les pics moléculaires et quasimoléculaires de la TIPA.



Figure V-21. Spectre FTMS de la TIPA avec l'éponge à proton.

#### 2.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons démontré que toutes les molécules sélectionnées pour cette étude étaient de relativement bonnes matrices, aussi bien pour la molécule de triéthanolamine que pour celle de triisopropanolamine. En outre, elles permettent toutes de détecter le pic moléculaire. De plus, il apparaît clairement que la 2.5 DHB donne dans les deux cas (TEA et TIPA) les meilleurs résultats en terme d'intensité. Ceci est cohérent avec toutes les autres études MALDI.

Le tableau V-5 recense les pics caractérisant la molécule de TIPA et donne l'intensité de chacun d'eux en présence des différentes matrices MALDI utilisées.

Matrice	Pics observés	Intensité de (M+H)+
Acide 5 nitrosalicylique	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}$	220
Acide 5 chlorosalicylique	$\overline{(M+H)^+}$ , $(M+Na)^+$ , $(M+K)^+$	900
Acide 2.5 dihydroxybenzoique	$(M-H_2O+H)^+, (M+H)^+, (M+Na)^+$	2200
Acide 9 ACA	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}$	350
HARA	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}$	80
Acide 5 aminosalicylique	$(M+H)^{+}, (M+Na)^{+}$	1000
A nitroaniline	$(M+H)^{+}$	420
Eponge à proton	$(M+K)^+$	0 (M+K)+=500

Figure V-5. nature et intensité des pics caractéristiques de la TIPA avec les matrices MALDI sélectionnées. (les pics soulignés sont les plus intenses)

## 3. Les phases minérales broyées avec la TEA

Le protocole expérimental relatif à ces analyses a été préalablement décrit dans le chapitre II (méthodologie et instrumentation). Cependant, nous devons repréciser certains points importants.

Nous avons réalisé la synthèse en laboratoire des quatre phases minérales constitutives du clinker ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ). Celles-ci ont ensuite été broyées avec l'eau (Témoin broyage) et avec nos agents de mouture (TEA et TIPA).

L'analyse des phases broyées avec l'eau ne suscite aucun intérêt particulier pour cette partie de notre étude. Elles n'ont donc pas été analysées.

Une quantité de 100 mg de chacune des phases a été compactée durant 10 minutes sous une pression de 5 tonnes. La pastille ainsi fabriquée est installée et fixée sur le porte échantillon prévu à cet effet. 100  $\mu$ l de solution de matrice sont ensuite déposées à l'aide d'une micropipette sur l'échantillon.

La concentration de chaque matrice est de 10<sup>-1</sup> M dans le méthanol, soit une concentration saturante (proche du produit de solubilité de la matrice dans le méthanol). Après évaporation du solvant, la matrice cristallise et l'échantillon est placé dans le spectromètre pour l'analyse.

Pour chaque échantillon, nous avons fait varier l'irradiance du laser entre  $1.10^8$  W/cm<sup>2</sup> et  $5.10^6$  W/cm<sup>2</sup>. Chaque spectre final résulte de l'accumulation de 10 spectres. Nous allons détailler, phase par phase, l'influence de chaque matrice MALDI sur la désorption de la TEA.

## 3.1 Le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S)

Les spectres ci après (figure V-22) montre l'influence de chacune des matrices MALDI sur la désorption de la TEA au sein de la phase  $C_3S$ .

Ces spectres sont classés de haut en bas par ordre de pKa croissant. Nous partons de la matrice la plus acide jusqu'à la plus basique. Elles sont référencées selon l'ordre suivant :

1- acide 5 nitrosalicylique; 2- acide 5 chlorosalicylique; 3- acide 2,5 dihydroxybenzoique; 4- acide 9-ACA; 5- HABA; 6- acide 5 aminosalicylique; 7- 4 nitroaniline; 8- éponge à proton.



Figure V-22. Spectres MALDI-FTMS de  $C_3S$  TEA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. (+ : réponse positive, - : réponse négative)

Nous observons des comportements différents selon la matrice MALDI utilisée.

Avec le premier groupe de matrices, (acide 5 nitrosalicylique, ac 5 chlorosalicylique, acide 2,5 dihydroxybenzoique, acide 9 anthracène carboxylique et acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique), la molécule de TEA n'est quasiment pas détectée. Ces matrices étaient cependant relativement efficaces avec la TEA en solution.

- ✓ Entre  $10^9$  et  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>, <u>l'acide 5 nitrosalicylique</u> est inefficace. Cependant à partir de  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>, nous observons très faiblement le pic de photofragmentation de la TEA (m/z=118).
- ✓ En présence <u>d'acide 5 chlorosalicylique</u>, nous ne détectons aucuns pics caractéristiques de la TEA.
- ✓ Les spectres de <u>l'acide 2,5 dihydroxybenzoique</u> ont déjà été présentés dans le chapitre précédent et sont caractérisés par l'absence de pics caractérisant la TEA.
- ✓ Seul le pic moléculaire  $(M+H)^+$  et le pic de déshydratation  $(M-H_2O+H)^+$  de la matrice (*l'acide 9 anthracène* carboxylique) sont détectés.
- ✓ En ce qui concerne <u>l' acide 2-(4-hydroxyphénylazo) benzoique</u>), le pic de masse 122u. est détecté. Il s'agit du fragment issu de la rupture homolytique de la liaison C-N de cette molécule.

Nous trouvons ensuite un second groupe de matrices, avec lesquelles la molécule de TEA est facilement détectée. Il s'agit de l'acide 5 aminosalicylique, la 4nitroaniline et l'éponge à proton. Ces matrices sont soit neutres (ac 5 amino) soit basiques.

- ✓ A l'instar des matrices du premier groupe, <u>l'acide 5 aminosalicylique</u> remplit bien son rôle. Nous détectons le pic moléculaire (M+H)<sup>+</sup> et plus nettement les pseudo-moléculaire (M+Na)<sup>+</sup> et (M+K)<sup>+</sup> de la TEA avec une bonne résolution et une intensité importante.
- ✓ <u>La 4 nitroaniline</u> permet de détecter préférentiellement le pic moléculaire de la TEA (M+H)<sup>+</sup>. Avec cette matrice, nous observons également quelques-uns uns de ses fragments (m/z=109 et m/z=123) expliqués précédemment.
- ✓ Enfin <u>*l'éponge à proton*</u> ou le 1,8-bis-(diamino)- naphtalène, permet de détecter uniquement le pic  $(M+K)^+$  de la TEA. Son intensité est importante.

Ces résultats montrent que la détection de la molécule organique de triéthanolamine dans la phase  $C_3S$  dépend de la matrice de codésorption. Elle semble être fonction de la nature chimique de la matrice et surtout de son pKa.

## La détection de la TEA dans le *silicate tricalcique* est possible uniquement avec des matrices neutres ou basiques.

#### 3.2 Le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S)

Cette phase, très proche en composition de la précédente, développe le même comportement vis-à-vis des matrices MALDI. La figure V-23 montre les spectres de masse obtenus avec cette phase en présence des huit matrices.



Figure V-23. Spectres MALDI-FTMS de  $C_2$ S TEA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. (+ : réponse positive, - : réponse négative)

Nous ne ferons pas ici le détail des pics observés en fonction de chaque matrice car ce sont pratiquement les mêmes que lors de l'analyse de  $C_3S$  TEA.

La détection de la TEA dans le *silicate bicalcique* est possible uniquement avec des matrices neutres ou basiques.

## 3.3 L'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A)

En analysant cette phase broyée en présence de TEA, nous avons observé des comportements bien différents des résultats précédents. Les spectres (figure V-24) nous montrent ces différences.

Nous notons l'existence de deux groupes de matrices ayant des effets inverses.

Le premier groupe est constitué des matrices acides (acide 5 nitrosalicylique, acide 5 chlorosalicylique, acide 2,5 dihydroxybenzoique, acide 9 anthracène carboxylique et HABA). Toutes ces molécules se révèlent être d'excellentes matrices pour détecter la TEA dans  $C_3A$ .

Avec l'acide 5 nitrosalicylique, nous détectons majoritairement le pic de photofragmentation de la TEA  $(m/z = 118, (M-CH_2OH)^+)$ . Cependant, nous observons également le pic de déshydratation  $(M-H_2O+H)^+$  et le pic moléculaire  $(M+H)^+$ .

L'acide 9 anthracène carboxylique se comporte de la même façon. L'intensité du pic de photofragmentation est plus faible et le pic majoritaire correspond à l'adduit cationisé  $(M+Na)^+$ .

Toutes les autres matrices (l'acide 5 chlorosalicylique, l'acide 2,5 dihydroxybenzoique, la HABA et l'acide 5 aminosalicylique) donnent également les pics caractéristiques de la TEA.

Les matrices basiques, constituant le second groupe, se distinguent par leur impossibilité à détecter la TEA dans  $C_3A$ .

Seule la 4 nitroaniline donne le pic moléculaire  $(M+H)^+$  de la TEA, mais avec une intensité beaucoup plus faible qu'en présence des matrices acides.

En ce qui concerne la détection de la TEA sur *l'aluminate tricalcique*, nous notons donc un effet favorable des matrices acides.



Figure V-24. Spectres MALDI-FTMS de C<sub>3</sub>A TEA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. (+ : réponse positive, - : réponse négative,  $\varepsilon$  : faible réponse)

#### 3.4 L'alumino-ferrite tétracalcique

Sur cette phase, comparativement à  $C_3A$ , l'action des huit matrices MALDI est légèrement différente. Les spectres relatifs à ces analyses sont représentés sur la figure V-25.



Figure V-25. Spectres MALDI-FTMS de C<sub>4</sub>AF TEA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7 W/cm^2$ . (+ : réponse positive, - : réponse négative,  $\varepsilon$  : faible réponse)

Quatre groupes de matrices se distinguent.

- ✓ Le groupe composé de l'acide 5 nitrosalicylique, 5 chlorosalicylique et de l'acide 2,5 dihydroxybenzoique. Avec ces matrices, nous observons la même empreinte spectrale que C<sub>3</sub>A TEA. Le pic moléculaire de la TEA est observé avec ces trois matrices. Le photofragment est majoritaire avec l'acide 5 nitrosalicylique. Son intensité décroît avec l'acide 5 chlorosalicylique pour laisser apparaître le pic moléculaire. Ce dernier devient alors majoritaire en présence d'acide 2,5 DHB.
- ✓ Les acides 9-ACA et HABA ne permettent plus de détecter la TEA dans C₁AF.
- ✓ Comme pour les autres phases minérales, l'acide 5 aminosalicylique[6] joue parfaitement son rôle de matrice en mettant en exergue les pics (M+Na)<sup>+</sup> et (M+K)<sup>+</sup> de la TEA.
- ✓ Enfin, le dernier groupe se particularise par l'absence ou la très faible représentation des pics caractéristiques de la TEA. Seule la 4 nitroaniline donne un pic moléculaire toujours de très faible intensité. A l'instar de C<sub>3</sub>A TEA, phase avec laquelle l'éponge à proton donnait un spectre vierge de tout pic, C₄AF TEA donne un spectre dont les pics sont caractéristiques de la phase minérale (Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, m/z=113; Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sup>+</sup>, m/z=155; Ca<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Al<sup>+</sup>, m/z=211).

En conclusion, mis à part l'acide 9-ACA et HABA, la détection de la TEA dans l'alumino-ferrite tétracalcique est également assujettie au caractère acide de la matrice.

## 3.5 Conclusions

L'analyse MALDI des quatre phases minérales broyées en présence de TEA fait ressortir un caractère distinctif de ces phases vis-à-vis des matrices utilisées.

Nous montrons qu'une ségrégation apparaît en fonction du caractère acide ou basique de la matrice. Le tableau ci-après (figure V-26) recense l'intensité moyenne des pics caractéristiques de la TEA dans chacune des phases minérales en fonction de chaque matrice.

Cette moyenne est calculée sur l'intensité de <u>tous les pics de la TEA</u> observés dans la gamme d'irradiance laser de  $5.10^6$  à  $5.10^7$  W/cm<sup>2</sup>. Cet intervalle correspond au domaine de détection des pics lorsqu'il y a lieu.

Les matrices sont ordonnées en fonction de leur pKa.



Figure V-26. Intensité moyenne des pics caractéristiques de la TEA dans les quatre phases minérales en fonction du pKa des matrices utilisées.

La TEA est détectée dans <u>les phases aluminées</u> ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ) en utilisant une matrice <u>ACIDE</u>.

A l'inverse, elle est détectée dans <u>les phases silicées</u> ( $C_3S$  et  $C_2S$ ) en utilisant une matrice <u>BASIQUE</u>.

Une matrice neutre n'entraine aucune ségrégation.

## 4. Les phases minérales broyées avec la TIPA

Pour l'analyse de ces échantillons, nous avons suivi le même protocole expérimental que celui employé pour les phases broyées en présence de TEA. De la même façon nous allons détailler, phase par phase, l'influence de chacune des matrices sur la désorption de la molécule de TIPA.

## 4.1 Le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S)

La désorption de la TIPA dans cette phase est soumise aux même règles que pour la TEA. En effet, la molécule de triisopropanolamine est détectée uniquement en présence des matrices acides. Nous pouvons observer ce comportement sur la figure V-27 qui rassemble les spectres MALDI/FTMS de  $C_3S$  TIPA en présence des huit matrices sélectionnées.

## 4.2 Le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S)

Dans cette phase, la molécule de TIPA est détectée préférentiellement en présence de matrice neutre ou basique. Cependant, il convient de noter une faible détection de cette molécule en présence d'acide 5 nitrosalicylique (photofragment) et en présence d'acide 5 chlorosalicylique (photofragment,  $(M+H)^+$  et  $(M+Na)^+$ ) (figure V-28).

## 4.3 L'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A)

L'analogie avec C3A TEA est nette. Nous constatons le même comportement pour cette phase broyée en présence de TIPA à l'égard des différentes matrices. La TIPA est désorbée essentiellement en présence des matrices acides et neutres. Seule l'acide 2-(4-hydroxyphénylazo)benzoique (HABA) ne joue pas son rôle de matrice. (figure V-29)

## 4.4 L'alumino-ferrite tétracalcique (C<sub>4</sub>AF)

La détection de la TIPA dans cette phase est manifestement fonction du caractère acide de la matrice, comme le fait état la figure V-30. Toutefois, cette molécule est désorbée différemment dans cette phase. Nous détectons le pic de masse 199 qui correspond à l'adduit cationisé de la molécule de TIPA ayant perdu une fonction méthyle  $(M-CH_3+Na)^+$ . En milieu basique, la TIPA n'est plus détectée.



Chapitre V – Les interactions entre les phases minérales et les agents de mouture

Figure V-27. Spectres MALDI-FTMS de C<sub>3</sub>S TIPA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. (+ : réponse positive, - : réponse négative,  $\varepsilon$  : faible réponse)



Figure V-28. Spectres MALDI-FTMS de C<sub>2</sub>S TIPA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. (+ : réponse positive, - : réponse négative,  $\varepsilon$  : faible réponse)

Chapitre V – Les interactions entre les phases minérales et les agents de mouture



Figure V-29. Spectres MALDI-FTMS de C<sub>3</sub>A TIPA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7 \text{ W/cm}^2$ . (+ : réponse positive, - : réponse négative,  $\varepsilon$  : faible réponse)



Figure V-30. Spectres MALDI-FTMS de C<sub>4</sub>AF TIPA en présence de chacune des huit matrices. Irradiance =  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. (+ : réponse positive, - : réponse négative,  $\varepsilon$  : faible réponse)

#### 4.5 Conclusions

Nous pouvons établir un corollaire entre les phases broyées en présence de TIPA et de TEA puisque nous observons les mêmes comportements vis-à-vis des matrices MALDI. Le graphique ci-après (Figure V-31) rassemble les résultats obtenus avec les phases broyées en présence de TIPA.



Figure V-31. Intensité moyenne des pics caractéristiques de la TIPA dans les quatre phases minérales en fonction du pKa des matrices utilisées

La TIPA est détectée dans les phases aluminées en milieu ACIDE. Inversement, elle est détectée dans les phases silicées en milieu BASIQUE. Un milieu neutre ne permet pas de montrer cette ségrégation.

# 5. Mécanismes d'action des alcanolamines sur les phases minérales constitutives du clinker

Au regard des résultats recueillis lors de l'analyse des quatre phases broyées en présence soit de TEA soit de TIPA, nous sommes en mesure de proposer un mécanisme d'action de ces molécules.

Nous avons constaté qu'en milieu acide, nous favorisions la détection des molécules au sein des phases aluminées et en milieu basique, au sein des phases silicées.

A partir de ces constatations, quatre paramètres sont à prendre en considération :

- Les propriétés acido-basiques de la matrice (pKa)
- La phase minérale ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  ou  $C_4AF$ )
- Les interactions entre la phase minérale et l'alcanolamine
- Le site d'adsorption de ces molécules

En milieu acide, la matrice va interéagir avec les phases aluminées. Les molécules de matrice vont saturer les sites d'adsorption de l'adjuvant. Les liaisons entre ces phases et l'agent de mouture sont fragilisées. Les molécules de TEA ou de TIPA vont être libérées et ainsi désorbées plus facilement.

Au contraire, en milieu basique, la matrice va interéagir avec les phases silicées, libérant ainsi les molécules d'adjuvants.

Dans ces deux cas, l'excès de matrice permet d'observer le phénomène MALDI. Celui-ci se traduit par la détection des pics moléculaires et pseudo-moléculaires des molécules de TEA et de TIPA.

Il y a donc compétition entre la matrice, l'agent de mouture et la phase minérale. Cette compétition va avoir lieu au niveau des sites d'adsorption de la TEA et de la TIPA.

La silice  $(SiO_2)$ , le dénominateur commun des phases silicées, possède des propriétés acides (acide de Lewis). De plus, elle se comporte avec l'eau comme un anhydride. Elle s'y dissout en petite quantité pour donner un liquide légèrement conducteur et possédant un pH voisin de 4,7 à la saturation.

SiO<sub>2</sub> +n H<sub>2</sub>O  $\longleftarrow$  H<sub>2n</sub>[SiO<sub>2+n</sub>] H<sub>2n</sub>[SiO<sub>2+n</sub>]  $\longleftarrow$  H<sup>+</sup> + [SiO<sub>2+n</sub> H<sub>2n-1</sub>] Les phases aluminées sont constituées d'alumine possédant un caractère amphotère.

Ces deux composés sont les seules variantes entre les phases analysées. Une probabilité importante existe pour que les molécules de TEA et de TIPA se fixent sur ces sites.

Nous pouvons schématiser ce processus par la figure V-31.



Figure V-31. Mécanisme de fixation des alcanolamines sur les phases minérales.

Ces résultats ne sont pas en désaccord avec les hypothèses avancées par Rehbinder et Westwood.

L'adsorption de telles molécules sur le clinker va effectivement réduire l'énergie de surface tel que l'avance Rehbinder[5]. Elles peuvent également rendre le matériau plus cassant (Westwood [6]).

Si des liaisons à caractère acido-basique se forment entre les adjuvants d'une part et les motifs silicés et/ou aluminés des différentes phases minérales d'autre part, les liaisons entre les atomes du réseau vont s'en trouver affaibli. L'énergie de réseau va diminuer et le matériau devient plus « cassant ».

L'adsorption sur ces sites permet de réduire efficacement les phénomènes de ré agglomération puisqu'après la césure des différents réseaux cristallins, les molécules organiques de TEA ou TIPA restent liées aux cristaux nouvellement formés, empêchant la création de forces de valence, responsables du phénomène.

Nous avons vu l'effet d'une matrice acide et d'une matrice basique. En milieu neutre (acide 5 aminosalicylique), la matrice entre en compétition au niveau des deux sites d'adsorption (acide ou basique). C'est pour cette raison qu'elle permet de détecter les molécules de TEA et de TIPA au sein de toutes les phases minérales du clinker.

En partant de ce principe, nous avons émis l'hypothèse que cette molécule pourrait être également un agent de mouture.

#### 6. L'acide 5 aminosalicylique, agent de mouture

Nous avons donc testé l'efficacité de cette molécule, ainsi que celle de son acétate sur le broyage d'un clinker industriel. Nous avions constaté que l'acétate de TEA était également un excellent agent de mouture.

Les broyages ont été réalisés sur le même clinker que ceux effectués avec la TEA, la TIPA et l'acétate de TEA. Il provient de l'usine de Gargenville (78). Ils ont été réalisés selon le protocole décrit dans le chapitre 2.

Après chaque broyage, nous avons mesuré la surface spécifique Blaine (en  $cm^2/g$ ) de l'échantillon. Nous avons également évalué ses tranches granulométriques, qui sont exprimées par le pourcentage de refus à trois tamis de diamètres différents (40µm, 80µm et 160µm). Nous avons repris le tableau V-6 faisant état des quantités d'agents de mouture introduit durant le broyage. Nous y avons fait figurer la quantité d'acide 5 aminosalicylique et de l'acétate introduits lors de ces nouveaux broyages.

Chapitre V - Les interactions entr	e les phases minérales	et les agents de mouture
------------------------------------	------------------------	--------------------------

	Masse	nombre de moles	F	Broyages		quantité de
	(g/mol)	ajoutées	1 2	3	4	(g)
$H_2O$	18	/	lg lg	<i>1g</i>	lg	2000
TEA	149	6.67.10 <sup>-3</sup>	0.994g			2000
TIPA	191	6.67.10 <sup>-3</sup>		1.274g		2000
Acétate de TEA	275	6.67.10 <sup>-3</sup>			1.834g	2000
Acide 5 aminosalicylique	153	<b>6.67.10</b> <sup>-3</sup>		1.02g		2000
Acétate de l'acide 5 aminosalicylique	210	6.67.10 <sup>-3</sup>		1.4g		2000

Tableau V-6. Tableau descriptif des quatre broyages avec les quantités d'agent de mouture utilisées.

## 6.1 Résultats

#### 6.1.1 Tamisage alpine (granulométrie)

Nous allons comparer l'action des molécules testées par rapport aux broyages effectués avec  $H_2O$ , TEA, TIPA et acétate de TEA (chapitre 2). Les résultats sont représentés sur la figure V-32.

A 40 $\mu$ m, par rapport à la référence H<sub>2</sub>O, l'effet de l'acide 5 aminosalicylique est légèrement positif. Par contre, au regard des autres (TEA, TIPA et acétate de TEA), son effet est négatif.

A 80µm et 160µm, nous constatons des effets similaires.

Par contre, l'acétate de l'acide 5 aminosalicylique ne constitue absolument pas un bon agent de mouture. Quel que soit le diamètre du tamis, le pourcentage de refus est toujours supérieur à la référence  $H_2O$ .



Figure V-32. Comparaison des pourcentages de refus au tamisage alpine à 40µm, 80µm et 160µm.

#### 6.1.2 Surface Blaine

Nous rappelons que les valeurs sont significatives uniquement si la différence entre deux surfaces Blaine dépasse  $100 \text{ cm}^2/\text{g}$ .



Figure V-33. Mesure de la surface Blaine après une heure de broyage avec trois adjuvants de broyage.

Les mesures de surface Blaine sont en accord avec les résultats précédents. Nous ne pouvons pas conclure à un effet suffisamment significatif de l'acide 5 aminosalicylique puisque l'écart par rapport au témoin est inférieur à 100cm<sup>2</sup>/g.

Pour sa part, l'acétate de l'acide 5 aminosalicylique ne peut être considéré comme un agent de mouture puisque la surface spécifique développée est la même que celle du témoin.

## 7. Conclusions

L'utilisation de matrices MALDI sur une gamme de pKa étendue apparaît être une bonne stratégie pour l'élaboration d'un mécanisme d'action des agents de mouture et plus particulièrement des alcanolamines.

Nous avons vu que ces molécules allaient bloquer les sites de créations de force de valence qui provoquent les phénomènes de réagglomération lors du broyage. Ces sites sont de nature siliceuse et alumineuse.

En ce qui concerne l'acide 5 aminosalicylique, il ne constitue pas un bon agent de mouture. Cependant, si l'on considère l'eau comme tel, cette molécule agît de la même façon sur le broyage d'un clinker. Il est vraisemblable que cette molécule, bien qu'ayant un pKa adéquat, n'ait pas le même mode d'interaction. Son noyau aromatique plan ne prédispose pas à des interactions tridimensionnelles.

Mais l'apport essentiel de ce travail est avant tout basé sur la connaissance des mécanismes d'interaction des agents de mouture et sur le développement d'une nouvelle méthode de choix de ceux-ci.

Le choix de ces agents effectué de façon empirique peut être, dès lors, soumis à des tests spectrométriques.

Un bon agent de mouture devra satisfaire à plusieurs critères :

- Détection de la molécule d'adjuvant par la méthode MALDI en milieu basique et acide,
- Influence positive sur la granulométrie,
- Influence positive sur la réagglomération des particules nouvellement créées lors du broyage,
- Influence positive sur la surface spécifique.

Ces quatre paramètres permettront de trouver et d'élaborer de nouveaux agents de mouture du ciment.

\*\*\*

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- P. Juhasz, C. E. Costello, Rapid Comm. In Mass Spectrom., 7, 343-351 (1993).
- [2] M. C. Fitzgerald, G. R. Parr, L.M. Smith. Anal. Chem., **65**, 3204-3211 (1993).
- [3] X. tang, P.A. Dreifuss, A. Vertes, Rapid Comm. In Mass Spectrom., 9, 1141-1147 (1995).
- [4] H.A. Staab, Angew. Chem. Int.Ed. Engl., 27, 865 (1988).

[5] P.A. Rehbinder , L.A. Schreiner and K.F. Zhiyach, Hardness reducers in drilling- A physico-chemical method of faciliting the mechanical destruction og rocks during drilling, Akad Nauk, Moscow, USSR, 1948, trans. By council for Scientific and Industrial Research (CISR), Melbourne, Australia, 163, 1974

[6] Westwood, Goldheim, J. Am. Ceramic. Society, 142-147, 1970.

## VI– La détection et le dosage des adjuvants dans le ciment.

Ce chapitre est consacré au développement d'une méthode d'analyse rapide des adjuvants du ciment. Nous verrons que la pyrolyse méthylée d'un échantillon de ciment suivie d'une chromatographie en phase gazeuse remplit bien ce rôle.

## 1. Mise au point d'une méthode rapide sans étape d'extraction préalable.

L'idée d'utiliser la chromatographie en phase gazeuse pour la détermination de la charge organique d'un ciment est assez récente. La technique de couplage de la pyrolyse avec la chromatographie en phase gazeuse a été étudiée par Nakayama et coll. (1979). Cette méthode a d'ailleurs fait l'objet d'un brevet.

L'originalité de notre méthode réside dans l'utilisation d'une technique de fonctionnalisation des molécules polaires (développée par Challinor et coll, 1989) permettant un passage plus rapide à travers la colonne chromatographique ainsi qu'une meilleure détection et par conséquent des potentialités de dosage plus importantes. Nous avons appliqué cette technique à nos molécules de TEA et de TIPA broyées avec les différentes phases minérales. Cette même technique a fait également l'objet d'étude par Ohno et coll [3](proceeding 10th ICCC, goteborg, 1997). Ces auteurs ont étudié l'effet de la fonctionnalisation de composés polaires tels que les esters ou encore le glycol par chromatographie en phase gazeuse.

La première phase de notre étude concerne la détection des adjuvants dans les différentes phases minérales pour un broyage à temps constant (60 minutes). Nous verrons ensuite comment appliquer cette technique pour caractériser et doser les agents de mouture dans les ciments industriels.

## 1.1 Présentation et support de l'étude

La méthode que nous avons choisie, pour être exploitable, doit rapidement permettre la détection, la caractérisation et le dosage des agents de mouture dans des ciments provenant de sites industriels.

En se basant sur les travaux de Challinor, nous avons utilisé le couplage de la pyrolyse avec la chromatographie en phase gazeuse. La technique d'alkylation qu'il a développé, consiste en la méthylation totale par l'hydroxyde de tétraméthylammonium. Cependant, il convient de noter que Challinor travaillait sur les esters. Nos composés sont des alcanolamines. Il nous a donc fallu passer par une étape de mise au point de cette méthode sur nos composés.

La technique employée ne nécessite aucune étape de préparation ou d'extraction préalable. Le mécanisme d'action du tétraméthylammonium hydroxylé conduit à la formation des sels d'ammonium, qui sous l'action de la chaleur (pyrolyse), sont estérifiés (cf. Chapitre 2).

## 1.2 Optimisation des conditions expérimentales

#### 1.2.1 Calcul de la quantité d'agent méthylant

L'optimisation des paramètres relatifs à la méthylation a été réalisé dans un premier temps sur les molécules de triéthanolamine et de triisopropanolamine et ensuite sur les phases minérales broyées avec ces molécules.

- La triéthanolamine (M=149g/mol) et la triisopropanolamine (M=191g/mol)

La quantité d'agent méthylant a été calculée puis ajustée pour méthyler toutes les fonctions hydroxyles :



R=H : triéthanolamine ; R=CH<sub>3</sub> : triisopropanolamine

D'après la réaction de méthylation ci dessus, il faut donc 3 moles d'agent méthylant pour une mole d'agent de mouture.

En prenant 0.05 mg de TEA soit  $(0.05.10^{-3}/149)$  moles, il faut  $3x(0.05.10^{-3}/149)$  moles de TMAH.

Sachant que sa densité est de 0.866, son poids moléculaire de 91.15g/mol et qu'il est dilué à 25% en poids dans le méthanol, il nous faudra utiliser :

 $3x (0.05.10^{-3}/149) \times (91.15/0.866) \times (100/25) = 4.24.10^{-4} = 424 \,\mu l \,de \,TMAH$ 

Pour la même quantité de TIPA, nous utiliserons

 $3x (0.05.10-3/191) \times (91.15/0.866) \times (100/25) = 330 \,\mu l \,de \,TMAH$ 

#### **1.2.2 Mode opératoire**

Sur l'échantillon de TEA ou de TIPA déposé à l'intérieur du tube de quartz, nous ajoutons la quantité de TMAH préalablement calculée. Les extrémités sont fermées par l'intermédiaire de bouchons en laine de quartz et l'échantillon est placé dans le compartiment du pyrolyseur pour l'analyse.

La température de l'interface est fixée à 150°C, ceci afin d'éviter des phénomènes de recondensation de nos molécules.

Enfin, après plusieurs tests sur la température de pyrolyse (entre 500 et 800°C durant 20 secondes), nous sommes parvenus à montrer qu'entre 650 et 750°C, les résultats étaient similaires. Nous avons donc fixé pour le reste de l'étude, une température de pyrolyse de 700°C durant 20 secondes avec une rampe de montée en température de 20°C par nanosecondes.

La durée de pyrolyse paraît peut être importante mais elle a été optimisée dans le but d'appliquer cette technique à des échantillons solides de ciment et afin de pouvoir volatiliser la totalité de la charge organique contenue dans ceux-ci.

Les produits de la pyrolyse méthylée traversent ensuite sur une colonne RTX-5 amine (95% polydiméthylsiloxane (PDMS) – 5% phénylène) de 15 m pour être finalement détectés par un analyseur à ionisation de flamme porté à 330°C.

Toutes ces conditions d'analyse sont résumées dans le tableau VI-1.

Température de pyrolyse	700°C pendant 20s		
Température de l'interface	150°C		
Température de l'injecteur	300°C, mode splitless, P=10 PSI		
Colonne chromatographique	RTX-5 Amine (marque Restec)		
Détecteur	FID à 330°C		

Tableau VI-1. Paramètre d'analyse de pyrolyse GC/FID méthylée

la rampe de montée en température est la suivante :

- Température initiale du four : 40°C,
- Montée de 5°C/min. jusqu'à 120°C (nos produits sortent à des températures avoisinant les 100°C),
- Montée de 20°C/min jusqu'à 300°C (Ceci permet d'éliminer toutes traces de nos produits pour les prochaines analyses).
#### 1.2.3 Analyse de la TEA et de la TIPA

Sur la figure VI-1, vous pouvez voir le chromatogramme de la triéthanolamine méthylée.



*Figure VI-1. Pyrogramme THM-GC/FID de la triéthanolamine.* 

Nous constatons qu'il apparaît deux pics avec des temps de rétention proches. L'hypothèse la plus probable nous laisse envisager une réaction de méthylation compétitive.

En effet, ces deux temps de rétention correspondraient à la molécule de TEA entièrement méthylée (triméthylée) et à la molécule partiellement méthylée ; celle qui sort avec le plus faible temps de rétention correspondant évidemment à la molécule entièrement méthylée.

Nous constatons le même phénomène lors de la pyrolyse méthylée de la TIPA (figure VI-2).



Figure VI-2. Pyrogramme THM-GC/FID de la triisopropanolamine

Ces deux pyrogrammes montrent néanmoins une excellente détection de nos deux molécules organiques. On démontre l'utilité de la méthylation, rendant l'analyse beaucoup plus rapide, plus sensible et plus précise.

Ces résultats nous ont permis de passer à l'étape d'analyse sur les phases minérales broyées avec nos deux molécules organiques. Nous avons gardé le même protocole expérimental, cependant la quantité de phase utilisée a été ajustée de façon à ne pas avoir à utiliser une quantité trop importante d'agent méthylant. Il faut savoir qu'à forte dose, cet agent dégrade la phase greffée de la colonne chromatographique.

Nous avions calculé précédemment la quantité de TMAH nécessaire à la méthylation de 0.05 mg de TEA ou de TIPA. Cette quantité d'agent de mouture correspond en réalité à celle normalement présente dans 100 mg de phase minérale pour la TEA et dans 80 mg pour la TIPA (elle est dosée à 630ppm).

La contenance d'un tube de quartz n'étant pas adaptée, nous avons effectué la pyrolyse méthylée de 10mg de phase minérale avec 42 µl de TMAH pour celles broyées avec la TEA et 33µl pour celles broyées avec la TIPA.

# 1.3 Pyrolyse méthylée des quatre phases minérales préalablement broyées avec 500 ppm de TEA.

Pour cette étude, nous avons préalablement réalisé une gamme étalon en TEA afin de déterminer les concentrations exactes de ce produit après broyage dans les phases minérales.

# 1.3.1 Préparation de la gamme étalon

Afin de déterminer la concentration de la TEA dans les différentes phases, nous avons élaboré la gamme étalon suivante :

En se basant sur l'hypothèse d'une extraction totale de la TEA dans chaque phase minérale par pyrolyse méthylée, nous avons pyrolysé 1µl de solutions de TEA à 10; 5; 2,5; 0,5 et 0,25 µg/µl dans le méthanol (à titre de comparaison, cela représenterait, pour 10 mg de phase minérale, des concentrations en TEA de 1000, 500, 250, 50 et 25 ppm, respectivement).

Après l'ajout de 30µl de solution de TMAH à chacune de ces solutions dans un tube de quartz, nous avons pyrolysé l'ensemble. En rapportant la valeur des aires de tous les pics chromatographiques caractéristiques de la TEA à sa concentration, nous arrivons à obtenir une droite d'étalonnage (figure VI-3) avec un excellent coefficient de corrélation (r = 0,99).



# 1.3.2 détermination des concentrations en TEA des quatre phases minérales.

Sur la figure VI-4, nous avons porté les pyrogrammes THM-GC des quatre phases minérales broyées avec la TEA.



Figure VI-4. Pyrogramme THM GC/FID des quatre phases minérales broyées avec la TEA.

Les concentrations en TEA extraite dans chacune des phases ont été calculées en mesurant l'aire de chacun des pics chromatographiques puis en faisant la corrélation avec la courbe d'étalonnage expérimentale de la TEA. Les résultats sont reportés dans le tableau VI-2.

	[TEA] extra	aite en ppm	
C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> S
220	280	240	300

tableau VI-2. quantité de TEA extraite des différentes phases en fonction du temps de broyage.

Cette technique permet d'extraire toute la charge organique contenue dans la phase minérale.

Elle nous permet d'observer le comportement de la TEA vis-à-vis des quatre phases minérales. Nous remarquons plusieurs points intéressants :

- La quantité de TEA dosée dans les quatre phases ne correspond pas à celle introduite lors du broyage.
- On ne retrouve en moyenne que la moitié de la quantité d'agent de mouture introduite durant le broyage. L'adsorption de la TEA n'est donc pas

complète. De plus, sachant qu'elle a une faible pression de vapeur, nous pouvons penser qu'elle se volatilise dans l'atmosphère du broyeur.

# 1.4 Pyrolyse méthylée des quatre phases minérales préalablement broyées avec 630 ppm de TIPA.

Nous avons réalisé, de la même manière que la TEA, le dosage de la TIPA dans les quatre phases minérales avec lesquelles elle a été préalablement broyée.

### 1.4.1 Préparation de la gamme étalon

Afin de déterminer la concentration de la TIPA dans les différentes phases, nous avons élaboré la gamme étalon suivante :

Pyrolyse de 1µl de solutions de TIPA à 10; 5; 2,5; 0,5 et 0,25 µg/µl dans le méthanol (ces concentrations représenteraient, pour 10 mg de phase minérale, 1000, 500, 250, 50 et 25 ppm de TEA, respectivement). Après l'ajout de 30µl de TMAH dans un tube de quartz, nous avons pyrolysé l'ensemble.

De la même façon que pour la TEA, en rapportant la valeur des aires des pics à la concentration en TIPA, nous arrivons à obtenir une droite d'étalonnage avec un excellent coefficient de corrélation (r=0,99) (figure VI-5).



# Figure VI-5. Courbe d'étalonnage de la TIPA.

### 1.4.2 détermination des concentrations en TIPA des quatre phases minérales.

Sur la figure VI-6, nous avons porté les pyrogrammes THM-GC des quatre phases minérales broyées avec la TIPA.



Figure VI-6. Pyrogramme THM GC/FID des quatre phases minérales broyées avec la TIPA.

Les concentrations en TIPA extraite dans chacune des phases par notre méthode, calculées à partir de l'aire des pics chromatographiques sont représentées dans le tableau VI-3.

	[TIPA] extr	aite en ppm	
C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> S
400	350	260	380

tableau VI-3. quantité de TIPA extraite des différentes phases en fonction du temps de broyage.

Nous constatons, tout comme la TEA, que le dosage de la TIPA fait apparaître plusieurs points de discussions :

- La quantité de TIPA dosée dans les quatre phases minérales ne correspond pas à celle introduite lors du broyage.
- Les variations en concentrations sont différentes de celles obtenues avec la TEA.

Ces remarques nous portent à croire que la TIPA ne s'adsorbe pas de la même façon que la TEA sur les différentes phases minérales. Cependant, nous avons démontré dans les chapitres précédents le même comportement de ces deux molécules vis-à-vis des phases.

D'autres interactions peuvent donc être à l'origine de ces différences.

# 1.5 Conclusions

Nous avons montré que l'utilisation d'une technique de dérivatisation des composés polaires tels que la TEA ou la TIPA était indispensable pour effectuer leur analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Cette étude a permis de mettre au point un protocole d'analyse des agents de mouture directement dans les phases minérales. Nous avons montré que la totalité des agents de mouture introduit lors d'un broyage n'est pas complètement adsorbée. Cependant, il est difficile de relier ces variations d'adsorption de façon cohérente.

L'objectif principal de ce travail étant de doser les adjuvants dans un ciment, nous avons poursuivi notre étude en appliquant cette technique à la détection et le dosage de divers adjuvants dans des ciments industriels.

Nous allons vous détailler les différentes applications industrielles de cette technique.

# 2. Détection et dosage d'un agent de mouture dans un ciment d'usine

La première phase de cette étude a été réalisée sur des ciments industriels qui ont été broyés avec un agent de mouture industriel: le <u>Cloter 5903</u>, constitué essentiellement d'<u>acétate de triéthanolamine</u>.

Elle a consisté à entreprendre, dans un premier temps, la méthylation d'une solution d'acétate de triéthanolamine et de cloter 5903.

Nous avons ensuite réalisé une gamme étalon en triéthanolamine afin de doser les trois prélèvements d'usine qui sont des échantillons de ciments **CPA-CEM I 52.5R** (tableau VI-4).

Date du prélèvement	Référence	Proportion attendue en
		TEA
Mars 1996	685 F	240 ppm
Avril 1996	748 F	240 ppm
Mai 1996	889 F	240 ppm

Tableau VI-4. Références et dosage en TEA des prélèvements industriels.

# 2.1 Analyse de l'acétate de triéthanolamine et du cloter 5903.

Nous avons pyrolysé 2  $\mu$ l de chacune des solutions pures diluées cent fois. Les mesures de l'aire des pics chromatographiques (figure VI-7) indiquent clairement que le cloter 5903 est composé à 80% d'acétate de triéthanolamine.



Figure VI-7. Chromatogramme de Py-GC/FID de Cloter 5903 et d'acétate de TEA

# 2.2 Dosage des adjuvants

### 2.2.1 Gamme étalon en triéthanolamine

Afin de pouvoir doser au mieux la quantité de TEA des trois prélèvements industriels, nous avons réalisé une gamme étalon à partir d'un ciment témoin qui a été broyé en absence d'adjuvant.

Nous avons travaillé sur 50mg d'un ciment témoin auquel nous avons ajouté 1µl de solutions à 5, 10, 15, 25 et 35 µg/µl de TEA dans le méthanol correspondant à des dosages à 100, 200, 300, 500 et 700 ppm.

Après ajout de la solution de TMAH (50 $\mu$ l), nous pyrolysons les échantillons et nous calculons l'aire des pics chromatographiques de la TEA. Le pyrogramme ainsi que la courbe étalon correspondant sont représentés sur la figure VI-8.



Figure VI-8. Pyrogramme des étalons et représentation graphique de l'aire du pic chromatographique de la TEA en fonction de sa concentration.

A partir de cette gamme étalon, nous calculons l'équation qui lie l'aire des pics en fonction de la concentration en TEA dans l'échantillon et nous dosons les trois prélèvements.

# 2.2.2 Dosage des prélèvements d'usine

En première analyse, dans les conditions fixées, nous avons constaté une très faible intensité des pics chromatographiques. Nous avons donc réalisé la pyrolyse sur 50 mg de ciment industriel avec 50µl d'agent méthylant.

Dans nos conditions d'analyse, nous avons calculé la concentration en TEA de chacun des trois prélèvements d'usine. Le tableau VI-5 reporte l'aire des pics chromatographiques et la concentration en TEA équivalente pour ces trois échantillons.

Echantillon	Aire	Concentration en TEA (ppm)
685F	95000	22
889F	50000	10
748F	111000	26

Tableau VI-5. Détermination de la concentration en TEA des trois prélèvements d'usine.

Les résultats précédents montrent que le dosage des agents de mouture dans le ciment d'usine est réalisable avec notre méthode et que celle-ci est suffisamment sensible.

Les broyages d'usine ont tous été réalisés avec la même concentration en agent de mouture industriel, à savoir 470 ppm de « *cloter 5903* » correspondant à 240 ppm de TEA pure. Nos résultats montrent cependant des concentrations différentes en TEA dans chacun des échantillons analysés qui varient entre 10 et 26 ppm de TEA pure. Nous pouvons donc constater que la quantité initialement introduite lors du broyage n'est pas la même que celle dosée. Le broyage provoque la disparition de 80 à 90% de l'adjuvant. Une partie de l'agent de mouture a donc réagi lors du broyage.

Ces trois broyages ont été réalisés de la même façon. Cependant ce sont des broyages industriels, de ce fait la charge du broyeur est énorme (comparé à nos broyages de laboratoire), les températures atteintes sont également plus importantes que lors de nos essais de laboratoire. Nous pouvons penser que si le temps de broyage est important, il y a dégradation progressive de l'agent de mouture avec production de molécules de bas poids moléculaires dont une partie peut être à l'état vapeur, l'autre s'adsorbant sur le clinker par des réactions acido-basiques comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent.

D'autre part, il faut noter que l'adjonction d'adjuvant en milieu industriel est continue. Le broyage est réalisé en circuit ouvert, les grains de clinker arrivant d'un coté se fragmentent et ressortent en aval sous la forme d'une poudre très fine. Notre dosage ne représente qu'une simulation ponctuelle par rapport à la chaîne de fabrication. Il nous renseigne essentiellement sur la présence ou non d'éventuels agents de mouture.

Pour une plus grande précision de la mesure, il serait intéressant de réaliser des dosages réguliers à la sortie du broyeur par petits prélèvements (nous avons vu qu'il fallait peu de matière), selon des fréquences régulières.

Il faut signaler que le ciment 889F avait fait l'objet d'analyse par MALDI FTMS à 193 nm en utilisant une matrice nitrocellulosique (cf. chapitre 3). Le pic moléculaire de la TEA était détecté avec une bonne résolution et une abondance relativement importante. Ce résultat montre que la sensibilité de la spectrométrie de masse pour l'analyse des adjuvants du ciment est <u>inférieure à</u> 10ppm.

# 3. CONCLUSIONS

Ces travaux ont montré l'utilité des deux techniques analytiques mises en œuvre dans cette thèse. Le caractère de complémentarité ne fait aucun doute.

La caractérisation d'un adjuvant dans un ciment est donc désormais réalisable soit par MALDI-FTMS soit par pyrolyse méthylée couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

En ce qui concerne le dosage, la pyrolyse méthylée demande encore quelques améliorations. En effet, il faudra optimiser divers paramètres tels que l'épaisseur du tube de quartz ou encore la ligne de transfert des produits évaporés vers la colonne chromatographique. Cependant, quoiqu'il en soit, nous avons montré que cette technique était parfaitement adaptée à l'analyse des adjuvants du ciment.

\*\*\*

# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

.\*

- [1] Nakayama N., Jpn Kokai Tokkyo Koho, Pat. n° 79 56623, 1979.
- [2] Challinor J.M., J. Anal. Pyrol., 16, 323-333, 1989.
- [3] Ohno A., Yamamoto T., Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Goteborg, Suède, 3v015, 4pp, 1997.

# **Conclusion générale**

Ce travail avait pour objectif la compréhension des mécanismes d'interaction entre le ciment et les adjuvants ajoutés lors du broyage. Ces composés, en l'occurrence des agents de mouture, sont connus pour leur influence bénéfique sur le rendement du broyage.

Ce sont le plus souvent des alcanolamines, rajoutés en très faibles quantités durant le broyage, qui jusqu'alors étaient difficilement détectables par les méthodes d'analyses habituelles. En effet, celles ci nécessitent des étapes d'extraction dont les rendements sont faibles, voire inexistants.

En conséquence, notre démarche visa, dans un premier temps, à développer des techniques d'analyses in situ de ces composés dans les ciments :

- L'ablation/ionisation Laser couplée à la spectrométrie de masse à Transformée de Fourier,
- La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

Dans un premier temps, les phases minérales constitutives du clinker (constituant principal du ciment), préalablement broyées avec deux agents de mouture, triéthanolamine (TEA) et triisopropanolamine (TIPA), ont été systématiquement étudiées.

Les analyses par désorption Laser couplée à la Spectrométrie de masse à transformée de Fourier ont été réalisées à deux longueurs d'onde différentes, 193 nm (laser excimère, mélange gazeux Ar-F) et 355 nm (laser Nd-Yag triplé en fréquence).

Ces expériences ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

A la longueur d'onde de <u>193 nm</u>, nous avons montré que la <u>détection in situ</u> des agents de mouture par FT/ICR/MS était possible.

Que ce soit en désorption Laser ou par l'utilisation de la technique de Désorption Laser Assistée par Matrice (MALDI), nous montrons que ces deux molécules peuvent être détectées dans les quatre phases minérales ainsi que dans un ciment industriel par l'intermédiaire de leur pic moléculaire  $(M+H)^+$  avec une sensibilité inférieur à 10 ppm.

A la longueur d'onde de 193 nm (6.14eV), les pics de photofragmentations (m/z=118 pour la TEA et m/z=146 pour la TIPA) sont détectés majoritairement. Nous sommes à la longueur d'onde d'absorption maximum des agents de mouture et des phases minérales. Les seuils de désorptions de la TEA et de la TIPA sont relativement équivalents. Nous avons montré que l'irradiance minimale de désorption était de l'ordre de  $4.10^5$  W/cm<sup>2</sup>. De plus, leur mesure ne fait pas apparaître de variations importantes d'une phase à l'autre. Mis à part le cas de la phase C<sub>3</sub>A broyée avec la TIPA dont la valeur d'irradiance minimale de désorption est deux fois supérieure aux autres. Nous considérons cependant cette valeur dans l'intervalle de confiance de la mesure étant donné les fluctuations de l'énergie du laser.

En parallèle, la mise au point d'une technique de dosage de ces agents de mouture a été réalisée en utilisant la pyrolyse méthylée couplée à la chromatographie en phase gazeuse. Le couplage de la pyrolyse avec une technique de dérivatisation de composés polaires nous a permis à la fois d'extraire et d'analyser plus rapidement la charge organique d'un ciment.

Nous avons montré que cette méthode permettait d'évaluer la quantité d'agent de mouture restante après le broyage d'un ciment. D'autre part, dans le domaine de l'expertise, nous avons pu mettre en évidence plusieurs cas d'analyse de plusieurs sortes d'adjuvants sur les ciments ou dans le béton. A la longueur d'onde de <u>355 nm</u>, nous sommes en mesure de différencier les quatre phases minérales par désorption laser. Nous concluons que l'addition d'un composé organique même en faible proportion, modifie la distribution des ions détectés.

C'est à cette longueur d'onde, en mettant à profit <u>la technique MALDI</u>, que nous avons mis en évidence des interactions spécifiques entre les agents de mouture et les phases minérales.

En effet, <u>l'analyse MALDI</u>, à cette longueur d'onde, des quatre phases minérales broyées en présence de TEA ou de TIPA est radicalement différente selon l'usage d'une matrice acide, l'acide 2,5 dihydroxybenzoique (2.5-DHB) ou d'une matrice basique à l'état solide (la 4 nitroaniline).

La 2,5-DHB permet de faire la détection des deux agents de mouture, principalement dans l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et dans l'aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ). Au Contraire, l'action de la 4 nitroaniline est ciblée essentiellement sur le silicate tricalcique et le silicate bicalcique ( $C_3S$  et  $C_2S$ ).

De ces résultats découle l'hypothèse d'une interaction acido-basique entre les agents de mouture et les phases minérales du clinker. En élargissant notre gamme de matrice MALDI sur une plus grande échelle de pKa, nous avons montré que ces comportements se vérifiaient.

En milieu acide, la matrice va interagir préférentiellement avec les phases aluminées. Les molécules de matrice vont saturer les sites d'adsorption de l'adjuvant. Les liaisons entre ces phases et l'agent de mouture sont affaiblies. Les molécules de TEA ou de TIPA vont être libérées et ainsi désorbées plus facilement.

Au contraire, en milieu basique, la matrice va interagir avec les phases silicées, libérant ainsi les molécules d'adjuvants primitivement adsorbées.

Dans ces deux cas, l'excès de matrice permet d'observer le phénomène MALDI. Celui-ci se traduit par la détection des pics moléculaires et pseudo-moléculaires des molécules de TEA et de TIPA. Il y a donc compétition entre la matrice, l'agent de mouture et la phase minérale. Cette compétition va avoir lieu au niveau des sites d'adsorption de la TEA et de la TIPA.

Nous concluons donc que les alcanolamines agissent par adsorption sur les sites aluminés et silicés des phases minérales du clinker, selon un processus mettant en jeu des interactions acido-basiques. Cette thèse a conduit à deux avancées réelles, l'une à caractère analytique, l'autre sur les mécanismes d'interaction des agents de mouture.

Au niveau analytique, les cimentiers disposent dorénavant de deux techniques complémentaires : l'une peu coûteuse permet de doser les agents de mouture classiques dans les ciments et ce avec une bonne sensibilité : il s'agit de la pyrolyse méthylante couplée à la chromatographie en phase gazeuse FID ou MS. L'autre est plus sophistiquée mais offre un spectre d'investigation beaucoup plus large et souvent plus pertinent. Il s'agit de la Désorption Laser (Assistée ou non par Matrice) couplée à la spectrométrie de masse ICR/FTMS. Son utilisation, dans le domaine de l'expertise, a permis de résoudre de nombreux cas concrets d'analyse d'adjuvants de toutes sortes que ce soit dans les ciments ou les bétons.

En ce qui concerne la mécanochimie du broyage, la désorption laser assistée par matrice a permis, par un jeu de différentes matrices, de mettre en évidence le caractère acido-basique des interactions entre les sites silicés ou aluminés des quatre phases minérales constitutives du ciment. Cette nouvelle donnée permettra éventuellement de disposer d'un nouveau critère, peu couteux, pour évaluer les potentialités de nouvelles molécules pouvant être utilisées comme agent de mouture.

\*\*\*

# ANNEXE

# Applications industrielles de la FT/ICR/MS et de la pyrolyse GC.

Cette annexe est consacrée à différentes applications industrielles de la FTMS. L'utilisation de cette technique en parallèle avec la chromatographie en phase gazeuse constitue un formidable outil d'analyse des adjuvants du ciment.

# 1. Application analytique de la FTMS : Analyse de parties tachées d'un béton

Nous avions à notre disposition un échantillon de béton préparé à base de ciment blanc. Cet échantillon présente à sa surface, des taches jaunes réparties aléatoirement. Notre objectif est d'analyser ces taches afin d'en déterminer leur provenance et leur composition.

Trois adjuvants utilisés dans ce béton pourraient être susceptibles de provoquer ces taches :

- l'adjuvant A, incolore,
- l'adjuvant **B**, de couleur jaune,
- l'adjuvant C, de couleur orange,

Ces trois adjuvants sont connus comme étant des entraîneurs d'air. Ils permettent d'obtenir une surface parfaitement lisse en fluidifiant le ciment et laisser ainsi s'échapper l'air plus rapidement. L'analyse systématique de ces trois adjuvants et des parties tachées et non tachées du béton a été menée par la Spectrométrie de Masse à transformée de Fourier à résonance cyclotronique des ions, couplée à une source d'ionisation Laser.

# 1.1 Extraction de l'adjuvant

L'échantillon de béton disponible étant trop gros, il nous a été impossible de l'analyser directement. Nous avons donc eu recours à une méthode d'extraction du produit responsable de la coloration. La première étape a consisté à gratter la partie tachée afin de recueillir une quantité suffisante de matière. Nous avons ensuite ajouté 200  $\mu$ l de méthanol, centrifugé et prélevé la partie méthanolique. Cet extrait est ensuite déposé sur le porte échantillon FTMS.

Après évaporation totale du solvant, il est placé à l'intérieur du spectromètre pour l'analyse.

# 1.2 Analyse des adjuvants

Chacun des trois adjuvants a été préalablement analysé par FTMS et spectrophotométrie UV/Vis. Nous avons dilué les solutions d'adjuvants purs afin d'obtenir les concentrations suivantes :

А	: 1.297 mg/ml
В	: 1.139 mg/ml
С	: 1.188 mg/ml

L'analyse FTMS a été réalisée à la longueur d'onde de 355 nm en faisant varier l'irradiance entre  $10^8$  et 2.5  $10^7$ W/cm<sup>2</sup>. Chaque spectre résulte de l'accumulation de 10 spectres.

### 1.2.1 L'adjuvant B

L'analyse de cet adjuvant par FTMS met en évidence plusieurs pics caractéristiques. Les pics à m/z = 306, 322, 348 et 364 sont présents à forte irradiance puis disparaissent progressivement à faible irradiance. Le spectre est représenté sur la figure A-1.



### Figure A-1. Spectre FTMS à 355 nm de l'adjuvant B.

La nature de l'adjuvant n'étant pas connue avec précision, il ne nous est pas possible de déterminer la nature des pics caractéristiques.

### 1.2.2 L'adjuvant C

L'irradiance ne semble pas avoir d'influence significative sur le nombre et sur l' abondance des pics caractéristiques de cet adjuvant. Les pics de masse caractérisant cet adjuvant sont les suivants : m/z = 330, 338, 352, 368 et 388 u.

Les spectres de masse de cet adjuvant sont portés en figure A-2.



Figure A-2. Spectre FTMS à 355 nm de l'adjuvant INIPOL002 à irradiance variable.

### 1.2.3 L'adjuvant A

Cet adjuvant est celui qui, par FTMS, donne le plus grand nombre de pics caractéristiques (figure A-3). A  $5.10^7$  W/cm<sup>2</sup>, le spectre se caractérise par de nombreux pics séparés de 44u. Deux familles semblent être détectées. Les pics promoteurs de ces familles de polymères se situent à 332 et 348u.

Cet adjuvant comporte un radical phénolique et une partie aliphatique composé de six groupements époxy. Sa masse molaire serait de 346 g/mol, cependant le radical R n'est pas connu (voir formule)



Une telle répartition de pics nous laisse penser que la masse molaire de ce composé est beaucoup plus grande que celle envisagée. Nous expliquons ainsi la perte successive de la masse 44 qui correspond à la fonction  $CH_2$ - $CH_2O^2$ .

Lorsque l'on fait varier le délai d'ionisation, nous observons une prédominance des pics de masse 332 et 348u." Ces masses caractérisent donc la molécule entièrement dépourvue de ses fonctions époxy (CH-CH-O). Il y aurait donc deux processus de fragmentation puisque nous détectons deux familles bien distinctes.



Figure A-3. Spectre FTMS à 355 nm de l'adjuvant A

# 1.2.4 Analyse des parties tachées et non tachées

Les photographies des différents prélèvements effectués sont présentées sur la planche N°1. Nous les avons analysés selon le protocole décrit au paragraphe 2.1. La figure A-4 montre le spectre des parties tachées (a sur la planche 1).



Figure A-4. Spectre FTMS de l'extrait méthanolique des parties tachées.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec l'adjuvant A. Les pics caractéristiques sont les mêmes. Nous pouvons donc affirmer la présence d'adjuvant A dans les parties tachées. En faisant l'analyse en parallèle (figure A-5) et sur les même quantités de parties non tachées (b sur la planche 1), nous prouvons en outre que cet adjuvant est présent en plus grande quantité dans les parties tachées (a sur la planche 1).



Figure A-5. Spectre FTMS de l'extrait méthanolique des parties non tachées.

Annexe : Applications industrielles



Planche 1 : Photographie des différentes parties prélevées pour l'étude. A en coupe, B surface de tache jaune, C surface d'une zone non tachée.

En continuant l'analyse sur un prélèvement en profondeur (c sur la photo), nous constatons que les pics caractéristiques de l'adjuvant A ne sont plus détectés (figure A-6).



Figure A-6. Spectre FTMS du prélèvement effectué en profondeur.

# 1.3 Conclusions

La figure A-7 rassemble les spectres des divers prélèvements effectués pour mieux faire ressortir les différences.



Figure A-7. comparaison des spectres de masses des prélèvements effectués en a)surface tachée, b) surface non tachée et c) profondeur.

Les analyses des trois adjuvants suspectés, d'un échantillon de béton taché ainsi que d'un béton non taché ont montré que les taches jaunes étaient essentiellement constituées d'adjuvant A.

Celui-ci est en outre plus concentré dans les taches jaunes.

D'autre part, il existe un gradient très prononcé de concentration en adjuvant en fonction de la profondeur de la tache.

# 2. Détection et dosage d'acide citrique dans le ciment par pyrolyse methylée couplée à la GC/MS.

Cette étude est le prolongement du travail effectué sur les molécules de TEA et de TIPA.

Pour étudier l'acide citrique dans un ciment, nous avons appliqué la méthode développée précédemment en utilisant, cette fois-ci, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse afin de détecter et de caractériser à la fois l'acide citrique.

L'expérience a été menée sur un ciment provenant d'un site industriel que nous appellerons Ciment C. Il était suspecté de contenir de l'acide citrique. Notre objectif a donc été de détecter cette molécule. Elle a nécessité l'analyse préalable de la molécule suspectée, en l'occurrence l'acide citrique.

Cette analyse a été réalisée en trois étapes :

- 1 acide citrique pur,
- 2 acide citrique méthylé,
- 3 ciment C méthylé.

L'échantillon de ciment ou de phase minérale est introduit dans un tube de quartz. Après ajout de la quantité suffisante d'agent de méthylation (4 moles d'hydroxyde de tétraméthylammonium pour une mole d'acide citrique), les extrémités sont fermées par l'intermédiaire de bouchons en laine de quartz et l'échantillon est placé dans le compartiment du pyrolyseur pour l'analyse.

L'interface du pyrolyseur est fixée à 150°C et après insertion du tube de quartz, le filament du pyrolyseur est porté à 700°C pendant 20 secondes. Les paramètres chromatographiques et spectroscopiques ont été optimisés en fonction de notre chromatographe (colonne HP5, détection des masses comprises entre 400 et 500 u).

# 2.1 L'acide citrique

Cet acide qui a pour formule  $C_6H_8O_7$  (figure A-8), a un point de fusion de 153°C. Il a une masse molaire de 192,12 g/mol et il se décompose facilement à ébullition.



Figure A-8. Formule de l'acide citrique

L'analyse du produit pur par pyrolyse GC/MS ne donne aucun résultat probant. Ceci est du à la facile décomposition de l'acide à ébullition.

Nous avons appliqué la technique de méthylation à ce composé. Pour cette analyse, un échantillon de quelques microgrammes d'acide citrique hydraté a été placé dans le pyrolyseur.

Le schéma théorique de méthylation de l'acide citrique est schématisé cidessous (figure A-9).



Figure A-9. Méthylation de l'acide citrique

Le pyrogramme (figure A-10c) montre la détection de plusieurs pics avec des temps de rétention (tr) variant entre 0,7 et 6.2 minutes, le pic majoritaire ayant un temps de rétention de 6,2 minutes.

Le spectre de masse au temps de rétention de 0.75 minutes correspond au produit de la réaction de méthylation, c'est à dire à la triméthylamine (A-10a).

A 6 minutes, nous observons deux pics, l'un légèrement avant (6.02), l'autre légèrement après ce temps (6.2), le second étant le plus intense.(A-10b)

Leurs spectres de masse (figure A-11) sont caractérisés par des masses de 68, 99, 126 et 127 u. Cette derniere masse est majoritaire pour le pic chromatographique caractérisé par un temps de rétention de 6.02 minutes (A-11a). C'est au contraire la masse 126u. qui est majoritaire pour le temps de rétention à 6.2 minutes (A-11b). Il peut s'agir de deux isomères mais le spectre de masse ne nous permet pas de les distinguer.



Figure A-10. a) spectre de masse du pic de tr =0.75 minute; b) spectre de masse du pic de tr = 6.2 minutes ; c) pyrogramme de l'acide citrique méthylé.



Figure A-11. a) spectre de masse au tr = 6.01 min, b) spectre de masse au tr = 6.2 min.

Ce dernier pic est caractéristique de <u>l'ester diméthylé de l'acide pentène-2</u> <u>dioïque</u> ( $C_7H_{10}O_4$ ) (Figure A-12).

Le processus de formation de cet ester à partir de l'acide citrique est le suivant :



### Figure A-12. Formation de l'ester

La détection de cet ester dans un ciment d'usine mettra en évidence la présence de l'acide citrique.

# 2.2 Le ciment C

Le pyrogramme de ce ciment après méthylation (figure A-13b) montre la présence d'acide citrique par la détection d'un pic sortant à 6.2 minutes. La spectrométrie de masse confirme cette présence par une empreinte spectrale caractéristique de l'ester diméthylé de l'acide pentène-2 dioïque (figure A-13a).



Figure A-13. a) spectre de masse à tr=6.2', b) pyrogramme du ciment C.

# 2.3 Conclusions

La technique de pyrolyse méthylée couplée à la chromatographie en phase gazeuse permet en l'occurrence, par la méthylation, d'empêcher la décomposition complète du composé.

Il apparaît clairement que cette méthode permets la détection précise de l'acide citrique dans un ciment.

Grâce à l'utilisation d'une technique analytique très simple (la GC/FID ou MS), couplée à une méthode de dérivatisation de produits polaires, nous sommes en mesure de détecter toutes traces d'éventuels adjuvants dans le ciment.

En parallèle, les applications industrielles de la spectrométrie de masse à transformée de Fourier sont nombreuses. De par sa configuration, notre appareil permet d'effectuer de nombreuses analyses sur le ciment, et en particulier sur des échantillons solides.

Nous allons développer une application originale de la FTMS dans le prochain paragraphe.

# 3. Application de la MALDI-FTMS pour la détection d'adjuvants dans divers ciments industriels.

Nous nous sommes intéressés aux cas de deux ciments d'usine ayant été broyés avec un agent de mouture que nous appellerons **ADM** à différentes concentrations. Dans la composition de cet adjuvant, nous retrouvons, entre autres, 20<sup>°</sup>% de polyéthanolamines et 43% d'éthylène glycol.

Les deux ciments fournis sont référencés C1 et C2, dont le broyage a été réalisé avec des concentrations en ADM, respectivement de 365 et 200ppm.

Notre objectif est, par l'utilisation d'une matrice MALDI adéquate, de détecter ces adjuvants dans les deux ciments.

# 3.1 Choix d'une longueur d'onde et d'une matrice MALDI.

En conclusion du chapitre 5, nous avons constaté qu'à la longueur d'onde de 355 nm, avec une matrice « neutre », en l'occurrence l'acide 5 aminosalicylique, nous étions en mesure de détecter la triéthanolamine et la triisopropanolamine dans les quatre phases minérales du clinker.

Il semble que pour les éthanolamines, à 355 nm, une telle matrice soit bonne; c'est pourquoi nous la testerons à cette longueur d'onde pour réaliser l'analyse des deux ciments C1 et C2.

# 3.2 Analyse MALDI

Nous avons suivi exactement le protocole analytique décrit dans le chapitre V avec  $100\mu$ l d'une matrice d'acide 5 aminosalicylique à  $10^{-1}$  M déposée sur un échantillon de 100 mg de ciment préalablement compacté.

Les spectres suivants (figure A-14) ont été obtenus avec une irradiance laser de  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. Il s'agit des mêmes conditions que dans le cas des éthanolamines sur les phases pures.



Figure A-14. Spectres MALDI-FTMS à  $10^7$  W/cm<sup>2</sup> de deux ciments industriels (C1 et C2).

Nous constatons que les spectres de ces deux échantillons sont differents de ceux obtenus jusqu'alors en analysant la triéthanolamine. Nous montrons que la masse 376u. correspond à un polymère de triéthanolamine et d'éthylène glycol dont la formule est indiquée ci-après. Les pics m/z = 376 et 392 correspondent respectivement aux ions moléculaires cationisés  $(M+Na)^+$  et  $(M+K)^+$ . Cette analyse est confirmée par la détection du pic à m/z = 188 qui correspond à l'ion cationisé de la TEA  $(M+K)^+$ . La formule de ce composé est la suivante:



Le ciment, qui n'a cessé de se développer depuis l'antiquité, est sans aucun doute un des matériaux le plus utilisé dans nos sociétés. Nous avons porté notre intérêt sur une étape primordiale de la fabrication du ciment : le broyage. Cette étape essentielle constitue une des plus consommatrice en terme d'énergie. C'est en ajoutant des composés organiques, appelés agents de mouture, à la charge du broyeur que les cimentiers sont parvenus à réduire cette consommation. Malheureusement leurs mécanismes d'action ne sont, à l'heure actuelle, basés que sur quelques hypothèses. C'est dans ce champ d'application que nous avons utilisé la désorption laser couplée à la spectrométrie de masse pour apporter quelques éléments de réponses. Cette technique, qui constitue un outil analytique complémentaire dans l'étude des ciments, nous a, en effet, semblé particulièrement adaptée pour identifier in situ les agents de mouture ou pour mettre en évidence d'éventuels composés issus de leur transformation par le broyage.

En premier lieu, nous ferons le point sur les connaissances et les théories élaborées sur les mécanismes d'action des agents de mouture et sur les techniques traditionnelles de leur dosage dans le ciment.

Dans un deuxième temps, nous développerons la désorption laser appliquée à la détection in situ des agents de mouture dans les phases minérales constitutives du ciment.

En troisième lieu, l'application de la désorption laser assistée par matrice, technique essentiellement développée pour l'analyse des protéines et des acides nucléiques, nous permettra de mieux comprendre les interactions de ces agents de mouture avec les différentes phases minérales.

Enfin le développement d'une technique d'alkylation des composés polaires couplée à la chromatographie en phase gazeuse complétera les dispositifs analytiques mis en place dans le cadre de ce travail, notamment pour proposer des protocoles de dosage des adjuvants organiques des ciments.

#### Mots clés

Ciment - Agents de mouture - Spectrométrie de masse FT/ICR - Mécanismes - Désorption laser - MALDI – triéthanolamine – triisopropanolamine.

Cement, which never ceases to develop since antiquity, is probably one of the most useful material of our society. We have brought one's mind to bear on a primeval step of the cement industrial manufacture: The grinding. However, this essential step is one of the most energy consumers. By adding organic molecules to the grinding media, cement makers have reached to decrease this accomplishment. Unfortunately, their mechanisms of action are misunderstood.

It is in this application field that Fourier Transform Ion Cyclotron resonance Mass Spectrometry should bring answers.

These technique, which make up a complementary analytical tool in the cement chemistry should be well adapted to the in situ identification of grinding aids or to detect eventual degradation compounds produced by grinding.

First, we will states about the knowledge and the theories on the mechanisms of action of grinding aids. Moreover we will discuss about usual quantity determination techniques of these compounds in cement.

Second, we will develop laser desorption apply to in situ detection of two grinding aids in the four clinker constitutive phases.

Third, application of Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation, usually used for the proteins and nucleic acid detection, will allow us to understand the nature of interaction between grinding aids and clinker mineral phases. Finally, alkylation technique development of polar compounds by thermally assisted pyrolysis gas chromatography will complete analytical device implemented as part as our works, particularly to propose grinding aids quantity determination.

Keywords:

Cement – Grinding Aids – Mass spectrometry FT/ICR - Mechanisms – Laser desorption - MALDI – triethanolamine – triisopropanolamine.