
Encapsulation de liquides organiques au sein de matériaux cimentaires : structure, performance et durabilité

Bastien Planel¹, Catherine Davy², Grégory Hauss³, Thierry Dubois², Marie-Claude Willemetz², David Lambertin⁴

¹ CEA, DAM, Is-Sur-Tille, France

² Centrale Lille et UCCS UMR CNRS 8181, Villeneuve d'Ascq Cedex, email : catherine.davy@centralelille.fr

³ Plateforme d'imagerie par rayons X ISIS4D, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

⁴ CEA, DEN, DE2D, SEAD, LCBC, Bagnols sur Cèze, France

RÉSUMÉ. Les géopolymères ont la capacité d'encapsuler des quantités importantes de liquides organiques (huiles) par émulsification directe dans la pâte fraîche. L'émulsion obtenue est par ailleurs stable jusqu'au durcissement du ciment géopolymérique. L'intérêt industriel est multiple, et concerne notamment l'encapsulation d'huiles toxiques usagées. Cette contribution présente une étude à l'état durci de ces composites géopolymères/huiles appelés « GEOIL », qui utilise (1) la micro-tomographie de rayons X avec quantification pour caractériser le réseau de l'huile dans le géopolymère, et (2) les mesures directes de perméabilité à l'eau sur monolithe, montrant que l'huile encapsulée n'est pas relarguée du GEOIL jusqu'à des taux volumiques d'incorporation de 40%. Une analyse du réseau percolant pour l'eau injectée est également proposée. En vue d'une qualification industrielle, les performances mécaniques en compression des GEOIL (pâtes et mortiers) sont données en fonction du taux d'incorporation d'huile et de l'âge.

ABSTRACT. Geopolymers have the ability to encapsulate huge amounts of organic liquids (oils) by direct emulsification in the fresh paste. Moreover, the emulsion is stable until cement hardening. Potential industrial applications include the encapsulation of toxic industrial waste oils.

The instructions put together below fall into three categories. The editor would be grateful to authors for respecting these indications. At times, the length of this summary should not exceed 10 lines. It is to be written in size 9 italic Times. An abstract in French will be joined.

MOTS-CLÉS : liquides organiques ; géopolymères ; encapsulation ; émulsions ; micro-tomographie de rayons X ; perméabilité

KEY WORDS: organic liquids; geopolymers; encapsulation; emulsion; X Ray micro-computed tomography; permeability

1. Introduction – Contexte et objectifs

Dans l'industrie cimentière, les géopolymères représentent des marchés de niche [DAV 91, PRO 09], là où ils procurent un avantage décisif, que les ciments Portland ne sont pas en mesure d'apporter. En particulier, les géopolymères ont la capacité d'encapsuler des quantités importantes de liquides organiques sans effet délétère sur leur prise et leurs performances générales [CAN 15]. En pratique, la pâte de géopolymère frais est mélangée avec le liquide organique (huile) et forme une émulsion stable, qui le reste jusqu'au durcissement du ciment géopolymérique, donnant ainsi des composites géopolymère/huile appelés « GEOIL » [DAV 18]. Cette particularité permet de concevoir des ciments à porosité contrôlée pour une variété d'applications industrielles, par exemple pour réaliser des mousses isolantes, des supports de filtration, l'encapsulation de déchets organiques toxiques ou même radioactifs, et des matériaux à changement de phase (Phase Changing Materials ou PCM en anglais) [LAM 17]. En fin de vie, ces matériaux sont recyclables comme les bétons au ciment Portland.

Dans le contexte industriel de la gestion de déchets radioactifs, *in situ*, les composites géopolymère/huile GEOIL peuvent se trouver en contact avec les bétons à hautes performances au ciment Portland utilisés pour le soutènement des structures et pour la confection des colis primaires. Au cours du temps, des interactions sont ainsi attendues entre les GEOIL et l'eau très alcaline des bétons Portland, qui pourraient provoquer des réactions chimiques délétères (dissolution et re-précipitation de phases gonflantes par exemple), dégrader le GEOIL et limiter sa durabilité.

L'objectif de cette contribution est précisément d'investiguer la structure et la capacité à percoler de l'huile dans les GEOIL, d'évaluer leurs performances mécaniques de base en vue d'une qualification industrielle, et de mesurer quantitativement, au cours du temps, leur capacité de transfert de l'eau cimentaire typique des bétons Portland. Pour cela, un essai accéléré de perméabilité à l'eau cimentaire a été mis au point et testé sur des mortiers GEOIL. Les matières relarguées en sortie de la cellule de perméabilité sont analysées par DRX qualitative. En parallèle, la structure de la pâte cimentaire géopolymère/huile est investiguée par micro-tomographie de rayons X (taille de voxel de 1 micromètre), et les performances mécaniques en compression à 7 et 30 jours sont mesurées sur des pâtes et des mortiers de composites GEOIL.

2. Matériaux et méthodes

Les composites huile/géopolymère utilisent une huile industrielle Shell Spirax 80W90 (huile de moteur de pompes industrielles), et un géopolymère fait à partir de métakaolin Argical 1000 (Imerys), alcali-activé par une solution de silicate de soude Betol 39T (Woellner, Allemagne) ajustée à la soude NaOH (VWR International, USA) et à l'eau déminéralisée, pour obtenir une stoechiométrie de $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,8 \text{ SiO}_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, en considérant le taux d'amorphes réactifs du métakaolin égal à 100%. Pour les mortiers, la pâte de géopolymère est mélangée avec un sable siliceux 0-2mm (Le Beausset, Lafarge, France) à un taux massique S/MK de 1 (S = masse de sable, MK = masse de métakaolin). L'huile est incorporée progressivement après malaxage des constituants du géopolymère (solution d'activation mélangée dans la poudre de métakaolin), jusqu'à homogénéisation. Après malaxage, chaque gâchée fraîche est coulée dans des moules de 3mm de côté pour la micro-tomographie de rayons X (observation locale), ou dans des moules 4x4x16 cm³ pour les essais de compression selon la norme EN 196-1, ou dans des moules cylindriques de diamètre 37mm et de hauteur 10-15mm pour les essais de perméabilité à l'eau. L'ensemble des échantillons est placé en cure endogène pour au moins 7 jours, période après laquelle la structure solide du géopolymère est supposée formée. La micro-tomographie n'est effectuée que sur les pâtes de GEOIL, alors que les perméabilités à l'eau sont faites exclusivement sur les mortiers. Les essais de compression sont faits sur pâtes et mortiers.

2.1. Micro-tomographie de rayons X

Des échantillons de pâte GEOIL à 5, 10, 20, 30, 40, 50 ou 60% en volume d'huile sont observés avec le micro-tomographe RX Solutions de la plateforme ISIS4D (Université de Lille), avec une taille de voxel de 1 micron, pour des volumes compris entre 0,2 et 1,1 mm³. L'analyse d'images est faite au moyen des logiciels ImageJ et Avizo Fire (Thermo Fisher Scientific). Les procédures utilisées sont décrites dans l'article [DAV 18].

2.2. Perméabilité à l'eau

La mesure de perméabilité à l'eau est faite sur des échantillons de mortier à 0, 20, 40 ou 60% en volume d'huile, en plaçant chaque échantillon dans une cellule triaxiale à une pression hydrostatique de 3MPa, et en

injectant un gradient de pression d'eau de 0,5 MPa. Au préalable, les échantillons ne sont pas saturés en eau, ils sont simplement sortis de leur cure en sac étanche juste avant d'être montés dans la cellule d'essai. Comme la prise du géopolymère est obtenue en 7 jours, on suppose que l'âge du GEOIL au moment de l'essai, qui a lieu systématiquement après 7 jours, n'influe pas les mesures. Les données sont dépouillées avec la loi de Darcy pour les fluides incompressibles visqueux newtoniens, en écoulement laminaire, permanent, de façon unidirectionnelle [DAV 07]. L'eau utilisée reproduit l'eau porale des bétons Portland, qui mélange $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH et KOH jusqu'à un pH de 13,3 +/-0.2. Pour éviter la carbonatation, le réservoir d'eau est muni d'un dispositif imposant un flux régulier d'argon à sa surface. Les produits relargués en sortie de cellule (solides essentiellement) sont analysés par DRX qualitative sur la plateforme de DRX de l'Université de Lille. Il s'agit de quelques mg dans le cas du GEOIL60, sinon leur masse n'a pas pu être évaluée pour les GEOIL20 ou GEOIL40, du fait de la trop faible quantité formée.

3. Résultats et analyses

Micro-tomographie de rayons X. La Figure 1(a) montre que les volumes relatifs d'huile quantifiés après segmentation des images (initialement en niveaux de gris) correspondent bien aux proportions mises en œuvre, avec une différence de moins de 2%, et sans différence significative si on ôte les plus petits amas (inférieurs ou égaux à 10 microns³). Cela signifie que les gouttes d'huile forment des amas de taille significative (d'au moins 10 microns³), avec les distributions de tailles données à la Figure 1(b). Cette figure montre que les spectres sont très proches (sans différence significative) jusqu'à 20% en volume d'huile, alors que pour 30% d'huile et plus, la distribution se décale vers les tailles de gouttes plus importantes (vers la droite), avec un d_{50} de 714 microns pour 60% d'huile. Pour expliquer cette évolution, au-delà de 20% d'huile, les gouttes vont progressivement coalescer (fusionner) pour former des amas de plus en plus gros, et un réseau potentiellement percolant. L'étude [DAV 18] montre que la percolation au sens de [GAR 95] est obtenue pour des taux d'incorporation d'huile de plus de 20% en volume.

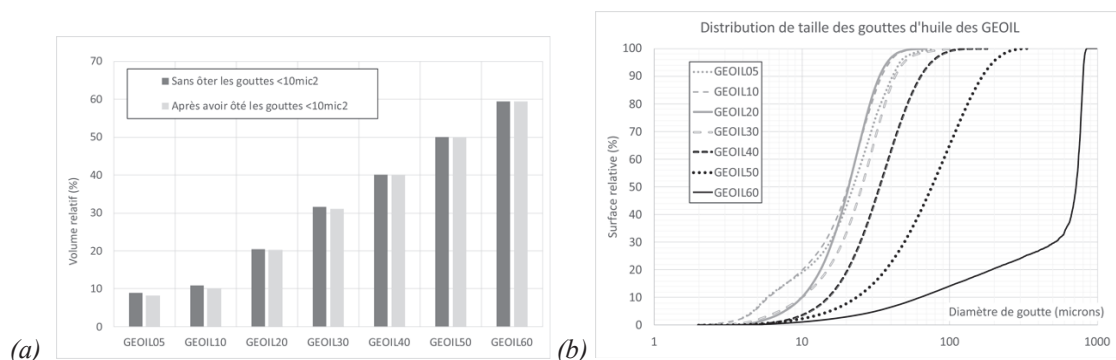


Figure 1. Résultats d'analyse quantitative d'images 3D de micro-tomographie de rayons X, sur des composites géopolymère/huile à 20, 40 et 60% en volume d'huile : (a) : volume relatif de l'huile après segmentation des images, avant et après suppression des effets parasites (amas de voxels inférieurs à 10 microns²) ; (b) : distribution de taille de gouttes d'huiles.

Performances mécaniques. Les mesures faites à 7 puis 30 jours montrent que la résistance en compression moyenne des pâtes de ciment GEOIL varie de 40 MPa +/-1 en l'absence d'huile (valeurs similaires à 7 et 30 jours), jusqu'à 7,8 MPa +/-0.1 à 60%vol d'huile. Les valeurs moyennes sont de 30 MPa +/-1 à 20% d'huile et 17 MPa +/-1 à 40% d'huile, sans différence significative entre 7 et 30 jours. Hormis pour le mortier de référence (sans huile, avec 53 MPa +/-1 à 7 ou 30 jours), les valeurs moyennes en compression uniaxiale sont meilleures en présence du sable, pour les mortiers GEOIL, avec 31,5 +/-1,5 MPa pour 20% d'huile, jusqu'à 6,2 MPa +/- 1,5 à 60% d'huile.

Perméabilité à l'eau. Cette mesure est un indicateur accéléré de durabilité des GEOIL (Figure 2). Alors que la perméabilité moyenne du mortier en l'absence d'huile est de $1,4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/-3,0 (mesure sur 2 jours), elle est significativement inférieure pour les mortiers GEOIL à 20 et 40% d'huile, avec une moyenne de $4,2 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ +/-1,6 (mesure sur 40 jours) pour GEOIL20, et $3,9 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ +/-1,2 (mesure sur 9 jours) pour GEOIL40. Ces deux valeurs n'ont pas de différence significative, et elles sont stables dans le temps, indiquant une excellente durabilité des GEOIL. A titre de comparaison, le GEOIL60 (60%vol d'huile) présente une perméabilité à l'eau initiale du même ordre que les GEOIL20 et 40 (moyenne de $5,4 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ +/-2,6), mais elle augmente avec le temps, jusqu'à plus de 10^{-18} m^2 après 18 jours de test (valeur pendant les 3 derniers jours de 10,1x10⁻¹⁹ m² +/-

6,1). Les matières relarguées en sortie de la cellule d'essai présente une odeur et une texture indiquant la présence d'huile. Cette formulation à 60%vol ne permet donc pas d'encapsuler efficacement les huiles : elle génère un réseau d'huile percolant. Pour les GEOIL20 et 40, la quantité de matière formée a été trop réduite pour permettre les analyses.

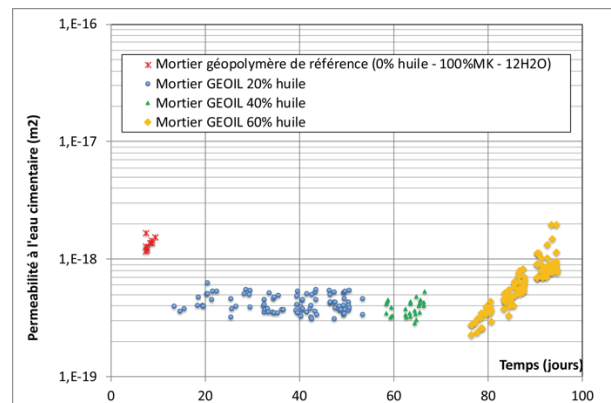


Figure 2. Résultats de perméabilité à l'eau en fonction du temps d'essai, pour des composites géopolymère/huile, de 20 à 60% en volume d'huile.

4. Conclusion et perspectives

Cette étude de durabilité des composites géopolymère/huile a permis de caractériser la structure de l'huile incorporée par émulsification dans les ciments géopolymériques à base de métakaolin alcali-activé, de caractériser leurs performances mécaniques en compression, et leurs propriétés de transfert de fluide (perméabilité à l'eau). Nous montrons qu'alors qu'un réseau percolant d'huile est obtenu au-delà de 20%vol, le transfert de fluide n'est affecté (augmente) qu'à partir de taux d'incorporation au-delà de 40%. Pour 20 à 40% d'huile, étant donnés les volumes d'huile impliqués, et un réseau dont la distribution de taille a un d_{50} de plus de 20 microns, ces résultats de perméabilité à l'eau faible impliquent que l'eau passe via le ciment géopolymérique, et non pas via le réseau d'huile : dans le cas contraire, la perméabilité, évaluée par exemple avec une loi de Katz-Thompson ($K = \phi d_c^2 / 226 \tau$ avec une tortuosité τ de l'ordre de 1 en première approche, et un diamètre critique de percolation $d_c = d_{50}$ en première approche également), serait de l'ordre de $4 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ à 20% d'huile et $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ à 40% d'huile. Ces calculs seront prochainement complétés par une simulation 3D complète utilisant le réseau d'huile et le réseau du ciment géopolymère, basée sur la méthode de *Lattice Boltzmann* [DAV 17], pour conforter cette analyse.

5. Bibliographie

- [CAN 15] Cantarel V., Nouaille F., Rooses A., Lambertin D., Poulesquen A., Frizon F. (2015) Solidification/stabilisation of liquid oil waste in metakaolin-based geopolymer. *J Nuc Mat* 464:16-19.
- [DAV 91] Davidovits J. (1991) 'Geopolymers', *J Therm Anal.* 37(8):1633-1656.
- [DAV 07] Davy C. A., Skoczylas F., Barnichon J.-D., Lebon P., Permeability of macro-cracked argillite under confinement: gas and water testing, *Phys Chem Earth*, 32 (2007) 667-680.
- [DAV 17] C. A. Davy, P. M. Adler, Three scale permeability of a natural shale, *Physical Review E*, 96, 063116, 2017.
- [DAV 18] Davy C. A., Hauss G., Planel B., Lambertin D., (2018) '3D structure of oil droplets in hardened geopolymer emulsions', *Journal of the American Ceramic Society*, doi: 10.1111/jace.16142.
- [GAR 95] Garboczi EJ, Snyder KA, Douglas JF, Thorpe MF. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids. *Phys Rev E.* 1995;52(1):819-28.
- [LAM 17] Lambertin D., Poulesquen A., Cantarel V., Frizon F., 2017, Patent WO2018083411.
- [PRO 09] Provis J.L., and Van Deventer J.S.J., eds, (2009) 'Introduction to geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications', ed. J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer. Woodhead Publishing in Materials: Cambridge, UK.