

Aix-Marseille Université

Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement

**Nanotechnologies et matériaux de construction :
Mécanismes de relargage des nanomatériaux durant
l'utilisation et la dégradation des ciments
photocatalytiques**

THESE

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université d'Aix-Marseille

Discipline ou spécialité : Géosciences de l'Environnement

Présentée et soutenue par le 22 mai 2015 au CEREGE – Aix-en-Provence

Par : **Nathan Bossa**

Directeur de Thèse : **Jérôme Rose**

Co-directrice : **Perrine Chaurand**

Co-directeur : **Olivier Aguerre-Chariol**

Ecole doctorale 251 : Sciences de l'environnement

JURY

Bernd Nowack (Pr , EMPA Zurich, Suisse)	Rapporteur
Roland Pellenq (DR CNRS, CINAM MIT, Marseille, France)	Rapporteur
Christophe Geantet (DR CNRS, IRCELYON – Lyon)	Examineur
Jérôme ROSE (DR CNRS, CEREGE – Aix-en-Provence)	Directeur
Perrine CHAURAND (IR AMU, CEREGE – Aix-en-Provence)	Co-Directrice
Olivier AGUERRE-CHARIOL (Ingénieur INERIS, Verneuil-en-Halatte)	Co-Directeur

Remerciements

SOMMAIRE

CHAPITRE 1: INTRODUCTION ET OBJECTIFS	1
1 Les nanomatériaux : de nouveaux contaminants ?	1
1.1...Les nanomatériaux.	1
1.1.1 Définitions.....	1
1.1.2 Propriétés spécifiques des NOAA	2
1.1.3 Marché des NOAA et des nano-produits.....	4
1.1.4 Marché spécifique des NOAA de TiO ₂ (NOAA-TiO ₂)	6
1.2...Evaluation de l'exposition aux NOAA	8
1.2.1 Scénarios d'exposition et cycles de vie	8
1.2.2 Prise en compte des différents types de matrices de nano-produits et des modes d'incorporation des NOAA.....	11
1.3...Devenir des NOAA et des résidus de dégradation des nano-produits dans l'environnement.	13
1.3.1 Résidus de dégradation des nano-produits (RDN).....	14
1.3.2 Transformations des NOAA et résidus de dégradation des nano-produits (RDN)	16
1.3.2.1 Modifications chimiques: oxydation, réduction, dissolution, adsorption, et transformations photochimiques	17
1.3.2.2 Modifications physiques: agglomération, combustion.....	18
1.3.2.3 Interactions avec les macromolécules	19
1.3.2.4 Transformation des NOAA-TiO ₂	19
1.3.3 Face à un verrou analytique	20

1.4...Relargage de NOAA lors de différentes étapes du cycle de vie de nano-produits : bilan des principaux résultats de la littérature	21
1.4.1 Etudes expérimentales.....	22
1.4.2 Modélisation des flux de NOAA.....	25
2..... Les ciments photocatalytiques.....	28
2.1...Définition et propriétés	28
2.1.1 Marché des ciments photocatalytiques et exemples d'applications	31
2.2...Généralités sur les ciments	32
2.2.1 Définition	32
2.2.2 Le ciment anhydre.....	33
2.2.3 Réactions d'hydratation du ciment	34
2.3...Porosité de la pate de ciment hydratée	38
2.3.1 Mesures de porosité.....	38
2.3.2 Taille des pores	42
2.3.3 Connectivité des pores.....	44
2.3.4 Paramètres influençant la porosité	45
2.4...Altération des ciments par lixiviation	46
2.4.1 Evolution minéralogique dans la zone altérée.....	46
2.4.2 Evolution du potentiel zêta	48
2.4.3 Evolution de la porosité lors de l'altération.....	50
2.4.4 Paramètres influençant le taux de dégradation du ciment	53
2.5...Cycle de vie des ciments photocatalytiques	54
3..... Objectifs de la thèse	56
4..... Références	60

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	77
1 Résumé	77
2 Matériaux et techniques de caractérisations utilisées.	79
2.1 Ciments anhydres	79
2.2 Ciments hydratés	79
2.3 Ciments altérés	82
2.4 Résidus de dégradation des ciments photocatalytiques (RDN)	87
3 Méthodes	89
3.1 Analyse chimique en solution par spectrométrie d'émission atomique à source plasma	89
3.1.1 Protocole de minéralisation des NOAA-TiO ₂	89
3.1.2 Spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES)	90
3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	90
3.1.1 Microscopie électronique à transmission (MET)	91
3.2 Micro-spectroscopie de fluorescence X (μ-XRF)	92
3.3 Tomographie aux rayons X	95
3.3.1 Principe de la tomographie RX (CT)	95
3.3.1 Micro-CT	96
3.3.2 Nano-CT	97
3.3.3 Atténuation des rayons X	97
3.3.4 Résolution des analyses	100
3.3.5 Traitement des données	101
3.3.6 Analyse morphologique 3D	104
4 Références	107

CHAPITRE 3 : QUANTIFICATION DE LA MICROSTRUTURE DU CIMENT PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	117
1 Introduction	117
1.1 Problématique vis-à-vis du relargage des nanomatériaux	117
1.2 Objectifs	117
1.3 Résumé étendu de l'article	118
2 Micro and nano X-ray computed-tomography : a step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste.	120
2.1 Introduction:	122
2.2 Materials and Methods.....	124
2.2.1 Materials:	124
2.2.2 Chemical and mineralogical characterization of the hardened cement paste. 124	
2.2.3 Aging protocol.	124
2.2.4 X-ray micro and nano-CT.....	125
2.2.5 3D Image processing and analysis:	126
2.2.6 Porosity and pore morphology	131
2.3 Results and discussion:	132
2.3.1 Cement chemical and mineralogical characterization	132
2.3.2 Determination of the altered layer thickness.	133
2.3.3 Quantification of porosity and pore connectivity at both scales.....	133
2.3.4 Heterogeneity along the porosity profile in leached cement.....	136
2.3.5 Pore size distribution (granulometric analysis of the pore network)	138
2.4 Conclusions:	141

2.5	Acknowledgments.....	142
3	Bilan du chapitre	143
4	Références.....	144
CHAPITRE 4 : DEVENIR DES NOAA-TiO₂ LORS DU CYCLE DE VIE DU CIMENT PHOTOCATALYTIQUE		155
1	Introduction	155
1.1	Etat des lieux	155
1.2	Objectifs.....	156
1.3	Résumé étendu de l'article	156
2	Environmental exposure to TiO ₂ nanomaterials incorporated in building material	158
2.1	Introduction.....	160
2.2	Materials and Methods.....	162
2.2.1	Cement preparation	162
2.2.2	Mineralogical analysis.....	163
2.2.3	Particulate and soluble Ti release.....	163
2.2.4	TiO ₂ -NOAA and NDR morphologies.....	165
2.2.5	Altered layer formation kinetics.....	166
2.2.6	Evolution of the cement porosity.....	166
2.3	Results.....	167
2.3.1	TiO ₂ -NOAA in anhydrous photocatalytic cement: content, mineralogy and size	167
2.3.2	Hydrated cements: mineralogy, initial porosity and TiO ₂ -NOAA distribution.....	168
2.3.3	Cement degradation rate	169

2.3.4	Particulate TiO ₂ -NOAA release kinetic.....	171
2.3.5	Fate of TiO ₂ -NOAA released into natural aquatic media	173
2.4	Discussion	175
2.4.1	Particulate release of TiO ₂ -NOAA during photocatalytic cement leaching: evaluation of TiO ₂ -NOAA environmental exposure during use step of cement life cycle.....	175
2.4.2	State of TiO ₂ -NOAA released in natural aquatic media (surface water)	176
2.4.3	Comparison to TiO ₂ -NOAA release during use of nano-products with different application, matrix or TiO ₂ -NOAA incorporation strategy	177
2.4.4	Mechanisms controlling Ti particulate release	178
2.4.5	Influence of cement degradation rate on TiO ₂ -NOAA release	179
2.5	Acknowledgments.....	180
3	Bilan chapitre 4 :	181
4	Références.....	182

CHAPITRE 5 : OUTILS PREDICTIFS DU RELARGAGE DE NOAA-TiO₂ DURANT LA DEGRADATION DE CIMENT PHOTOCATALYTIQUE. 193

1	Introduction	193
1.1	Contexte : rappel des résultats précédents.....	193
1.2	Objectifs.....	194
1.3	Résumé étendu de l'article	195
2	Predicting the mechanisms of TiO ₂ -NOAA release during photocatalytic cements use and degradation	197
2.1	Introduction	198
2.2	Methods	200
2.2.1	TiO ₂ -NOAA Zeta potential in simulating cement pore water	200

2.2.2	Altered cement paste preparation.....	200
2.2.3	Mineralogical analysis.....	200
2.2.4	Mineral dissolution/ re-precipitation front characterisation	201
2.2.5	3D imaging of cement pore network by coupled micro and nano X-ray computed tomography (micro and nano-CT).....	201
2.2.6	Pore network parameter quantification	202
2.3	Results and discussion	203
2.3.1	TiO ₂ -NOAA possible chemical attachment on altered cement mineral surface s	203
2.3.2	Chemical and mineralogical fronts along the altered layer.	203
2.3.3	Zeta potential (ζ) of cement minerals and TiO ₂ -NOAA along the altered layer	206
2.3.4	Retention of TiO ₂ -NOAA in the cement porous network by size exclusion mechanism.....	208
2.3.4.1	Pore connectivity and pore size within altered cements	208
2.3.4.2	Channel size between two pores (bottleneck size) in pore volume connected to the surface	210
2.3.4.3	Maximum size of the altered cement layer contributing to the diffusion and release of TiO ₂ -NOAA into the environment.....	214
2.4	Conclusion	217
2.5	Acknowledgments.....	218
3	Références.....	219
CHAPITRE 6 : CONCLUSION GENERALE ET PERSECTIVES		226
1	Méthodologies	226
2	Exposition aux NOAA-TiO ₂ lors de l'étape d'utilisation du ciment photocatalytique	227

3 Mécanisme de rétention / relargage des NOAA-TiO ₂ lors de l'altération des ciments photocatalytiques	228
4 Prédiction du relargage des NOAA-TiO ₂	231
5 Bilan environnemental	233
6 Extrapolation des résultats aux bétons	234
7 Fin de vie des ciments photocatalytiques	234
CHAPITRE 7 : ANNEXES	237
1 Annexe chapitre 3.....	240
2 Annexe chapitre 4.....	244
3 Annexe chapitre 5.....	249

Résumé

La production à l'échelle industrielle et la diversité d'utilisation des nano-objets manufacturés, leurs agrégats et agglomérats (NOAA) et leur possible libération dans l'environnement aquatique naturel ont conduit à une préoccupation croissante parmi la communauté scientifique des sciences de l'environnement et des nanotechnologies.

Les NOAA sont utilisés dans la construction pour améliorer les propriétés des matériaux comme le ciment, le verre, la peinture ... Un nouveau type de ciment, appelé ciment autonettoyant, est produit. Ce dernier permet de garder les façades propres et blanches et possède des propriétés intéressantes qui permettraient de réduire la pollution.

Cette technologie est basée sur la propriété photocatalytique de NOAA-TiO₂ ajoutés dans la matrice du ciment. Lors de l'exposition au rayonnement UV, les NOAA-TiO₂ provoquent l'oxydation (i.e. dégradation) des composés adsorbés à la surface du ciment. Une telle utilisation des NOAA dans les ouvrages d'art est prometteuse dans la mesure où elle permet une amélioration des propriétés du ciment. Cependant, sa validation environnementale est requise, en termes d'impacts et risques associés à l'incorporation des NOAA-TiO₂.

En effet, le ciment est altéré lors de son utilisation lorsqu'il est en contact avec de l'eau (pluie, eau de percolation,...). Une couche altérée se forme alors à la surface où des réactions nombreuses et complexes se produisent telles que la dissolution congruente ou incongruente des phases cimentaires, la formation de phases secondaires.... Cette couche présente alors une augmentation de la porosité. Le comportement du ciment lors de sa lixiviation et des éléments associés relargués dans l'environnement est bien décrit dans la littérature, en revanche, le comportement des NOAA-TiO₂ incorporés est actuellement inconnu. La libération de NOAA-TiO₂, plus précisément, l'émission de résidus de dégradation de nano-produits (NDR) dans l'environnement (eaux, sols ...) est suspectée augmenter en fonction du temps d'altération.

Le but de cette étude est de déterminer les mécanismes de relargage des NOAA-TiO₂ incorporés dans le ciment autonettoyant durant le processus de vieillissement et d'identifier les paramètres qui pourraient le contrôler. Une procédure de vieillissement accéléré a été appliquée sur des ciments photocatalytiques avec des porosités initiales différentes afin de générer des taux de dégradation différents. L'un des principaux objectifs était d'évaluer

l'influence de la porosité initiale du ciment sur le comportement des NOAA-TiO₂ lors de la lixiviation. Pour simuler la phase d'altération, des tests de lixiviation statiques (rapport liquide / solide (L / S) de 100) ont été effectués durant sept jours. Chaque échantillon a été placé à l'intérieur d'une membrane de dialyse (10 kDa) remplie d'eau ultrapure et immergée dans une solution de lixiviation (eau ultrapure) afin d'isoler la fraction particulaire relarguée et la fraction soluble relarguée. Les éléments relargués (fractions particulaires et solubles) et leurs cinétiques ont été quantifiés par ICP-OES et caractérisés par MET.

Nous avons ensuite analysé la phase solide (du cœur à la couche altérée) en utilisant plusieurs techniques aux rayons X, la DRX (diffraction des rayons X), μ -XRF (micro X-Ray spectroscopie) et une combinaison sans précédent de nano et micro X-ray tomographie pour effectuer une caractérisation complète de la matrice du ciment altéré comprenant la structure de pores.

Des résultats originaux concernant la faible stabilité de la matrice du ciment lorsque les NDR sont relargués dans les eaux de surface seront détaillés au regard des propriétés de taille et de surface des NOAA-TiO₂. Par ailleurs, une enquête en profondeur des mécanismes d'altération du ciment aidera à déchiffrer les propriétés du réseau poral du ciment qui commande le relargage des NOAA-TiO₂. Basée sur nos résultats, une stratégie prédictive sera proposée.

Abstract

The industrial scale production and wide variety of applications of manufactured nano-object, their aggregates and agglomerates (NOAA) and their possible release into the natural aquatic environment have produced an increasing concern among the nanotechnology and environmental science community.

NOAA are used in construction to improve the properties and functions of commonly used building materials like cement, glass, paint... A part of this production concerns a new type of cement, called self-cleaning cement which maintains clean and white wall fronts. Such building materials may also provide interesting pollution-reducing properties.

The technology is based on the photocatalytic property of TiO_2 -NOAA added in the cement matrix. During continuous UV radiation exposure, TiO_2 -NOAA lead to the oxidation (i.e. degradation) of compounds adsorbed at the cement surface. Such NOAA application in building construction is promising as it exhibits improved properties but its environmental validation (in terms of impacts and risks associated with the incorporation of TiO_2 NOAA) is also required.

Indeed cement is altered during their use when exposed to water (e.g. rain draining on cement wall). An altered layer is then formed at its surface where numerous and complex reactions occur such as cement phase congruent or incongruent dissolution, secondary phase formation, etc... This layer exhibits an increase of porosity. Cement leaching behavior and associated elements released into the environment, is well described in the literature but the behavior of the incorporated TiO_2 -NOAA is currently unknown. Release of TiO_2 NPs, more precisely, the emission of nano-products degradation residues (NDR) into the environment (waters, soils ...) is suspected as alteration time increases.

The aim of this study is to determine the mechanisms of TiO_2 -NOAA release from a self-cleaning cement during aging process and to identify cement parameters controlling it. We performed cement accelerating aging procedure on cement with various initial porosities to generate different rates of cement matrix degradation. One of the main objectives was to address the influence of cement porosity on leaching behaviour of TiO_2 NPs. To simulate the alteration phase, static leaching tests (liquid/solid ratio (L/S) of 100) were performed during 7 days. Each sample was placed within a dialysis membrane (10 kDa) filled with ultrapure water and submerged in a leachate solution (ultrapure water) to isolate the released

particulate fraction from the sub-released soluble fraction. The elements released (particulate and soluble fractions) and their kinetic were quantified by ICP-OES and characterized with TEM.

We analyzed the solid phase (core to altered layer) using several X-ray based techniques: XRD (X-Ray Diffraction), μ -XRF (micro X-Ray Spectroscopy) and an unprecedented combination of nano and micro X-ray computed tomography to perform a complete altered cement matrix characterization including pore structure.

Original results concerning the low-stability of the cement matrix while NDR are released in fresh water will be detailed with regards to the size and surface properties of TiO_2 -NOAA. More over a deep investigation of the alteration mechanisms of cement will help deciphering the cement porous network properties that control TiO_2 -NOAA release. Based on our results a predictive strategy will be proposed.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION ET OBJECTIFS

SOMMAIRE

CHAPITRE 1: INTRODUCTION ET OBJECTIFS	1
1 Les nanomatériaux : de nouveaux contaminants ?	1
1.1...Les nanomatériaux.	1
1.1.1 Définitions.....	1
1.1.2 Propriétés spécifiques des NOAA	2
1.1.3 Marché des NOAA et des nano-produits.....	4
1.1.4 Marché spécifique des NOAA de TiO ₂ (NOAA-TiO ₂)	6
1.2...Evaluation de l'exposition aux NOAA	8
1.2.1 Scénarios d'exposition et cycles de vie	8
1.2.2 Prise en compte des différents types de matrices de nano-produits et des modes d'incorporation des NOAA.....	11
1.3...Devenir des NOAA et des résidus de dégradation des nano-produits dans l'environnement.	13
1.3.1 Résidus de dégradation des nano-produits (RDN).....	14
1.3.2 Transformations des NOAA et résidus de dégradation des nano-produits (RDN)	16
1.3.2.1 Modifications chimiques: oxydation, réduction, dissolution, adsorption, et transformations photochimiques	17
1.3.2.2 Modifications physiques: agglomération, combustion.....	18
1.3.2.3 Interactions avec les macromolécules	19
1.3.2.4 Transformation des NOAA-TiO ₂	19
1.3.3 Face à un verrou analytique	20
1.4...Relargage de NOAA lors de différentes étapes du cycle de vie de nano-produits : bilan des principaux résultats de la littérature	21

1.4.1	Etudes expérimentales	22
1.4.2	Modélisation des flux de NOAA.....	25
2.....	Les ciments photocatalytiques.....	28
2.1...	Définition et propriétés	28
2.1.1	Marché des ciments photocatalytiques et exemples d'applications	31
2.2...	Généralités sur les ciments	32
2.2.1	Définition	32
2.2.2	Le ciment anhydre.....	33
2.2.3	Réactions d'hydratation du ciment	34
2.3...	Porosité de la pate de ciment hydratée	38
2.3.1	Mesures de porosité	38
2.3.2	Taille des pores	42
2.3.3	Connectivité des pores.....	44
2.3.4	Paramètres influençant la porosité.....	45
2.4...	Altération des ciments par lixiviation	46
2.4.1	Evolution minéralogique dans la zone altérée.....	46
2.4.2	Evolution du potentiel zêta	48
2.4.3	Evolution de la porosité lors de l'altération.....	50
2.4.4	Paramètres influençant le taux de dégradation du ciment	53
2.5...	Cycle de vie des ciments photocatalytiques	54
3.....	Objectifs de la thèse	56
4.....	Références	60

Liste des tableaux et des figures

Tableau 1 : Répartition de la part de production des NOAA-TiO ₂ en fonction du type de nano-produit dans lequel ils sont incorporés (exprimée en % par rapport à la production totale de NOAA-TiO ₂).....	8
Tableau 2 : Modélisation des flux d'accumulation de NOAA (TiO ₂ , Zn, fullerène, CNT et Ag) chaque année dans des compartiments naturels et techniques, à l'échelle de l'Europe. Les données sont exprimées en tonnes par an et les pourcentages représentent la proportion de chaque flux par rapport à la quantité produite.....	26
Tableau 3 : Notations cimentaires, abréviations utilisées par les cimentiers dans l'écriture chimique des minéraux ⁹⁴	33
Tableau 4 : Valeurs de porosité mesurée pour différents types de pâtes de ciment hydratées obtenues après 28 jours de cure avec différents rapports E/C. Les valeurs sont triées en fonction de la technique utilisée pour mesurer la porosité : porosité aux ultrasons, à l'eau ou par intrusion au mercure (PIM), ou mesure par imagerie 3D avec un microtomographe RX (micro-CT).....	41
Tableau 5 : Caractéristiques des différentes techniques utilisées pour mesurer la porosité des ciments.....	42
Tableau 6: Classification des pores du ciment en fonction de leur taille, adapté de Jennings et al. ¹¹⁵	43
◆◆◆	
Figure 1 : Energie de surface (courbe bleu) et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (courbe rouge) de particules d'oxyde de fer en fonction de leur diamètre. Auffan et al. ¹ montrent l'apparition de nouveaux sites d'adsorption pour les particules de diamètre 6 nm (en haut) en comparaison des particules de diamètre supérieur à 100 nm (en bas).	3
Figure 2 : (a) Evolution depuis 2005 du nombre de nano-produits disponible sur le marché à l'échelle mondiale ;(b) répartition du nombre de nano-produits en fonction de la nature chimique des NOAA incorporés en 2006, 2011 et 2013 ; et (c) volume de NOAA utilisés en fonction du domaine d'application des nano-produits dans lesquels ils sont incorporés. D'après les données du Woodrow Wilson Institute (http://www.nanotechproject.org) ⁵	5

Figure 3 : Production annuelle (en tonnes/an) de différents NOAA : (a) dans le monde (boîtes blanches) et en Europe (boîtes grises) d'après les données collectées par Piccinno et al. ⁷ en 2012. La valeur médiane et les quantiles 25/75 sont représentés. (b) extrapolée à l'échelle de l'Europe par Sun et al. ⁸ en 2014 à partir de données de la littérature et d'une estimation de leur niveau de fiabilité.....	6
Figure 4: Schéma de l'exposition aux NOAA durant les différentes étapes du cycle de vie du nano-produit	9
Figure 5: Classification des produits présentant une nanostructure et incorporant des NOAA, proposée par Hansen et al. ²⁰	12
Figure 6 : Observation aux microscopes électroniques des résidus de dégradation (RDN) relargués lors de l'altération de nano-produits. A. image MEB de particules (NOAA-TiO ₂ + résidus de matrice et particules atmosphériques) présentes dans les résidus de dégradation des peintures ²⁴ , B. image MET de NOAA-TiO ₂ agrégés dans des résidus de dégradation de peintures ²⁴ , C. image MET de NOAA-TiO ₂ agrégés dans les eaux de lavage de textiles ²⁵ , D : image MET de NOAA-TiO ₂ dans des résidus d'altération de crème solaire ²⁶ , E : image MET de NOAA-Zn incorporés dans un fragment de matrice issue de l'abrasion d'enrobage polyuréthane ²⁷ et F : image MET de NOAA-TiO ₂ libres, relargués après altération dans une chambre climatique (sous UV et eau) puis abrasion d'enrobages photocatalytiques ²⁸	15
Figure 7 : Devenir des RDN et des NOAA relargués à chaque étape du cycle de vie d'un nano-produit : compartiments naturels (Ecosphere) et techniques (Technosphere) proposés par Sun et al. ⁸	16
Figure 8 : Mécanismes physico-chimiques se déroulant à la surface des NOAA inorganiques proposés par Auffan et al. ¹	17
Figure 9 : Concentrations à l'équilibre en Ti soluble et Ti solide en fonction de la concentration totale en Ti (0<pH<14). Calculs d'équilibres thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel CHESS ⁵⁴	20
Figure 10 : Rappel de la catégorie III de la classification de Hansen et al. ²⁰ (NOAA incorporés dans des produits manufacturés).....	22
Figure 11 : Schéma des propriétés autonettoyantes et de dépollution de l'air des ciments photocatalytiques grâce à l'action des NOAA-TiO ₂ , d'après Guerrini et al. ⁸⁷	28
Figure 12 : Photographie du pilote expérimental utilisé dans le projet PICADA ^{89,91}	29

Figure 13 : Cartographie du nuage de pollution de NO _x au niveau de la façade gauche et de la façade droite des rues témoin (violet) et bordée de ciment photocatalytique (bleu), adapté de Maggos et al. ⁹⁴	30
Figure 14 : Exemples de constructions en ciment photocatalytique réalisées par le groupe industriel Italcementi Group, à des fins de dépollution de l'air (revêtement de route à St Louis, MI, USA, revêtement de tunnel à Rome, IT ou mur anti-bruit à Toronto, CA) ou pour obtenir des propriétés autonettoyantes (à Guatemala City, Roissy CDG, Bordeaux, Louisiana State ou à Castellon). ⁸⁷ , soit tu donnes des noms de ville et de pays ou que de villes ou que de pays	31
Figure 15 : Schéma de la formation de clinker dans le four à ciment (haut) et diagramme de l'évolution minéralogique associée (bas). Extrait des cours de Dr Kurtis ⁹⁶	34
Figure 16 : (A) Image de microscopie électronique (MET) de cluster de C-S-H et de tobermorite 14 Angstrom analogue synthétique des C-S-H (insert en haut à droite) et (B) modèle moléculaire des C-S-H où les sphères bleues et blanches sont les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau, les sphères vertes et grises sont les ions calcium entre et à l'intérieur de la structure, respectivement et les bâtonnets jaunes et rouges sont les atomes de silicium et d'oxygène dans les tétraèdres de silicium ¹⁰¹	36
Figure 17 : Cinétiques de formation des phases hydratées de la pâte de ciment lors de sa prise ⁹⁶	37
Figure 18 : Modèle de structure des chaînes de C-S-H adapté du modèle de Feldman-Sereda ¹¹⁸ , des vides sont présent entre les feuillets de CSH mais aussi entre les empilements de feuillets	44
Figure 19 : Evolution de la porosité d'une pâte de ciment en fonction du rapport E/C, mesurée par PIM après 28 jours de cure, d'après les données de Cook et al. ¹⁰⁵	45
Figure 20 : Fronts minéralogiques observés dans une d'une pâte de ciment (E/C = 0.4) altérée dans une eau déionisée à pH 7, d'après Adenot et al. ¹²⁹	47
Figure 21 : Evolution du potentiel zêta du ciment (mesuré, CEM I measurement) en fonction du pH de l'éluât après 30 jours à l'équilibre avec la solution lixivante, adapté d'après Pointeau et al. ¹³¹	49
Figure 22 : Distribution de la taille des pores du ciment (mesurée par PIM) avant et après lixiviation pendant 56 semaines, d'après Haga et al. ¹³²	50

Figure 23 : Images 3D de mortier avant et après 24 et 61 heures de lixiviation obtenue par micro-tomographie à rayon X (synchrotron ESRF Grenoble, ligne ID19, voxel=4.9µm), d'après Burlion et al. ¹³³	52
Figure 24 : Etapes du cycle de vie d'un matériau de construction et cibles exposées d'après Lee et al. ¹³⁵ , Sun et al. ⁸ , https://www.saint-gobain.com et http://fr.123rf.com	55
Figure 25 : Questionnements associés à l'étude de l'exposition aux NOAA-TiO ₂ durant l'étape d'utilisation de ciments photocatalytiques.....	59

CHAPITRE 1: INTRODUCTION ET OBJECTIFS

1 Les nanomatériaux : de nouveaux contaminants ?

1.1 Les nanomatériaux.

1.1.1 Définitions

Les nanotechnologies sont définies comme les technologies créant et utilisant des matériaux avec une taille de 1 à 100 nanomètres (nm). Ces matériaux sont appelés **nanomatériaux**.

Les nanomatériaux sont définis dans la directive de l'Union Européenne du 18/10/2011 comme étant:

- Un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé
- Contenant des particules libres, sous forme d'agrégats ou d'agglomérats
- Dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm.

Les nanomatériaux manufacturés sont définis comme les nanomatériaux produits intentionnellement, avec des propriétés ou une composition spécifiques, à des fins commerciales. Les nanomatériaux peuvent également être appelés par le terme « nano-objets », qui est le générique pour tous les objets distincts à l'échelle nanométrique, ou par le terme « nanoparticules ».

Le terme « **nano-objets, leurs agrégats et agglomérats** » (**NOAA**) englobe les nano-objets mais aussi les nano-objets agrégés et/ou agglomérés. Les agrégats et agglomérats sont définis comme suit :

- **Agrégats** : Ensemble de particules comprenant des particules fortement liées ou fusionnées dont l'aire de la surface externe résultante peut être significativement plus petite que la somme des aires de surface calculées de chacun des composants. Les forces assurant la cohésion d'un agrégat sont des forces intenses, par exemple des liaisons covalentes, des forces résultant d'un frittage ou d'un enchevêtrement physique complexe.
- **Agglomérats** : Ensemble de particules faiblement liées, d'agrégats ou d'un mélange des deux dont l'aire de la surface externe résultante est similaire à la somme des

Introduction et objectifs

aires de surface de chacundes composants. Les forces assurant la cohésion d'un agglomérat sont des forces faibles, par exemple, les forces de Van der Waal ou, un simple enchevêtrement physique.

Dans un souci de simplification, le terme « NOAA » sera utilisé dans la suite de cette thèse, il fera seulement référence aux NOAA manufacturés. Pour faire référence à la composition chimique du NOAA, la contraction NOAA-(chimie du NOAA) sera utilisée. Par exemple, les NOAA de dioxyde de titane, ses agrégats et agglomérats seront notés **NOAA-TiO₂**.

Les produits incorporant des NOAA seront appelés dans la suite de la thèse **nano-produits** afin de les différencier de leurs homologues ne contenant pas de NOAA.

1.1.2 Propriétés spécifiques des NOAA

Les NOAA sont utilisés pour leurs nouvelles propriétés en comparaison de leurs homologues de taille macroscopique. En effet, la taille des NOAA induit que ces objets possèdent une surface spécifique importante et qu'un pourcentage non négligeable de leurs atomes est présent en surface. La fraction d'atomes se situant dans la couche de surface et de sub-surface (0.5 nm de profondeur) d'une particule est inversement proportionnelle à son diamètre. L'énergie de surface augmente également plus la taille des particules diminue (Figure 1).

Introduction et objectifs

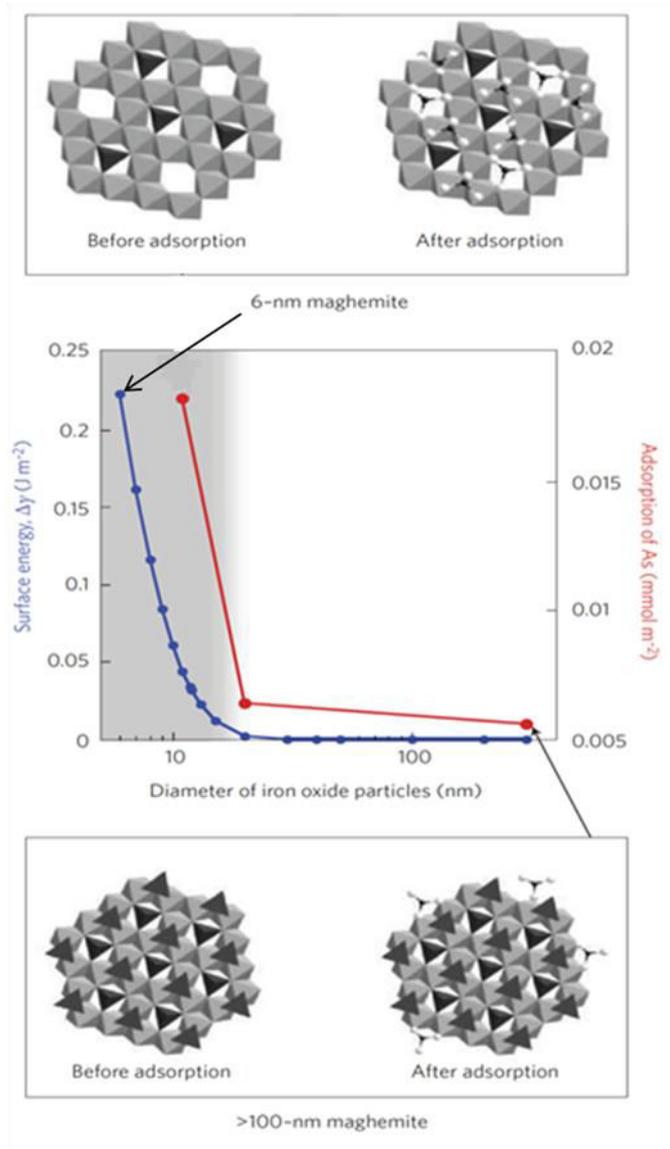


Figure 1 : Energie de surface (courbe bleu) et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (courbe rouge) de particules d'oxyde de fer en fonction de leur diamètre. Auffan et al.¹ montrent l'apparition de nouveaux sites d'adsorption pour les particules de diamètre 6 nm (en haut) en comparaison des particules de diamètre supérieur à 100 nm (en bas).

Les NOAA présentent ainsi des surfaces d'échanges et des énergies de surface importantes leur conférant de nouvelles propriétés en comparaison de leurs homologues macroscopique. Plus la taille des NOAA diminue et plus leurs propriétés de surface sont exacerbées. A titre d'exemple, une étude sur la réactivité de particules d'oxyde de fer vis-à-vis de l'arsenic (As) a prouvé l'apparition de nouvelles propriétés à l'échelle atomique pour

Introduction et objectifs

les plus petites particules. La réactivité est définie dans le cadre de cet exemple comme la capacité d'adsorption d'atomes d'As par unité de surface des particules d'oxyde de fer. Elle est multipliée par 3 pour les particules de 10 nm de diamètre, par rapport à celle des particules de plus grand diamètre (20, 30 et 1000 nm)^{2,3}. Les auteurs expliquent cette propriété par l'apparition et l'expression de nouveaux sites de surface qui peuvent être liés à des défauts de structure à l'échelle atomique ainsi qu'à la pression de surface entraînant des modifications des paramètres cristallins (Figure 1).

Une autre caractéristique importante des NOAA est leur grande mobilité en solution. La diffusion des particules en solution est gouvernée par la gravité, leur flottabilité, leur taille ainsi que par le mouvement brownien. Le coefficient de diffusion (D) d'une particule est défini par le couplage de la loi de diffusion d'Einstein et de la loi de Stokes selon l'équation suivante :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (\text{Equation 1})$$

Dans laquelle, k est la constante de Boltzmann ($1,3806503 \cdot 10^{-23}$ J / K), T la température (K), η la viscosité (Pa) et r le rayon hydrodynamique de la particule (m).

La valeur du coefficient de diffusion est inversement proportionnelle à la taille des particules. Ainsi, les NOAA, par définition, de petite taille, seront des particules très mobiles en solution³.

1.1.3 Marché des NOAA et des nano-produits

Les données concernant les volumes de production des NOAA varient fortement en fonction des sources d'information. Les études récentes révèlent qu'il n'existe pas à ce jour de données précises et exhaustives sur les quantités de NOAA réellement produites et utilisés⁴.

Depuis 2005, le Woodrow Wilson Institute (<http://www.nanotechproject.org>)⁵ publie un recensement à l'échelle mondiale du nombre de nano-produits mis sur le marché, des secteurs d'activités concernés ainsi que de la chimie des NOAA utilisés (Figure 2).

Introduction et objectifs

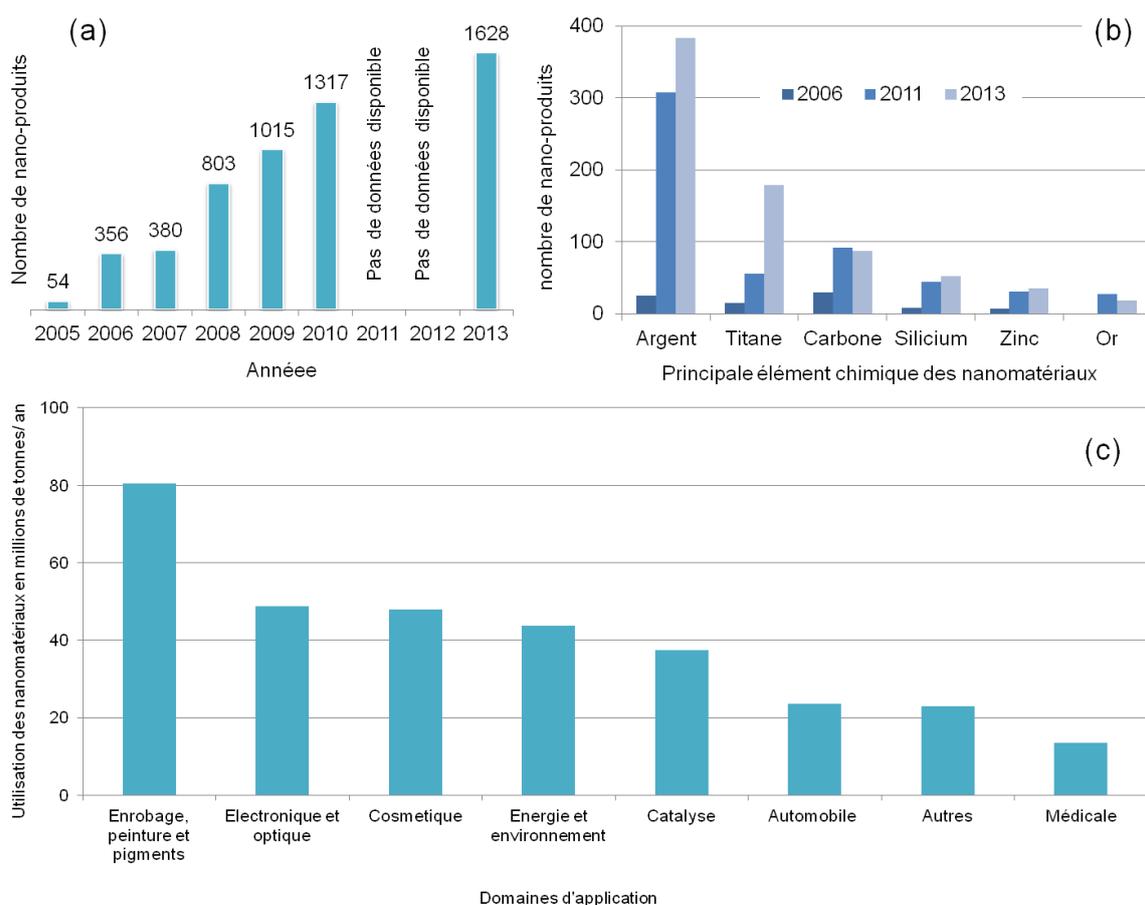


Figure 2 : (a) Evolution depuis 2005 du nombre de nano-produits disponible sur le marché à l'échelle mondiale ;(b) répartition du nombre de nano-produits en fonction de la nature chimique des NOAA incorporés en 2006, 2011 et 2013 ; et (c) volume de NOAA utilisés en fonction du domaine d'application des nano-produits dans lesquels ils sont incorporés. D'après les données du Woodrow Wilson Institute (<http://www.nanotechproject.org>)⁵.

Les résultats sont une extrapolation des données fournies par les industriels et les organismes d'expertises à l'échelle mondiale. Le nombre de nano-produits présents sur le marché est en constante augmentation depuis 2005. En 2013, 1628 produits contenant des NOAA sont référencés par le Woodrow Wilson Institute. Ils sont utilisés dans divers domaines d'application et différents types de produits (Figure 2.c). Les matériaux d'enrobage et peintures incorporant des NOAA arrivent en tête avec une utilisation de NOAA estimée à 80 tonnes/an.

Introduction et objectifs

Les NOAA les plus utilisés, en fonction du nombre de nano-produits, sont par ordre décroissant, les NOAA -Ag, Ti, C, Si, Zn et Au (Figure 2.b).

Keller et al.⁶ ont eux proposé en 2013 un classement des NOAA selon leur volume total de production et d'utilisation dans des nano-produits. Les NOAA les plus utilisés sont alors, par ordre décroissant, les NOAA de $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Fe} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{CeO}_2 > \text{nanotubes de carbone (CNT)} > \text{Ag} > \text{Cu}$. Ces données doivent cependant être analysées avec précaution, elles ne font pas l'objet d'un consensus, le cas du NOAA- TiO_2 présenté ci-dessous en est un parfait exemple.

1.1.4 Marché spécifique des NOAA de TiO_2 (NOAA- TiO_2)

On s'intéresse ici plus particulièrement au marché des NOAA- TiO_2 et des nano-produits les incorporant, car le nano-produit sélectionné et étudié dans le cadre de cette thèse est le ciment photocatalytique incorporant des NOAA- TiO_2 (voir plus loin, partie 2 de l'introduction)

Concernant la production de NOAA- TiO_2 , les données disponibles sont peu nombreuses et parfois contradictoires, mais elles s'accordent sur le fait que le NOAA- TiO_2 est le 1^{er} ou 2^{ème} NOAA produit dans le monde (Figure 3).

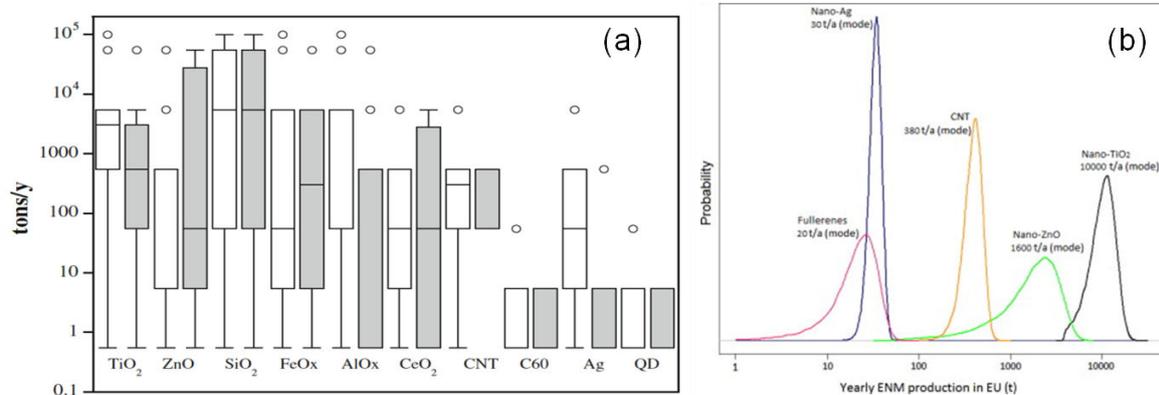


Figure 3 : Production annuelle (en tonnes/an) de différents NOAA : (a) dans le monde (boîtes blanches) et en Europe (boîtes grises) d'après les données collectées par Piccinno et al.⁷ en 2012. La valeur médiane et les quantiles 25/75 sont représentés. (b) extrapolée à l'échelle de l'Europe par Sun et al.⁸ en 2014 à partir de données de la littérature et d'une estimation de leur niveau de fiabilité.

Introduction et objectifs

En 2012, la production mondiale de NOAA-TiO₂ a été estimée entre 550 et 5500 tonnes/an (25/75 percentile) par Piccinno et al.⁷ d'après les résultats d'une enquête menée auprès d'industriels, producteurs et utilisateurs de NOAA (Figure 3).

En 2010, l'agence de protection environnementale des Etats-Unis (US EPA) évalue la production globale de NOAA-TiO₂ à 12 500 tonnes/an⁹. Hendren et al.⁴ ont publié en 2011 une estimation de gamme de production (estimations basse et haute) aux Etats-Unis à partir de nombreuses sources bien identifiées et dont la fiabilité est prise en compte (sites internet, brevets, communications directes ...). La gamme de production obtenue est étendue, 7800-38000 tonnes de NOAA-TiO₂/an, avec une valeur haute supérieure aux autres estimations citées.

Plus récemment, Sun et al.⁸ ont publié en 2014 une extrapolation des données disponibles à l'échelle mondiale et régionale, ils évaluent la production européenne de NOAA-TiO₂ à 10200 tonnes/an (Figure 3). Une autre étude récente, publiée par Keller et al.⁶ en 2013, annonce un volume de production mondiale de NOAA-TiO₂ beaucoup plus important, atteignant 88000 tonnes/an. Ce chiffre est estimé à partir d'une seule étude de marché (Future Markets 2012- <http://www.futuremarketsinc.com/>) dont les données ne sont pas complètement transparentes. Toutes ces études s'accordent néanmoins sur un point, la production de NOAA-TiO₂ est en constante augmentation¹⁰.

Les applications des NOAA-TiO₂ sont variées. Le Woodrow Wilson Institut a recensé en 2013, 179 nano-produits manufacturés contenant des NOAA-TiO₂ (Figure 2). Les NOAA-TiO₂ sont principalement utilisés pour leurs propriétés anti-UV et photocatalytiques¹¹. Leur propriété d'atténuation des UV est utilisée dans différents nano-produits. Ils sont par exemple incorporés dans des crèmes solaires, plastiques ou vêtements. Dans ces applications, les NOAA-TiO₂ protègent la peau (crèmes solaires, cosmétiques), la peau et la matrice du nano-produit (textiles) ou seulement la matrice (plastiques) de la dégradation induite par les UV.

Des applications utilisant leur propriété photocatalytique sont également référencées. Dans ces applications, la présence de rayonnement UV catalyse la dégradation de polluants organiques ou de microorganismes non désirés. Les applications sont ainsi multiples, surfaces autonettoyantes (verre et ciment), dépollution de l'air (verre, ciment, filtre), dépollution de l'eau, ou encore produits antibactériens (lisseur à cheveux, sèche cheveux). La répartition de la production mondiale de NOAA-TiO₂ dans chacune de ses applications diverge également en fonction des études. Le Tableau 1 compare les répartitions (en %

Introduction et objectifs

d'utilisation par rapport à la production mondiale ou européenne de NOAA-TiO₂) publiées par Piccinno et al.⁷ en 2012, par Keller et al.⁶ en 2013, et par Sun et al.⁸ en 2014.

Domaines d'applications (gamme de produits)	Piccinno et al. ⁷ en % de la production totale	Keller et al. ⁶ en % de la production totale	Sun et al. ⁸ en % de la production totale
Cosmétiques (dont les crèmes solaires)	70-80	35	59.4
Enduits et peintures	10-50	45	12.6
Plastiques	<20	5	3.6
Ciments	1	-	0.1
Autres	<10	15	24.3

Tableau 1 : Répartition de la part de production des NOAA-TiO₂ en fonction du type de nano-produit dans lequel ils sont incorporés (exprimée en % par rapport à la production totale de NOAA-TiO₂)

1.2 Evaluation de l'exposition aux NOAA

1.2.1 Scénarios d'exposition et cycles de vie

Face à l'évolution du marché des nano-produits, marquée par la forte augmentation du nombre et du volume de nano-produits commercialisés, il convient de s'interroger sur les impacts vis à vis de l'homme et de l'environnement liés à la fabrication et à l'utilisation de ces nouveaux produits¹²⁻¹⁶. Afin d'évaluer le caractère nocif d'un matériau, il faut à la fois définir le niveau d'exposition et le danger. Le danger est la toxicité qui résulte de l'exposition. Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur l'évaluation de l'exposition aux NOAA, leur toxicité ne sera pas abordée.

L'exposition varie selon plusieurs facteurs : la manière dont les NOAA sont manipulés pendant leur formulation et la production de nano-produit, le volume de NOAA produits et utilisés (source), dans quels compartiments environnementaux ils se retrouveront (eau, sol, air,..) et leur mobilité dans chacun des compartiments. Le risque d'exposition à ces nouveaux objets, aux propriétés de surface exacerbées et de taille inférieure à celle des virus, suscite de grandes inquiétudes^{13,15}. Ce risque s'exprime à chaque étape du cycle de vie des NOAA

Introduction et objectifs

et des nano-produits dans lesquels ils sont incorporés. En effet, le relargage de NOAA et de résidus de dégradation de nano-produits (RDN) contenant des NOAA peut se produire tout au long du cycle de vie du nano-produit.

L'analyse du cycle de vie (ACV) est utilisée comme un outil pour évaluer les impacts environnementaux d'un produit, d'un procédé ou d'une activité tout au long de son cycle de vie; de l'extraction des matières premières jusqu'à la transformation, le transport, l'utilisation, le recyclage et la fin de vie. La méthode consiste à effectuer un inventaire des entrées et sorties de matières dans chaque compartiments, à chaque étape du cycle de vie, et est suivie d'une évaluation des impacts potentiels à partir des flux recensés.

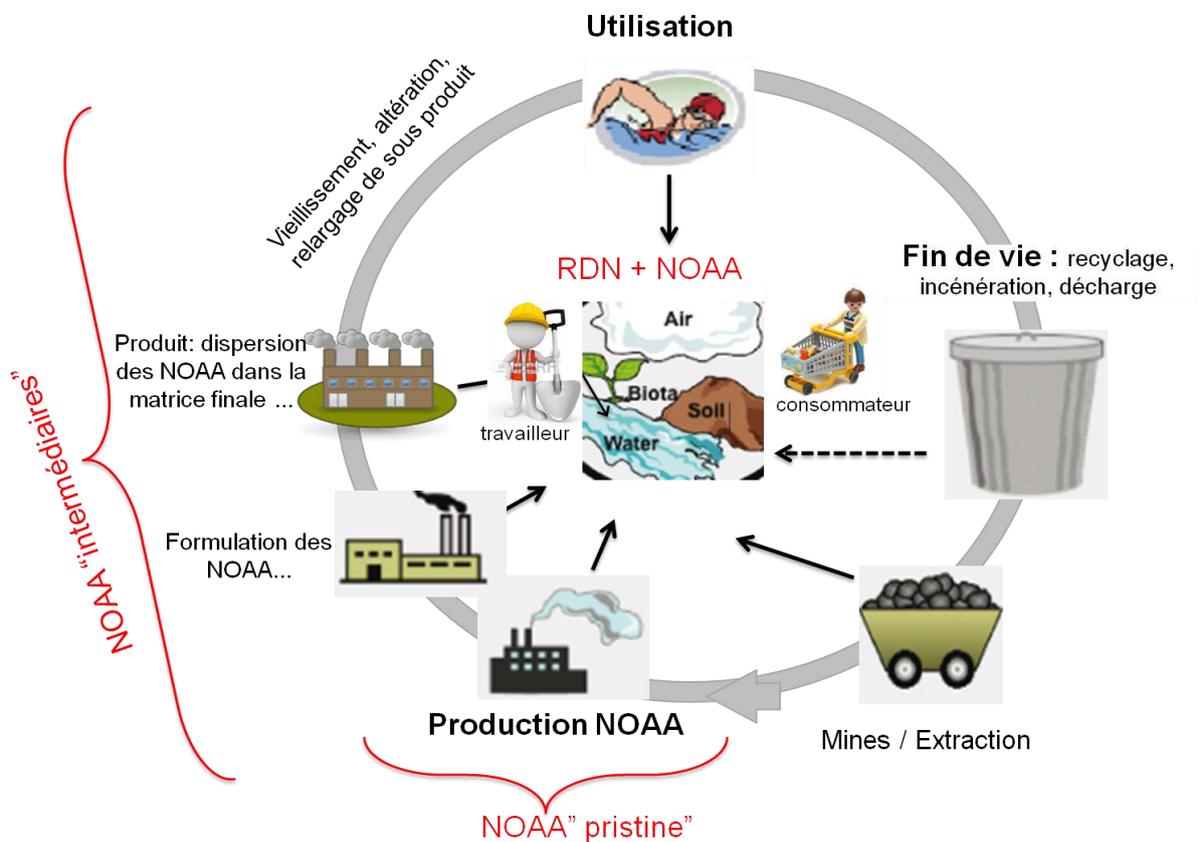


Figure 4: Schéma de l'exposition aux NOAA durant les différentes étapes du cycle de vie du nano-produit

Aucune législation, ni annotation n'est spécifique aux nano-produits. Cela signifie que le cycle de vie d'un nano-produit et de son homologue sans NOAA est identique.

Introduction et objectifs

Les scénarios d'exposition aux NOAA varient en fonction des produits dans lesquels ils sont incorporés, de leur utilisation et des étapes du cycle de vie^{6,17,18}. Pour un même NOAA les premières étapes du cycle de vie pourront être identiques (synthèse, formulation), mais les étapes suivantes différeront en fonction du produit dans lequel ils sont incorporés¹⁹.

L'exposition aux NOAA peut-être intentionnelle. Par exemple, dans le cas de l'utilisation de NOAA pour la remédiation environnementale (dépollution d'un sol par exemple), le volume et la localisation de la source sont dans ce cas connus.

Mais l'exposition non intentionnelle apparaît comme la source la plus importante. En l'absence d'étiquetage spécifique des nano-produits informant de l'incorporation de NOAA. Les consommateurs, travailleurs, etc. ne sont pas informés du risque d'exposition aux NOAA.

Le cycle de vie d'un nano-produit est résumé en trois grandes étapes : la fabrication/production, l'utilisation et la fin de vie (Figure 4). Chacune des étapes est influencée par de nombreux paramètres contrôlant l'exposition aux NOAA incorporés dans le produit, les quantités éventuellement relarguées, mais aussi les cibles concernées (par ex la nature des compartiments environnementaux et techniques concernés).

- **Etape 1 : la production**

L'étape de production des NOAA et de fabrication des nano-produits (incorporation des NOAA dans les produits) est la voie d'exposition la plus probable aux NOAA libres (sans influence du produit). L'exposition des travailleurs (inhalation) peut se produire particulièrement durant la production et le transport de NOAA sous forme de poudre sèche. Dans ce cas-ci, la difficulté est de discriminer l'exposition aux particules ultrafines, de celle aux NOAA. D'autres questions se posent également, concernant le transport des NOAA, leur confinement, la gestion des déchets industriels, ou la gestion des sous-produits de production. L'accident sur le lieu de production est également une voie possible d'exposition, elle est non prévisible et potentiellement importante, notamment dans le cas de la formation d'aérosols.

- **Etape 2 : l'utilisation**

Durant leur utilisation, les nano-produits seront vieillissants, altérés et usés et une partie ou la totalité des NOAA initialement présents dans le nano-produit peuvent alors être relargués. Le relargage sera alors dépendant de plusieurs paramètres : le mode d'incorporation des NOAA dans la matrice du nano-produit, la quantité de NOAA incorporés, l'utilisation du nano-

Introduction et objectifs

produit et le taux de dégradation de sa matrice. Les nano-produits peu altérés ou dégradés durant leur utilisation et incorporant des NOAA fortement liés à leur matrice, auront une faible probabilité d'émission de NOAA durant leur utilisation.

- **Etape 3 : Fin de vie**

L'exposition aux NOAA peut également se produire à la fin de vie des nano-produits; au cours de leur incinération; mise en décharge ou recyclage. Le devenir des NOAA lors de l'incinération des nano-produits dans lesquels ils sont incorporés est inconnu tout comme leur potentielle transformation et/ou aérosolisation. Cependant, les filtres à particules spécifiquement développés pour la rétention de particules ultrafines peuvent se révéler efficaces vis-à-vis des NOAA. Lors de la mise en décharge, la présence de membranes actives semble pouvoir réduire le risque de transfert des NOAA vers les compartiments naturels (sols, eaux). Les étapes précédant le recyclage (broyage, découpe, etc) doivent également être considérées avec attention car elles peuvent conduire à une exposition importante aux NOAA.

L'exposition aux NOAA durant chacune des étapes du cycle de vie du nano-produit est influencée par la législation, le marché, les habitudes d'utilisation, les voies de recyclage, les processus de fabrication ou bien le climat. Ainsi, l'exposition sera différente selon le pays, la zone géographique où le NOAA est produit, utilisé, éliminé ou recyclé.

Dans le cas de l'utilisation de crèmes solaires contenant des NOAA-TiO₂, plusieurs scénarios d'exposition sont envisageables. Dans un contexte de baignade en milieux naturels, les NOAA-TiO₂ seront potentiellement relargués dans les eaux de baignade (mer, lac, rivière). Par exemple, dans lors d'une baignade en piscine, les NOAA-TiO₂ seront relargués dans les eaux usées (piscine, douche). C'est également le cas lors de l'utilisation de crème solaire sans baignade (eaux usées : douche et lessive). Dans chaque scénario d'utilisation, le type d'exposition varie ainsi que les cibles.

1.2.2 Prise en compte des différents types de matrices de nano-produits et des modes d'incorporation des NOAA

Hansen et al.²⁰ proposent une classification des nano-produits afin d'aider à l'évaluation du risque d'exposition. La classification repose sur une analyse de la matrice du nano-produit (solide, liquide ou gazeuse) et du type de nanostructures associées (Figure 5). Les auteurs identifient les nanostructures dans le volume (catégorie I), en surface (catégorie II) ou liées à des NOAA incorporés (catégorie III). Les deux premières catégories ne sont

Introduction et objectifs

pas associées à l'incorporation de NOAA, mais à des structurations à l'échelle nanométrique. Elles ne seront pas abordées durant la suite de la thèse.

La dernière catégorie (catégorie III) concerne les nano-produits. Ils représentent la plus importante source d'exposition aux NOAA vers l'environnement. Hansen et al.²⁰ décrivent quatre sous-catégories : les NOAA en surface dans une matrice solide (IIIa) ; les NOAA dans une matrice liquide (IIIb) ; les NOAA dans une matrice solide (IIIc) et les NOAA dans un aérosol (IIIc)²¹.

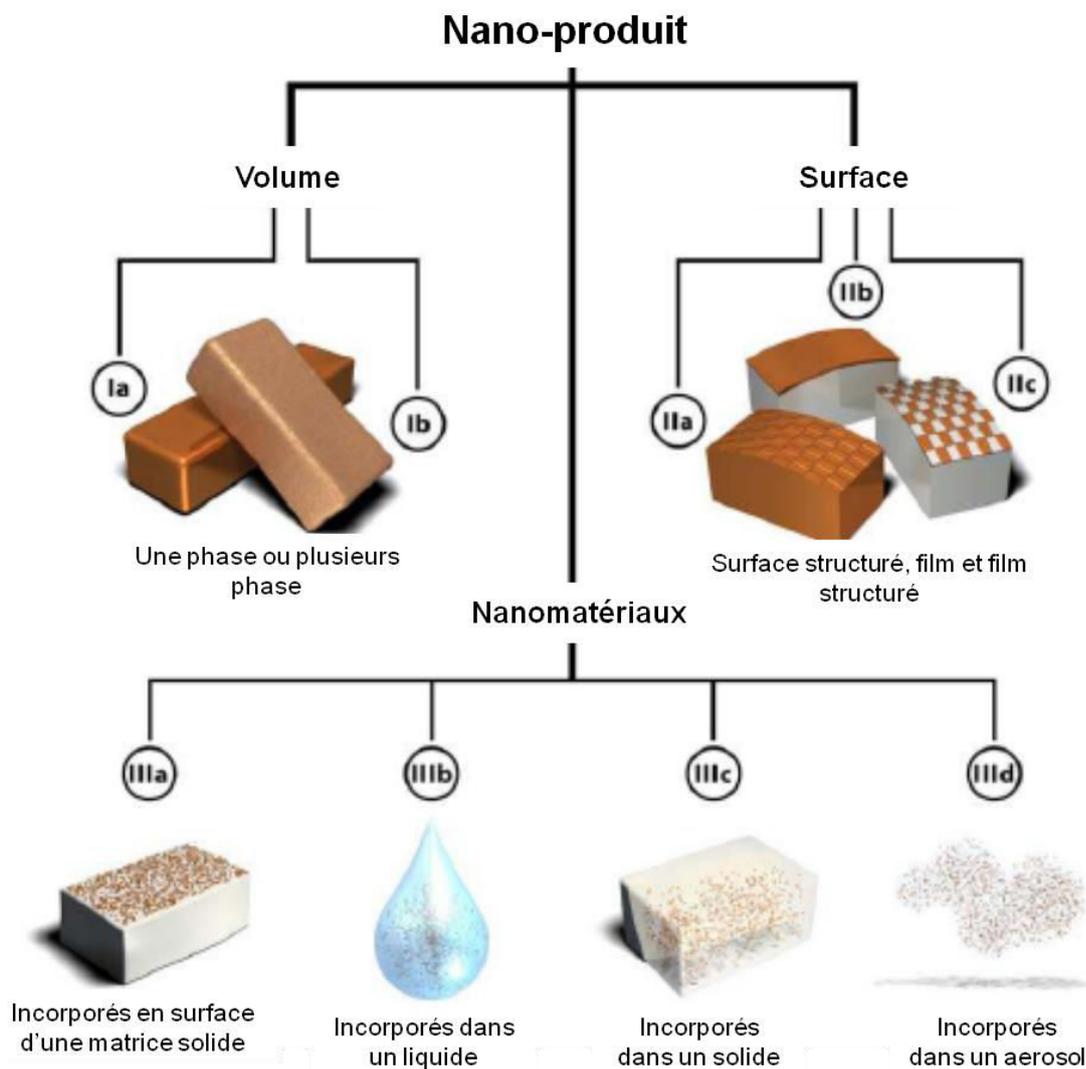


Figure 5: Classification des produits présentant une nanostructure et incorporant des NOAA, proposée par Hansen et al.²⁰.

Introduction et objectifs

Dans un but d'analyse de risque environnemental, cette classification des nano-produits, reste simple car elle ne prend pas en compte le cycle de vie des nano-produits, mais elle révèle clairement l'importance de la matrice du produit et du mode d'incorporation des NOAA sur les potentialités de relargage.

Le risque de relargage de NOAA en fonction de la catégorisation des nano-produits de Hansen et al.²⁰ peut être classée comme suit : IIIb=III d>IIIa>IIIc. Le relargage des NOAA présents dans un nano-produit à matrice liquide (IIIb) et gazeuse (III d) est supposé important, rapide et concentré durant l'étape d'utilisation du nano-produit. Les NOAA présents en surface (IIIa) seront en contact direct avec les agents d'altération de surface (lavage, pluie, abrasion, etc.). L'influence de la matrice est, dans cette catégorie, considérée comme faible (pas ou faible piégeage des NOAA dans la matrice). L'exposition aux NOAA incorporés dans une matrice solide (IIIc) est supposée partielle, graduelle et évolutive en fonction du taux d'altération/dégradation du nano-produit.

Une synthèse bibliographique des études abordant les scénarios d'exposition et le relargage de NOAA incorporés dans des nano-produits de différentes catégories est présentée dans le paragraphe 1.1.4.

En 2010 à l'échelle française, l'AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) a ciblé quatre produits incorporant des NOAA présentant un risque jugé majeur et nécessitant une expertise environnementale²². Il s'agissait des textiles antibactériens (NOAA-Ag), des ciments photocatalytiques (NOAA-TiO₂), des crèmes solaires (NOAA-TiO₂) et des produits alimentaires comme le sucre (NOAA-SiO₂). La question posée par l'AFSSET interrogeait le devenir des NOAA durant le cycle de vie de ces nano-produits. Ils ont été choisis à la fois pour leur occurrence sur le marché, mais également pour leur variété (type de matrice et de mode d'incorporation des NOAA). Ainsi les textiles et les ciments appartiennent à la catégorie IIIc, les crèmes solaires à la catégorie IIIb, et les produits alimentaires comme le sucre à la catégorie IIIa. Dans le cadre de cette thèse, le choix du ciment photocatalytique comme nano-produit d'étude s'est notamment effectué à partir des recommandations de l'AFSSET.

1.3 Devenir des NOAA et des résidus de dégradation des nano-produits dans l'environnement.

Introduction et objectifs

1.3.1 Résidus de dégradation des nano-produits (RDN)

L'émission de NOAA dans l'environnement lors du cycle de vie des nano-produits est, comme décrit précédemment, fortement envisagée²³. Il est donc important de s'intéresser au devenir des NOAA relargués dans l'environnement.

Leur état/spéciation lors du relargage conditionnera leur devenir dans les compartiments environnementaux. Dans la suite du manuscrit, nous parlerons de résidus de dégradation des nano-produits (RDN), qui correspondent par exemple, aux résidus présents dans l'eau de lixiviation des peintures, l'eau de lavage des textiles, etc. Les RDN sont fortement impactés par la matrice du produit, ils sont supposés contenir des NOAA nues, mais également des résidus de matrice altérée enrobant ou non des NOAA.

La Figure 6 présente quelques exemples d'observation par microscopie électronique de RDN dans lesquels des NOAA sont présents sous différentes états (i.e. forme, taille, spéciation).

Introduction et objectifs

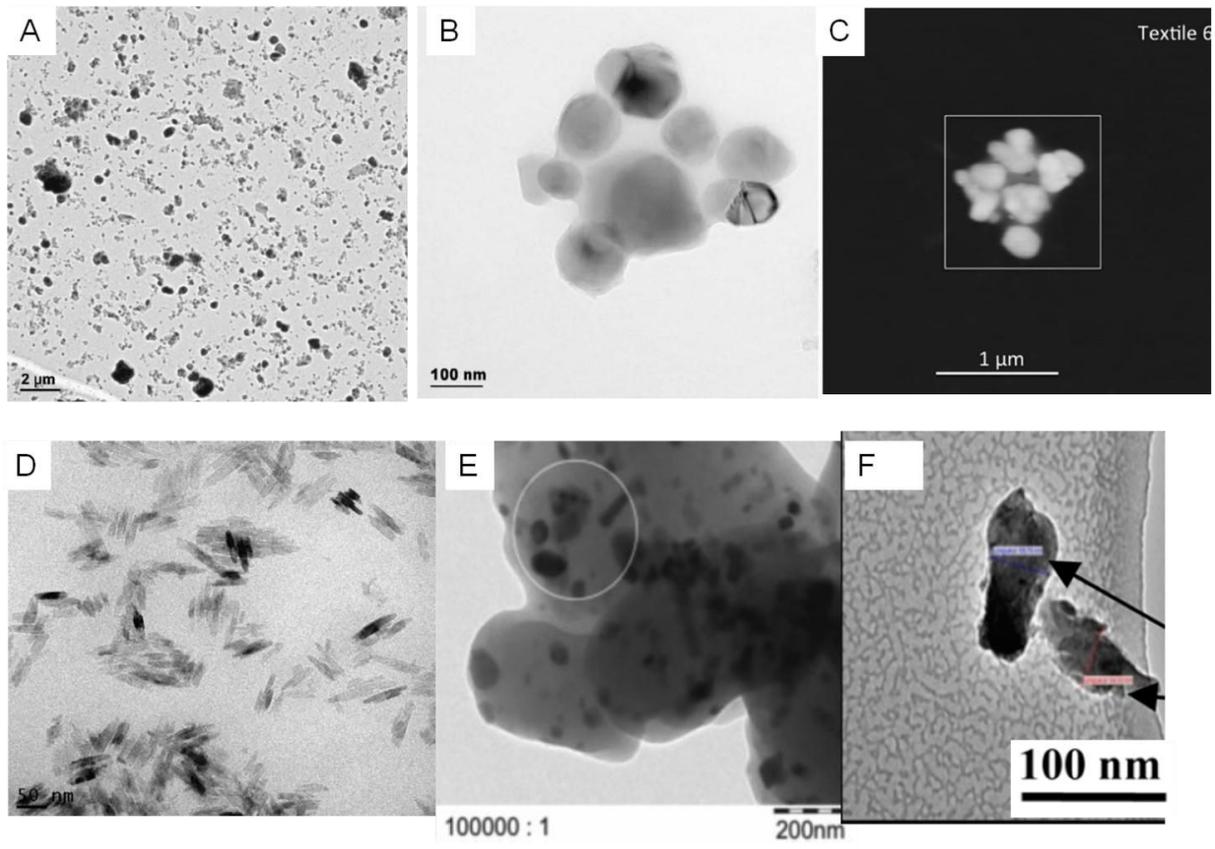


Figure 6 : Observation aux microscopes électroniques des résidus de dégradation (RDN) relargués lors de l'altération de nano-produits. A. image MEB de particules (NOAA-TiO₂ + résidus de matrice et particules atmosphériques) présentes dans les résidus de dégradation des peintures²⁴, B. image MET de NOAA-TiO₂ agrégés dans des résidus de dégradation de peintures²⁴, C. image MET de NOAA-TiO₂ agrégés dans les eaux de lavage de textiles²⁵, D : image MET de NOAA-TiO₂ dans des résidus d'altération de crème solaire²⁶, E : image MET de NOAA-Zn incorporés dans un fragment de matrice issue de l'abrasion d'enrobage polyuréthane²⁷ et F : image MET de NOAA-TiO₂ libres, relargués après altération dans une chambre climatique (sous UV et eau) puis abrasion d'enrobages photocatalytiques²⁸

Les NOAA peuvent être relargués sous 5 grands états : 1) sous forme dissoute, 2) libres, 3) homo-agglomérés, 4) hétéro-agglomérés ou 5) enrobés dans la matrice du produit plus ou moins dégradée. Une fois relargués (à n'importe quelle étape du cycle de vie du nano-produit), les RDN et les NOAA qu'ils incorporent circuleront et/ou pourront s'accumuler dans les compartiments naturels (air, sols, eaux ou sédiments) et/ou techniques (boues et

Introduction et objectifs

résidus de traitement des eaux usées, décharges, résidus d'incinération ou produits recyclés) (Figure 7).

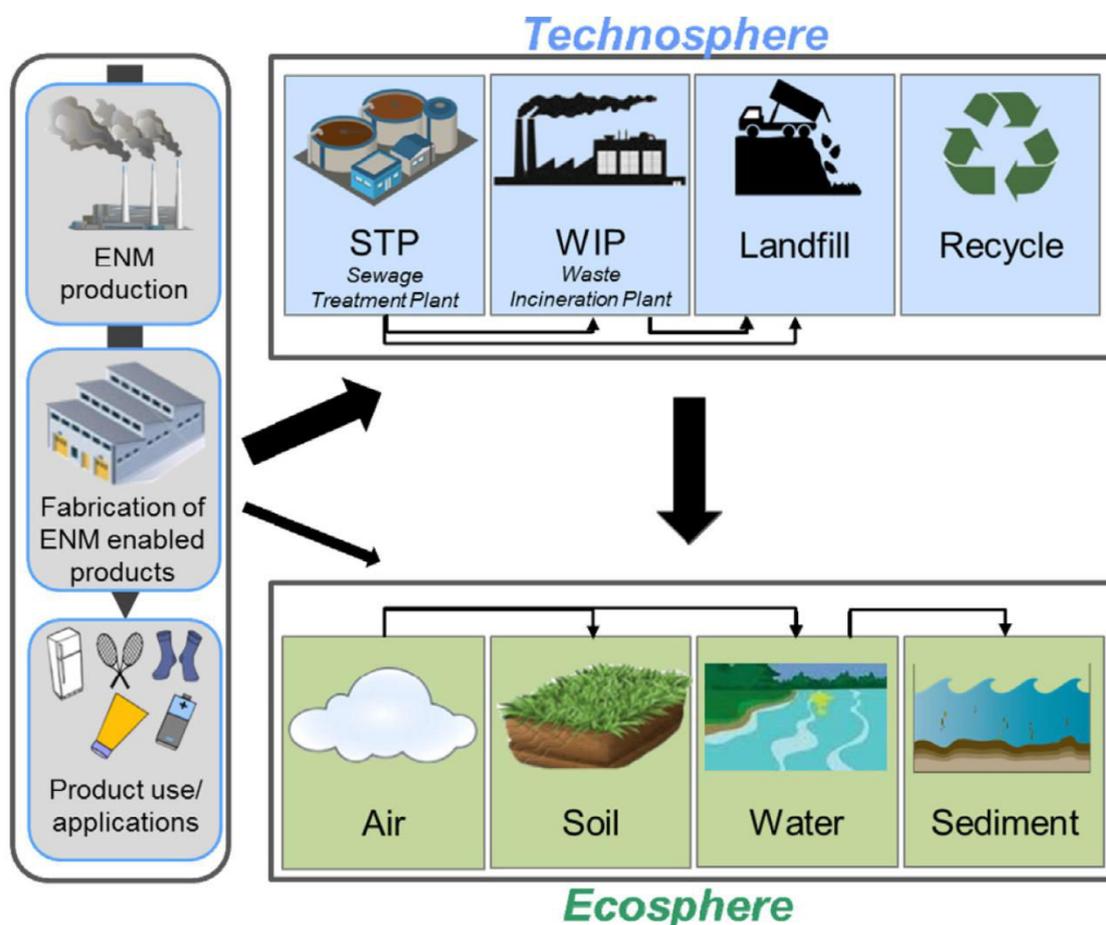


Figure 7 : Devenir des RDN et des NOAA relargués à chaque étape du cycle de vie d'un nano-produit : compartiments naturels (Ecosphere) et techniques (Technosphere) proposés par Sun et al.⁸.

1.3.2 Transformations des NOAA et résidus de dégradation des nano-produits (RDN)

Une fois relargués dans l'environnement, les NOAA et les RDN subiront des transformations. En effet, le ratio surface/volume et la réactivité élevée des NOAA en font des objets très dynamiques dans l'environnement. Durant la thèse les NOAA-TiO₂ ont été étudiés, en ce sens les transformations ne concernant pas les NOAA-TiO₂ seront peu détaillées (dissolution et oxydoréduction).

Introduction et objectifs

1.3.2.1 Modifications chimiques: oxydation, réduction, dissolution, adsorption, et transformations photochimiques

Les principales modifications chimiques potentiellement subies par les NOAA et RDN durant leur cycle de vie, leur relargage et leur transfert dans les différents compartiments naturels et techniques, sont les processus d'oxydoréduction, de dissolution, d'adsorption, et les transformations photochimiques²⁹ (Figure 8).

L'Oxydo-réduction implique un transfert d'électrons de et depuis un groupement fonctionnel. Les NOAA métalliques (à base d'atomes de Ce, Ag, Zn et Fe) sont soumis aux processus d'oxydoréduction pouvant aboutir à des dissolutions ou précipitations oxydatives ou réductives³⁰⁻³¹.

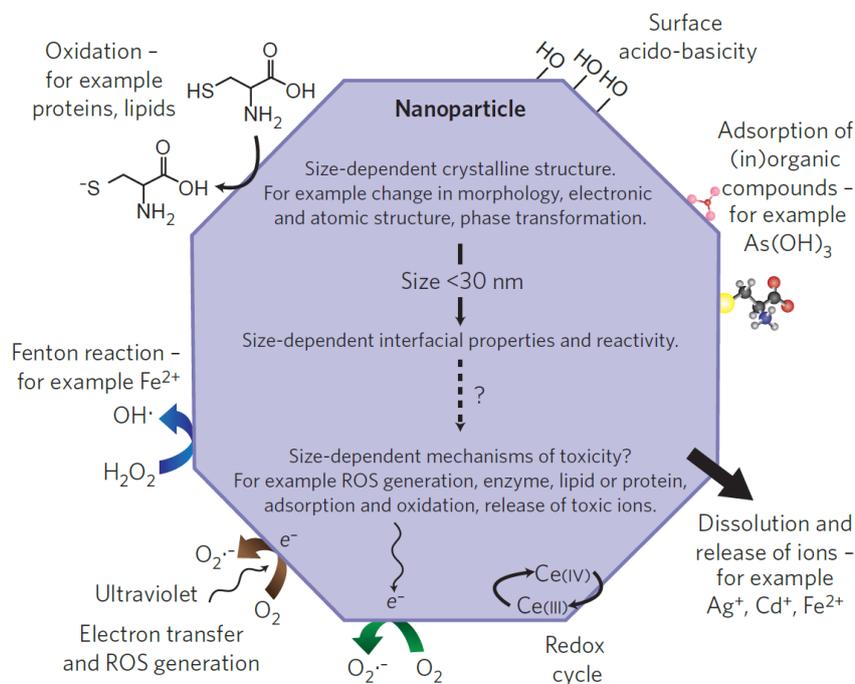


Figure 8 : Mécanismes physico-chimiques se déroulant à la surface des NOAA inorganiques proposés par Auffan et al.¹.

La dissolution fait référence au relargage d'espèces ioniques solubles dans l'eau suivi de leur diffusion^{32,33}. Ce processus se produit à la surface des NOAA et joue un rôle très important, modifiant leur persistance dans les compartiments environnementaux^{34,35}.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules (macromolécules, ligands organiques ou inorganiques) se fixent à la surface d'un solide

Introduction et objectifs

(NOAA). L'adsorption conduit à une modification de la chimie de surface pouvant entraîner des modifications de leur comportement dans l'environnement³⁶⁻³⁸.

Les transformations photochimiques induites par le rayonnement ultraviolet (UV) concernent les NOAA photo-réactifs. Sous l'action des rayons UV, certains NOAA produisent des espèces radicalaires de l'oxygène qui dégradent les composés organiques par oxydation et réduction. Ces phénomènes accélèrent la dégradation des agents enrobant des NOAA, provoquent la désorption/dégradation des molécules (matière organique, biomolécules) adsorbés ainsi que la dégradation de la matrice organique des nano-produits³⁹. Le résultat est la modification de la chimie de surface des NOAA.

1.3.2.2 Modifications physiques: agglomération, combustion

L'agglomération traduit l'instabilité colloïdale des NOAA. L'agglomération est l'attachement de particules de même chimie (homo-agglomération) ou de chimie différente (hétéro-agglomération)⁴⁰⁻⁴³. Elle est liée à deux paramètres, à savoir l'affinité entre deux particules (notée α) et la probabilité d'attachement de deux particules. L'affinité chimique de deux particules dépend de leur chimie de surface et des conditions physico-chimiques du milieu. La probabilité d'attachement dépend elle, du coefficient de diffusion des particules, de la concentration en particules, de leur distribution granulométrique, de leur dimension fractale ainsi que de l'agitation du milieu. L'agglomération est un phénomène réversible induisant une modification de la surface des particules et une augmentation de leur taille⁴⁴. Keller et al.⁴⁵ ont étudié l'homo-agglomération de NOAA (TiO_2 , CeO_2 et ZnO) dans des eaux naturelles (eau de mer, de lagon, de pluie, de rivière, industrielle et d'aquifère) aux conditions physico-chimiques variables (contenant seulement des espèces dissoutes). Dans tous les types d'eau, l'homo-agglomération des NOAA a été observée de 5 à 60 min après mélange conduisant à la sédimentation d'une partie des NOAA présents. Le transport (mobilité) des NOAA dans les eaux de surface est donc limité. Une étude plus réaliste menée par Praetorius et al.⁴⁶ sur le devenir de NOAA- TiO_2 dans le Rhône (fleuve) montre l'influence des phénomènes d'hétéro-agglomération sur le devenir des NOAA- TiO_2 . Grâce à des expériences de laboratoire implémentées dans un modèle, les auteurs montrent dans le scénario le plus probable que la majorité des NOAA- TiO_2 s'aggloméreraient (hétéro-agglomération) et sédimenteraient à moins de 100 km de la source de pollution (cas d'une source ponctuelle).

Introduction et objectifs

La combustion est un processus de réaction avec l'air à haute température, il implique généralement des processus d'oxydoréduction ou des modifications de phases. Ce processus est ciblé par exemple dans le cas des NOAA-CeO₂ incorporés dans l'essence (pour leurs propriétés catalytiques), où la réduction du Ce (Ce⁴⁺ en Ce³⁺) durant ou après la combustion est envisagée. Ce processus pourrait également être important durant l'étape de fin de vie des nano-produits où une proportion non négligeable des produits manufacturés est incinérée⁴⁷⁻⁴⁹. A haute température les NOAA-TiO₂ formeraient des agrégats par frittage.

1.3.2.3 Interactions avec les macromolécules

Les macromolécules sont des assemblages (en général obtenus par polymérisation) d'un très grand nombre de molécules engendrant une molécule avec un poids moléculaire élevé. Les macromolécules présentes dans l'environnement sont essentiellement de type organique (acide humique, polysaccharide, protéines). Leur concentration dans l'environnement est très importante⁵⁰. Les macromolécules organiques ont une affinité très importante avec les NOAA, leur adsorption à la surface des NOAA est souvent considérée comme irréversible⁵¹⁻⁵³. Ces interactions modifient ainsi l'état des NOAA, leur charge de surface, leurs états d'agglomération, leur biodisponibilité et/ou leur toxicité.

1.3.2.4 Transformation des NOAA-TiO₂

Une des particularités des NOAA-TiO₂ est que ce sont des matériaux chimiquement très stables, c'est à dire pratiquement insolubles dans les eaux de surface et milieux biologiques. La Figure 9 est le diagramme de solubilisation/précipitation du Ti, il représente les concentrations à l'équilibre en Ti soluble (Ti(OH)₄) et Ti sous forme solide (TiO₂) en fonction de la concentration totale en Ti. Le TiO₂ solide est stable et majoritaire, même pour des concentrations en Ti totale très faibles ($>2,92 \times 10^{-9}$ mol/l), et quel que soit le pH. La concentration en Ti soluble alors en équilibre avec le TiO₂ solide est très faible, égale à $2,7 \times 10^{-9}$ mol/l ou 0.22 µg/l (ppb). Cette valeur est inférieure à la limite de détection de l'ICP-AES et proche de celle de l'ICP-MS.

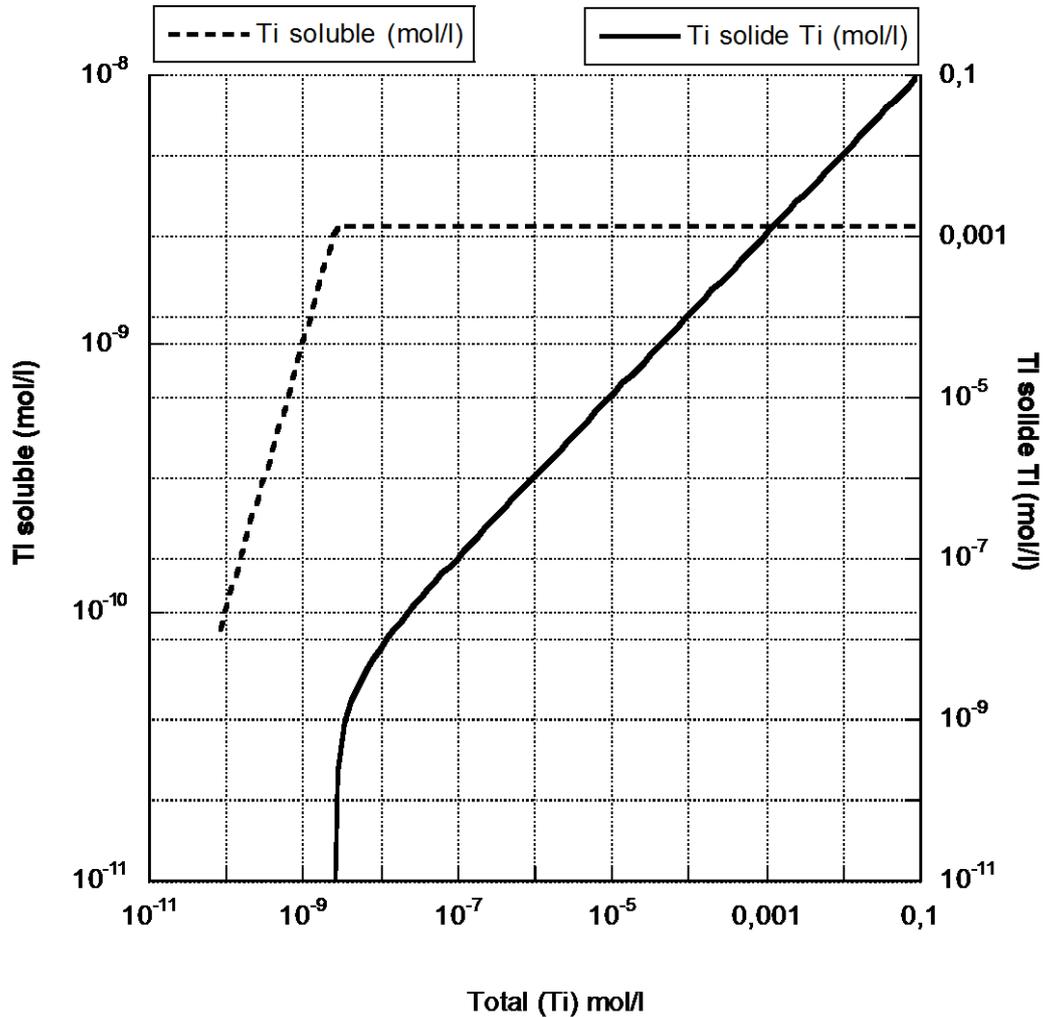


Figure 9 : Concentrations à l'équilibre en Ti soluble et Ti solide en fonction de la concentration totale en Ti ($0 < \text{pH} < 14$). Calculs d'équilibres thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel CHESS⁵⁴.

Les NOAA-TiO₂ ne sont également pas sujets aux modifications par oxydoréduction. Cependant les réactions photochimiques auxquelles ils sont sensibles, provoquent par exemple l'oxydation de polluants adsorbés à leur surface.

1.3.3 Face à un verrou analytique

Des méthodes analytiques permettant de détecter, quantifier et caractériser les NOAA présents dans les compartiments naturels et techniques, qui sont des milieux complexes, sont actuellement en cours de développement⁵⁵. Ces dernières ont pour but de répondre à quatre questions principales:

Introduction et objectifs

1. Des NOAA sont-ils présents dans le milieu étudié (**détection**) ?
2. Si oui, quels types de NOAA (nature chimique) sont présents (**identification**) ?
3. A quelles concentrations (**quantification**)?
4. Quelles sont leurs propriétés : taille et état d'agglomération, chimie de surface, état d'oxydation (**caractérisation**)?

Cependant, malgré les efforts de développement analytique, certains verrous persistent, notamment ceux concernant la quantification et la caractérisation fine des NOAA présents dans ces milieux complexes.

En effet dans ces milieux, les NOAA sont généralement présents à de très faibles concentrations, proches des limites de détection des appareils de mesure. Face à la multitude de matrices différentes (boues de station d'épuration, sédiments, sols, eaux de surface,..) et de NOAA aux propriétés variables (solubilité, taille, chimie de surface,..), il apparait pour l'instant nécessaire de développer une méthode analytique spécifique pour chaque type de matrice et de NOAA. L'imagerie hyperspectrale, la chromatographie liquide, la Field Flow Fractionation (FFF) ou la « single particule ICP-MS » apparaissent comme des techniques prometteuses, cependant, de nombreux développements analytiques sont encore nécessaires⁵⁶⁻⁶⁰.

Dans ce contexte, les challenges principaux sont (i) d'isoler les NOAA (ii) de les différencier de leurs homologues naturels, (iii) de baisser les limites de détection et de quantification des appareils et enfin (iiii) d'éviter toutes transformations des NOAA liées aux méthodes d'échantillonnages et aux modes d'analyses.

1.4 Relargage de NOAA lors de différentes étapes du cycle de vie de nano-produits : bilan des principaux résultats de la littérature

Ce paragraphe propose une synthèse bibliographique des études abordant les scénarios d'exposition et le relargage de NOAA incorporés dans des nano-produits, lors de différentes étapes de leur cycle de vie.

En 2013, le nombre de nano-produits référencés à l'échelle mondiale par le Woodrow Wilson Institute atteignait 1628. Malgré ce chiffre important, le nombre de travaux de recherche visant à quantifier le relargage de NOAA durant leur cycle de vie, et à estimer les flux de NOAA et l'exposition associée, reste anecdotique.

1.4.1 Etudes expérimentales

Nous détaillons ci-dessous certaines de ces études en prenant comme critère de sélection la classification de Hansen et al.²⁰ détaillée précédemment (Figure 10). Plusieurs nano-produits sont ainsi sélectionnés: les peintures et les enduits photocatalytiques (III a), les crèmes solaires (IIIb) et les textiles et les polymères (IIIc).

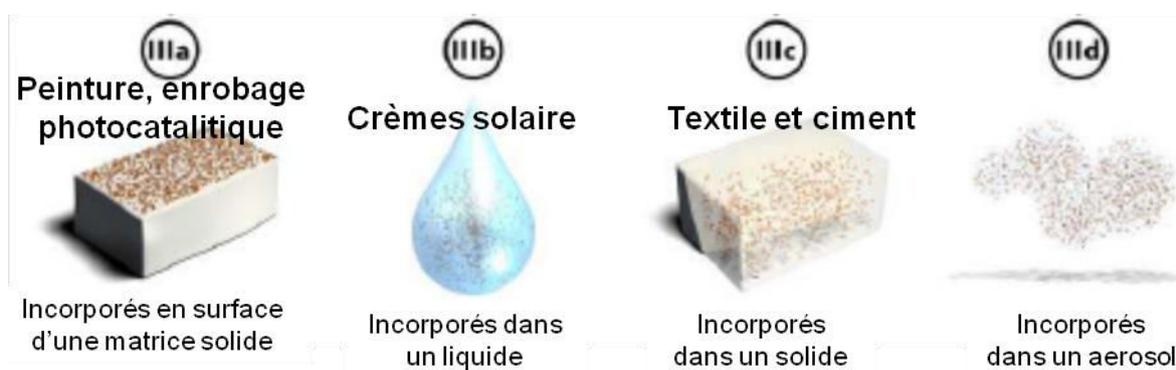


Figure 10 : Rappel de la catégorie III de la classification de Hansen et al.²⁰ (NOAA incorporés dans des produits manufacturés).

Catégorie III a : Dans cette catégorie, nous avons répertorié des études sur le relargage de NOAA lors de l'utilisation de deux types de nano-produits, les peintures et les enduits photocatalytiques. Ces deux nano-produits sont commercialisés sous forme liquide (IIIb) mais lors de leur utilisation, ils sont présents sous forme solide, et appliqués sur un support (brique, ciment, plâtre,...).

Le relargage de NOAA lors de l'altération de peintures est répertorié dans trois études, Al-Kattan et al.⁶¹ étudient une peinture contenant des NOAA-SiO₂, et Kaegi et al.^{62,63} étudient deux types de peinture, une contenant des NOAA-TiO₂ et une des NOAA-Ag. Dans ces trois études, les peintures sont altérées sous l'influence de la lumière et de l'eau (altération lors de l'étape d'utilisation), à l'échelle pilote dans les deux études effectuées par Kaegi et al.^{24,63} (durée : 1 an, lieu : Suisse) et à l'échelle du laboratoire dans une chambre climatique dans l'étude effectuée par Al-Kattan et al.⁶¹ (simulant alors 1 à 2 ans d'altération en conditions réelles). A la fin de l'altération des peintures, le relargage de NOAA est quantifié et caractérisé. L'état des NOAA relargués, ainsi que leurs taux de relargage (quantité de NOAA relargués / quantité totale de NOAA dans le nano-produit) diffèrent fortement en fonction du type de NOAA (i.e. de leur nature chimique) incorporés. Le taux de NOAA relargués est de 30, 2 et 1%, pour les NOAA-Ag, NOAA-SiO₂ et NOAA-TiO₂ incorporés dans les peintures. Le

Introduction et objectifs

relargage par dissolution est majoritaire pour les NOAA-SiO₂ et fortement suspecté pour les NOAA-Ag (mais non quantifié). Au contraire, les NOAA-TiO₂ sont relargués seulement sous forme particulaire. La majorité des NOAA relargués sous forme particulaire sont influencés par la matrice organique de la peinture et sont enrobés de matrice organique sous forme de composites de taille colloïdale. Seulement un faible pourcentage des NOAA relargués sous forme particulaire correspond à des NOAA libres (non enrobés).

Le relargage de NOAA lors de l'altération d'enduits photocatalytiques incorporant des NOAA-TiO₂ durant deux processus de dégradation se produisant lors de leur utilisation. Ces deux types d'altération ont été reproduits à l'échelle du laboratoire en chambre climatique (eau + UV) et par un système reproduisant l'abrasion.

Contrairement aux études sur les peintures, les quantités relarguées sous l'action de l'eau et de la lumière sont inférieures aux limites analytiques de détection/quantification, et ce malgré une altération conséquente de l'enduit²⁸. Lors de l'abrasion, Shandilya et al.²⁸ montrent que la quantité d'aérosol générée est corrélée au taux de dégradation de l'enduit photocatalytique, au contraire de l'enduit contrôle (qui ne montre pas de différence selon le taux de dégradation). Les auteurs montrent que les NOAA-TiO₂ incorporés dans l'enduit limitent la quantité d'aérosol formée après 0, 2 et 4 mois d'altération mais l'augmentent après 6 et 7 mois d'altération (en comparaison de l'enduit contrôle). Les auteurs observent l'aérosolisation de quantités considérables de NOAA-TiO₂ libres.

Catégorie III b : Les nano-produits liquides présentent un risque important vis-à-vis du relargage de NOAA. En effet, les NOAA peuvent être relargués à partir du produit directement dans l'environnement. C'est notamment le cas pour les dentifrices, crèmes solaires ou les engrais et pesticides. Ces nano-produits sont totalement consommés durant leur utilisation et les NOAA sont relargués dans les sols (engrais, pesticide), les eaux de surface (crème solaire) ou les eaux usées (crème solaire et dentifrice). Dans ces cas-ci, le taux de relargage des NOAA est proche de 100 %. Botta et al.²⁶ ont étudié l'altération de quatre crèmes solaires contenant des NOAA-TiO₂ sous l'action de l'eau et des UV. Après 48 heures d'altération statique, entre 8 et 30 % en masse du TiO₂ étaient présents sous forme de suspension colloïdale (particules < 700 nm), la fraction colloïdale correspondant à la fraction de NOAA-TiO₂ jugée mobile.. Les NOAA-TiO₂ incorporés dans les crèmes solaires sont enrobés d'une couche d'alumine et de polydiméthylsiloxane. Sous l'action des UV et de l'eau, l'enrobage est dégradé complètement pour la couche de polydiméthylsiloxane (solubilisation, oxydation) et partiellement pour la couche d'alumine (solubilisation)⁶⁴. Kiser et

Introduction et objectifs

al.⁶⁵ ont montré que les NOAA-TiO₂ incorporés dans les dentifrices (après dégradation totale de la matrice organique du dentifrice par H₂O₂) seraient sous forme de NOAA-TiO₂ agglomérés (homo-agglomération).

Catégorie III c : Cette catégorie englobe par exemple les ciments photocatalytiques, les textiles, les polymères, les raquettes de tennis ou les pneus. Il existe peu de données de relargage de NOAA incorporés dans les nano-produits de cette catégorie, excepté lors du cycle de vie des textiles. Le relargage de NOAA-Ag et de NOAA-TiO₂ incorporés dans les textiles, durant leur lavage^{25,66,67}, leur abrasion⁶⁸ et lors d'activités physiques^{68,69} a été répertorié. Les NOAA-Ag et NOAA-TiO₂ sont incorporés pour leurs propriétés antibactériennes et anti-UV, respectivement. Lors du lavage de 6 textiles différents, Windler et al.²⁵ montrent que le taux de relargage des NOAA-TiO₂ reste faible après un seul cycle de lavage. Les NOAA-TiO₂ apparaissent fortement liés aux fibres des textiles. Après 10 cycles de lavage, le taux de relargage augmente, montrant l'influence de la dégradation de la matrice dans les mécanismes de relargage. Les NOAA-TiO₂ sont relargués sous formes particulières et agrégées / agglomérés (avec une taille d'agrégats comprise entre 100 nm et 1 µm). Dans une autre étude, le taux de relargage des NOAA-Ag incorporées dans 9 textiles différents apparaît plus important que pour les NOAA-TiO₂⁶⁶. Après 1 lavage, il est compris entre 1 et 45% par rapport à la masse initiale de NOAA-Ag incorporée dans les textiles, avec plus de 75 % de relargage particulière (NOAA-Ag relargué sous forme de particules supérieures à 450 nm) et 25 % de relargage sous forme dissoute⁶⁶. Le relargage de NOAA-Ag lors du lavage de chaussettes a également été mis en évidence. Toutes ces études montrent que le relargage des NOAA-Ag et NOAA-TiO₂ lors du lavage des textiles est contrôlé par la matrice du nano-produit et son processus de fabrication⁷⁰.

L'exposition de la peau aux NOAA-Ag notamment lors d'activité physique est également étudiée. Deux principales études montrent un taux de relargage entre 3.3 et 14 % des NOAA-Ag au contact de deux types de sueur (alcaline ou acide). Les NOAA-Ag sont alors relargués sous forme dissoute et particulière^{69,71}.

Ces données permettent d'effectuer une expertise produit par produit, et d'estimer les étapes critiques de leur cycle de vie vis-à-vis de l'exposition aux NOAA. Elles permettent également d'appréhender les mécanismes de relargage des NOAA et de cibler les paramètres le contrôlant. A terme, ces études peuvent fournir une aide dans la conception de nano-produits « plus sûrs », c'est à dire avec un relargage limité de NOAA. A ce jour, peu de recherches détaille ce point précis. Les données expérimentales de relargage de NOAA

Introduction et objectifs

lors du cycle de vie des nano-produits sont pour l'instant principalement utilisées pour implémenter des modèles globaux d'exposition aux NOAA.

1.4.2 Modélisation des flux de NOAA

Plusieurs études de modélisation ont présenté des estimations quantitatives des concentrations en NOAA dans l'environnement^{4,6,8,72-77}. Les premières données ont été publiées en 2008 par Mueller et al.⁷². Leur modèle est basé sur le cycle de vie des nano-produits afin d'estimer leur flux (TiO₂, Ag, nanotubes de carbone CNT) dans les différents compartiments environnementaux. Les auteurs calculent un coefficient de risque RE selon la formule suivante : $(RE) = PEC/PNEC$

Où le PEC (Predictive Environmental Concentration) est la concentration prédite dans l'environnement et le PNEC (Predictive No effect Environmental Concentration) est la concentration en NOAA ne présentant aucune toxicité. Un RE supérieur à 1 signifie qu'il y a un risque de toxicité des NOAA pour un compartiment environnemental donné. En 2008, pour un scénario de relargage réaliste, seuls les NOAA-TiO₂ dans les eaux de surface présentaient un risque (RE>1). Ces premières données ont permis d'ouvrir une voie méthodologique mais à l'époque (en 2008), peu d'informations étaient alors disponibles sur le devenir des NOAA dans les différents compartiments techniques et naturels. Dans une étude récente, Keller et al.⁶ effectuent une première estimation à l'échelle du monde des émissions dans l'environnement des 10 NOAA les plus utilisés. Les auteurs combinent les données de marché (production) et une modélisation des flux. Les données d'entrée, proviennent d'une source unique et payante (<http://www.futuremarketsinc.com/category/nanomaterials/>), elles sont opaques et apparaissent surestimées par rapport aux autres données de marché disponibles dans la littérature.

Une étude récente publiée par Sun et al.⁸ est effectuée avec des données de production transparentes et justifiées au sein d'une équipe reconnue dans ce domaine. Cette étude a donc été prise comme référence dans le cadre de cette thèse. Les flux de NOAA (Ag, ZnO, TiO₂, CNT et fullerène) à l'échelle européenne sont modélisés à travers les compartiments naturels (sols, air, sédiments, eaux de surface), et techniques (décharges, stations d'épuration, incinérateurs) (figure 7). Il faut noter que les voies de retraitement (recyclage) ou bien d'élimination sont prises en compte. Le Tableau 2 répertorie les flux (en tonnes/an et leur pourcentage associé) des NOAA (Ag, ZnO, TiO₂, CNT et fullerène) à

Introduction et objectifs

l'échelle européenne, modélisés par Sun et al.⁸ dans les différents compartiments naturels et techniques.

	Production	Décharges	Recyclage	Air	Eau	Sol	Sédiment	Export	Elimination
NOAA-TiO ₂	10200	3780 - 37%	1806 - 18%	0 - 0%	0 - 0%	2496 - 24%	1940 - 19%	183 - 2%	0 - 0%
NOAA-Zn	1580	298 - 19%	168,4 - 11%	0 - 0%	0 - 0%	10,6 - 1%	328 - 21%	0,8 - 1%	778,7 - 49%
Fullerène	22,2	5,2 - 23%	11,2 - 50%	0 - 0%	0 - 0%	0,7 - 3%	0,5 - 2%	0,2 - 1%	4,24 - 19%
CNT	377	192 - 51%	77 - 20%	0 - 0%	0 - 0%	4 - 11%	0,7 - 2%	21 - 6%	81 - 21%
NOAA-Ag	32,4	5,2 - 16%	11,8 - 36%	0 - 0%	0 - 0%	1,5 - 5%	2,1 - 6%	3,6 - 11%	8,4 - 26%

Tableau 2 : Modélisation des flux d'accumulation de NOAA (TiO₂, Zn, fullerène, CNT et Ag) chaque année dans des compartiments naturels et techniques, à l'échelle de l'Europe. Les données sont exprimées en tonnes par an et les pourcentages représentent la proportion de chaque flux par rapport à la quantité produite.

L'un des principaux enseignements de cette étude est que les compartiments techniques sont les plus exposés aux NOAA. Les NOAA arrivent dans les stations d'épuration (via les eaux usées) et sont ensuite transférés dans les boues de station d'épuration ou les effluents^{70,78}. Les stations d'épuration sont également un compartiment d'élimination pour les NOAA (NOAA-Ag, NOAA-Zn) sensibles aux modifications chimiques (oxydation/réduction puis/et dissolution).

Westerhoff et al.⁷⁹ ont montré que 96 % massique du Ti entrant dans une station d'épuration était retenu. Parmi les 4 % massique de Ti non retenus, les auteurs observent des particules de TiO₂ (amorphe ou cristallisé) de taille comprise entre 5 et 30 nm. La possibilité d'entrée de NOAA dans les eaux de surface par le biais des effluents de station d'épuration est donc envisagée. Comme décrit précédemment, Praetorius et al.⁴⁶ ont modélisé le devenir de NOAA-TiO₂ relargués dans un fleuve (Rhin). Les NOAA-TiO₂ sédimenteraient (après hétéro-agglomération avec les colloïdes naturels) totalement à moins de 100 km de la source (effluents de station d'épuration).

Du fait des phénomènes d'agglomération/sédimentation/dissolution, les NOAA seraient ainsi présents seulement de manière temporaire dans les eaux de surface et l'air. Les sédiments et les sols seraient les compartiments naturels d'accumulation des NOAA.

Introduction et objectifs

Les décharges seraient également un des lieux d'accumulation important. Les nano-produits en fin de vie y sont stockés, de même que les déchets des usines d'incinération et les boues de station d'épuration (selon la législation des pays, elles peuvent également aussi être épandues sur les sols agricoles).

Comme décrit précédemment, un pourcentage non négligeable des NOAA produits est éliminé soit par dissolution (NOAA-Ag et Zn) soit par combustion lors de l'incinération des déchets (CNT et fullerènes).

Les auteurs soulignent la nécessité de prolonger l'effort de recherche afin d'alimenter ces modèles. Ils pointent notamment le manque de données expérimentales quantifiant le relargage de NOAA au cours du cycle de vie des nano-produits.

2 Les ciments photocatalytiques

2.1 Définition et propriétés

L'incorporation de NOAA dans les ciments s'est développée au cours des dix dernières années. Dès 2004, une étude faisant référence à l'incorporation de NOAA-SiO₂ dans un ciment afin de réduire sa porosité et augmenter sa résistance.

Les NOAA incorporés dans les ciments sont variés : on peut citer la famille des nanotubes de carbones, les NOAA-SiO₂, NOAA-TiO₂, NOAA-FeO₃, NOAA-Al₂O₃ et NOAA-argiles⁸⁰⁻⁸⁵.

Les NOAA-SiO₂ et NOAA-TiO₂ sont incorporés afin d'accélérer l'hydratation du ciment en jouant le rôle de promoteur des réactions d'hydratation, et donc afin d'augmenter leur résistance en densifiant la microstructure⁸².

Une autre application intéressante est la production de ciment autonettoyant et dépolluant l'air. Ce type de ciment est appelé « ciment photocatalytique » car ces nouvelles propriétés sont obtenues par l'incorporation de NOAA-TiO₂ aux propriétés photocatalytiques.

Sous l'action des rayons lumineux (UV), les NOAA-TiO₂ créent des espèces radicalaires de l'oxygène qui oxydent/réduisent les composés organiques noircissant (suie) le ciment ainsi que les oxydes d'azote (NOx) présents dans l'air (Figure 11)⁸⁶.

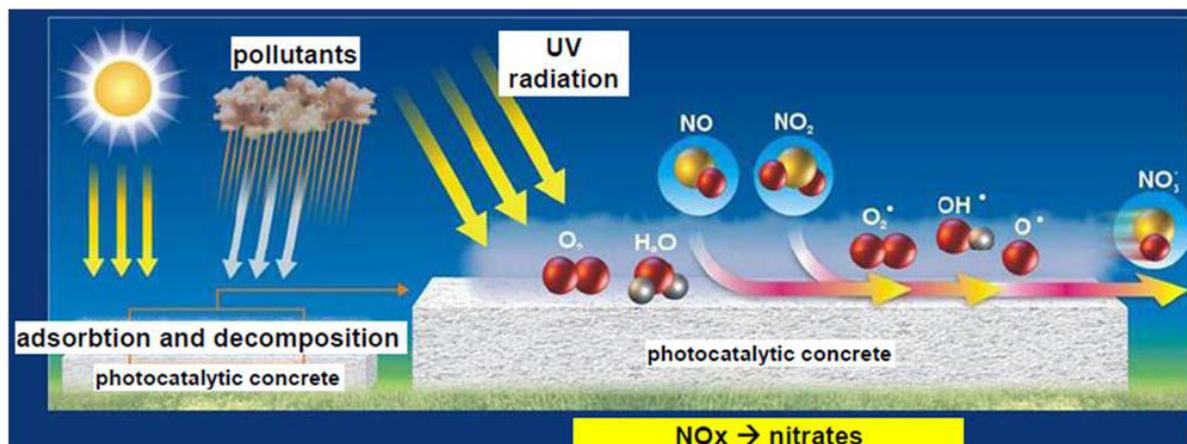


Figure 11 : Schéma des propriétés autonettoyantes et de dépollution de l'air des ciments photocatalytiques grâce à l'action des NOAA-TiO₂, d'après Guerrini et al.⁸⁷

Introduction et objectifs

Les NOAA-TiO₂ sont mélangés par les industriels à la poudre de ciment anhydre sous la forme minéralogique d'anatase. Selon la littérature, les concentrations massiques de NOAA-TiO₂ dans les ciments photocatalytiques varient de 1 à 5 % massique^{86,88,89}.

Plusieurs études quantifient les propriétés autonettoyantes et dépolluantes des ciments photocatalytiques^{86,90}. Un des tests consiste à colorer la surface du ciment photocatalytique avec un colorant (la rhodamine β), à l'exposer aux UV et à mesurer la perte de coloration corrélée à la dégradation du colorant. En 2009, Ruot et al.⁹⁰ ont montré qu'après 30 heures d'exposition aux rayons UV, l'intensité de coloration notée a₀ évolue d'une valeur comprise entre 15 et 16 à 11 ; 7.5 ; 6 et 0.5 respectivement pour un ciment contenant 0 ; 1 ; 3 et 5% massique de NOAA-TiO₂⁹⁰.

Le projet PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for De-pollution Assessment) a permis d'étudier les propriétés de dépollution de l'air du ciment photocatalytique à une échelle pilote. Dans le cadre de ce projet, deux rues pilotes, bordées de façades en ciment photocatalytique (incorporant des NOAA-TiO₂) ou en ciment sans NOAA-TiO₂ (rue témoin) ont été construites puis exposées à un nuage de pollution NOx (terme générique désignant les oxydes d'azote NO et NO₂) . Les rues étaient alors traversées par un tube poreux diffusant des NOx (Figure 12)⁹¹. Le nuage de pollution a été ensuite analysé grâce à différents capteurs positionnés le long des façades.

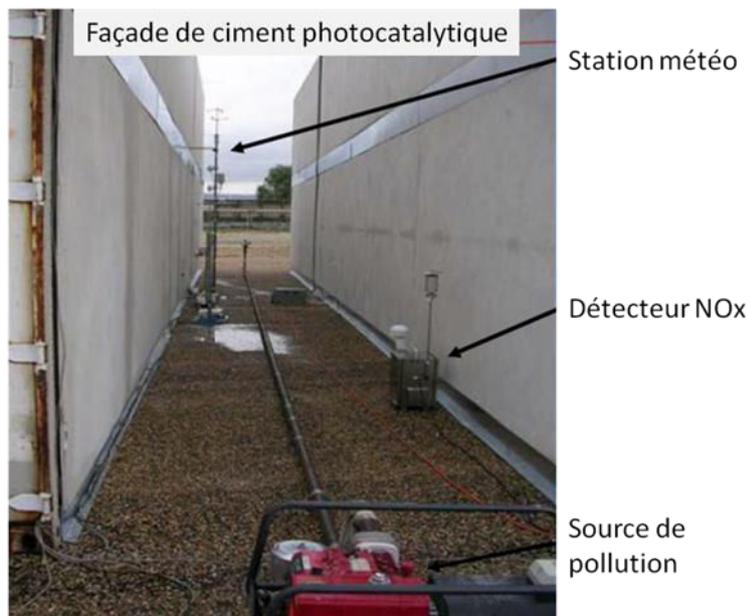


Figure 12 : Photographie du pilote expérimental utilisé dans le projet PICADA^{89,91}

Introduction et objectifs

Les résultats obtenus montrent une réduction entre 37 et 82% de la concentration en NO_x dans la rue bordée de façades en ciment photocatalytique en comparaison de la concentration en NO_x dans la rue témoin (Figure 13).

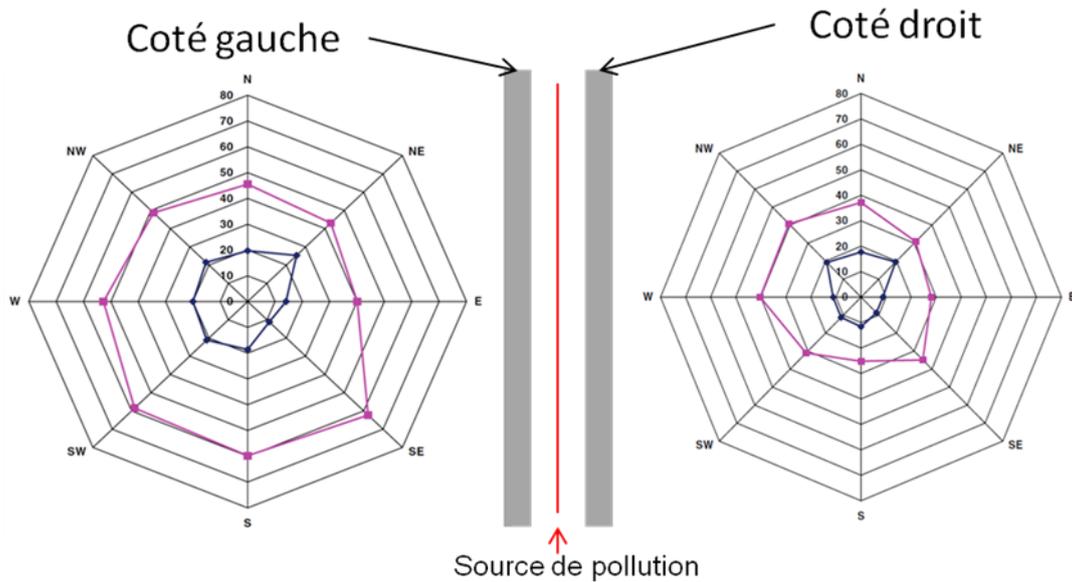


Figure 13 : Cartographie du nuage de pollution de NO_x au niveau de la façade gauche et de la façade droite des rues témoin (violet) et bordée de ciment photocatalytique (bleu), adapté de Maggos et al.⁹⁴.

En plus des propriétés précédemment décrites, quelques études ont également montré que les NOAA-TiO_2 incorporés accélèrent l'hydratation du ciment et augmentent sa résistance à la compression, à la flexion et à l'abrasion^{82,88}.

Introduction et objectifs

2.1.1 Marché des ciments photocatalytiques et exemples d'applications



Figure 14 : Exemples de constructions en ciment photocatalytique réalisées par le groupe industriel Italcementi Group, à des fins de dépollution de l'air (revêtement de route à St Louis, MI, USA, revêtement de tunnel à Rome, IT ou mur anti-bruit à Toronto, CA) ou pour obtenir des propriétés autonettoyantes (à Guatemala City, Roissy CDG, Bordeaux, Louisiana State ou à Castellon).⁸⁷, soit tu donnes des noms de ville et de pays ou que de villes ou que de pays ...

Les données de production de ciment photocatalytique sont peu nombreuses. Le groupe Italcementi a annoncé une production annuelle de 3500 et 4000 tonnes de ciment photocatalytique en Europe en 2010 et 2011, soit une augmentation de 14% de la production entre 2010 et 2011. Toujours selon le groupe Italcementi, la production en 2011 correspond à une surface active de ciment photocatalytique de 2000000 m². Le ciment photocatalytique contenant en moyenne 3% massique de NOAA-TiO₂, cela correspond à une utilisation annuelle de NOAA-TiO₂ dans les ciments de 120 tonnes.

Introduction et objectifs

Piccinio et al.⁷ et Sun et al.⁸ estiment que la production de ciment photocatalytique consomme 1% et 0.1% massique de la production totale de NOAA-TiO₂ (Tableau 1). En considérant une production européenne annuelle de 10200 tonnes⁸, cela correspond à une utilisation annuelle de 102 et 10.2 tonnes de NOAA-TiO₂ pour la production de ciments photocatalytiques. On obtient donc le même ordre de grandeur concernant les quantités de NOAA-TiO₂ utilisés et incorporés dans des ciments, par an et à l'échelle de l'Europe.

Quelques exemples d'applications réalisées par le groupe industriel Italcementi Group sont présentés dans la Figure 14. La production de ciment photocatalytique reste anecdotique lorsqu'on la compare à la production totale de ciment. En effet, le ciment est le premier matériau de construction en termes de volume de production. En 2011, la production annuelle était de 3.6 milliard de tonnes à l'échelle mondiale et de 295 million de tonnes à l'échelle européenne⁹². La production de ciment photocatalytique représentait donc en 2011, 2/100000 de la production européenne. Le marché des ciments photocatalytiques reste donc actuellement un marché dit « de niche », mais il possède de fortes possibilités d'expansion. On peut parler de « marché émergent ». Le groupe Italcementi a récemment communiqué sur un nouveau type de ciment photocatalytique commercialisé, montrant que l'effort de développement reste important (<http://www.calcia-infos.fr/innovations/i-active-ultra>).

2.2 Généralités sur les ciments

L'objet d'étude de cette thèse étant les ciments photocatalytiques, il nous paraît important de rappeler ici les principales caractéristiques et propriétés d'une pâte de ciment.

2.2.1 Définition

Le ciment est un liant hydraulique, il est produit par réactions chimiques entre la poudre de ciment anhydre et l'eau pour former des minéraux hydratés. On parle alors de pâte de ciment hydratée⁹³. L'étape de mélange du ciment anhydre et de l'eau est appelée « gâche » et est caractérisée par le rapport massique eau/ciment (E/C). Le durcissement du ciment (l'ensemble des réactions d'hydratation, aussi appelé prise) a lieu ensuite pendant l'étape de « cure », étape pendant laquelle le ciment est laissé à température et humidité constante durant une période allant de quelques jours à plusieurs années. Le ciment est majoritairement utilisé pour la construction ou la rénovation de logements (76.4 % des applications) et le génie civil (23.6%).

Introduction et objectifs

2.2.2 Le ciment anhydre

Le ciment anhydre est obtenu à partir d'un mélange finement moulu de calcaire et d'argile, homogénéisé, séché, décarbonaté puis fondu à 1600°C dans un four rotatif. Ce mélange est ensuite refroidi rapidement pour former le clinker (Figure 15), qui est ensuite finement broyé. Enfin le gypse, indispensable à la régulation de la prise du ciment, est ajouté à ce dernier (avec des teneurs comprises entre 3 et 5% massique) et permet l'obtention du ciment anhydre prêt à être hydraté.

Formule chimique	Nomenclature cimentière
CaO	C
SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
H ₂ O	H
MgO	M
K ₂ O	K
Na ₂ O	N

Tableau 3 : Notations cimentaires, abréviations utilisées par les cimentiers dans l'écriture chimique des minéraux⁹⁴.

Le clinker est principalement constitué de Ca (de 55 à 66% mass. CaO), de Si (de 20 à 24% mass. SiO₂), d'Al (de 1 à 8% mass. Al₂O₃) et de Fe (teneurs en Fe₂O₃). Ces éléments chimiques se répartissent au sein de quatre phases minéralogiques principales (phases anhydres). Il faut noter qu'afin de simplifier les notations minéralogiques les cimentiers utilisent une notation particulière détaillée dans le Tableau 3.

Ces quatre phases principales sont (Figure 15):

- i. l'alite (Ca₃SiO₅, noté C₃S), ce silicate de calcium représente 45.0 à 79.7% en masse du clinker,
- ii. la bélite (Ca₂SiO₄, noté C₂S), qui représente 5.7 à 29.8 % en masse,
- iii. l'alumine tricalcique (Ca₃Al₂O₆ noté C₃A) qui représente 1.1 à 14.9% en masse

iv. et l'alumine-ferrite tétracalcique ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ noté C_4AF) qui représente 2.0 à 16.5% en masse⁹⁵

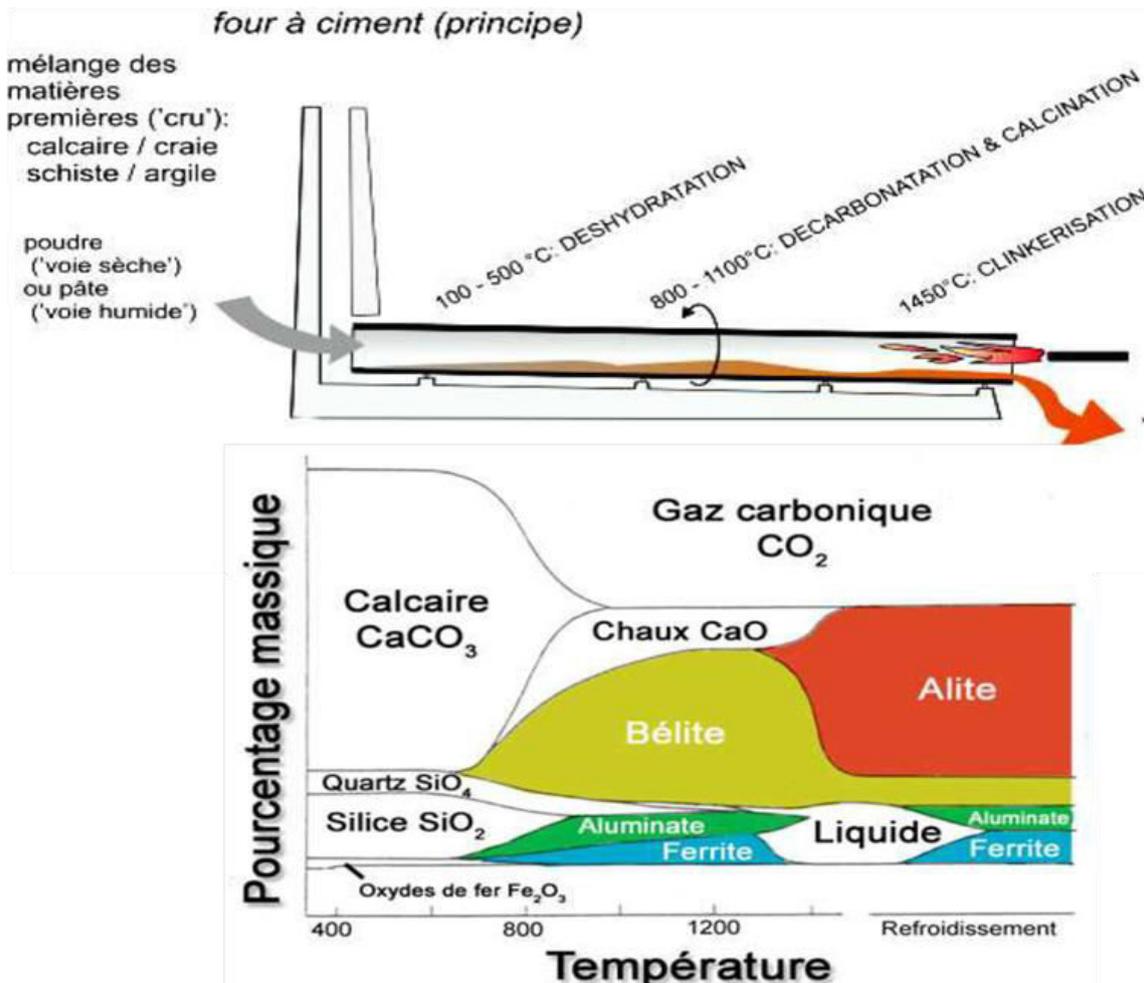


Figure 15 : Schéma de la formation de clinker dans le four à ciment (haut) et diagramme de l'évolution minéralogique associée (bas). Extrait des cours de Dr Kurtis⁹⁶

2.2.3 Réactions d'hydratation du ciment

Contrairement à ce que l'on peut penser, la prise du ciment n'est pas un séchage de la pâte après ajout de l'eau. Il s'agit d'un ensemble de réactions chimiques d'hydratation permettant le passage de la pâte de ciment (ciment additionné d'eau) de l'état liquide à l'état solide⁹⁴.

Au contact de l'eau, les silicates tricalciques (C_3S) et les silicates bicalciques (C_2S) se dissolvent, les ions en solution interagissent entre eux et forment de la portlandite (notée

Introduction et objectifs

CH) et des silicates de calcium hydratés (notés C-S-H). Les aluminates présents en plus faible quantité forment, quant à eux, trois composés hydratés distincts : l'ettringite (trisulfate aluminé de calcium hydraté, TSA), le monosulfate de calcium hydraté et l'aluminoferrite de calcium hydraté⁹⁷. (Figure 17).

Après quelques heures, la couche hydratée qui enrobe les grains de ciment devient assez épaisse pour ralentir la diffusion des ions vers les phases anhydres du système. L'hydratation ralentit alors de plus en plus. Elle est considérée comme « complète » après 28 jours de cure mais elle peut encore se poursuivre pendant des mois, voire des années.

Produits d'hydratation des silicates de calcium : la portlandite (Ca(OH)_2 , notée CH) est un minéral bien cristallisé sous forme de larges feuillets hexagonaux. Elle occupe **20 à 25%** du volume de la pâte de ciment hydratée. Elle joue un rôle primordial sur la durabilité du ciment contrôlant notamment les propriétés physico-chimiques de la solution porale (force ionique, pH).

Les silicates de calcium hydratés, notés C-S-H, sont des composés non cristallins composant **50 à 60%** du volume de la pâte de ciment hydratée. Ils possèdent les caractéristiques d'un gel et possèdent une composition chimique variable, notamment dans leur rapport Ca/Si. Leur formule générale est la suivante : $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_4)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ avec $0.6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$. Les C-S-H sont décrits comme un assemblage de feuillets silicatés et carbonatés. Ils ont une structure locale proche de celle de la tobermorite, mais sont complètement désordonnés à longue distance (Figure 16). Les feuillets sont des arrangements de chaînes de tétraèdres de silicium et d'oxydes de calcium pris en sandwich entre des chaînes de silicates. L'espace entre chaque feuillet est inférieur à 1 nm, il est composé d'eau inter-feuillets à haute concentration ionique, notamment en ions Ca^{2+} , ces derniers neutralisant la charge des groupements silanol⁹⁸. Au contraire de la tobermorite les feuillets de C-S-H sont désordonnés, ce qui permet à l'eau inter-feuillet de diffuser, mais également d'augmenter les propriétés hydrophiles des feuillets. L'enchevêtrement des chaînes de C-S-H et les réactions hydrophiles entre l'eau inter-feuillets et les feuillets confèrent sa solidité au ciment^{99,100}.

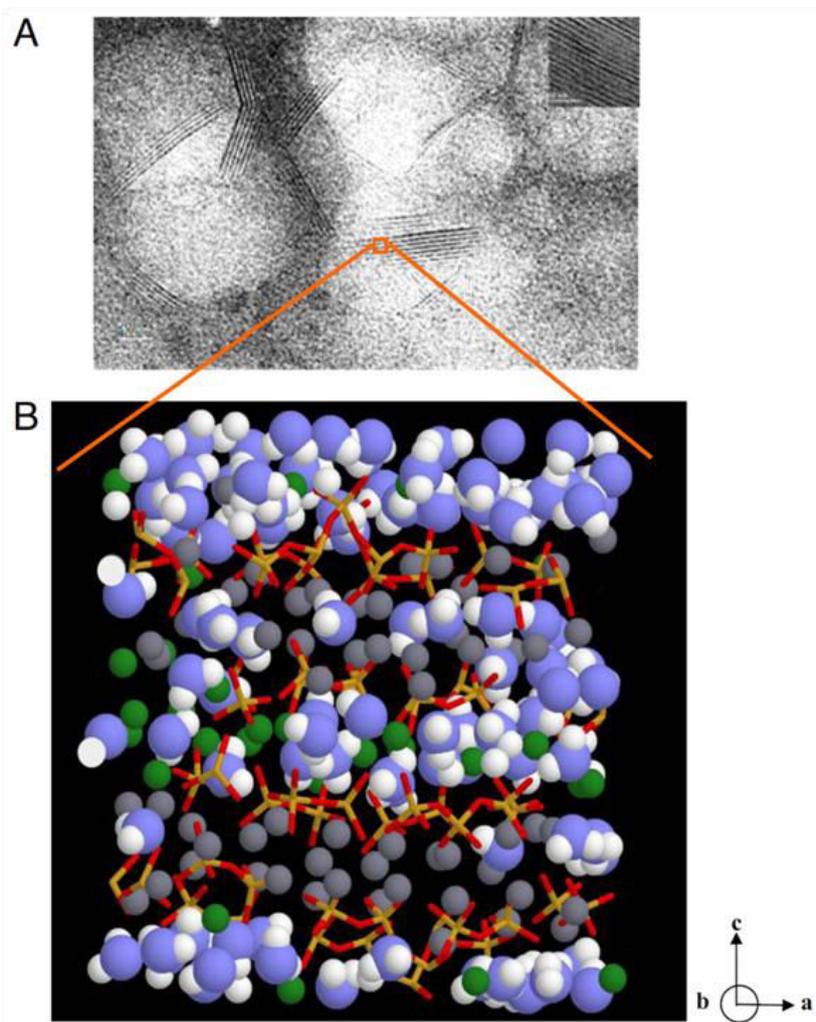


Figure 16 : (A) Image de microscopie électronique (MET) de cluster de C-S-H et de tobermorite 14 Angstrom analogue synthétique des C-S-H (insert en haut à droite) et (B) modèle moléculaire des C-S-H où les sphères bleues et blanches sont les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau, les sphères vertes et grises sont les ions calcium entre et à l'intérieur de la structure, respectivement et les bâtonnets jaunes et rouges sont les atomes de silicium et d'oxygène dans les tétraèdres de silicium¹⁰¹.

Produits d'hydratation des aluminates de calcium ; L'aluminate tricalcique est le composé du ciment anhydre le plus réactif avec l'eau. En raison d'une hydratation rapide des aluminates, les cimentiers ajoutent du gypse au clinker pour contrôler ces réactions.

Les réactions avec les aluminates s'effectuent en plusieurs étapes :

Introduction et objectifs

Étape 1 : Formation d'ettringite (phase AFt). Les aluminates réagissent avec le sulfate de gypse pour former de l'ettringite, un trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule $((\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3, 32\text{H}_2\text{O})$. Cette réaction est fortement exothermique. Une couche d'hydrates entoure les aluminates et forme alors une couche protectrice autour du grain.

Étape 2 : Transformation de l'ettringite en monosulfate de calcium hydraté. Lorsque le gypse est épuisé, la concentration en sulfates de la solution baisse. L'ettringite devient alors instable et se dissout pour former du monosulfate de calcium hydraté (appelé AFm) : $((\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4), 12\text{H}_2\text{O})$.

Étape 3 : Hydratation des aluminates résiduels. Après quelques semaines, l'ettringite se transforme totalement en monosulfo-aluminate. Au-delà d'un mois, les réactions se poursuivent lentement avec l'aluminate de calcium (C_3A) et l'aluminoferrite de calcium (C_4AF) pour former de l'aluminoferrite de calcium hydraté. Même si les séquences réactionnelles sont proches du C_3A , l'aluminoferrite de calcium (C_4AF) est nettement plus lent à réagir et n'apparaît de manière significative qu'une fois le gypse totalement épuisé.

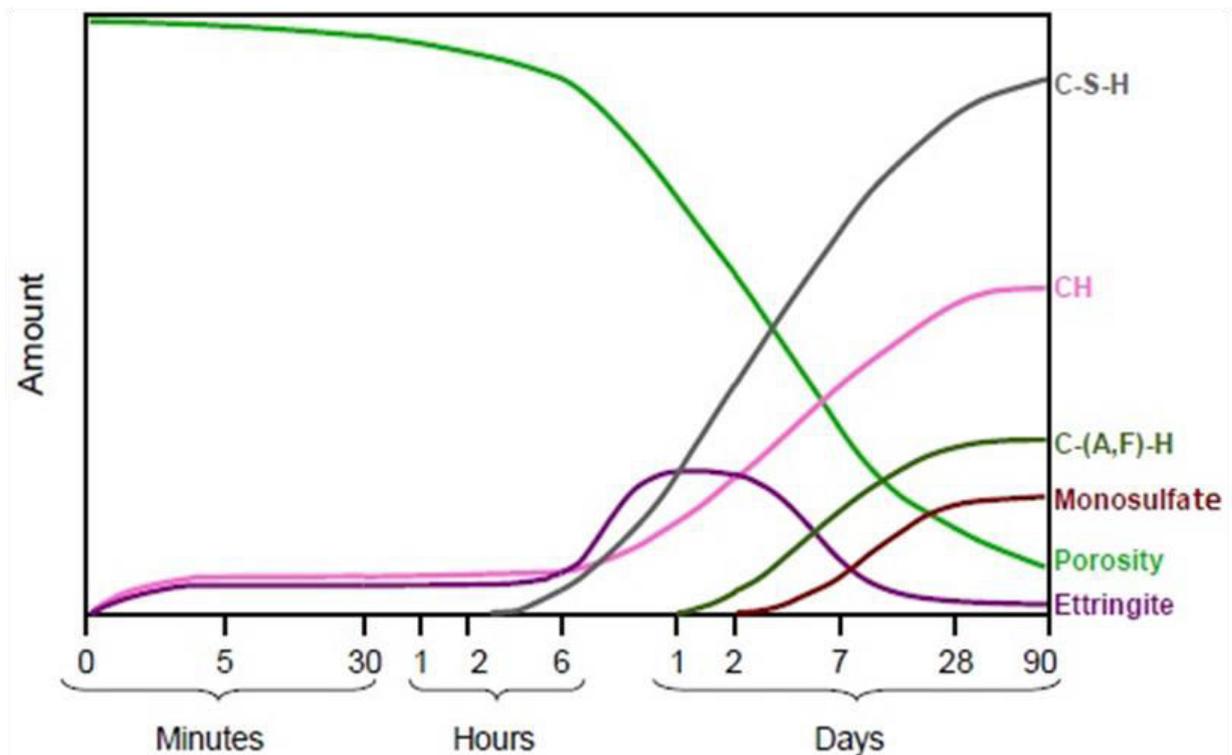


Figure 17 : Cinétiques de formation des phases hydratées de la pâte de ciment lors de sa prise ⁹⁶.

2.3 Porosité de la pâte de ciment hydratée

2.3.1 Mesures de porosité

La pâte de ciment hydratée est donc composée de phases cristallisées et amorphes et également d'une part importante de vides (de pores).

Le Tableau 4 répertorie, de manière non exhaustive, les valeurs de porosité du ciment mesurées par différentes techniques, en fonction du rapport massique eau/ciment (E/C) utilisé lors de la gâche.

Echantillon	Technique	E/C	Porosité %	Référence
Ciment portland	Ultrasons	0,3	10,03	Wonsiri Punurai et al. ¹⁰²
		0,4	22,55	
		0,5	32	
		0,6	39,45	
Ciment portland	Ultrasons	0,3	8	Lafhaj et al. ¹⁰³
		0,35	10	
		0,4	12	
		0,45	12,2	
		0,5	13	
		0,55	13,1	
		0,6	13,3	
Ciment portland	Porosité à l'eau	0,3	26,6	Gallé et al. ¹⁰⁴
		0,4	33,9	
		0,5	37,3	

Introduction et objectifs

Ciment	Porosité par intrusion au mercure (PIM)	0,3	17	Cook et al. ¹⁰⁵
		0,4	23	
		0,5	31	
		0,6	38,5	
		0,7	44	
Ciment	PIM	0,3	17,3	Gallé et al. ¹⁰⁴
		0,4	23,4	
		0,5	27,8	
Ciment	PIM	0,35	9	Thiery et al. ¹⁰⁶
		0,45	17	
		0,55	20	
Ciment portland	PIM	0,7	32	Haga et al. ¹⁰⁷
Ciment portland	PIM	0,4	21,5	Haga et al. ¹⁰⁷
		0,6	39,5	
		0,8	51,6	
		1	57,7	
Ciment portland	Micro-tomographie RX (Micro-CT), résolution spatiale =0.5 µm	0,5	9	Sugiyama et al. ¹⁰⁸

Introduction et objectifs

Ciment portland	Micro-CT, résolution spatiale =0.5 µm	0,5	3,8	Gallucci et al. ¹⁰⁹	
Ciment portland	Micro-CT, résolution spatiale =5 µm	0,25	1,36	Rattanasak et al. ¹¹⁰	
Ciment portland	Micro-CT, résolution spatiale =0,5 µm	0,5	14	Promentilla et al. ¹¹¹	
Ciment portland	Micro-CT, résolution spatiale =4 µm	0,42	8,8	Lu et al. ¹¹²	
	Micro-CT, résolution spatiale =1 µm	0,42	9,5		
Ciment + 7% massique de fumée de silice	PIM	0.25	9,2	Cnudde et al. ¹¹³	
	Micro-CT, vox =10 µm		4,9		
	Porosité à l'eau		6,5		
	PIM	0.35	7,2		
	Micro-CT, vox =10 µm		3,4		
	Porosité à l'eau		7.9		
	PIM	0.42	11,5		
Micro-CT, vox =10 µm	3,1				
Porosité à l'eau	11,4				

Tableau 4 : Valeurs de porosité mesurée pour différents types de pâtes de ciment hydratées obtenues après 28 jours de cure avec différents rapports E/C. Les valeurs sont triées en fonction de la technique utilisée pour mesurer la porosité : porosité aux ultrasons, à l'eau ou par intrusion au mercure (PIM), ou mesure par imagerie 3D avec un micro-tomographe RX (micro-CT).

Les valeurs de porosité varient fortement d'une technique à l'autre pour un même type d'échantillon. Par exemple, la porosité d'un ciment portland hydraté avec un rapport E/C de 0,3, est mesurée à environ 10% par porosité aux ultrasons, à 27% par porosité à l'eau, à 17% par PIM et < 2% par micro-CT.

Les avantages et inconvénients des principales techniques utilisées sont détaillés ci-dessous (Tableau 5). La technique de PIM permet d'analyser les pores compris entre 3 nm et 375 μm en adéquation avec la gamme de taille des pores du ciment (voir paragraphe suivant, Tableau 6). La PIM consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau sous pression croissante. Le mercure est, vis à vis de la quasi-totalité des solides, un fluide non mouillant, c'est à dire qu'il ne pénètre pas spontanément dans la porosité comme le ferait l'eau par exemple. Ceci permet de contrôler l'injection au moyen de la pression. A mesure que la pression augmente, le mercure occupe des régions de plus en plus confinées de la porosité, remplissant des pores de plus en plus petits. Les valeurs de porosité totale obtenue par PIM sont fiables, cependant les mesures de taille de pores sont largement sous-estimées. En effet si un pore capillaire (taille entre 50 nm et 10 μm) est connecté à l'extérieur par un pore gel (<50 nm), sa taille sera assimilée à celle du pore gel¹¹⁴.

La porosité à l'eau consiste à imprégner le ciment d'eau puis à le faire sécher, la différence de masse en fonction du volume de l'échantillon informe ainsi de la quantité de vide dans le solide. Comme la PIM, la mesure de porosité à l'eau implique que les pores soit connecté entre-eux.

La technique à ultrason est une technique de mesure indirect, in-situ et non destructive. Elle repose sur la corrélation entre microstructure et la vitesse des ondes Rayleigh.

La technique de tomographie aux rayons X fournit des informations 3D de la microstructure, sans préparation, sans détérioration de l'échantillon, ni extrapolation des données. Cette technique apparaît très avantageuse. Parmi les techniques citées dans le

Introduction et objectifs

tableau 5, elle est la seule à fournir une information 3D et résolue spatialement. Une des limitations est cependant la résolution spatiale des analyses de l'ordre du micromètre.

Technique	Préparation d'échantillon	Taille des pores sondés	Type d'information	Données de sortie	Détérioration de l'échantillon
Porosimétrie à intrusion au mercure (PIM)	Séchage	3 nm-375µm	3D- globale	Porosité- taille des pores	Oui
Porosité à l'eau	Séchage	1nm - ...	3D-globale	Porosité	Oui
Ultrasons	Séchage	200 µm	3D-globale	Porosité- perméabilité	Non
Micro-tomographie aux rayons X (micro-CT)	-	> 1 µm	3D- spatialement résolue	Porosité- taille des pores- connectivité des pores	Non

Tableau 5 : Caractéristiques des différentes techniques utilisées pour mesurer la porosité des ciments

2.3.2 Taille des pores

Le réseau poral d'une pâte de ciment hydratée se caractérise par une très grande hétérogénéité en terme de taille de pores¹¹⁵⁻¹¹⁷. En effet, la gamme de taille des pores d'un ciment s'étend de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres (Tableau 6).

Introduction et objectifs

Type de pores	Description	Taille
Pores intrinsèques aux C-S-H ou pores gels	Porosité structurale, micropores entre les feuillettes	0.5 nm – 50 nm
Pores capillaires	Formés lors de l'hydratation du ciment	50 nm – 10 µm
Autres pores	Micro-fractures et bulles d'air	> 10 µm

Tableau 6: Classification des pores du ciment en fonction de leur taille, adapté de Jennings et al.¹¹⁵.

Les pores les plus gros, de taille supérieure à 10 µm, sont majoritairement associés à la présence de bulles d'air créées lors de l'étape de mélange entre le ciment anhydre et l'eau, mais également à la présence de fractures.

Les pores plus petits, caractérisés par une taille comprise entre 50 nm et 10 µm, sont appelés pores capillaires. Leur formation se produit lors de l'hydratation du ciment. En effet, les minéraux hydratés formés occupent un volume inférieur à celui occupé initialement par les minéraux anhydres et l'eau de gâchage. Il se crée alors des vides. Ces pores sont caractérisés par une connectivité importante et sont décrits comme impliqués dans les phénomènes de transport, notamment lors de la lixiviation du ciment.

La dernière classe de pores correspond aux pores les plus petits formant la porosité dite « gel ». Cette porosité est caractérisée par des pores d'une taille de quelques nm à 50 nm, qui correspondent, entre autre, aux pores intrinsèques aux C-S-H. Lors de la formation des C-S-H, il se crée en effet une porosité interne liée aux défauts d'enchevêtrement des chaînes de C-S-H, à l'espace entre les chaînes de C-S-H ainsi qu'à leur structure interne. (Figure 18).

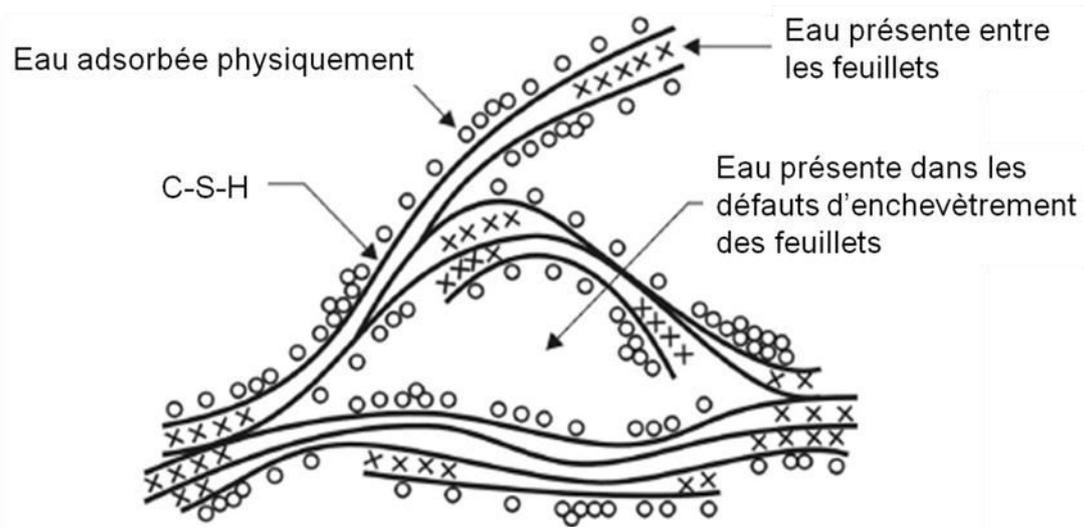


Figure 18 : Modèle de structure des chaînes de C-S-H adapté du modèle de Feldman-Sereda¹¹⁸ , des vides sont présent entre les feuillets de CSH mais aussi entre les empilements de feuillets .

2.3.3 Connectivité des pores

Excepté pour les pores les plus gros ($>10 \mu\text{m}$), la connectivité des pores du ciment est très importante puisque quasiment tous les pores sont connectés entre-eux^{105,119}. Les mesures de porosité effectuées par PIM peuvent être considérées comme des mesures de connectivité. Dans le cas où l'échantillon est un bloc, les mesures PIM quantifient la porosité connectée aux faces du bloc par des tailles de pores de 3 nm au minimum.

La tomographie RX permet d'effectuer des analyses 3D de la structure du réseau poral et permet ainsi de déterminer la connectivité des pores. Un pore est considéré connecté à un autre, s'il a au moins une face en commun avec ce dernier. Ces pores connectés entre eux sont appelés « clusters ». La connectivité est définie par calcul de la proportion volumique du plus gros cluster par rapport aux volumes totaux des différents clusters.

Promentilla et al.¹²⁰ calculent la connectivité d'une pâte de ciment hydraté ($E/C = 0.5$) par micro-CT (résolution spatiale de $0.5\mu\text{m}$). Les pores supérieurs à $0.5\mu\text{m}$ sont isolés de la matrice solide (ciment) par deux méthodes de seuillage différentes. Ils quantifient la porosité totale à 14% (méthode 1) et 31% (méthode 2) du volume total. La connectivité calculée est de 59% (méthode 1) et 94% (méthode 2). Dans les deux cas les pores $> 0.5\mu\text{m}$ sont majoritairement connectés et forment un cluster occupant plus de la moitié du volume des pores. Les valeurs de connectivité mesurée dans une pâte de ciment hydraté varient en

Introduction et objectifs

fonction de la résolution spatiale de la micro-CT. Gallucci et al.¹⁰⁹ ont par exemple, quantifié sur le même échantillon (même volume) des valeurs de connectivité de pores de 66, 82 et 95% respectivement pour des résolutions d'analyse de 2, 1.3 et 0.7 μm . Cela signifie que la connectivité des pores est fonction de leur taille. Ainsi, la connectivité des pores du ciment augmente lorsque la taille des pores diminue.

2.3.4 Paramètres influençant la porosité

Le degré d'hydratation du ciment est un paramètre important influençant la minéralogie et la microstructure (porosité) du ciment. Le rapport E/C utilisé lors de la gâche des ciments varie de 0.25 à 1 avec une valeur généralement appliquée de 0,3 (Tableau 4). Après ajout de l'eau, des réactions d'hydratation se produisent, celles-ci peuvent durer des années. Une étude effectuée par Cook et al.¹⁰⁵ montre l'influence du temps de cure et du E/C sur la porosité du ciment. Les auteurs de cette étude ont effectué 92 mesures de porosité par la technique de PIM sur des ciments hydratés avec un rapport E/C variant entre 0.3 à 0.7 et des temps de cure entre 1 et 56 jours. Il apparaît que plus le ratio E/C est important, et plus la porosité de la pâte de ciment hydratée sera élevée. Après 28 jours de cure, la porosité mesurée était de 18 ; 24 ; 34 ; 38 et 44% respectivement pour les ciments hydratés avec un E/C de 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 et 0.7 (Figure 19).

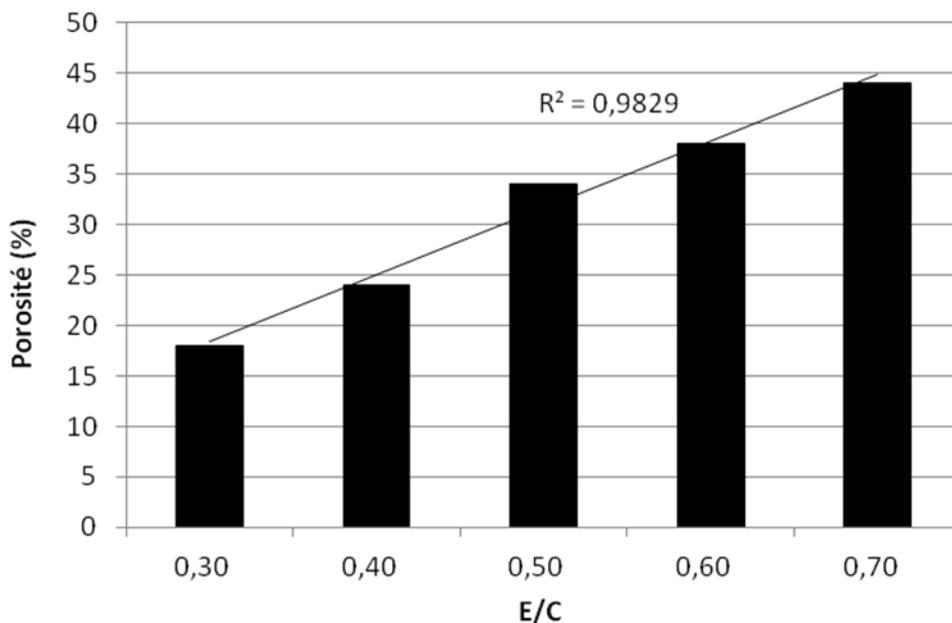


Figure 19 : Evolution de la porosité d'une pâte de ciment en fonction du rapport E/C, mesurée par PIM après 28 jours de cure, d'après les données de Cook et al.¹⁰⁵.

Introduction et objectifs

Cook et al.¹⁰⁵ montrent également que plus le temps de cure est long, plus le degré d'hydratation est élevé et plus la porosité diminue. Pour le ciment obtenu avec un E/C de 0.5, la porosité est de 46 ; 40 ; 36 ; 34 ; 32 et 30 % respectivement après 1 ; 3 ; 7 ; 14 ; 28 et 56 jours de cure. L'évolution de la porosité est cependant largement ralentie entre 28 et 56 jours¹²⁰.

2.4 Altération des ciments par lixiviation

Les ciments ont vocation à être en contact avec les agents environnementaux (pluie, gel ...), notamment pendant leur étape d'utilisation, ce qui entraîne leur altération ou dégradation.

La dégradation des ciments par l'action d'une solution (on parle de lixiviation) met en jeu différents phénomènes :

- des phénomènes mécaniques, liés à l'action érosive de la circulation de l'eau.
- des phénomènes chimiques liés à des variations de concentrations d'espèces ioniques engendrant des sursaturations (reprécipitations) ou sous-saturations (dissolutions) des phases cimentaires^{121,122}. Les phases hydratées de la pâte de ciment sont en effet, en équilibre thermodynamique avec la solution interstitielle du réseau poral présentant un pH supérieur à 13 et une forte concentration en ions. Dans ce contexte, les eaux naturelles (avec un pH inférieur à 13 et une faible force ionique) présentent un caractère agressif vis-à-vis du ciment (de part le gradient de pH et de concentration qu'elles imposent), en provoquant des déséquilibres chimiques aboutissant à une dissolution des hydrates^{123,124}.
- des phénomènes physiques permettant le transport d'espèces ioniques dans le réseau poral liés aux gradients de concentration (diffusion selon la loi de Fick) ou de pression (perméation).

Une zone altérée se forme à la surface du ciment, lorsqu'il est en contact avec une solution¹²⁵.

2.4.1 Evolution minéralogique dans la zone altérée

La zone altérée est caractérisée par un gradient de concentration dans la solution interstitielle (eau porale). Celle-ci est en équilibre avec les phases minérales et sa concentration en ions OH⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et SO₄²⁻ est importante. Lors de la lixiviation l'équilibre entre la solution interstitielle et les minéraux n'est plus atteint, les minéraux se

Introduction et objectifs

dissolvent. La dissolution des phases minéralogiques est associée au départ sélectif d'éléments chimiques, le calcium est le plus relargué, le silicium et l'aluminium le sont en moindre proportion.

Le premier minéral à se solubiliser est la portlandite, libérant des OH^- et des ions Ca^{2+} , puis le monosulfate de calcium hydraté, l'ettringite et enfin les C-S-H. Dans le cas d'une dégradation (ou altération) importante, plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence d'un gel de silice amorphe à l'interface solution/ciment. Ce dernier se crée après décalcification des C-S-H (dissolution incongruente)^{123,125,126}.

Associés à la dissolution des phases primaires, des phénomènes de reprécipitation se produisent dans la zone altérée. Deux réactions principales sont décrites, la formation de calcite et la formation d'ettringite secondaire. Les sulfates présents dans l'ettringite primaire et les monosulfates d'aluminium sont solubilisés et reprécipitent sous forme expansive. La précipitation de calcite dans la zone altérée est également observée, elle se produit par réaction entre les ions Ca^{2+} et les carbonates en équilibre dans la solution interstitielle.

Les évolutions minéralogiques créent une zonation au sein de la zone altérée, définie par des fronts de dissolution et de reprécipitation^{127,128} (Figure 20).

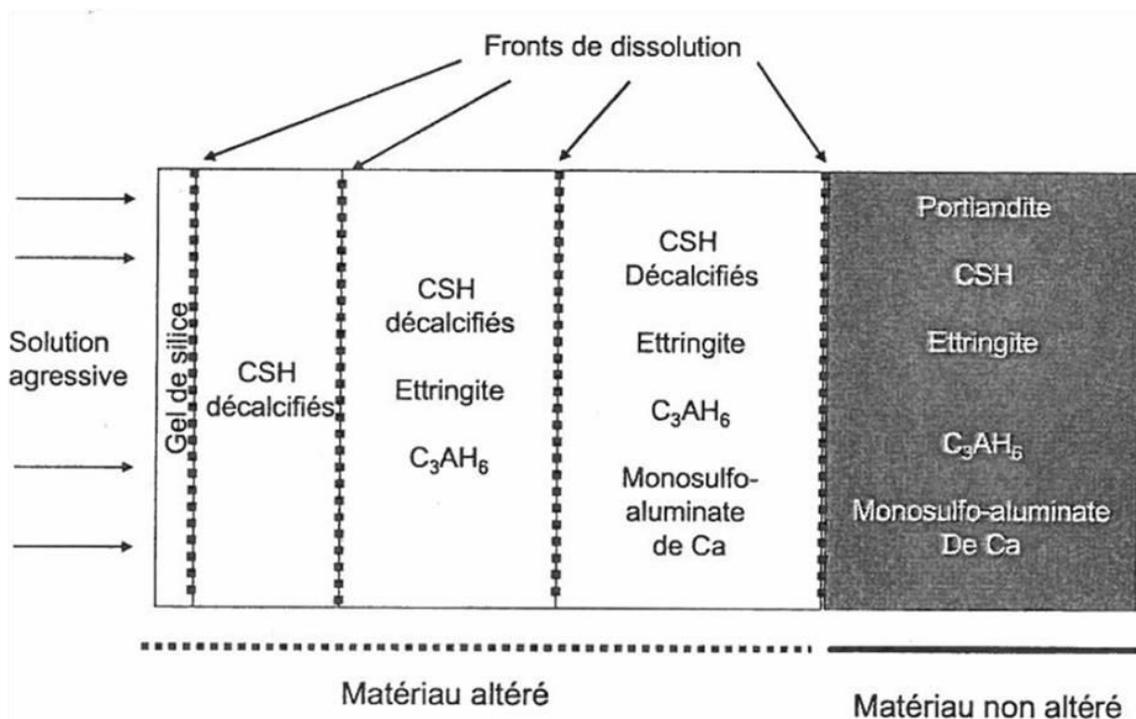


Figure 20 : Fronts minéralogiques observés dans une d'une pâte de ciment (E/C = 0.4) altérée dans une eau déionisée à pH 7, d'après Adenot et al.¹²⁹

2.4.2 Evolution du potentiel zêta

Comme décrit précédemment, la zone altérée est caractérisée par un gradient de dégradation, de pH et de concentrations ioniques¹²⁴. Le potentiel zêta de la surface des minéraux évolue également le long de la zone altérée, avec les fronts minéralogiques. Pointeau et al.¹³⁰ ont étudié l'évolution du potentiel zêta de ciments hydratés en fonction de leur taux de dégradation (obtenu par lixiviation)¹³⁰. Les auteurs ont mis en contact des ciments hydratés broyés (fraction inférieure à 50 μm) avec de l'eau pure, ou de l'eau simulant la solution interstitielle du ciment, avec différents rapports masse/volume (variant de 0.8 à 1000 g/L) afin d'obtenir différents taux de dégradation du ciment. Après 30 jours de lixiviation, ils ont mesuré le potentiel zêta des particules de ciments altérés à différents taux de dégradation, ainsi que le pH et la concentration en ions de chaque éluât. Les mesures de potentiel zêta ont été effectuées en utilisant un rapport solide/liquide identique afin d'être comparables. Le potentiel zêta des ciments est majoritairement influencé par les groupements silanol ($>\text{SO}^-$) des C-S-H. les autres minéraux présents en faible proportion influe de manière mineure sur celui-ci. En présence d'ion Ca^{2+} dans l'eau interstitielle, les ions Ca^{2+} s'adsorbent sur les groupements silanol ($>\text{SOCa}^+$). La concentration en Ca^{2+} en solution joue ainsi un rôle important sur la charge des groupements silanol.

Pointeau et al.¹³⁰ montrent que le pH de la solution à l'équilibre avec le ciment non altéré est de 13.3.

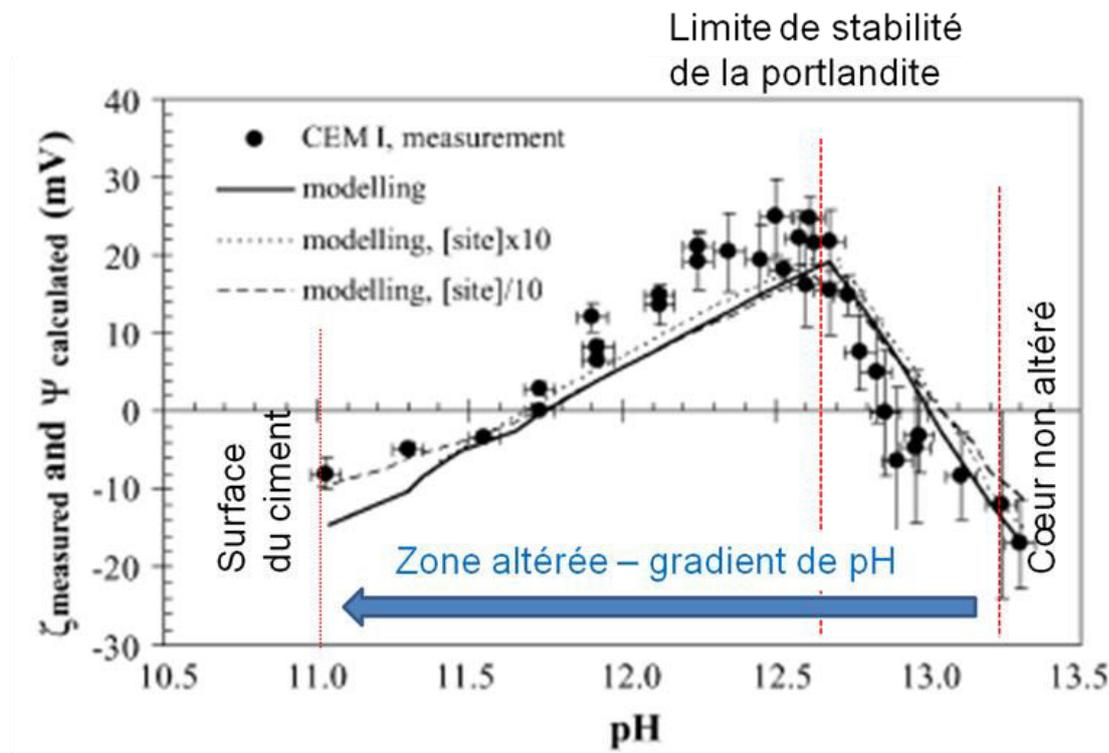


Figure 21 : Evolution du potentiel zêta du ciment (mesuré, CEM I measurement) en fonction du pH de l'éluât après 30 jours à l'équilibre avec la solution lixiviante, adapté d'après Pointeau et al. ¹³¹.

Le premier stade de dégradation est identifié comme la dissolution de la portlandite, la libération de Ca^{2+} est importante et le potentiel zêta est de +25 mV ($>\text{SOCa}^+$) à un pH de 12.65. Le second stade de dégradation est la dissolution des autres minéraux jusqu'à la décalcification des C-S-H. La concentration en Ca^{2+} décroît et le potentiel zêta décroît alors à -8 mV ($>\text{SO}^-$), A ce stade le pH de la solution est de 11 (Figure 21).

En allant plus loin, Labbez et al. ⁹⁸ synthétisent des C-S-H et étudient l'influence de la concentration en Ca^{2+} sur le potentiel zêta des C-S-H. Cette étude permet de décrire le potentiel zêta des C-S-H en contact avec une eau interstitielle simulant un haut niveau de dégradation des ciments. Les constantes thermodynamiques informent que les conditions de décalcification des C-S-H sont atteintes pour une concentration en Ca^{2+} inférieure à 2 mmol/L (les valeurs varient selon le rapport Ca/Si des C-S-H). Dans ces conditions, Labbez et al. ⁹⁸ montrent une chute abrupte du potentiel zêta des C-S-H à -40 mV ($[\text{Ca}^{2+}] = 1 \text{ mmol/L}$) ⁹⁸. Ces résultats sont en adéquation avec Pointeau et al. ¹³⁰ qui montrent une diminution du potentiel zêta lors de la décalcification des C-S-H.

2.4.3 Evolution de la porosité lors de l'altération.

L'altération du ciment et la dissolution des phases cimentaires sont également associées à une forte augmentation de la porosité dans la zone altérée. Haga et al.¹³² effectuent un test de lixiviation (L/S = 1000) d'une pastille de ciment ($2.5 \times 10 \times 10$ mm) pendant 1, 5, 14 et 56 semaines. Ils mesurent ensuite la porosité par PIM de la pastille et observent une augmentation de la porosité (en comparaison du cœur non altéré) de 2, 4, 15 et 22% après 1, 5, 14 et 56 semaines, respectivement. Après 56 semaines d'altération, les nouveaux pores créés ont une taille inférieure à $1\mu\text{m}$ (Figure 22).

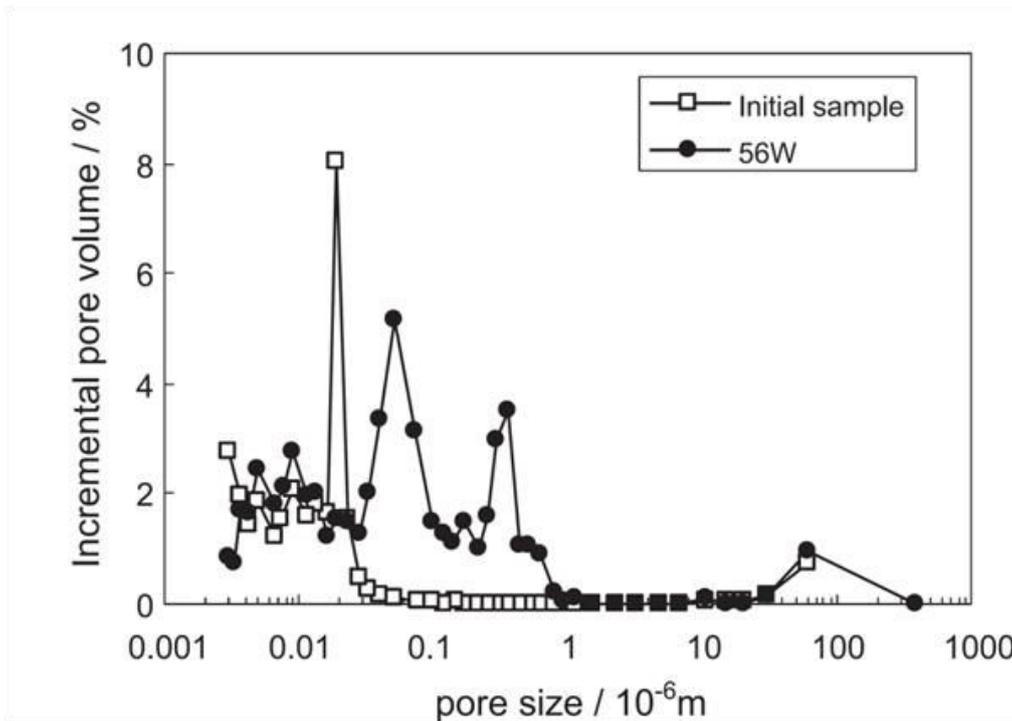


Figure 22 : Distribution de la taille des pores du ciment (mesurée par PIM) avant et après lixiviation pendant 56 semaines, d'après Haga et al.¹³².

La PIM est très sensible aux petits pores cependant les valeurs obtenues sont des informations moyennes du volume analysé. Haga et al.¹³² mesurent ainsi la porosité de la zone altérée mais aussi du cœur sain. La technique de micro-CT est résolue spatialement et permet de s'affranchir de ce biais et d'étudier le gradient de porosité du cœur vers la surface.

Burlion et al.¹³³ ont publié des analyses par micro-tomographie aux rayons X de mortier (mélange de sable et ciment) avant et après lixiviation (solution lixiviante de NH_4NO_3)

Introduction et objectifs

pendant 24, 48 et 61 heures. Les volumes analysés avant lixiviation et après 24 et 61 heures de lixiviation sont présentés dans la Figure 23. Les pores du mortier (vides présentant une faible atténuation des RX) apparaissent en noir, les grains de sable apparaissent en gris clair, et les phases cimentaires les plus denses apparaissent en blanc. Après 24 et 61 heures de contact avec une solution agressive, une zone altérée plus poreuse (plus sombre) peut être observée en surface du mortier. Après 61 heures de lixiviation, un gradient de porosité du cœur (à 4 mm de profondeur de la surface) vers la surface est observé. A respectivement, 3, 2.5, 2.3, 1.5 et 0.5 mm de profondeur, la porosité augmente de 25, 30, 42, 57 et 58 % (en comparaison de la porosité du cœur non altéré). La résolution des analyses est de 4.9 μm , la majorité des pores du ciment ne sont pas analysés mais cette technique 3D permet de montrer clairement l'évolution spatiale de la porosité du mortier altéré.

Introduction et objectifs

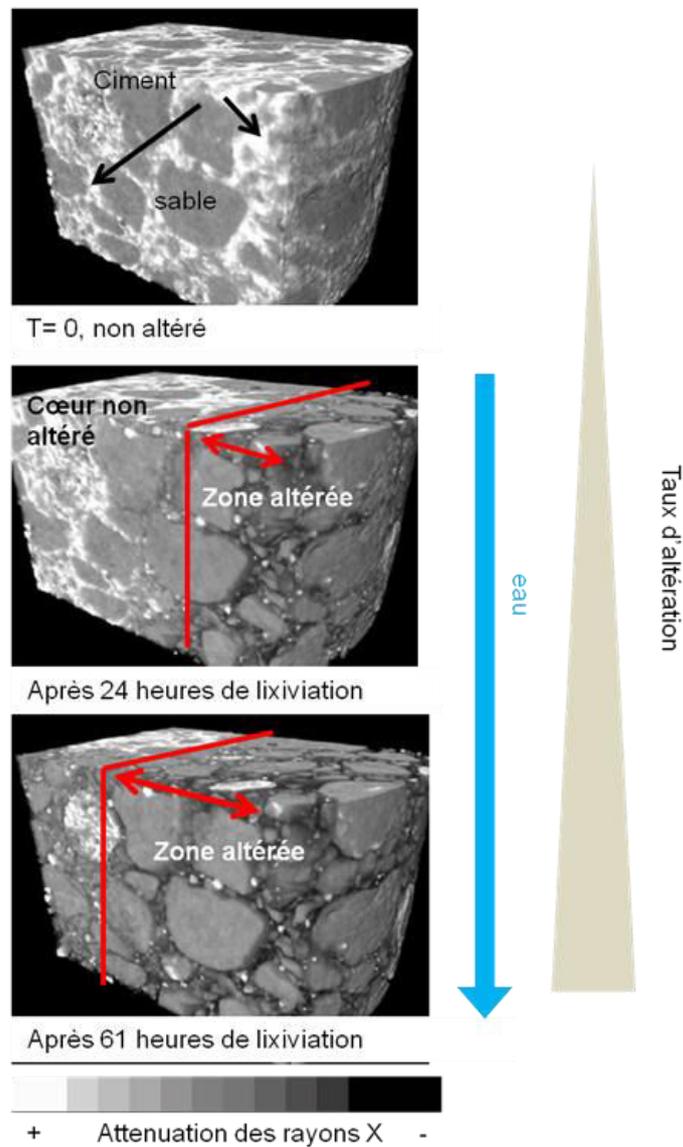


Figure 23 : Images 3D de mortier avant et après 24 et 61 heures de lixiviation obtenue par micro-tomographie à rayon X (synchrotron ESRF Grenoble, ligne ID19, voxel=4.9 μ m), d'après Burlion et al.¹³³.

Sugiyama et al.¹⁰⁸ ont également quantifié un gradient de porosité sur un ciment lixivié pendant 13 semaines par microtomographie aux rayons X (résolution 0.5 μ m). La porosité est évaluée dans le cœur et dans la zone altérée à 6, 4 et 2 mm de la surface du ciment. La porosité représente 9% du volume dans le cœur et 14, 21 et 33% du volume à 6, 4 et 2 mm de la surface du ciment, respectivement¹⁰⁸. Ces résultats montrent clairement la présence d'un gradient de porosité du cœur non altéré du ciment à travers la zone altérée..

Introduction et objectifs

2.4.4 Paramètres influençant le taux de dégradation du ciment

Le taux de dégradation du ciment est estimé par la mesure de l'épaisseur de la zone altérée. Dans la littérature, l'épaisseur de la zone altérée varie de quelques centaines de μm à plusieurs mm. A titre indicatif, Muberra et al.¹³⁴ quantifie l'épaisseur de la zone altérée entre 600 et 800 μm (eau déminéralisé + CO_2 , 214 jours) et Rose et al.¹²⁸ à 1000 μm (eau déminéralisé, pH : 5, 40 jours).

Le taux de dégradation dépend de plusieurs facteurs qui influenceront préférentiellement la vitesse de diffusion des ions et/ou la vitesse de dissolution des minéraux (i.e les conditions physico-chimiques de la solution lixiviante (pH, concentration en ions), le rapport L/S; le temps, la microstructure ; et la composition minéralogique du ciment).

Faucon et al.¹²³ expliquent de manière théorique l'influence de la compétition entre la dissolution des minéraux et la diffusion des ions sur la vitesse de dégradation du ciment.

Dans le cas où on considère que la vitesse de dissolution des minéraux est négligeable par rapport à la vitesse de diffusion des ions dans le réseau poral du ciment, la vitesse de dégradation du ciment sera seulement contrôlée par la diffusion des ions. En prenant comme exemple la portlandite ciblée à l'élément calcium, la diffusion du Ca suivra la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial[\text{Ca}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[\text{Ca}]}{\partial x^2} - \frac{\alpha}{\phi} ([\text{Ca}]_{\text{eq}} - [\text{Ca}])^n$$

Avec $[\text{Ca}]$ la concentration en calcium dans la solution interstitielle (mmol/L) ; ϕ la porosité de la zone altérée ; x la profondeur ; t est le temps (s) ; D est le coefficient de diffusion du calcium en solution dans la zone altérée ; n est l'ordre de réaction de la réaction de dissolution ; α est la constante de réaction. Il apparaît que la vitesse de dissolution des minéraux et donc la vitesse de dégradation du ciment est fonction de la porosité.

Le taux de dégradation des ciments est fonction de leur porosité initiale. Haga et al.¹³² ont ainsi lixivié pendant 7 jours quatre ciments avec des porosités initiales de 21.5 ; 39.5 ; 51.6 et 57.7%¹³². Le front de dissolution de la portlandite après 7 jours d'altération était de 300, 520, 700 et 1200 μm respectivement pour ces quatre ciments. Plus la porosité initiale des ciments est importante plus la vitesse de dégradation sera grande.

2.5 Cycle de vie des ciments photocatalytiques

Lee et al.¹³⁵ ont publié une analyse du cycle de vie des matériaux de construction incorporant des NOAA, ciblée sur la problématique l'exposition des NOAA vis-à-vis des travailleurs, des consommateurs et de l'environnement.

Les principales étapes du cycle de vie d'un matériau de construction (comme le ciment photocatalytique) sont (Figure 24) :

- **La production** des matériaux de construction comprend l'approvisionnement en matières premières, leur transport et leur transformation.

Lors de cette étape, une exposition potentielle des travailleurs et de l'environnement aux NOAA est identifiée.

- **La construction** concerne l'étape d'hydratation du ciment.

Comme pour l'étape de production, les travailleurs et l'environnement sont les principales cibles exposées.

- **L'utilisation** comprend l'usage des édifices construits mais également l'entretien, la réparation et la maintenance par les travailleurs.

Les cibles identifiées sont donc les consommateurs (habitants, population générale), les travailleurs et l'environnement.

- **La fin de vie** est l'étape de déconstruction/démolition, suivie de différents scénarios liés à la gestion des déchets de déconstruction. Ils sont soit recyclés, soit éliminés en tant que déchets et stockés dans des décharges (landfill).

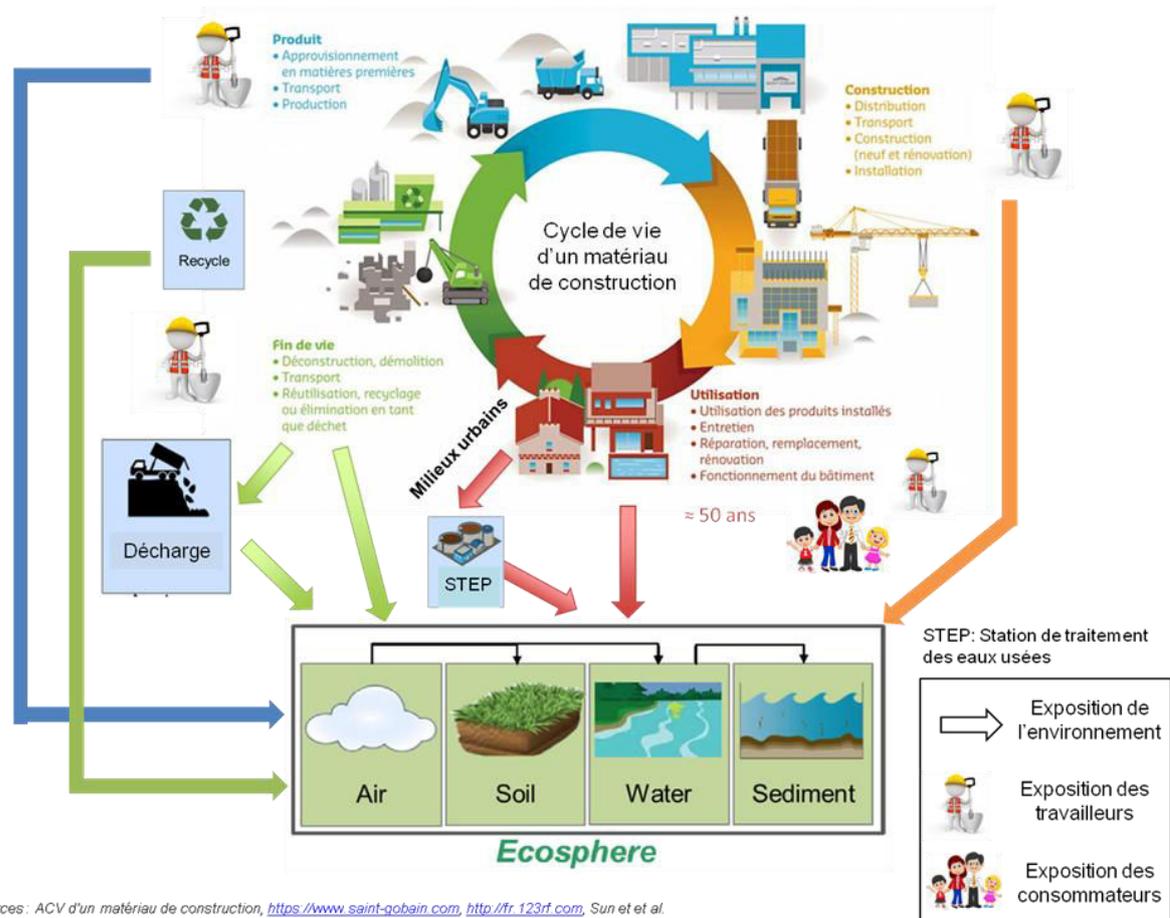
Les principales cibles d'exposition aux NOAA identifiées pour cette étape sont les travailleurs et l'environnement.

Les travailleurs sont donc identifiés comme une cible principale. L'exposition est principalement liée à l'inhalation de NOAA contenus dans les particules de ciment anhydre (étapes de production, de construction et déconstruction) ou dans les poussières contenant des RDN (étapes d'utilisation et de fin de vie, ponçage, démolition).

L'environnement (schématisé sur la Figure 24 par « Ecosphère ») est exposée au NOAA-TiO₂, au cours de toutes les étapes du cycle de vie du ciment photocatalytique. Comme décrit précédemment, la matrice cimentaire est une matrice fortement réactive aux agents environnementaux, notamment l'eau, qui va se dégrader au cours de son utilisation.

Introduction et objectifs

L'exposition au NOAA-TiO₂ de l'environnement lors de l'étape d'utilisation est supposée corrélée à l'altération de la matrice cimentaire pouvant provoquer la libération et le relargage de NOAA-TiO₂. Le relargage des NOAA-TiO₂ peut avoir lieu de manière directe dans l'environnement ou de manière indirecte par le biais des boues de station d'épuration (STEP) ou de leurs effluents (relargage des RDN dans les eaux usées). Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé de nous intéresser au relargage de NOAA-TiO₂ lors de cette étape d'utilisation (excluant l'entretien) du ciment photocatalytique.



Sources : ACV d'un matériau de construction, <https://www.saint-gobain.com>, <http://fr.123rf.com>, Sun et al.

Figure 24 : Etapes du cycle de vie d'un matériau de construction et cibles exposées d'après Lee et al.¹³⁵, Sun et al.⁸, <https://www.saint-gobain.com> et <http://fr.123rf.com>

3 Objectifs de la thèse

A notre connaissance, le comportement de NOAA-TiO₂ lors des différentes étapes du cycle de vie du ciment dans lequel ils sont incorporés, n'a pas encore été étudié. Pourtant, ce nano-produit présente un caractère à haut risque vis-à-vis du **relargage dans l'environnement** des NOAA qu'il incorpore, notamment lors de son **étape d'utilisation**. En effet, il possède une longue durée de vie (plusieurs dizaines d'années en moyenne) pendant laquelle il est en contact direct avec des agents environnementaux comme la pluie, les eaux de ruissellements, l'alternance de gel/dégel, etc., provoquant sa **dégradation** au cours du temps.

Dans cette thèse, nous essaierons d'apporter des réponses sur les niveaux d'**exposition** aux NOAA-TiO₂ incorporés dans un **ciment photocatalytique**. Nous avons choisi de nous concentrer exclusivement sur l'étape d'utilisation du ciment, étape pendant laquelle la matrice cimentaire subit une dégradation.

L'altération des matrices cimentaires par **lixiviation** est connue et bien décrite dans la littérature. Comme expliqué précédemment, certaines phases primaires de la pâte de ciment hydratée vont se dissoudre, libérant des ions qui diffusent à travers le réseau poral du ciment. Ces phénomènes associés à la précipitation de phases minéralogiques secondaires génèrent des fronts minéralogiques du cœur non altéré vers l'interface ciment/solution. Une zone altérée caractérisée par une forte augmentation de porosité se forme à la surface du ciment. Mais le **comportement des NOAA-TiO₂** incorporés est lui actuellement non connu.

Le ciment photocatalytique est, selon la classification de Hansen et al²⁰, un nano-produit de catégorie IIIc (figure 5). Le taux de relargage des NOAA de cette catégorie, durant l'étape d'utilisation, est jugé faible en comparaison du taux de relargage pour les trois autres catégories. Cependant, la dégradation de la matrice cimentaire lors de son utilisation, caractérisée entre autre par une augmentation de porosité, permet de supposer une libération et un relargage non négligeable de NOAA-TiO₂ dans l'environnement. Plus précisément, l'émission de résidus de dégradation de ciment photocatalytique (RDN), contenant des NOAA-TiO₂, est suspectée.

De plus, les NOAA-TiO₂ sont très peu solubles, on s'attend donc à un relargage des NOAA-TiO₂ principalement **particulaire** et à une possible accumulation de NOAA-TiO₂ dans les différents compartiments environnementaux.

Même si, aujourd'hui le marché des ciments photocatalytiques reste un marché dit « de niche » (avec cependant de fortes possibilités de progression), ce nano-produit représente

Introduction et objectifs

un bon modèle d'étude, du fait des caractéristiques de sa matrice et de son évolution au cours du cycle de vie.

Les objectifs de cette thèse et les principales questions auxquelles nous tenterons d'apporter des réponses sont présentés dans la Figure 25.

On identifie 3 grandes questions :

1. Est-ce que des NOAA-TiO₂ sont relargués dans l'environnement lors de l'étape d'utilisation et d'altération d'un ciment photocatalytique ? Si oui, peut-on quantifier ce relargage et déterminer les vitesses de relargage ? Sous quelles formes les NOAA-TiO₂ sont-ils relargués, et quelles sont les caractéristiques des résidus de dégradation des ciments (RDN) ?
2. Que deviennent ces NOAA-TiO₂ et RDN une fois relargués ? Leurs états vont-ils évoluer lorsqu'ils auront atteint les différents compartiments environnementaux, avec des conditions physico-chimiques différentes ?
3. Peut-on identifier les mécanismes de relargage des NOAA-TiO₂ et les paramètres qui le contrôlent ?

L'approche utilisée consistera

- (1) à reproduire le vieillissement de ce nano-produit à l'aide d'un essai de lixiviation en laboratoire afin de quantifier le relargage des NOAA-TiO₂ et leur cinétique. L'influence du taux de dégradation de la matrice cimentaire sur le relargage de NOAA-TiO₂ sera également étudiée.
- (2) à caractériser les résidus de dégradation des ciments photocatalytiques (RDN) et les NOAA-TiO₂ qu'ils contiennent (taille, enrobage) ainsi que leur devenir en milieux naturels une fois relargués (simulé en neutralisant les éluats contenant les RDN à pH 7).
- et également (3) à identifier les paramètres contrôlant le relargage en s'appuyant sur une analyse fine des caractéristiques minéralogiques, chimiques et morphologiques de la matrice solide altérée et de son réseau poral. Dans cette thèse, nous proposons de mettre en œuvre une approche complète de caractérisations fines de la matrice de ciment altérée, couplant plusieurs techniques utilisant les rayons X et résolues spatialement afin d'identifier l'évolution des caractéristiques chimiques, minéralogiques et morphologiques dans la zone altérée en surface du ciment (zone relativement fine par rapport au

Introduction et objectifs

cœur de ciment altéré). L'aspect innovant de cette thèse, d'un point de vue méthodologique, consistera dans la combinaison sans précédent d'imageries 3D par tomographie des RX à l'échelle micrométrique (micro-CT) et nanométrique (nano-CT). L'utilisation de cette combinaison nécessitera un développement méthodologique important (présenté dans le chapitre 4) et permettra d'obtenir des informations en 3D et à l'échelle nanométrique de la morphologie du réseau poral du ciment.

La finalité de notre étude est de fournir aux producteurs de ciments photocatalytiques un outil prédictif du relargage de NOAA-TiO₂ lors de l'étape d'utilisation, permettant d'identifier des solutions afin de mieux contrôler (et limiter) ce relargage et son impact sur l'environnement. Cette approche s'inscrit dans une démarche dite de « safer-by-design » : c'est à dire concevoir et produire des nano-produits « plus sûrs », pour les hommes et l'environnement. Les ciments photocatalytiques ayant été développés pour leurs propriétés « bénéfiques » d'un point de vue environnemental (propriétés autonettoyantes limitant la maintenance liée au nettoyage des façades propriétés de dépollution de l'air), il apparaît important de limiter également au maximum le relargage de NOAA-TiO₂ lors de leur utilisation, et le risque associé à ce relargage. L'étude et la compréhension des mécanismes de relargage des NOAA-TiO₂ ainsi que des paramètres le contrôlant, nous permettra d'identifier les solutions pertinentes à mettre en œuvre.

Introduction et objectifs

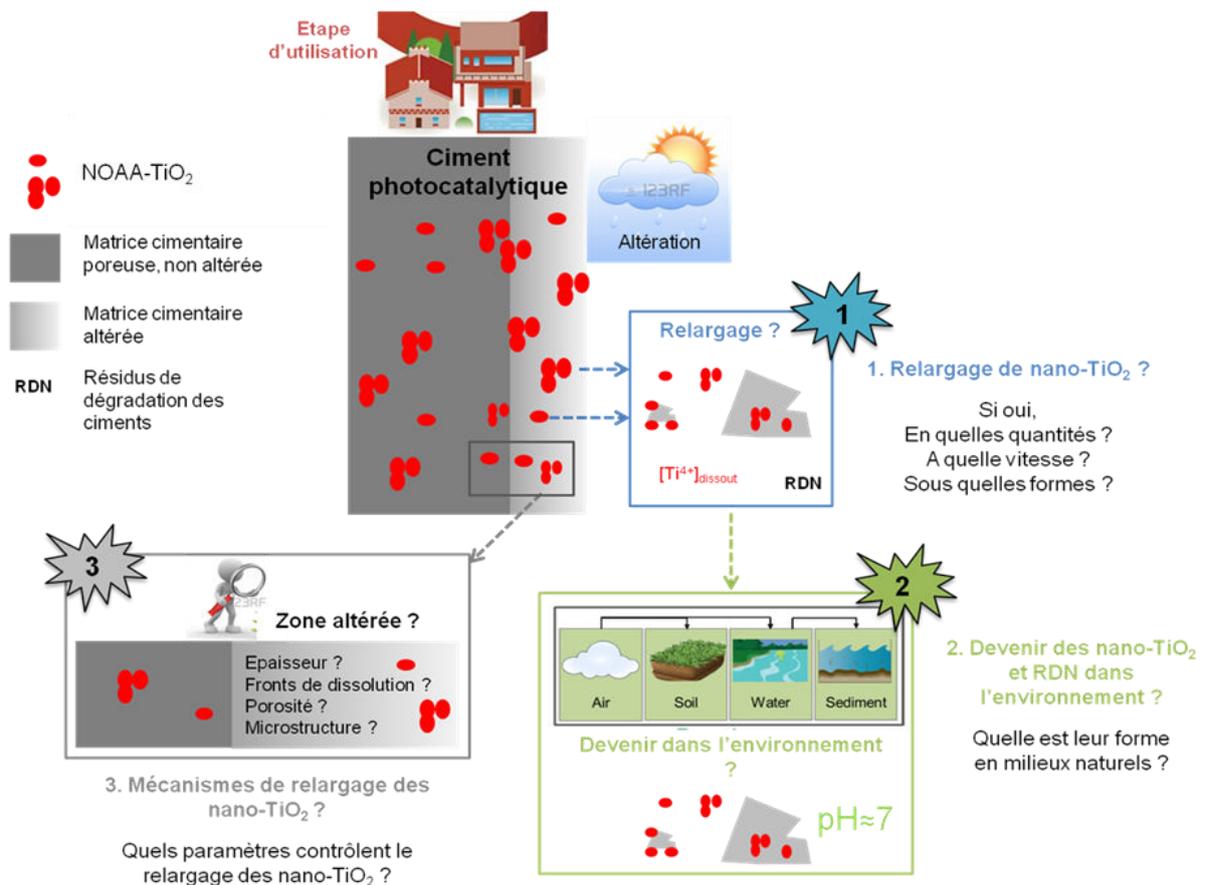


Figure 25 : Questionnements associés à l'étude de l'exposition aux NOAA-TiO₂ durant l'étape d'utilisation de ciments photocatalytiques.

4 Références

- (1) Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J.-Y.; Lowry, G. V.; Jolivet, J.-P.; Wiesner, M. R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nano* **2009**, 4 (10), 634–641.
- (2) Auffan, M.; Rose, J.; Proux, O.; Borschneck, D.; Masion, A.; Chaurand, P.; Hazemann, J.-L.; Chaneac, C.; Jolivet, J.-P.; Wiesner, M. R.; et al. Enhanced Adsorption of Arsenic onto Maghemites Nanoparticles: As(III) as a Probe of the Surface Structure and Heterogeneity. *Langmuir* **2008**, 24 (7), 3215–3222.
- (3) Christian, P.; Von der Kammer, F.; Baalousha, M.; Hofmann, T. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* **2008**, 17 (5), 326–343.
- (4) Hendren, C. O.; Mesnard, X.; Dröge, J.; Wiesner, M. R. Estimating Production Data for Five Engineered Nanomaterials As a Basis for Exposure Assessment. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45 (7), 2562–2569.
- (5) woodrow wilson institute. Project on Emerging Nanotechnologies: Nanotechnology <http://www.nanotechproject.org/>.
- (6) Keller, A.; McFerran, S.; Lazareva, A.; Suh, S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15 (6), 1–17.
- (7) Piccinno, F.; Gottschalk, F.; Seeger, S.; Nowack, B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, 14 (9), 1–11.
- (8) Sun, T. Y.; Gottschalk, F.; Hungerbühler, K.; Nowack, B. Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ. Pollut.* **2014**, 185, 69–76.
- (9) US EPA National Center for Environmental Assessment, R. T. P. N.; Powers, C. Nanomaterial Case Studies: Nanoscale Titanium Dioxide in Water Treatment and in Topical Sunscreen (Final) <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recorddisplay.cfm?deid=230972> (accessed Feb 15, 2015).
- (10) Robichaud, C. O.; Uyar, A. E.; Darby, M. R.; Zucker, L. G.; Wiesner, M. R. Estimates of Upper Bounds and Trends in Nano-TiO₂ Production As a Basis for Exposure Assessment. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (12), 4227–4233.
- (11) Macwan, D. P.; Dave, P. N.; Chaturvedi, S. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* **2011**, 46 (11), 3669–3686.
- (12) Wiesner, M. R.; Lowry, G. V.; Alvarez, P.; Dionysiou, D.; Biswas, P. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40 (14), 4336–4345.
- (13) Danail Hristozov, I. M. Hazards and Risks of Engineered Nanoparticles for the Environment and Human Health. *Sustainability* **2009**, 1 (4).
- (14) Nowack, B.; Brouwer, C.; Geertsma, R. E.; Heugens, E. H. W.; Ross, B. L.; Toufeksian, M.-C.; Wijnhoven, S. W. P.; Aitken, R. J. Analysis of the occupational, consumer and environmental exposure to engineered nanomaterials used in 10 technology sectors. *Nanotoxicology* **2013**, 7 (6), 1152–1156.
- (15) Som, C.; Nowack, B.; Krug, H. F.; Wick, P. Toward the Development of Decision Supporting Tools That Can Be Used for Safe Production and Use of Nanomaterials. *Acc.*

Introduction et objectifs

Chem. Res. **2013**, 46 (3), 863–872.

(16) Klaine, S. J.; Koelmans, A. A.; Horne, N.; Carley, S.; Handy, R. D.; Kapustka, L.; Nowack, B.; von der Kammer, F. Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials. *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, 31 (1), 3–14.

(17) Gottschalk, F.; Nowack, B. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* **2011**, 13 (5), 1145–1155.

(18) Upadhyayula, V. K. K.; Meyer, D. E.; Curran, M. A.; Gonzalez, M. A. Evaluating the Environmental Impacts of a Nano-Enhanced Field Emission Display Using Life Cycle Assessment: A Screening-Level Study. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (2), 1194–1205.

(19) Mitrano, D. M.; Leshner, E. K.; Bednar, A.; Monserud, J.; Higgins, C. P.; Ranville, J. F. Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, 31 (1), 115–121.

(20) Hansen, F. ; Larsen, B. ; Olsen, S. I.; Baun, A. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology* **2007**, 1 (3), 243–250.

(21) Foss Hansen, S.; Larsen, B. H.; Olsen, S. I.; Baun, A. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology* **2007**, 1 (3), 243–250.

(22) Afsset. Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement, 2010.

(23) Nowack, B.; Ranville, J. F.; Diamond, S.; Gallego-Urrea, J. A.; Metcalfe, C.; Rose, J.; Horne, N.; Koelmans, A. A.; Klaine, S. J. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environ. Toxicol. Chem. SETAC* **2012**, 31 (1), 50–59.

(24) Kaegi, R.; Ulrich, A.; Sinnet, B.; Vonbank, R.; Wichser, A.; Zuleeg, S.; Simmler, H.; Brunner, S.; Vonmont, H.; Burkhardt, M.; et al. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* **2008**, 156 (2), 233–239.

(25) Windler, L.; Lorenz, C.; von Goetz, N.; Hungerbühler, K.; Amberg, M.; Heuberger, M.; Nowack, B. Release of Titanium Dioxide from Textiles during Washing. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (15), 8181–8188.

(26) Botta, C.; Labille, J.; Auffan, M.; Borschneck, D.; Miche, H.; Cabié, M.; Masion, A.; Rose, J.; Bottero, J.-Y. TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities. *Environ. Pollut.* **2011**, 159 (6), 1543–1550.

(27) Vorbau, M.; Hillemann, L.; Stintz, M. Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. *J. Aerosol Sci.* **2009**, 40 (3), 209–217.

(28) Shandilya, N.; Le Bihan, O.; Bressot, C.; Morgeneyer, M. Emission of Titanium Dioxide Nanoparticles from Building Materials to the Environment by Wear and Weather. *Environ. Sci. Technol.* **2015**.

(29) Lowry, G. V.; Gregory, K. B.; Apte, S. C.; Lead, J. R. Transformations of Nanomaterials in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (13), 6893–6899.

(30) Levard, C.; Michel, F. M.; Wang, Y. G.; Choi, Y.; Eng, P.; Brown, G. E. Probing Ag nanoparticle surface oxidation in contact with (in)organics: an X-ray scattering and fluorescence yield approach. *J. Synchrotron Radiat.* **2011**, 18, 871–878.

Introduction et objectifs

- (31) Liu, J.; Hurt, R. H. Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (6), 2169–2175.
- (32) Ma, R.; Levard, C.; Marinakos, S.; Cheng, Y. W.; Liu, J.; Michel, F. M.; Brown, G. E.; Lowry, G. V. Effect of nanoparticle size on the aqueous solubility of polymer-coated silver nanoparticles as predicted by the modified Kelvin's equation. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2012**, 243.
- (33) Levard, C.; Mitra, S.; Yang, T.; Jew, A. D.; Badireddy, A. R.; Lowry, G. V.; Brown, G. E. Effect of Chloride on the Dissolution Rate of Silver Nanoparticles and Toxicity to *E. coli*. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (11), 5738–5745.
- (34) Cornelis, G.; Ryan, B.; McLaughlin, M. J.; Kirby, J. K.; Beak, D.; Chittleborough, D. Solubility and Batch Retention of CeO₂ Nanoparticles in Soils. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45 (7), 2777–2782.
- (35) Bouchaud, B.; Balmain, J.; Bonnet, G.; Pedraza, F. pH-distribution of cerium species in aqueous systems. *J. Rare Earths* **2012**, 30 (6), 559–562.
- (36) Levard, C.; Doelsch, E.; Rose, J.; Masion, A.; Basile-Doelsch, I.; Proux, O.; Hazemann, J. L.; Borschneck, D.; Bottero, J. Y. Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, 73 (16), 4750–4760.
- (37) Cornelis, G.; Doolette, C.; Thomas, M.; McLaughlin, M. J.; Kirby, J. K.; Beak, D. G.; Chittleborough, D. Retention and Dissolution of Engineered Silver Nanoparticles in Natural Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2012**, 76 (3), 891–902.
- (38) Planchon, M.; Ferrari, R.; Guyot, F.; Gelabert, A.; Menguy, N.; Chaneac, C.; Thill, A.; Benedetti, M. F.; Spalla, O. Interaction between *Escherichia coli* and TiO₂ nanoparticles in natural and artificial waters. *Colloids Surf. B-Biointerfaces* **2013**, 102, 158–164.
- (39) Hou, W.-C.; Jafvert, C. T. Photochemical Transformation of Aqueous C₆₀ Clusters in Sunlight. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 43 (2), 362–367.
- (40) Baalousha, M.; Manciuola, A.; Cumberland, S.; Kendall, K.; Lead, J. R. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: influence of pH and natural organic matter. *Environ. Toxicol. Chem. SETAC* **2008**, 27 (9), 1875–1882.
- (41) Cumberland, S. A.; Lead, J. R. Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216 (52), 9099–9105.
- (42) Ghosh, S.; Mashayekhi, H.; Bhowmik, P.; Xing, B. S. Colloidal Stability of Al₂O₃ Nanoparticles as Affected by Coating of Structurally Different Humic Acids. *Langmuir* **2010**, 26 (2), 873–879.
- (43) Bian, S. W.; Mudunkotuwa, I. A.; Rupasinghe, T.; Grassian, V. H. Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid. *Langmuir* **2011**, 27 (10), 6059–6068.
- (44) Hotze, E. M.; Bottero, J.-Y.; Wiesner, M. R. Theoretical Framework for Nanoparticle Reactivity as a Function of Aggregation State. *Langmuir* **2010**, 26 (13), 11170–11175.
- (45) Keller, A. A.; Wang, H.; Zhou, D.; Lenihan, H. S.; Cherr, G.; Cardinale, B. J.; Miller, R.; Ji, Z. Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (6), 1962–1967.
- (46) Praetorius, A.; Scheringer, M.; Hungerbühler, K. Development of Environmental Fate Models for Engineered Nanoparticles—A Case Study of TiO₂ Nanoparticles in the Rhine

River. Environ. Sci. Technol. **2012**, 46 (12), 6705–6713.

(47) Hjelm, O. Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. *J. Hazard. Mater.* **1996**, 47 (1–3), 345–368.

(48) Sabbas, T.; Poletti, A.; Pomi, R.; Astrup, T.; Hjelm, O.; Mostbauer, P.; Cappai, G.; Magel, G.; Salhofer, S.; Speiser, C.; et al. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag.* **2003**, 23 (1), 61–88.

(49) Cherubini, F.; Bargigli, S.; Ulgiati, S. Life cycle assessment (LCA) of waste management strategies: Landfilling, sorting plant and incineration. *Energy* **2009**, 34 (12), 2116–2123.

(50) Buffle, J.; Leppard, G. G. Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Colloidal Material. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29 (9), 2169–2175.

(51) Diegoli, S.; Manciuola, A. L.; Begum, S.; Jones, I. P.; Lead, J. R.; Preece, J. A. Interaction between manufactured gold nanoparticles and naturally occurring organic macromolecules. *Sci. Total Environ.* **2008**, 402 (1), 51–61.

(52) Phenrat, T.; Song, J. E.; Cisneros, C. M.; Schoenfelder, D. P.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. Estimating Attachment of Nano- and Submicrometer-particles Coated with Organic Macromolecules in Porous Media: Development of an Empirical Model. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (12), 4531–4538.

(53) Rico, C. M.; Morales, M. I.; McCreary, R.; Castillo-Michel, H.; Barrios, A. C.; Hong, J.; Tafoya, A.; Lee, W. Y.; Varela-Ramirez, A.; Peralta-Videa, J. R.; et al. Cerium oxide nanoparticles modify the antioxidative stress enzyme activities and macromolecule composition in rice seedlings. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (24), 14110–14118.

(54) Van der Lee, J.; De Windt, L. CHES Tutorial and Cookbook; Ecole des Mines de Paris, Centre Informatique Géologique: Fontainebleau, 2002.

(55) Von der Kammer, F.; Ferguson, P. L.; Holden, P. A.; Masion, A.; Rogers, K. R.; Klaine, S. J.; Koelmans, A. A.; Horne, N.; Unrine, J. M. Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies. *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, 31 (1), 32–49.

(56) Baalousha, M.; Lead, J. R. Size fractionation and characterization of natural aquatic colloids and nanoparticles. *Sci. Total Environ.* **2007**, 386 (1–3), 93–102.

(57) Hagendorfer, H.; Kaegi, R.; Traber, J.; Mertens, S. F. L.; Scherrers, R.; Ludwig, C.; Ulrich, A. Application of an asymmetric flow field flow fractionation multi-detector approach for metallic engineered nanoparticle characterization – Prospects and limitations demonstrated on Au nanoparticles. *Anal. Chim. Acta* **2011**, 706 (2), 367–378.

(58) Badireddy, A. R.; Wiesner, M. R.; Liu, J. Detection, Characterization, and Abundance of Engineered Nanoparticles in Complex Waters by Hyperspectral Imagery with Enhanced Darkfield Microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (18), 10081–10088.

(59) LinSen, Q.; Ying, X.; YiMing, L.; Jian, L.; Jing, X.; Xun, L. Rapid magnetic solid-phase extraction for the selective determination of isoflavones in soymilk using baicalin-functionalized magnetic nanoparticles. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61 (34), 8072–8078.

(60) JianWu, Z.; GuanZhen, G.; QiuPing, C.; HuiQin, W.; PingFan, R.; LiJing, K. Chromatographic isolation of nanoparticles from Ma-Xing-Shi-Gan-Tang decoction and their characterization. *J. Ethnopharmacol.* **2014**, 151 (3), 1116–1123.

Introduction et objectifs

- (61) Al-Kattan, A.; Wichser, A.; Vonbank, R.; Brunner, S.; Ulrich, A.; Zuin, S.; Arroyo, Y.; Golanski, L.; Nowack, B. Characterization of materials released into water from paint containing nano-SiO₂. *Chemosphere* No. 0.
- (62) Kaegi, R.; Wagner, T.; Hetzer, B.; Sinnet, B.; Tzvetkov, G.; Boller, M. Size, number and chemical composition of nanosized particles in drinking water determined by analytical microscopy and LIBD. *Water Res.* **2008**, 42 (10–11), 2778–2786.
- (63) Kaegi, R.; Sinnet, B.; Zuleeg, S.; Hagendorfer, H.; Mueller, E.; Vonbank, R.; Boller, M.; Burkhardt, M. Release of silver nanoparticles from outdoor facades; 2010; Vol. 158.
- (64) Virkutyte, J.; Al-Abed, S. R.; Dionysiou, D. D. Depletion of the protective aluminum hydroxide coating in TiO₂-based sunscreens by swimming pool water ingredients. *Chem. Eng. J.* No. 0.
- (65) Kiser, M. A.; Westerhoff, P.; Benn, T.; Wang, Y.; Pérez-Rivera, J.; Hristovski, K. Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (17), 6757–6763.
- (66) Geranio, L.; Heuberger, M.; Nowack, B. The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (21), 8113–8118.
- (67) Benn, T. M.; Westerhoff, P. Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42 (11), 4133–4139.
- (68) Von Goetz, N.; Lorenz, C.; Windler, L.; Nowack, B.; Heuberger, M.; Hungerbühler, K. Migration of Ag- and TiO₂-(Nano)particles from Textiles into Artificial Sweat under Physical Stress: Experiments and Exposure Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (17), 9979–9987.
- (69) Kulthong, K.; Srisung, S.; Boonpavanitchakul, K.; Kangwansupamonkon, W.; Maniratanachote, R. Determination of silver nanoparticle release from antibacterial fabrics into artificial sweat. *Part. Fibre Toxicol.* **2010**, 7, 8.
- (70) Westerhoff, P. K.; Kiser, M. A.; Hristovski, K. Nanomaterial Removal and Transformation During Biological Wastewater Treatment. *Environ. Eng. Sci.* **2013**, 30 (3), 109–117.
- (71) Hedberg, J.; Skoglund, S.; Karlsson, M.-E.; Wold, S.; Odnevall Wallinder, I.; Hedberg, Y. Sequential studies of silver released from silver nanoparticles in aqueous media simulating sweat, laundry detergent solutions and surface water. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (13), 7314–7322.
- (72) Mueller, N. C.; Nowack, B. Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42 (12), 4447–4453.
- (73) Gottschalk, F.; Scholz, R. W.; Nowack, B. Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: Methodology and an application to engineered nano-TiO₂ particles. *Env. Model Softw* **2010**, 25 (3), 320–332.
- (74) Boxall, A.; Chaudhry, Q.; Sinclair, C.; Jones, A.; Aitken, R.; Jefferson, B.; Watts, C. Current and future predicted environmental exposure to engineered nanoparticles. *Cent. Sci. Lab. Dep. Environ. Rural Aff. Lond. OK* **2007**.
- (75) Gottschalk, F.; Sonderer, T.; Scholz, R. W.; Nowack, B. Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (24), 9216–9222.
- (76) Hischier, R.; Walser, T. Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of

the art and strategies to overcome existing gaps. *Sci. Total Environ.* **2012**, 425, 271–282.

(77) Kumar, G. D.; Razdan, B. K.; Meenakshi, B. Formulation and evaluation of nanoparticles containing Artemisinin HCl. *Int. J. Res. Dev. Pharm. Life Sci.* **2014**, 3 (2), 925–934.

(78) Kiser, M. A.; Ladner, D. A.; Hristovski, K. D.; Westerhoff, P. K. Nanomaterial Transformation and Association with Fresh and Freeze-Dried Wastewater Activated Sludge: Implications for Testing Protocol and Environmental Fate. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (13), 7046–7053.

(79) Westerhoff, P.; Song, G.; Hristovski, K.; Kiser, M. A. Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO₂ nanomaterials. *J. Environ. Monit. JEM* **2011**, 13 (5), 1195–1203.

(80) Broekhuizen, P.; Broekhuizen, F.; Cornelissen, R.; Reijnders, L. Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, 13 (2), 447–462.

(81) Gaitero, J. J.; Campillo, I.; Guerrero, A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cem. Concr. Res.* **2008**, 38 (8–9), 1112–1118.

(82) Lucas, S. S.; Ferreira, V. M.; de Aguiar, J. L. B. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. *Cem. Concr. Res.* **2013**, 43 (0), 112–120.

(83) Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Constr. Build. Mater.* **2011**, 25 (2), 582–590.

(84) Raki, L.; Beaudoin, J. J.; Alizadeh, R.; Makar, J. M.; Sato, T. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials* **2010**, 3, 918–942.

(85) Sanchez, F.; Sobolev, K. Nanotechnology in concrete – A review. *Constr. Build. Mater.* **2010**, 24 (11), 2060–2071.

(86) Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T. B.; De Marco, T.; Macphee, D. E. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cem. Concr. Res.* **2012**, 42 (3), 539–548.

(87) Guerrini, G. L. Photocatalytic cement-based materials: applications and new perspectives, part 1 and 2, 2012.

(88) Chen, J.; Poon, C. Photocatalytic Cementitious Materials: Influence of the Microstructure of Cement Paste on Photocatalytic Pollution Degradation. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (23), 8948–8952.

(89) Maggos, T.; Plassais, A.; Bartzis, J. G.; Vasilakos, C.; Moussiopoulos, N.; Bonafous, L. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, 136 (1-3), 35–44.

(90) Ruot, B.; Plassais, A.; Olive, F.; Guillot, L.; Bonafous, L. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. *Sol. Energy* **2009**, 83 (10), 1794–1801.

(91) PICADA. Innovative Facade Coatings with the De-soiling and De-polluting properties about:newtab (accessed Jan 5, 2015).

(92) CEMBUREAU, the E. C. A. Activity report 2012; 2013.

Introduction et objectifs

- (93) Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingston, R. A.; Nonat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cem. Concr. Res.* **2011**, 41 (12), 1208–1223.
- (94) H.F.W.Taylor. *Cement Chemistry*; 1992.
- (95) *La fabrication du ciment courant*. Lerm.
- (96) Kurtis, K. *Portland Cement Hydration*.
- (97) Rose, J.; Bénard, A.; El Mrabet, S.; Masion, A.; Moulin, I.; Briois, V.; Olivi, L.; Bottero, J.-Y. Evolution of iron speciation during hydration of C4AF. *Waste Manag.* **2006**, 26 (7), 720–724.
- (98) Labbez, C.; Pochard, I.; Jönsson, B.; Nonat, A. C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies. *Cem. Concr. Res.* **2011**, 41 (2), 161–168.
- (99) Bauchy, M.; Abdolhosseini Qomi, M. J.; Bichara, C.; Ulm, F.-J.; Pellenq, R. J.-M. Nanoscale Structure of Cement: Viewpoint of Rigidity Theory. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (23), 12485–12493.
- (100) Youssef, M.; Pellenq, R. J.-M.; Yildiz, B. Glassy Nature of Water in an Ultraconfining Disordered Material: The Case of Calcium–Silicate–Hydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (8), 2499–2510.
- (101) Pellenq, R. J.-M.; Kushima, A.; Shahsavari, R.; Van Vliet, K. J.; Buehler, M. J.; Yip, S.; Ulm, F.-J. A realistic molecular model of cement hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, 106 (38), 16102–16107.
- (102) Wonsiri Punurai, J. J. Characterization of multi-scale porosity in cement paste by advanced ultrasonic techniques. *Cem. Concr. Res.* **2007**, No. 1, 38–46.
- (103) Lafhaj, Z.; Goueygou, M.; Djerbi, A.; Kaczmarek, M. Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water / cement ratio and water content. *Cem. Concr. Res.* **2006**, 36 (4), 625–633.
- (104) Gallé, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cem. Concr. Res.* **2001**, 31 (10), 1467–1477.
- (105) Cook, R. A.; Hover, K. . Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **1999**, 29 (6), 933–943.
- (106) Thiery, M.; Villain, G.; Platret, G. Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete. In *Proc. 9th Eng. Conf. on Advances in Cement and Concrete, USA (Copper Mountain)*; 2003; pp 481–490.
- (107) Haga, K.; Sutou, S.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35 (9), 1764–1775.
- (108) Sugiyama, T.; Pimentilla, M. A. B.; Hitomi, T.; Takeda, N. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. *Cem. Concr. Res.* **2010**, 40 (8), 1265–1270.
- (109) Gallucci, E.; Scrivener, K.; Groso, A.; Stampanoni, M.; Margaritondo, G. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37 (3), 360–368.
- (110) Rattanasak, U.; Kendall, K. Pore structure of cement/pozzolan composites by X-ray

Introduction et objectifs

microtomography. *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35 (4), 637–640.

(111) Promentilla, M. A. B.; Sugiyama, T.; Hitomi, T.; Takeda, N. Characterizing the 3D Pore Structure of Hardened Cement Paste with Synchrotron Microtomography. *J. Adv. Concr. Technol.* **2008**, 6 (2), 273–286.

(112) Lu, S.; Landis, E. N.; Keane, D. T. X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete. *Mater. Struct.* **2006**, 39 (6), 611–620.

(113) Cnudde, V.; Cwirzen, A.; Masschaele, B.; Jacobs, P. J. S. Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. *Eng. Geol.* **2009**, 103 (3–4), 76–83.

(114) Diamond, S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **2000**, 30 (10), 1517–1525.

(115) Jennings, H. M.; Tennis, P. D. Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77 (12), 3161–3172.

(116) Daniel A. Quenard, K. X., Hartwig M. Kiinzel, Dale P. Bentz and Nicos S. Martys. Microstructure and transport properties of porous building materials. *Mater. Struct. Constr.* **1998**, 31, 317–324.

(117) Diamond, S. The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cem. Concr. Compos.* **2004**, 26 (8), 919–933.

(118) Feldman, R.; Sereda, P. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Eng. J.* **1970**, 53 (8-9), 53–59.

(119) Sercombe, J.; Vidal, R.; Gallé, C.; Adenot, F. Experimental study of gas diffusion in cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37 (4), 579–588.

(120) Promentilla, M. A. B.; Sugiyama, T.; Hitomi, T.; Takeda, N. Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography. *Cem. Concr. Res.* **2009**, 39 (6), 548–557.

(121) Glasser, F. P.; Marchand, J.; Samson, E. Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. *Cem. Concr. Res.* **2008**, 38 (2), 226–246.

(122) Jacques, D.; Wang, L.; Martens, E.; Mallants, D. Modelling chemical degradation of concrete during leaching with rain and soil water types. *Cem. Concr. Res.* **2010**, 40 (8), 1306–1313.

(123) Faucon, P.; Adenot, F.; Jacquinet, J. F.; Petit, J. C.; Cabrillac, R.; Jorda, M. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cem. Concr. Res.* **1998**, 28 (6), 847–857.

(124) Kamali, S.; Moranville, M.; Leclercq, S. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. *Cem. Concr. Res.* **2008**, 38 (4), 575–585.

(125) Faucon, P.; Le Bescop, P.; Adenot, F.; Bonville, P.; Jacquinet, J. F.; Pineau, F.; Felix, B. Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cem. Concr. Res.* **1996**, 26 (11), 1707–1715.

(126) Macphee, D. E.; Luke, K.; Glasser, F. P.; Lachowski, E. E. Solubility and Aging of Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions at 25°C. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72 (4),

Introduction et objectifs

646–654.

(127) Benard, A. Le plomb et le chrome dans les ciments : spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, 2003.

(128) Rose, J.; Bénard, A.; Susini, J.; Borschneck, D.; Hazemann, J.-L.; Cheylan, P.; Vichot, A.; Bottero, J.-Y. First Insights of Cr Speciation in Leached Portland Cement Using X-ray Spectromicroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (21), 4864–4870.

(129) Adenot. Durabilité du béton: Caractérisation et Modélisation des Processus Physiques et Chimiques de Dégradation du Ciment. PhD Dissertation, University of Orleans, 1992.

(130) Pointeau, I.; Reiller, P.; Macé, N.; Landesman, C.; Coreau, N. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300 (1), 33–44.

(131) Pointeau, I.; Reiller, P.; Macé, N.; Landesman, C.; Coreau, N. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300 (1), 33–44.

(132) Haga, K.; Shibata, M.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35 (5), 943–950.

(133) Burlion, N.; Bernard, D.; Chen, D. X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. *Cem. Concr. Res.* **2006**, 36 (2), 346–357.

(134) Muberra; Glasser, F. P. Long-term leaching mechanisms of Portland cement-stabilized municipal solid waste fly ash in carbonated water. *Cem. Concr. Res.* **1999**, 29 (2), 179–186.

(135) Lee, J.; Mahendra, S.; Alvarez, P. J. J. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano* **2010**, 4 (7), 3580–3590.

Introduction et objectifs

Introduction et objectifs

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

SOMMAIRE

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	77
1 Résumé	77
2 Matériaux et techniques de caractérisations utilisées.	79
2.1 Ciments anhydres	79
2.2 Ciments hydratés	79
2.3 Ciments altérés	82
2.4 Résidus de dégradation des ciments photocatalytiques (RDN)	86
3 Méthodes	88
3.1 Analyse chimique en solution par spectrométrie d'émission atomique à source plasma	88
3.1.1 Protocole de minéralisation des NOAA-TiO ₂	88
3.1.2 Spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES)	89
3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	89
3.1.1 Microscopie électronique à transmission (MET)	90
3.2 Micro-spectroscopie de fluorescence X (μ-XRF)	91
3.3 Tomographie aux rayons X	94
3.3.1 Principe de la tomographie RX (CT)	94
3.3.1 Micro-CT	95
3.3.2 Nano-CT	96
3.3.3 Atténuation des rayons X	96
3.3.4 Résolution des analyses	99
3.3.5 Traitement des données	100
3.3.6 Analyse morphologique 3D	103
4 Références	106

Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Représentation schématique du plan d'expériences comprenant les différents matériaux étudiés, les étapes permettant leur obtention ainsi que chacune des méthodes de caractérisation utilisées pour caractériser la matrice de ciment incorporant les NOAA-TiO ₂ (techniques en noir), la matrice cimentaire seule (techniques en bleu) et les NOAA-TiO ₂ seuls (techniques en rouge). La signification des abréviations utilisées pour chacune des techniques est donnée dans le tableau 1.....	77
Figure 2 : Schéma de l'étape d'hydratation (E/C 0.3, 0.4 et 0.5) et de la préparation des pastilles de ciment hydraté.....	81
Figure 3 : Schéma des différentes méthodes utilisées pour caractériser les 3 pâtes de ciment hydraté.	81
Figure 4 : Schéma du protocole d'altération accélérée (test de lixiviation batch) des ciments hydratés.....	84
Figure 5 : Schéma des différentes méthodes utilisées pour caractériser le ciment altéré.	86
Figure 6 : Schéma du protocole d'altération spécifique à l'étude des résidus de dégradation des ciments appliqué au ciment hydraté avec un E/C : 0.3.	87
Figure 7 : Schéma des différentes méthodes utilisées pour caractériser les résidus de dégradation des ciments.	88
Figure 8 : Représentation schématique des rayonnements observés par interaction électrons / matière.	91
Figure 9 : Pénétration d'un faisceau de photons et d'électrons dans un échantillon de SiO ₂ ¹⁶	92
Figure 10 : Vue schématique du faisceau de rayons X pour la micro-CT.	95
Figure 11 : Vue schématique du faisceau de rayons X pour la nano-CT.....	96
Figure 12 : Vue schématique des différentes étapes permettant l'obtention d'un volume reconstruit.....	98
Figure 13 : Exemple d'histogramme d'un volume reconstruit obtenu par nano-CT (échantillon : cem 50% cœur non altéré).	99
Figure 14 : Mesure expérimentale de la résolution de la X-ray nanotomographie.....	100

Figure 15 : schéma des différentes étapes aboutissant la quantification du réseau poral pour la micro et nano-CT..... 102

Figure 16 : (gauche) Mise en évidence de la problématique du seuillage sur un histogramme d'un volume reconstruit obtenue par nano-CT, et (à droite) une image représentative du volume reconstruit où on peut observer le vide (foncé), les minéraux hydratés (gris) et les minéraux résiduels anhydres (gris clair)..... 103



Tableau 1 : Principales techniques utilisées pour caractériser les différents matériaux, leurs abréviations et le type d'information fournies par les analyses. 78

Tableau 2 : tableau des coefficients d'atténuation linéaire (théorique) (CAL) des RX pour les différentes phases présentes dans le ciment calculée pour une énergie de 8 kV ($K\alpha_1$ Cu : source RX nano-CT). 101

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

1 Résumé

Afin d'étudier le comportement des NOAA-TiO₂ durant la dégradation/utilisation du ciment photocatalytique, le travail de cette thèse a été divisé en différentes étapes. Tous les matériaux, les méthodes et les dispositifs expérimentaux sont présentés en détail au sein de chaque chapitre séparément. Ce chapitre fournit au lecteur une vue d'ensemble sur les travaux et les différentes approches expérimentales et analytiques utilisées pour atteindre les objectifs de cette thèse.

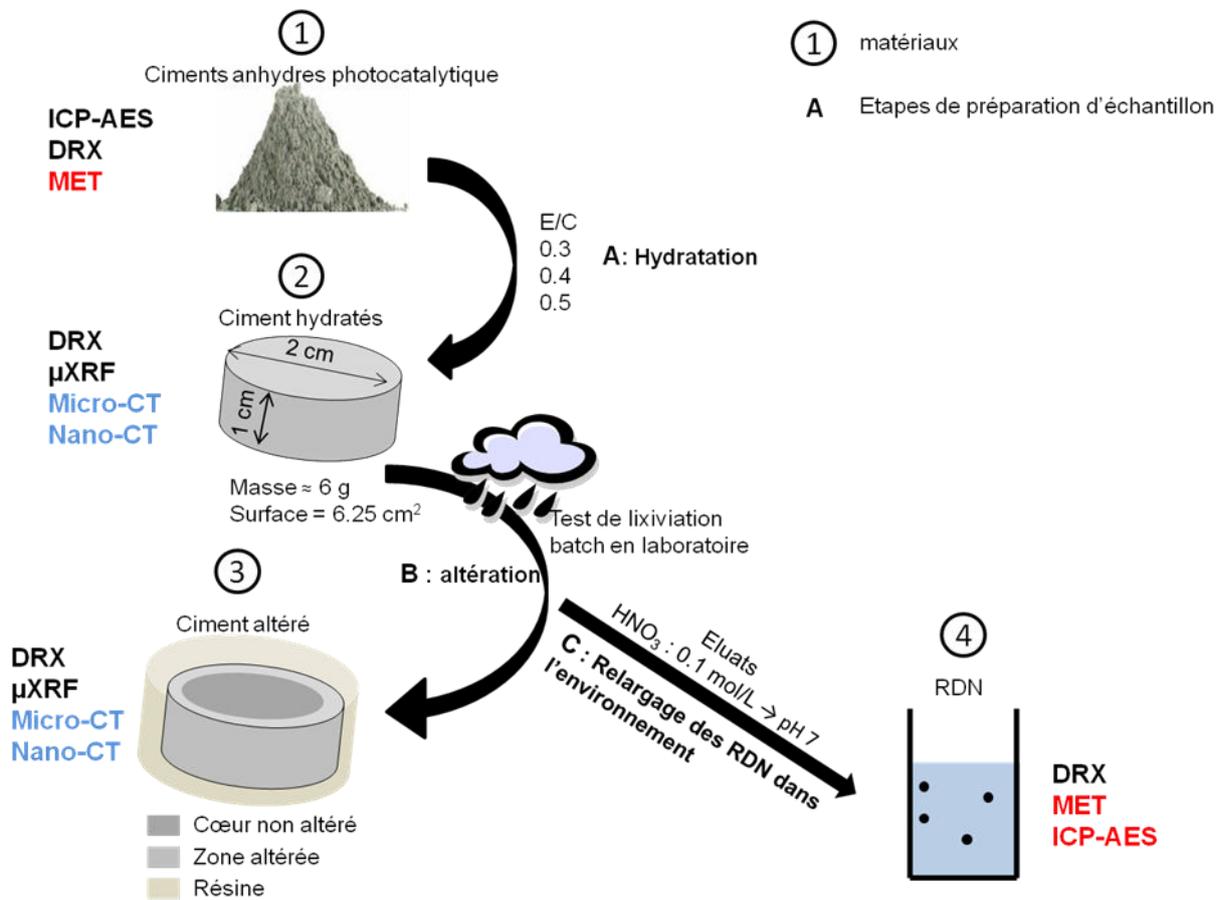


Figure 1 : Représentation schématique du plan d'expériences comprenant les différents matériaux étudiés, les étapes permettant leur obtention ainsi que chacune des méthodes de caractérisation utilisées pour caractériser la matrice de ciment incorporant les NOAA-TiO₂ (techniques en noir), la matrice cimentaire seule (techniques en bleu) et les NOAA-TiO₂ seuls (techniques en rouge). La signification des abréviations utilisées pour chacune des techniques est donnée dans le tableau 1.

Au cours des différentes étapes de la thèse plusieurs matériaux ont été analysés. La Figure 1 schématise les différents types de matériaux, les étapes permettant leur obtention et les techniques utilisées pour les caractériser (Tableau 1). Les matériaux et étapes permettant leur obtention sont représentés de manière chronologique pour une meilleure clarté. Le matériau de départ est un ciment photocatalytique anhydre contenant des NOAA-TiO₂. La première étape consiste à préparer trois pâtes de ciments hydratés, avec une porosité initiale variable. Ces pâtes de ciment sont ensuite altérées grâce à un test de lixiviation semi-statique reproduisant en laboratoire de manière accélérée l'étape d'utilisation des ciments. Les ciments altérés seront caractérisés ainsi que le devenir et l'état des résidus de dégradation de ciment photocatalytique (RDN) une fois relargués dans l'environnement (simulé par une solution à pH 7). Pour chaque matériau (ciment anhydre, hydraté, altéré et RDN), les NOAA-TiO₂ et la matrice cimentaire sont caractérisés. Ces informations permettent d'appréhender de manière précise la stabilité des NOAA-TiO₂ dans chacun des matériaux étudiés.

Techniques	Abréviations	Types d'analyses
Spectrométrie d'émission atomique à source plasma	ICP-AES	Analyse chimique en solution
Diffraction des rayons X	DRX	Analyse minéralogique globale
Microscopie électronique à transmission couplée à un détecteur à dispersion en énergie	MET-EDS	Imagerie 2D. Analyse de la structure, la forme, la chimie et la taille des particules nanométriques (résolution spatiale sub-nanométrique)
Micro-spectroscopie de fluorescence X	μ-XRF	Cartographie chimique 2D (résolution spatiale de 10 μm)
Micro-tomographie aux rayons X	Micro-CT	Imagerie 3D : Analyse de la microstructure (morphologie du réseau poral) à l'échelle micrométrique
Nano-tomographie aux rayons X	Nano-CT	Imagerie 3D. Analyse de la microstructure à l'échelle nanométrique

Tableau 1 : Principales techniques utilisées pour caractériser les différents matériaux, leurs abréviations et le type d'information fournies par les analyses.

2 Matériaux et techniques de caractérisations utilisées.

Ce paragraphe présente les méthodes d'obtention de chaque type d'échantillon (de matériau). Pour chaque type de matériau, l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées est présenté. On détaillera également la préparation spécifique des échantillons pour chaque technique de caractérisation. Les techniques de caractérisation ne seront pas décrites en détails dans ce paragraphe. Une présentation complète du principe, des caractéristiques et des performances de chacune des techniques de caractérisation est réalisée dans le paragraphe suivant (paragraphe : 3)

2.1 Ciments anhydres

Le ciment anhydre photocatalytique et un ciment anhydre témoin sans NOAA-TiO₂ ont été fournis par un industriel sous forme de poudre. Aucune information concernant les NOAA-TiO₂ (taille, minéralogie, concentration,..) incorporées et la matrice du ciment (chimie, minéralogie,...) n'était fourni par l'industriel. La poudre de ciment anhydre a été minéralisée par fusion alcaline et analysée par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES) (en anglais Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry). Les concentrations en éléments majeurs (Ca, Si, Al, K, P, Fe, Mg et Ti) seront données en % massique sous forme d'oxydes. La minéralogie du ciment ainsi que des NOAA-TiO₂ a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. La taille, forme et structure des NOAA-TiO₂ incorporés dans le ciment photocatalytique anhydre ont été estimées par microscopie électronique à transmission (MET-EDS).

2.2 Ciments hydratés

L'hydratation du ciment anhydre est une étape clé. Il s'agit d'ajouter un certain volume d'eau au ciment anhydre afin d'initier un ensemble de réactions chimiques d'hydratation permettant le passage de la pâte de ciment (ciment additionné d'eau) de l'état liquide à l'état solide. La cinétique de ces réactions chimiques est longue, elle est communément établie comme « finie » après 28 jours. Afin d'obtenir un ciment hydraté de manière homogène l'étape d'hydratation de 28 jours doit se faire dans un environnement contrôlé en température et humidité. Dans la littérature, le rapport massique eau / ciment anhydre varie de 0.2 à 1, il est noté E/C en français et w/c en anglais. Comme détaillé dans le chapitre 1, le rapport E/C influe sur le degré d'hydratation du ciment, c'est-à-dire sur la proportion de minéraux hydratés par rapport à la quantité de minéraux résiduels anhydres, et sur la porosité de la pâte de ciment. Durant notre étude nous avons choisi de produire trois ciments hydratés avec un rapport E/C de 0.3, 0.4 et 0.5. Ces trois ratios ont été choisis dans le but

de produire trois ciments hydratés avec des porosités différentes (augmentant avec le rapport E/C), tout en restant dans les standards de la réalité. Les ciments hydratés avec un E/C de 0.3, 0.4 et 0.5 seront respectivement appelés dans la suite du manuscrit ciment 30%, 40% ou 50% dans le texte en français et cement 30%, cement 40% ou cement 50% dans le texte en anglais.

Le ciment anhydre sous forme de poudre et l'eau MilliQ sont mélangés durant 15 min grâce à un agitateur à pâles. La pâte de ciment est ensuite moulée dans des tubes cylindriques. Les tubes sont stockés durant 28 jours dans un cristalliseur étanche à l'abri du soleil à une température de 20°C. Après 28 jours, les ciments hydratés sont démoulés puis ponçés avec deux papiers abrasifs différents afin de supprimer la cristallisation orientée de bordure. Le premier ponçage (plus agressif) permet de supprimer la couche de bordure et le deuxième, effectué avec une taille de grains très fine (80µm), permet de supprimer les défauts de surface liés au premier ponçage. Les ciments sont ensuite coupés à l'aide d'une micro-scie (BUEHLER ; IsoMet 4000) en voie sèche afin d'obtenir des pastilles cylindriques de 1 cm de hauteur et 2 cm de diamètre, d'environ 6 g avec une surface externe de 6.25 cm². Les pastilles sont ensuite placées sous un flux d'air sous pression afin de supprimer les poussières résiduelles créées lors des étapes précédentes (ponçage et découpe) (Figure 2).

A-Hydratation du ciment photocatalytique pour obtenir 3 pâtes de ciment hydraté différentes

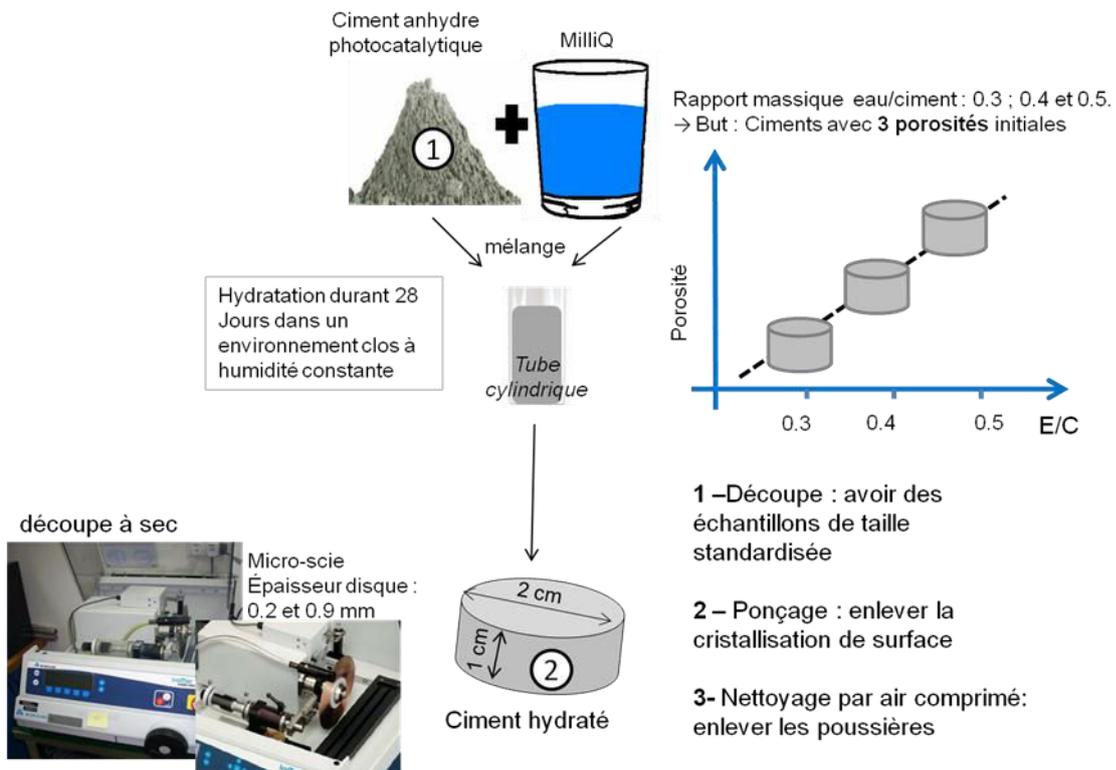


Figure 2 : Schéma de l'étape d'hydratation (E/C 0.3, 0.4 et 0.5) et de la préparation des pastilles de ciment hydraté

La minéralogie des trois types de pâtes de ciment est étudiée par DRX. La dispersion des NOAA-TiO₂ dans le ciment hydraté est observée avec une résolution spatiale de 10 µm en utilisant la micro-spectroscopie de fluorescence X (µ-XRF) (Figure 3). La porosité des ciments hydratés est mesurée et analysée en utilisant une technique d'imagerie 3D (la tomographie aux rayons X, CT) et en couplant deux échelles d'observation (échelles micrométrique et nanométrique) (figure 3). La tomographie RX à l'échelle micrométrique (micro-CT) est plutôt répandue à l'échelle du laboratoire, de nombreuses études font référence à son utilisation pour étudier la microstructure des ciments¹⁻⁸. Mais à notre connaissance, la tomographie à l'échelle nanométrique (nano-CT) n'a quant à elle jamais été utilisée en laboratoire pour étudier la porosité des ciments.

L'utilisation de la micro-scie a rendu possible l'obtention d'échantillons dimensionnés pour les analyses 2D (µ-XRD) et 3D (micro et nano-CT). Les échantillons sont des tranches (µ-XRF) et des baquettes de 2 mm d'épaisseur (micro-CT) et 400 µm d'épaisseur (nano-CT).

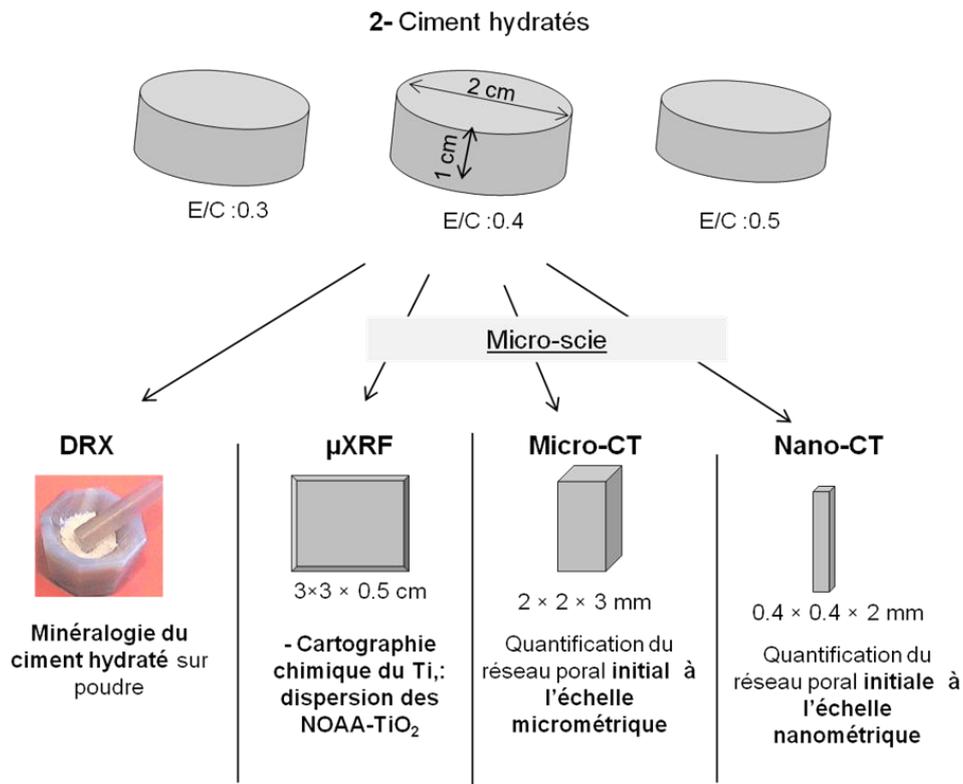


Figure 3 : Schéma des différentes méthodes utilisées pour caractériser les 3 pâtes de ciment hydraté.

2.3 Ciments altérés

La lixiviation est définie dans la norme française NF X-31-210 comme étant l'extraction liquide / solide, dans des conditions définies, d'un échantillon solide par une solution aqueuse. Le terme «lixiviant ou solution lixivante» constitue le milieu chimique (variable ou non) de l'essai de lixiviation. Le terme « lixiviat ou éluât » désigne la solution contenant les éléments solubilisés / particuliers relargués au cours de l'essai, laquelle est soumise à l'analyse chimique. En conditions réelles d'exposition, l'eau est considérée comme le vecteur principal de transport vers le milieu extérieur des éléments contenus dans la matrice solide. Un test de lixiviation permet de quantifier le relargage des éléments contenus dans une matrice solide et d'identifier les paramètres essentiels le contrôlant. Une centaine de tests de lixiviation est référencée dans la littérature : chaque test est élaboré en fonction d'un objectif précis, du matériau considéré et de l'influence du paramètre étudié⁹. Un test de lixiviation statique (ou test batch) permet de mesurer les éléments relargués lors de la mise en équilibre de la solution lixivante et du matériau solide (généralement broyé) étudié. La solution lixivante n'est pas renouvelée.

Afin de simuler à l'échelle du laboratoire, l'étape d'utilisation du cycle de vie des ciments et leur altération, un protocole d'altération accélérée adapté à la problématique du relargage de nanomatériaux a été spécifiquement développé et mis en place (Figure 4).

L'altération du ciment est effectuée en utilisant un test de lixiviation semi-statique classique sous condition atmosphérique, avec de l'eau MilliQ comme solution lixivante, pendant 7 jours (168 heures). Afin de l'adapter au suivi du relargage des nanomatériaux et de différencier le relargage des NOAA-TiO₂ sous forme particulaire et sous forme dissoute, les pastilles de ciment hydraté sont introduites dans une membrane de dialyse (seuil de coupure à 10 kDa) remplie d'un volume fixe de 50 ml de solution lixivante (V in). Cette membrane remplie est elle-même placée dans un bécher rempli d'un volume de solution lixivante (V out). Le rapport liquide (V in + V out) / solide (masse ciment) est fixé au début du test à 100. Le pH et la conductivité sont mesurés durant la totalité du test.

La quantification du Ti relargué, sous forme particulaire et dissout est effectuée comme suit :

$$m_{Ti \text{ particulaire}} = m_{Ti \text{ membrane}} + m_{Ti \text{ V in}} - m_{Ti \text{ V out}}$$

$$m_{Ti \text{ dissout}} = m_{Ti \text{ V out}}$$

Avec (m_{Ti} membrane), la quantité de Ti relarguée associée à la membrane de dialyse, ($m_{Ti V in}$) la quantité de Ti relarguée dosée dans le volume $V in$ et ($m_{Ti V out}$), la quantité de Ti dosée dans le volume $V out$.

La masse de Ti mesurée dans le volume $V out$ de l'éluât, à l'extérieur de la membrane de dialyse, correspond exclusivement au Ti relargué sous forme dissoute.

La dissolution des NOAA-TiO₂ est très faible même à pH basique (chapitre 1), de plus aucun relargage sous forme dissoute n'a été détecté dans les études sur le relargage de NOAA-TiO₂ lors du cycle de vie de nano-produits¹⁰⁻¹⁴. On s'attend donc à ne pas détecter de Ti dans le volume $V out$. Un prélèvement de $V out$ est réalisé à la fin du test de lixiviation (7 jours, 168 heures) puis analysé par ICP-AES. Le résultat nous a confirmé l'absence de relargage de Ti sous forme dissoute. On détermine alors le relargage particulaire de Ti à partir de la masse de Ti associée à la membrane de dialyse et de la masse de Ti dosée dans $V in$.

$$m_{Ti} \text{ particulaire} = m_{Ti} \text{ membrane} + m_{Ti V in}$$

Afin d'étudier la cinétique du relargage particulaire des NOAA-TiO₂, des prélèvements sont réalisés à différents temps (appelés points de cinétique) : après 1, 3, 11, 24, 48, 72, 96, 120, 144 et 168 heures de lixiviation. Pour chacun des points de cinétique, la membrane de dialyse ainsi que le $V in$ sont prélevés, puis remplacés (respectivement par une membrane neuve et 50 ml d'eau MilliQ), minéralisés et analysés par ICP-AES.

On peut ainsi mesurer les vitesses de relargage instantanées (entre deux points de cinétique) et tracer les cinétiques de relargage cumulé de Ti sous forme particulaire.

Pour chaque type de pâte de ciment, trois tests de lixiviation sont réalisés, on obtient ainsi trois répliques de ciments altérés.

A la fin des tests de lixiviation, les pastilles de ciment altéré sont séchées sous atmosphère contrôlée (N₂) afin d'éviter la précipitation secondaire de calcite (post altération), puis imprégnées en résine (araldite) pour fixer la zone altérée en surface des pastilles très friable (Figure 4).

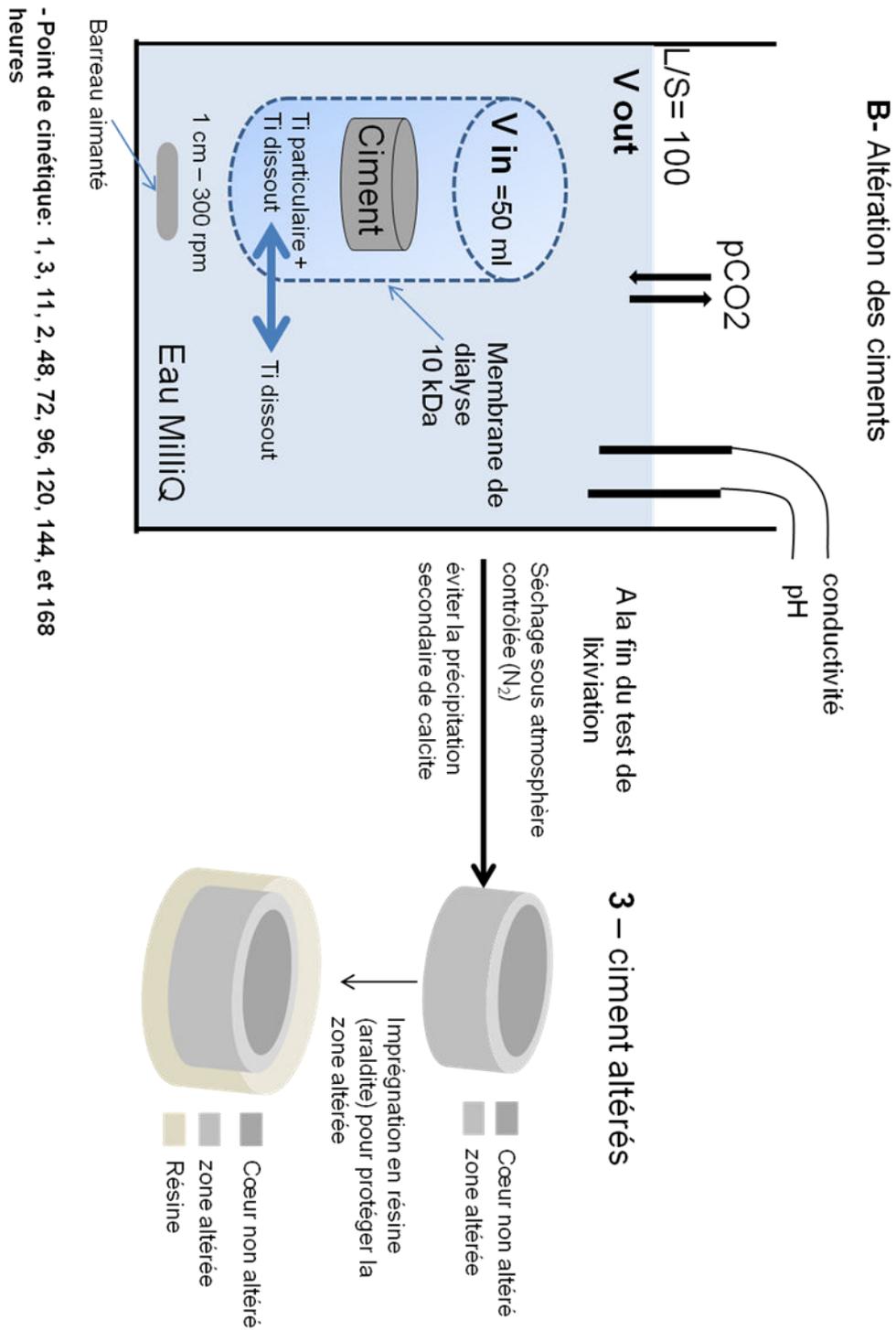


Figure 4 : Schéma du protocole d'altération accélérée (test de lixiviation batch) des ciments hydratés

Parallèlement à l'étude de la cinétique de relargage des NOAA-TiO₂, la cinétique de dégradation de la matrice cimentaire est étudiée pour les trois types de ciment. Des protocoles d'altération supplémentaires sont mis en place et stoppés après 11, 24, 72 et 168 heures de lixiviation. Les ciments lixiviés sont alors prélevés, séchés et inclus en résine (araldite). Un seul réplica pour chaque type de ciment et par temps de lixiviation a été effectué.

Sur des coupes transversales de ciment altéré, contenant la résine, la zone altérée et le cœur non altéré du ciment, des cartographies chimiques 2D sont effectuées par μ -XRF. Elles permettent de déterminer l'épaisseur de la zone altérée en surface des pastilles (Figure 5).

L'évolution de la microstructure du ciment altéré est étudiée sur des baguettes longitudinales de section de ciment altéré et inclus en résine, contenant la résine, la zone altérée et le cœur non altéré du ciment en couplant des analyses de micro-CT et de nano-CT. Les dimensions des baguettes sont adaptées à chaque analyse afin d'optimiser le contraste d'absorption des RX des images 3D obtenues (baguette de dimensions 2 × 2 × 3 mm pour la micro-CT et baguette de dimensions 0.4 × 0.4 × 2 mm pour la nano-CT) (Figure 5).

Le principal avantage de la tomographie aux rayons X est de fournir une information résolue spatialement. Ainsi contrairement aux autres techniques classiquement utilisées pour étudier la porosité des ciments (comme par exemple la PIM), la tomographie RX permet d'appréhender le gradient de porosité dans la zone altérée du ciment (de son cœur non altéré vers la surface altérée)^{3,15}. La méthodologie spécifiquement développée dans cette thèse pour étudier par tomographie RX l'évolution de porosité à l'échelle micrométrique et nanométrique d'un ciment altéré est présentée en détails dans le chapitre 3.

L'évolution de la minéralogie des ciments altérés a également été étudiée après 7 jours de lixiviation. Une pastille altérée de chaque type de ciment est séchée sous atmosphère contrôlée (N₂) et poncée (taille de grains 200 μ m) en prenant soin de n'effectuer qu'un seul passage par face afin de récupérer seulement la zone altérée présente en surface. La poudre de ciment récupérée est ensuite analysée par DRX.

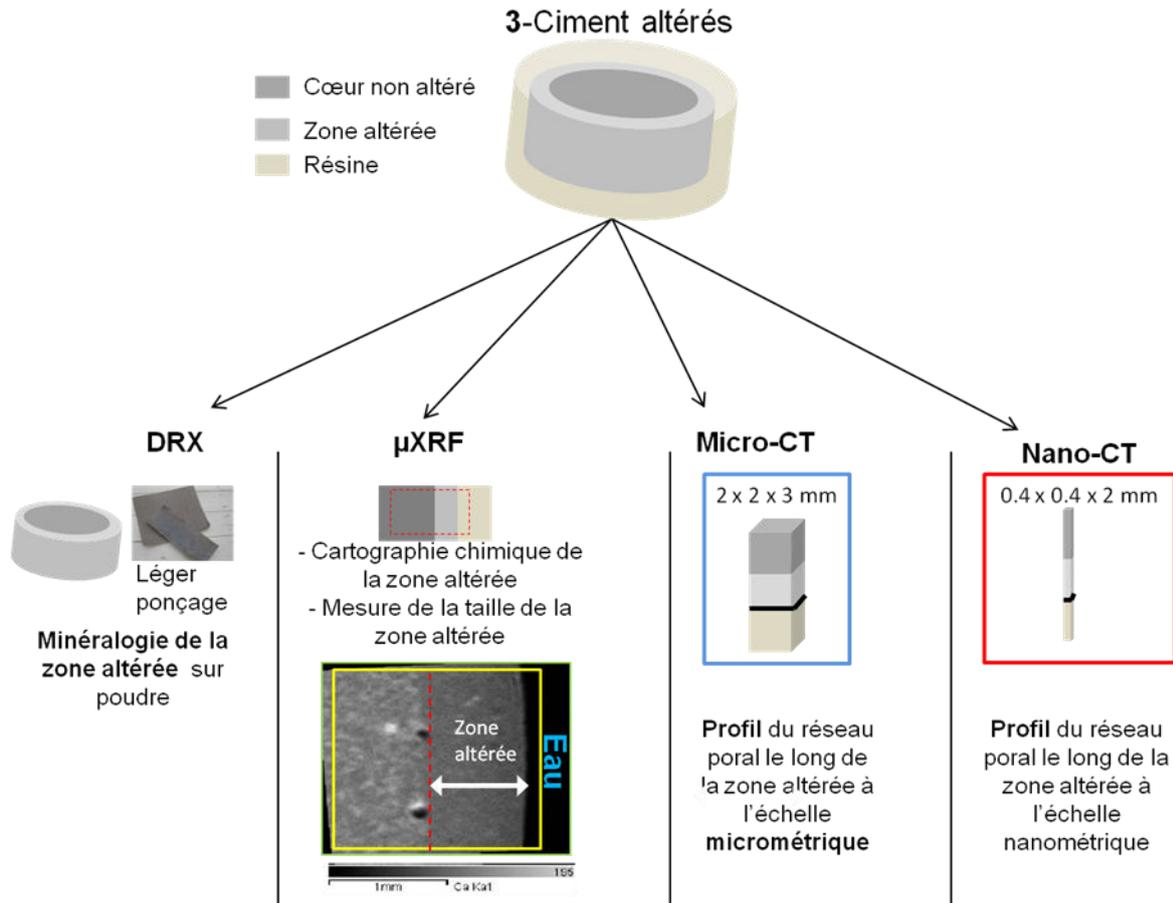


Figure 5 : Schéma des différentes méthodes utilisées pour caractériser le ciment altéré.

2.4 Résidus de dégradation des ciments photocatalytiques (RDN)

Afin d'appréhender la spéciation (taille, forme) des RDN et des NOAA-TiO₂ relargués, une fois qu'ils se retrouveront dans l'environnement, le protocole de lixiviation précédemment décrit a été légèrement adapté. Nous avons ici considéré seulement le ciment hydraté avec un E/C de 0.3 (ciment 30%), celui-ci étant représentatif d'E/C préconisé pour une utilisation classique du ciment. Trois temps de lixiviation ont été réalisés (11, 48 et 168 heures) avec 4 répliques chacun, afin d'observer l'influence du taux de dégradation du ciment sur la spéciation des RDN produits et l'état des NOAA-TiO₂ relargués.

La pastille de ciment hydraté avec un E/C de 0.3 est lixiviée en suivant le même protocole précédemment décrit, mais sans utiliser de membrane de dialyse afin d'éviter les potentielles interactions entre la membrane et les RDN relargués. La pastille de ciment est alors maintenue en suspension dans la solution lixivante par un fil en nylon. Tous les autres paramètres du test sont inchangés. Afin de reproduire au mieux la cinétique de dégradation

du ciment obtenue dans le protocole précédent, 50 ml d'éluât sont prélevés à chacun des mêmes points de cinétique (à 1, 3, 11, 24, 48, 72, 96, 120, 144 et 168 heures de lixiviation), et remplacés par 50 ml d'eau MilliQ (Figure 6).

A la fin du test, la pastille de ciment altéré est prélevée et les 50 ml précédemment prélevés sont réincorporés à l'éluât final. Afin de simuler le devenir des RDN en milieux naturels caractérisés par un pH neutre, l'éluât final (contenant les RDN) est tamponné lentement à pH 7 grâce à une solution d'acide nitrique à 0.05 mol/L.

Dans ces conditions, la dégradation secondaire des RDN relargués est envisagée. En effet, à pH 7 le milieu est agressif pour les minéraux du ciment.

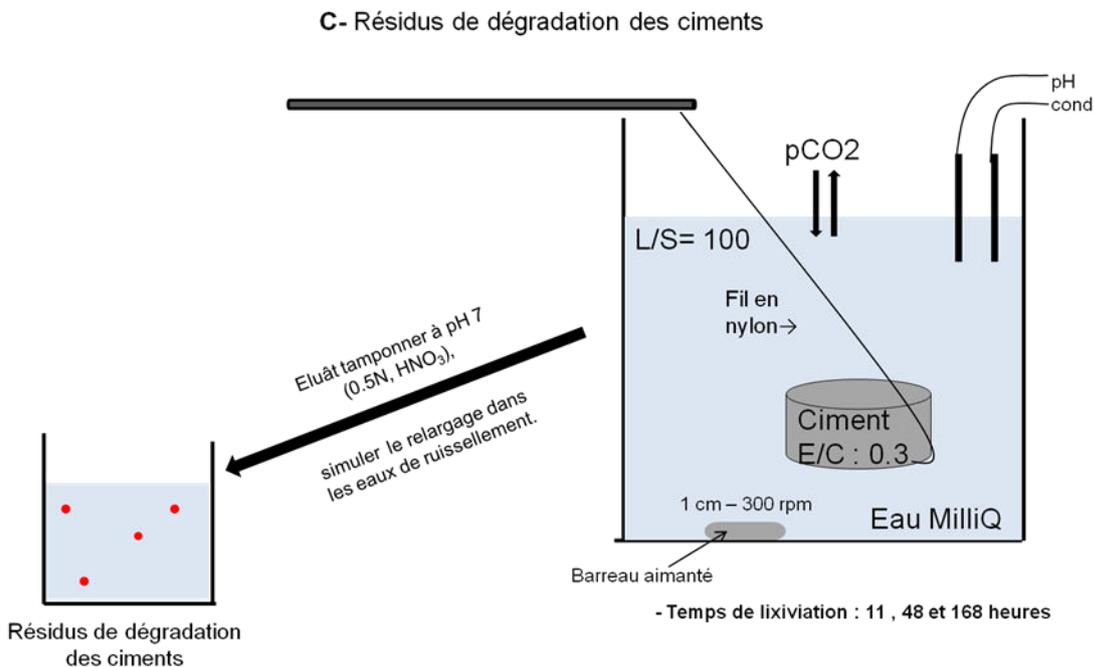


Figure 6 : Schéma du protocole d'altération spécifique à l'étude des résidus de dégradation des ciments appliqué au ciment hydraté avec un E/C : 0.3.

Pour chaque temps de lixiviation, un réplica des résidus d'altération obtenus (à pH 7) est utilisé pour les observations en microscopie électronique à transmission (MET) et les trois autres réplicas sont utilisés pour les analyses chimiques par ICP-AES. En MET, l'observation est effectuée sur des grilles en cuivre après dépôt d'une goutte de 10 μ l de RDN. Cette technique permet de caractériser des particules inférieures à 100 nm. Les trois autres réplicas sont fractionnés en taille par filtration frontale en utilisant un filtre (nitrate de cellulose) avec un seuil de coupure de 0.45 μ m. Les deux fractions obtenues (< et > à 0,45 μ m) sont ensuite minéralisées et analysées par ICP-AES. Le but est de quantifier la

proportion de NOAA-TiO₂ présent dans les fractions de RDN supérieure ou inférieure à 0.45 µm (Figure 7).

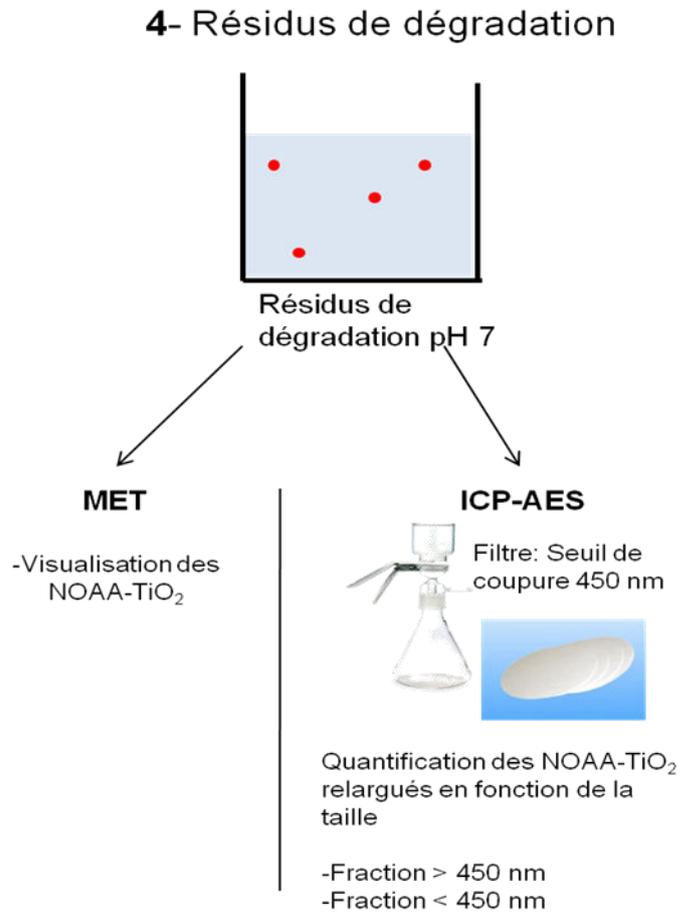


Figure 7 : Schéma des différentes méthodes utilisées pour caractériser les résidus de dégradation des ciments.

3 Méthodes

3.1 Analyse chimique en solution par spectrométrie d'émission atomique à source plasma

3.1.1 Protocole de minéralisation des NOAA-TiO₂

L'analyse chimique des NOAA-TiO₂ par ICP-AES nécessite une digestion acide préalable. Les NOAA-TiO₂ étant très stable chimiquement, la méthode choisie est une association de trois acides, le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, elle comporte trois étapes :

Etape 1 : Chauffer l'échantillon avec 2.5 ml d'HNO₃ (70% vol.), couvercle fermé jusqu'à ébullition, puis laisser refroidir

Etape 2 : Ajouter 5 ml d'H₂SO₄ (96%) et 2.5 ml d'HNO₃ (70% vol.) et chauffer 3 heures sur plaque chauffante à 300°C.

Etape 3 : Ajouter 1 ml d'H₂O₂ (30%) et laisser réagir quelques heures puis diluer la solution dans l'eau milliQ.

Le protocole de minéralisation a été effectué sur les échantillons V in et la membrane de dialyse prélevés lors des essais de lixiviation à chaque point de cinétique (1, 3, 11, 24, 48, 72, 96, 120, 144 et 168 heures), Il a également été effectué sur l'échantillon V out prélevé à la fin du test de lixiviation (168 heures). Il a également été appliqué à la fraction supérieure et inférieure à 0.45 µm (n=3) des RDN récupérés après 11, 48 et 168 heures de lixiviation après que le pH de ces solutions ait été fixé à pH 7.

3.1.2 Spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES)

Le spectromètre d'émission atomique à source plasma utilisé (ICP-AES, Jobin Yvon J38, CEREGE) permet d'obtenir les concentrations des éléments en solution. La solution est nébulisée dans un plasma à 6000 °C. Les éléments ainsi ionisés émettent un rayonnement caractéristique dont on mesure l'intensité. Les concentrations (exprimées en mg/l) sont déterminées par comparaison des intensités mesurées pour les échantillons avec celles obtenues pour des solutions standard, mesurées lors de l'établissement des courbes d'étalonnages. Afin de limiter les effets de matrice, l'étalonnage a été effectué par la méthode des ajouts dosés. Dans ces conditions, la limite de quantification est de 10 µg/l pour le Ti.

3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre représente la technique traditionnelle et longuement éprouvée d'identification minéralogique. La DRX permet ainsi l'étude des arrangements atomiques à longue distance dans les cristaux. La position, l'intensité et la forme des pics de DRX sont influencées par la structure atomique et la nature des atomes. Dans le cas d'une poudre à orientation supposée parfaitement statistique, il existe toujours une famille de plan (hkl) présentant au faisceau de rayons X (RX) une incidence θ compatible avec la loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$. Avec d la distance interréticulaire, θ demi-angle de déviation ; n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des RX.

L'observation des raies de Bragg correspondant à ces incidences permet donc, en se reportant à une banque de données minéralogiques, d'identifier précisément la nature des

composés cristallisés constitutifs d'un échantillon. Dans le cas présent, la signature des minéraux du ciment et du dioxyde de titane (TiO_2) est bien référencée dans les banques minéralogiques (ICDD PDF2).

Les mesures ont été effectuées au CEREGE avec un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO équipé d'une anti-cathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}=1,79\text{\AA}$) à 40 kV et 40 mA. Les échantillons préalablement broyés dans un mortier en agate sont déposés sur une pastille en silicium (ces supports ne présentent pas de pics de diffraction dans le domaine angulaire considéré) et analysés entre 5 et 80° (2θ) correspondant à un domaine de distance de 20.51 à 1.39 Å. L'acquisition d'un diagramme de diffraction de RX s'effectue sur environ 6h (temps de comptage de 10s par pas angulaire de 0,033°).

Il faut noter que cette technique ne permet pas d'identifier et de caractériser la principale phase formant le ciment hydraté, que sont les C-S-H (représentant environ 60% en masse). En effet, cette phase amorphe ne présente pas de pic de diffraction caractéristique.

3.1.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les techniques de microscopie électronique fournissent des informations détaillées sur la structure, la forme et la taille des particules. La microscopie électronique à transmission (MET) est une des techniques utilisant un faisceau d'électrons, la plus couramment utilisées. L'interaction entre un faisceau d'électrons et une surface solide conduit à des processus de diffusion élastique ou non élastique (rétrodiffusion ou réflexion, émission d'électrons secondaires, de RX ou de photons) et la transmission du faisceau non dévié a pour conséquence la diffusion élastique d'électrons et la diffraction inélastique d'électrons (Figure 8).

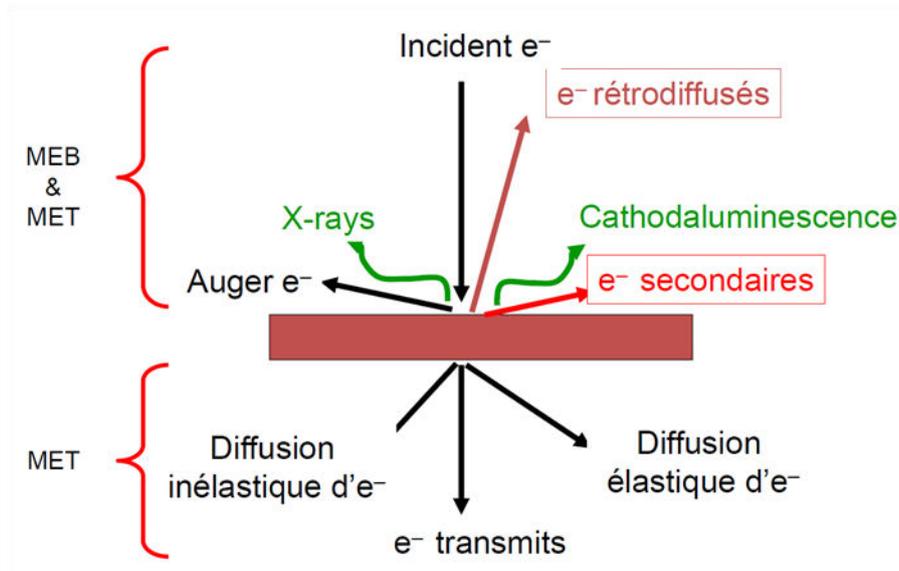


Figure 8 : Représentation schématique des rayonnements observés par interaction électrons / matière.

Le faisceau d'électrons incident passe à travers une série de lentilles afin de déterminer la résolution de l'image et obtenir une image agrandie. La résolution obtenue est inférieure à l'angström avec des microscopes fonctionnant à des tensions faibles (typiquement, 200 keV). Le MET classique est l'outil le plus couramment utilisé pour étudier la structure cristalline des matériaux à l'échelle nanométrique. Néanmoins, la préparation d'échantillon du MET induit que l'état d'agrégation des particules est modifié. L'appareil MET utilisé est un CM12 (Philips, Hollande) couplé d'un EDX (Xmax; Oxford Instruments, UK). Les analyses ont été effectuées par dépôts goutte (10 μ l environ) sur des grilles en cuivre recouvertes de carbone et préalablement rendues hydrophiles par un traitement au plasma - 0.1 mbar, 45 mA, temps : 3 min- (modèle : K100X, GlowDischarge, Emitech, Quorum Technologies Ltd. UK). Les analyses ont été effectuées avec une tension d'accélération de 120 kV.

3.2 Micro-spectroscopie de fluorescence X (μ -XRF)

Le principe de la micro-spectroscopie de fluorescence X (μ -XRF) repose sur le comportement du cortège électronique des atomes soumis à un faisceau de RX incident, qui excite puis arrache un électron de l'orbitale de l'atome. Le réarrangement du cortège électronique émet un photon dont l'énergie est caractéristique de la configuration initiale des électrons de l'élément. Ce rayonnement secondaire, aussi appelé fluorescence X, sera capté par un détecteur à dispersion d'énergie (EDX). La μ -XRF permet ainsi d'effectuer des analyses élémentaires. Un microscope analytique aux RX, XGT-7000, commercialisé par

Horiba-Jobin Yvon et installé au CEREGE, a été utilisé. La source d'excitation est un rayonnement X « primaire » produit par un tube à RX équipé d'une cible en Rhodium (Rh)

Le faisceau de RX est focalisé par un monocapillaire sur l'échantillon, placé sur une platine motorisé (X/Y), ce qui permet de réaliser des analyses ponctuelles ou d'enregistrer des cartographies chimiques. La tache RX sur l'échantillon est de $10\ \mu\text{m}$. La résolution en énergie de son détecteur EDX (diode en Si), refroidi à l'azote liquide, est de 145 eV pour la raie $K\alpha$ du Mn.

Contrairement aux électrons, les photons du faisceau RX incident pénètrent dans l'échantillon d'autant plus facilement que la matrice est légère ($Z < 20$). Par exemple, la profondeur de pénétration de photons (à 20 keV) est de $100\ \mu\text{m}$ dans un matériau en Si, de $50\ \mu\text{m}$ dans un matériau en Fe et de $10\ \mu\text{m}$ dans un matériau en Pb (Figure 9)¹⁶. La faible résolution latérale de la μ -XRF peut être considérée comme un avantage ou comme un inconvénient en fonction des applications. Dans certains cas, elle permet d'améliorer la détection des éléments présents à de faibles teneurs par rapport aux analyses par MEB-EDS.

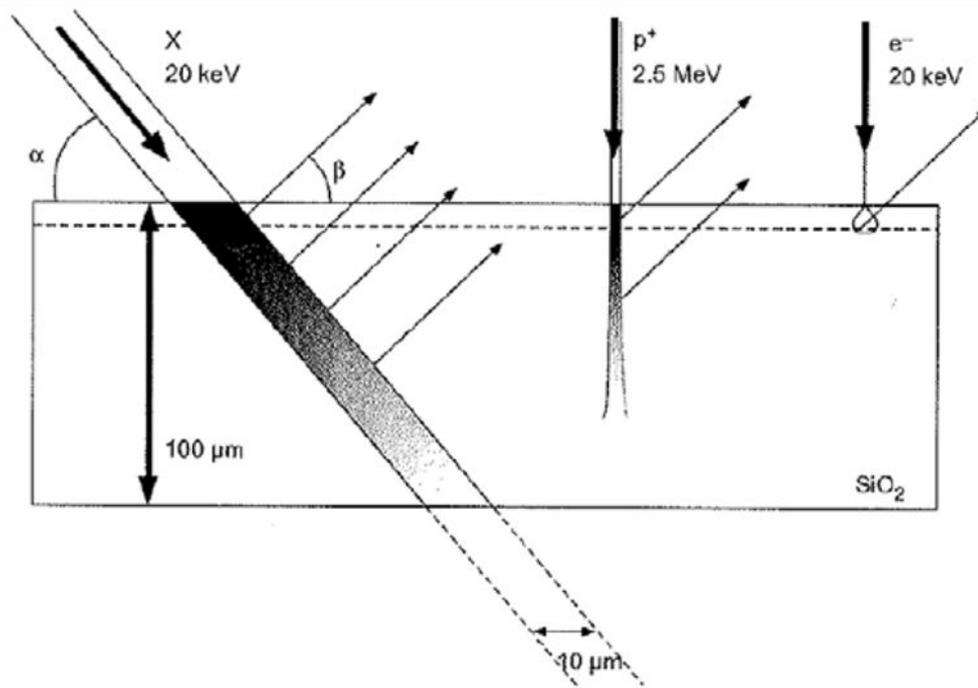


Figure 9 : Pénétration d'un faisceau de photons et d'électrons dans un échantillon de SiO_2 ¹⁶

La production des photons de fluorescence est faible à basse énergie (cas des éléments légers) et de plus l'absorption des photons peu énergétiques dans la fenêtre du détecteur (Be) et dans l'échantillon, est relativement importante, ce qui rend la détection et la

quantification des éléments légers incertaines. Dans le cas de la μ -XRF, la limite de détection est de plusieurs pourcents massiques pour les éléments les plus légers (Na-Si) et elle peut atteindre 100 mg/kg (0,01% mass) pour les éléments plus lourds (exemple de l'As dans une racine de riz).

L'interprétation des variations d'intensité de fluorescence X doit se faire en prenant en compte certains biais, notamment lors de l'analyse d'échantillons hétérogènes.

Les variations d'intensités de fluorescence X des éléments doivent être normalisées par rapport à l'absorption de la matrice sondée. Par exemple, la dissolution incongruente des phases cimentaires lors de l'altération du ciment et le relargage préférentiel du calcium provoquent une augmentation de la porosité de la matrice dans la zone altérée. Cette matrice plus poreuse absorbe moins les photons (faisceau RX incident et photons de fluorescence émis) que la matrice de ciment non altéré, la profondeur de pénétration des photons incidents sera ainsi augmentée et le nombre de photons de fluorescence collectés sera plus important (particulièrement pour les éléments légers émettant des photons à faible énergie). On observera donc dans la zone altérée une augmentation relative des intensités de fluorescence X (par exemple pour le Si et le Ti) liée à une diminution de l'absorption de la matrice cimentaire et non pas à une accumulation de ces éléments en surface.

Les phénomènes de réabsorption jouent également un rôle important, modifiant les intensités de fluorescence X détectées. Dans le cas du ciment, la concentration massique en Ca est supérieure à 60 %. Les photons de fluorescence émis par les autres éléments plus légers (Si, Ti ...) peuvent être en partie réabsorbés par les atomes de calcium de la matrice. Lors de l'altération du ciment, le Ca est préférentiellement relargué. La zone altérée plus poreuse est donc moins riche en Ca (que la matrice de ciment non altéré) et les phénomènes de réabsorption diminuent. L'intensité de fluorescence X émise par les autres éléments est alors artificiellement augmentée.

La production en faible quantité de photons à faible énergie, les effets liés à l'absorption de la matrice (variations de densité) et les phénomènes de réabsorption font de la μ -XRF une technique d'analyse élémentaire semi-quantitative (et non quantitative). L'interprétation des profils d'intensité de fluorescence X le long d'une matrice hétérogène comme la zone altérée en surface d'un ciment doit donc se faire avec précaution.

Nos analyses ont été effectuées avec une taille de faisceau RX incident de 10 μ m, avec une tension d'accélération de 30 kV, en mode cartographie (taille de la zone cartographiée = 256 \times 256 px, soit 2,56 \times 2,56 mm avec 1 px de 10 μ m) pour un temps de comptage de 20000s par carte.

Les cartographies ont été effectuées sur des sections de ciment inclus en résine, altéré ou non, obtenues par découpe à la micro-scie (BUEHLER ; IsoMet 4000) en voie sèche. Les coupes des ciments altérés comprennent la résine, la zone altérée et le cœur non-altéré du ciment. Les cartographies des intensités de fluorescence X (raie d'émission $K\alpha$) et les profils d'intensités (du ciment non altéré à la surface) du Ca, Si et Ti sont extraites à partir des images hyperspectrales grâce au logiciel ImageJ¹⁷. Les cartes de distribution du Ti ont été enregistrées pour ciment hydraté photocatalytique et contrôle (sans NOAA-TiO₂) afin d'évaluer la dispersion des NOAA-TiO₂ dans le ciment photocatalytique hydraté avec une résolution spatiale de 10 μm . Les profils des rapports d'intensités de fluorescence X des éléments Ca et Si sont utilisés pour déterminer la taille de la zone altérée ainsi que les principaux fronts de dissolution des minéraux (portlandite, C-S-H).

3.3 Tomographie aux rayons X

Dans le cadre de cette thèse, nous avons pu bénéficier de l'accès à la plate-forme d'imagerie 3D installée au CEREGE depuis fin 2012. Cette plate-forme est équipée de deux tomographes RX qui ont été financés par l'Equipex NANO-ID. Le projet Equipex NANO-ID, porté par le CEA de Grenoble, regroupe plusieurs instruments et partenaires au sein d'une plateforme nationale de détection de nanomatériaux dans des milieux complexes dédiée à la sécurité. Les deux appareils de tomographie RX offrent deux résolutions spatiales complémentaires. L'appareil de micro-tomographie RX (micro-CT) permet de visualiser en 3D de larges volumes avec une résolution spatiale entre 50 et 1 μm . L'appareil de nano-tomographie RX (nano-CT) propose une résolution spatiale de 150 et 50 nm, ce qui en fait un appareil unique à l'échelle du laboratoire en Europe.

3.3.1 Principe de la tomographie RX (CT)

Le terme « tomographie » dérive du Grec « Tomos » section, et de « graph » image. La technique de tomographie RX (computed tomography en anglais d'où l'abréviation « CT » utilisé) est une technique non-destructive permettant la visualisation en 3D de la structure interne d'un objet, basée sur les variations d'atténuation (ou d'absorption) des RX des matériaux composant l'objet. L'atténuation des RX est fonction en outre de la densité des matériaux et de leur composition chimique. Par exemple, un contraste d'atténuation RX sera observé entre un pore (vide rempli d'air) et la matrice de ciment.

Dans les années 1970, les premiers développements de la CT concernaient principalement les applications médicales (visualisation du corps humain et du cerveau), mais les avantages de la visualisation 3D de la structure interne ont conduit à une adaptation

rapide de la technique dans d'autres domaines variés. On peut citer les domaines, tels que la biologie¹⁸, les sciences des matériaux¹⁹, la géologie^{20,21} ou la paléontologie²².

La CT est une technique RX d'imagerie radiographique 3D, le principe est basé sur la reconstruction 3D d'un échantillon à partir de projections 2D acquises à différents angles autour de l'axe de rotation de l'échantillon²³.

3.3.1 Micro-CT

La micro-CT (modèle microXCT-400, Zeiss Xradia) est équipée d'une source RX et d'un détecteur mobiles permettant de faire varier l'agrandissement géométrique. De plus Le détecteur est équipé d'un scintillateur et d'un objectif macro et d'une tourelle d'objectif permettant l'obtention d'image agrandie 5X, 10X, 20X et 40X (Figure 10). En faisant varier l'agrandissement géométrique ainsi que l'objectif, la micro-CT permet d'effectuer des analyses avec une taille de voxel de 0.4 μm à 20 μm . Cette particularité fait de la micro-CT une technique d'analyses multi-échelles et permet de visualiser des échantillons de taille submillimétrique à plusieurs décimètres. La micro-CT est équipé d'une source micro-foyer en tungstène (W $K\alpha_1$: 59.318 Kev).

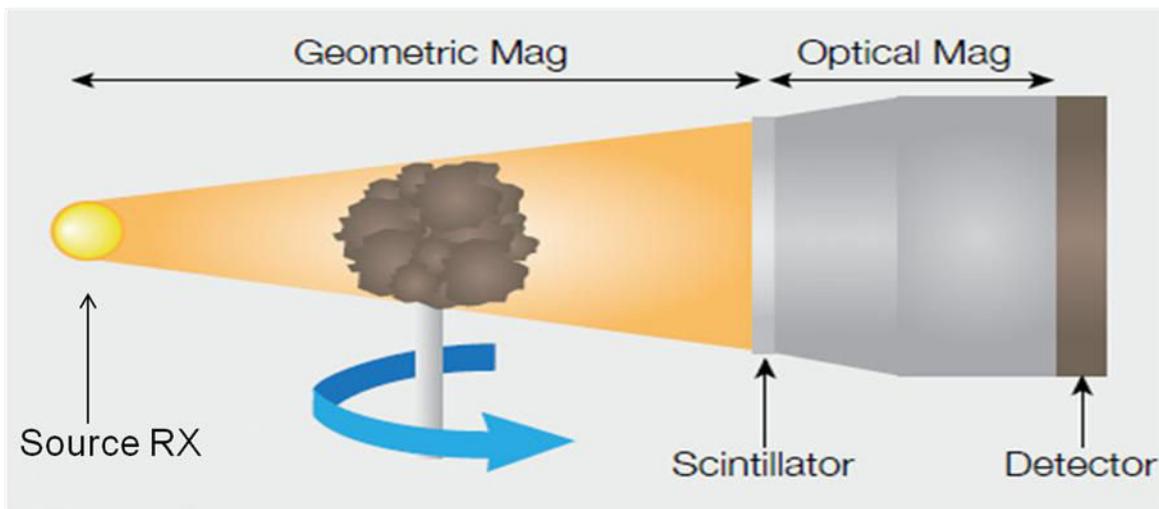


Figure 10 : Vue schématique du faisceau de rayons X pour la micro-CT.

Les scans ont été effectués avec une tension de 60 kV et une intensité de 150 μA avec 1601 projections (pas d'angle 0.225° de -180 à 180°) et une exposition de 6s par image. Les données sont acquises avec un objectif agrandissant 10X pour un temps d'acquisition de 4 heures incluant la collecte d'images références. Dans ces conditions la taille du voxel est de 1.81 μm (x=y=z) et le champ de vision ou FOV (field of view) de 1.85 mm (x=y=z).

3.3.2 Nano-CT

Dans le cas de la nano-CT, (modèle UltraXRM-L200, Zeiss Xradia) la source et le détecteur sont fixes (pas de variations d'agrandissement géométrique possible), et le détecteur est équipé d'un objectif 20X (situé après le scintillateur). Le faisceau à RX N1 est focalisé par une zone plate située en amont du détecteur. Deux zones plates sont disponibles, une permettant un agrandissement 10X et une autre de 40X (Figure 11). Les analyses en nano-CT peuvent donc s'effectuer à deux résolutions différentes correspondant à un agrandissement final de 200 X (mode large field of view) ou 800 X (mode ultra haute résolution). Les analyses sont donc effectuées selon deux tailles de voxels différentes 63.5 ou 16 nm correspondant à des résolutions de 150 ou 50 nm, respectivement unique à l'échelle du laboratoire.

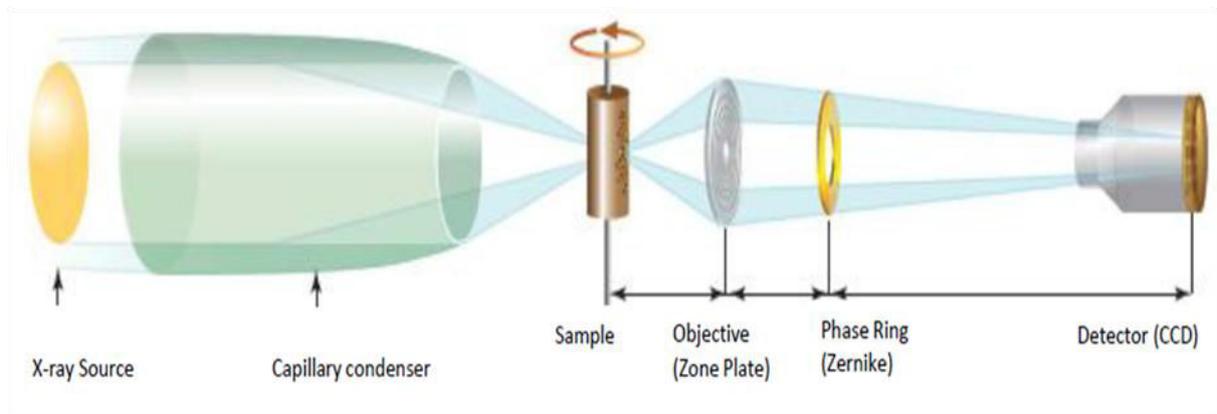


Figure 11 : Vue schématique du faisceau de rayons X pour la nano-CT.

La nano-CT est équipée d'une anode tournante en cuivre (Cu $K\alpha_1$, 8.048 Kev). Le faisceau RX (N0) obtenu est focalisé par un capillaire sur l'échantillon. Les scans ont été effectués avec une tension d'accélération de 40 KV avec 901 projections (pas d'angle 0.16° de -90 à 90°) et une exposition de 40s par image. Les données sont acquises avec un objectif agrandissant 20X pour un agrandissement total de 200X et un temps d'acquisition de 12 heures incluant la collecte d'images références. Dans ces conditions la taille du voxel est de 63.5 nm ($x=y=z$) et le FOV de $65 \mu\text{m}$ ($x=y=z$).

3.3.3 Atténuation des rayons X

Chaque voxel (extension du pixel en 3D) est caractérisé par une valeur μ de l'atténuation des X et par une taille (la même pour tous les voxels du volume) déterminée par les optiques et par la position de la source et du détecteur vis-à-vis de l'échantillon (agrandissement géométrique).

Les variations du coefficient μ d'atténuation sont basées sur la loi de Beer-Lambert qui donne pour un faisceau de photons d'énergie E , le nombre de photons transmis $N1$ en fonction du nombre de photons incidents $N0$. Le rapport entre $N1$ et $N0$ dépend du coefficient d'absorption des matériaux le long du trajet S

$$\frac{N1(E)}{N0(E)} = \exp \left(- \int \mu(s) ds \right)$$

Avec μ le coefficient d'atténuation fonction de l'énergie des RX (E), de la densité et de la composition atomique : loi de Beer Lambert valable pour un faisceau monochromatique et un seul matériau.

On peut calculer le coefficient d'atténuation linéaire (CAL ou LAC en anglais) d'un minéral qui représente l'atténuation théorique des RX par un minéral en fonction de sa densité, de sa proportion massique élémentaire et du nombre de photons $N0$. Le CAL ne prend pas en compte le trajet S , il n'est donc pas relié à un niveau d'atténuation réel. Cependant le calcul des CAL pour chaque minéraux ou phases présents dans un échantillon permet d'estimer la position relative des niveaux d'atténuation des RX réels pour chaque phase / minéral présents dans l'échantillon.

$$\left(\frac{\mu(E)}{\rho} \right)_{\text{mineral}} = \sum_i \left[W_i \left(\frac{\mu(E)}{\rho} \right)_i \right]$$

Où W_i est la fraction massique de la composition élémentaire du minéral, $(\mu(E)/\rho)_i$ est le coefficient massique d'atténuation des RX de l'élément i . Celui-ci diminue plus les RX sont intenses. Les coefficients massiques d'atténuation des RX par élément en fonction de l'énergie E sont disponibles dans des bases de données (i.e. NIST (National Institute Standards and Technology - <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/>)).

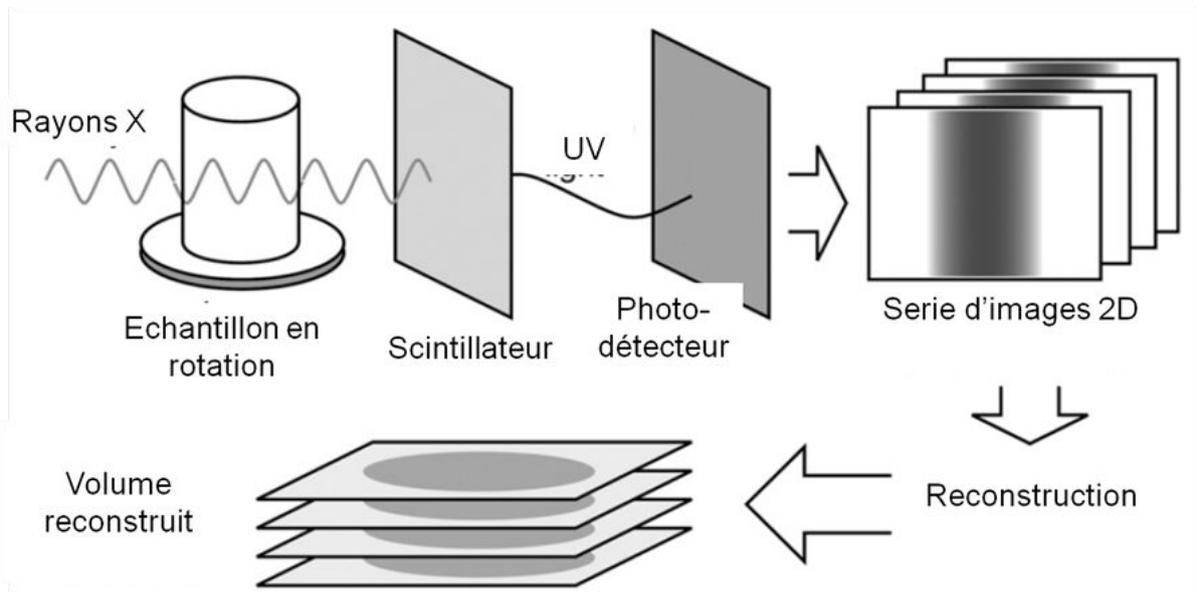


Figure 12 : Vue schématique des différentes étapes permettant l'obtention d'un volume reconstruit.

Une fois l'échantillon traversé, les photons $N1$ sont ensuite convertis en intensité lumineuse grâce à un scintillateur puis en informations digitales grâce à un photodétecteur (photodétecteur à transfert de charge (CCD)) afin de produire une image 2D digitale en niveau de gris (Figure 12).

La reconstruction de l'objet 3D utilise des algorithmes mathématiques, le plus couramment utilisé est la rétroprojection filtrée. Cette méthode s'appuie sur le fait que la transformée de Fourier d'une projection 1D est équivalente à une ligne à travers la transformée de Fourier 2D de la fonction d'origine de l'objet. Les images 2D (1024×1024 px) reconstruites permettent d'obtenir l'information 3D avec des volumes de $1024 \times 1024 \times 1024$ voxels (pixels 3D) soit un total de 1,07 milliard de voxels (Figure 12). Le volume reconstruit fournit ainsi pour chaque voxel l'information d'atténuation des RX traduit par un niveau de gris (0 à 65535 niveau de gris pour une image 16 bit). Les informations obtenues sont donc résolues spatialement. Généralement les voxels avec une faible atténuation des X sont représentés en noir (ex : vides) et les voxels avec une forte atténuation des X en blanc (ex : matrice cimentaire). Ces données sont résumées par l'histogramme du volume reconstruit qui fournit pour chaque niveau de gris le nombre de voxels associés (Figure 13).

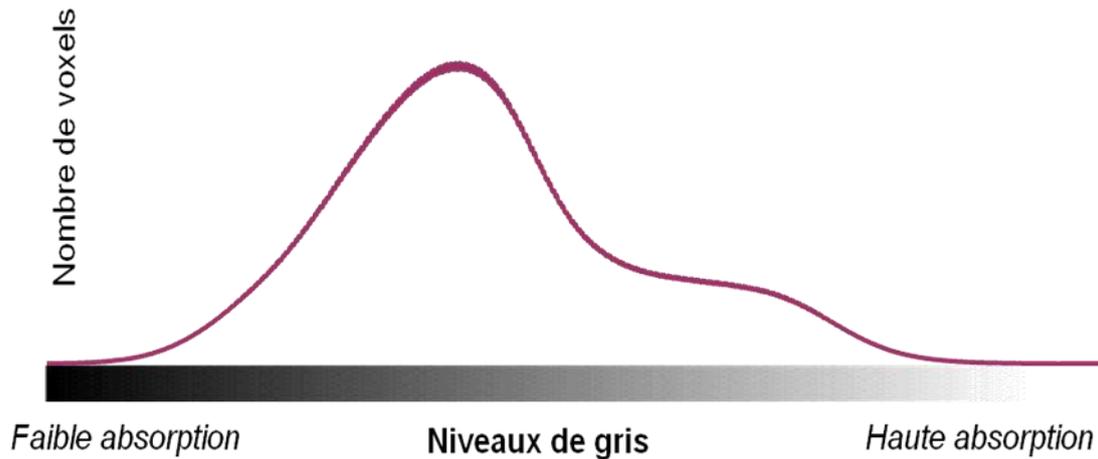


Figure 13 : Exemple d'histogramme d'un volume reconstruit obtenu par nano-CT (échantillon : cem 50% cœur non altéré).

3.3.4 Résolution des analyses

Durant un scan de tomographie à RX, l'échantillon est en rotation entre la source de rayon X et le détecteur (scintillateur + photodétecteur) sensible au RX. Le détecteur fournit des images 2D avec une taille de 1024×1024 px. L'agrandissement géométrique (M) est fonction de la distance source – échantillon (r_{so}) et échantillon-détecteur (r_{od}).

$$M = \frac{r_{so} + r_{od}}{r_{so}}$$

La résolution spatiale est elle fonction de la taille de pixel du détecteur (r_D), de la taille du faisceau de RX (S), de M et r_{so} et r_{od} .

$$d_{total} = \frac{\sqrt{r_D^2 + (S \frac{r_{od}}{r_{so}})^2}}{M}$$

La taille du voxel est souvent interprétée à tort comme la résolution spatiale des analyses. La résolution spatiale est définie comme la plus petite taille identifiable (Figure 14).

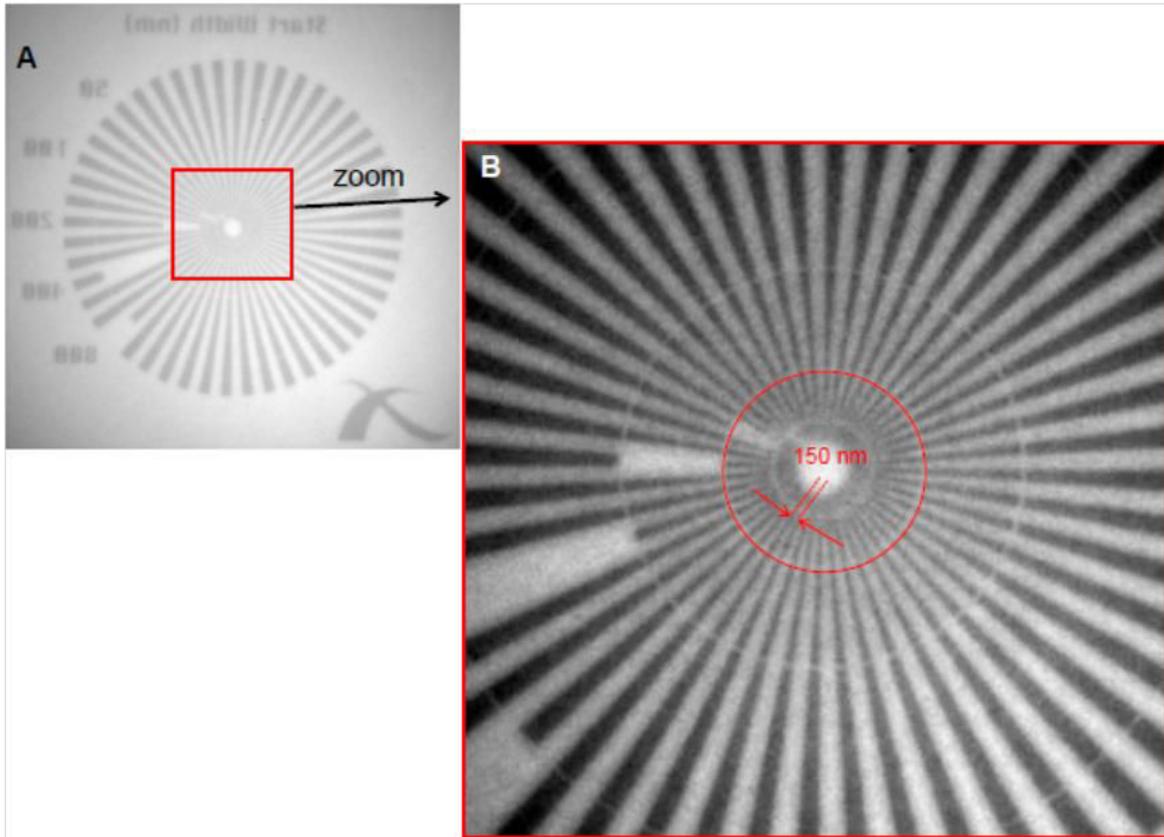


Figure 14 : Mesure expérimentale de la résolution de la X-ray nanotomographie.

3.3.5 Traitement des données

La tomographie RX (micro et nano-CT) est utilisée dans cette thèse afin d'étudier la porosité des pâtes de ciment altéré et sa microstructure (morphologie du réseau poral). Les données 3D reconstruites obtenues par CT apportent des informations qualitatives, mais elles doivent être soumises à des étapes importantes de post-traitement et d'analyse pour fournir des informations quantitatives (valeur de porosité, connectivité des pores, taille des pores ...). L'étape de traitement des données reconstruites a pour objectif final de produire un volume binaire, apte à être analysé quantitativement. Le volume binaire obtenu doit permettre de différencier les voxels associés aux pores (aux vides) de ceux associés à la matrice de ciment (Figure 15). La procédure de traitement des données spécifiquement développée dans cette étude pour le cas des ciments altérés, est présentée en détails dans le chapitre 3, on rappelle ici seulement les grandes étapes de ce traitement.

Sélection d'un volume d'intérêt (VOI): La première étape consiste à extraire un volume d'intérêt à l'intérieur du volume reconstruit afin de cibler un volume d'étude ou de simplement réduire la taille du volume pour simplifier les étapes suivantes.

Application d'un filtre : Classiquement un filtre numérique est appliqué au volume reconstruit, il permet d'améliorer le contraste ou d'éliminer le bruit. La connaissance du filtre appliqué et des opérations mathématiques (fonctions mathématiques ou algorithmes) sous-jacentes est cependant primordiale car les données sont modifiées. Un filtre appelé Non local Means (NLM)²⁴ avec une taille de noyau (kernel en anglais) de $3 \times 3 \times 3$ voxels a été appliqué aux sous-volumes reconstruits obtenus par nano-CT. Concrètement, le filtre prend une moyenne de tous les voxels du volume, pondérée par la façon dont ces voxels sont similaires au voxel cible.

Seuillage (binarisation): Parmi les différentes étapes, celle du seuillage est prépondérante, elle consiste à choisir un niveau de gris au delà duquel les voxels sont associés au solide et en deçà duquel ils sont associés à du vide (des pores)²⁵. La question est quelle valeur choisir ? Comment la justifier ? (Figure 16)

Le calcul des coefficients d'atténuation linéaire (CAL) pour chaque phase du ciment permet d'estimer les niveaux de gris relatifs des différentes phases et leur influence sur l'histogramme du volume reconstruit (Tableau 2).

	Fomule chimique	Densité	CAL (cm ⁻¹)
Vide	80% N ₂ , 20% O ₂	0.0012	0.01
C-S-H	(CaO) (SiO ₂) (H ₂ O) ₄	2.1	121.7
Calcite	CaCO ₃	2.6	195.5
Portlandite	Ca(OH) ₂	2.2	235.1
C ₂ S ^(a)	Ca ₂ SiO ₄	3.3	334.3
C ₃ S ^(a)	Ca ₃ SiO ₅	3.2	341.0

Tableau 2 : Tableau des coefficients d'atténuation linéaire (théorique) (CAL) des RX pour les différentes phases présentes dans le ciment calculée pour une énergie de 8 kV (K α 1 Cu : source RX nano-CT).

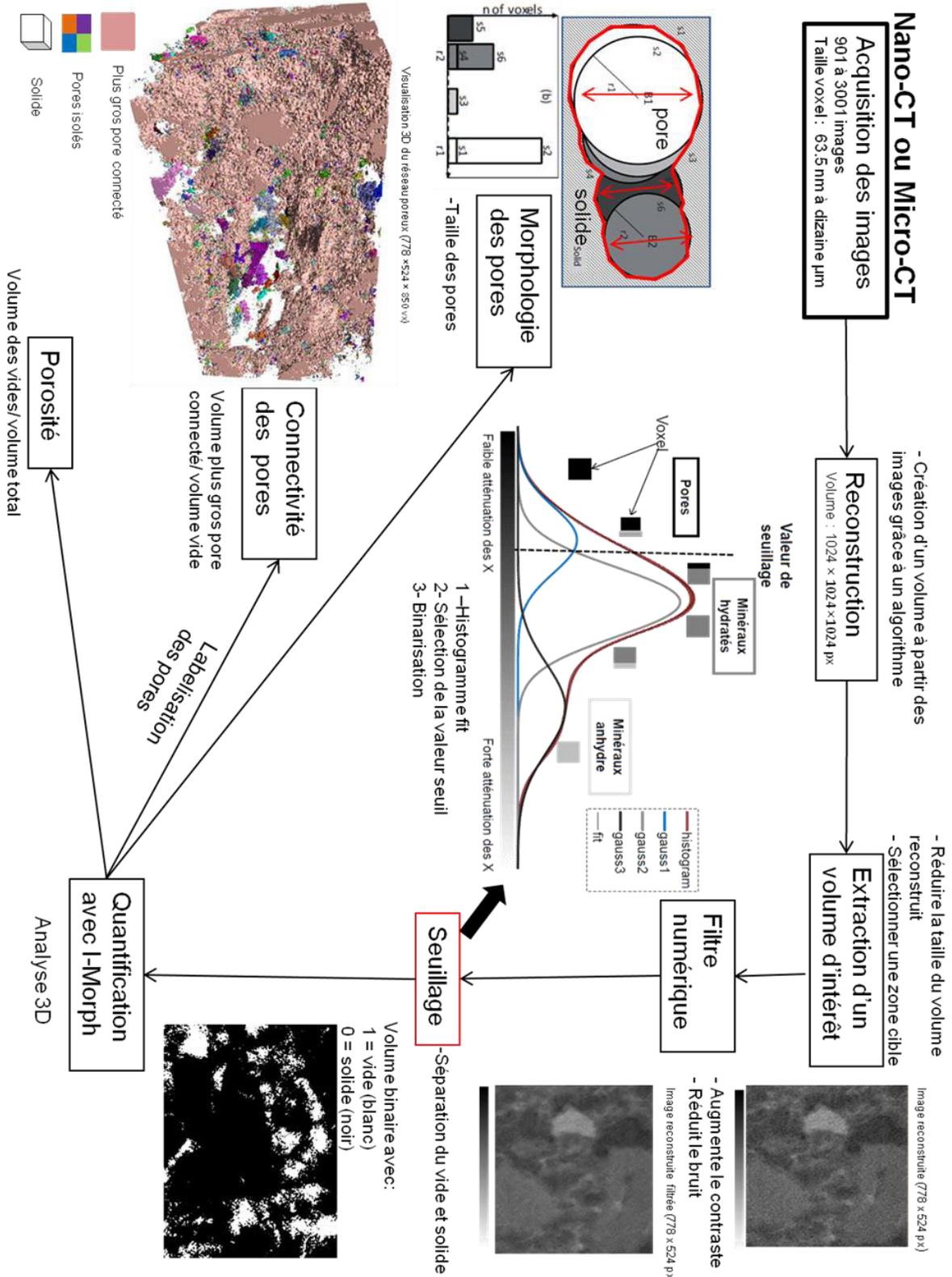


Figure 15 : schéma des différentes étapes aboutissant la quantification du réseau poral pour la micro et nano-CT.

Les histogrammes des volumes reconstruits devraient ainsi exposer trois pics correspondant aux vides, aux minéraux hydratés et aux minéraux anhydres résiduels.

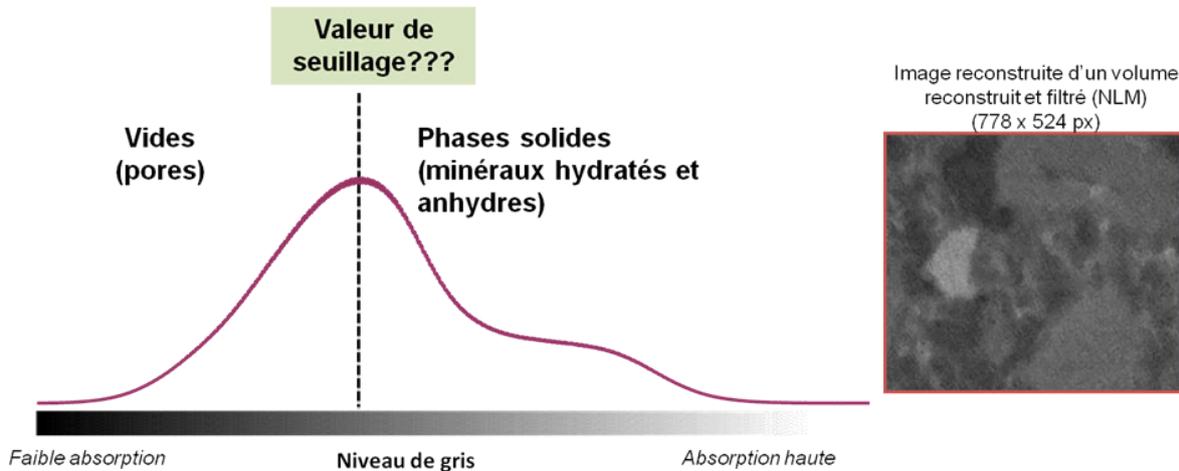


Figure 16 : (gauche) Mise en évidence de la problématique du seuillage sur un histogramme d'un volume reconstruit obtenu par nano-CT, et (à droite) une image représentative du volume reconstruit où on peut observer le vide (foncé), les minéraux hydratés (gris) et les minéraux résiduels anhydres (gris clair).

Les histogrammes des volumes reconstruits ne présentent cependant pas de pics distincts et différenciés, mais correspondent à des chevauchements de pics. La présence de minéraux/pores inférieurs à la résolution de la nano-CT et micro-CT et la présence de nombreuses interfaces (solide / vide) fait que de nombreux voxels sont un mélange de phases. Le pic du vide n'est pas visible à faible niveau de gris, l'histogramme présente un continuum. Afin de faire face à ce problème, une méthode de seuillage a été développée, le principe est que l'histogramme correspond à une somme de gaussiennes ou chaque gaussienne représente une phase. La composition des phases et leur nombre sont déterminés en se basant sur les CAL calculés et les informations minéralogiques obtenus par DRX. La méthode complète sera décrite plus précisément dans le chapitre 3.

La donnée de sortie est un volume binaire avec le vide (voxels de valeurs 0) et le solide (voxels de valeurs 1), permettant de quantifier le réseau poral grâce à des logiciels d'analyses morphologiques 3D (comme par exemple Avizo et IMorph)^{26,27}. La porosité, la connectivité des pores et leurs tailles seront ainsi calculées.

3.3.6 Analyse morphologique 3D

Plusieurs logiciels permettant la quantification morphologique 3D existent (Avizo R de Mercury System, Mavi développé par l'institut Fraunhofer ITWM de Kaiserslautern, Aphelion

etc.) Nous avons choisi d'utiliser un logiciel libre créé en 2009 par Jérôme Vicente et Emmanuel Brun (Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels) (<http://www.imorph.fr/>), dans le but de caractériser la morphologie de la microstructure.

Plusieurs opérateurs déjà existants et caractérisant la texture d'un réseau poral sont disponibles, nous avons principalement utilisé, l'opérateur *porosity* afin de déterminer la valeur de porosité, l'opérateur *connected component* afin de déterminer la connectivité des pores et l'opérateur *granulometry* afin de déterminer la taille des pores (figure 15).

Porosité : La porosité est la propriété d'un corps, d'un milieu, de comporter des vides interconnectés ou non, exprimée quantitativement par le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu (en pratique « d'un volume représentatif élémentaire » de ce milieu). La porosité peut être ouverte ou fermée. La porosité est dite ouverte lorsque les vides ou pores communiquent entre eux et avec l'extérieur ce qui permet la circulation des fluides. Lorsque les pores ne communiquent pas avec l'extérieur, nous avons « à faire » à de la porosité fermée. La porosité totale est la somme des ces différentes porosités. Une fois l'image 3D binaire obtenue, la porosité totale est obtenue très simplement en sommant les voxels de la phase vide sur le volume total de l'image.

Connectivité des pores : Pour le calcul de la connectivité, il faut tout d'abord calculer la porosité dit « ouverte ». Pour cela, un algorithme de diffusion par propagation de manière récursive calcule les composantes connexes vides du volume. Une fois les composantes connexes calculées, la porosité ouverte est donnée par la proportion dans l'image de la plus grande composante connexe par rapport à la totalité des vides. En multipliant la valeur de connectivité par la porosité on peut calculer la porosité dit « ouverte ».

Taille des pores : Le principe de l'algorithme est de traiter en priorité les voxels qui sont les plus éloignés du solide et qui généreront des grandes tailles d'ouvertures. Pour cela, à partir du volume de distance préalablement générée (volume ou chaque voxel du vide possède une valeur égale à la distance minimale avec le solide le plus proche), l'algorithme englobe les sphères incluant le maximum de volume de vide (excluant le solide). L'algorithme effectue l'opération de manière hiérarchique en commençant par englober le vide par les sphères de rayon maximal et ainsi de suite en diminuant la taille du rayon des sphères d'un voxel à chaque étapes. L'algorithme s'arrête lorsque tous les voxels du vide sont inclus dans une sphère. Le volume de chaque sphère en fonction de son rayon est ainsi répertorié et correspond à la distribution de taille du vide. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'analyse de réseau poral interconnecté, et permet de déterminer la taille des canaux du réseau poral.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Dans le cadre de cette thèse, un nouvel opérateur à été créé puis implémenté dans IMorph. Cet opérateur permet de quantifier le volume de vide accessible depuis une face de l'échantillon par une particule en fonction de sa taille. Toute ou une partie de la porosité n'est pas accessible au-delà d'une taille de constriction (« bottleneck » en anglais), ainsi nous quantifions le volume de pore accessible (c'est-à-dire connecté avec la face d'intérêt) en fonction de la taille de constriction par le lequel il est connecté (avec la face d'intérêt). L'opérateur consiste en une succession d'érosion-labellisation-dilatation. Plus de détails seront présentés dans le chapitre 5.

4 Références

- (1) Gallucci, E.; Scrivener, K.; Groso, A.; Stampanoni, M.; Margaritondo, G. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37* (3), 360–368.
- (2) Rougelot, T.; Burlion, N.; Bernard, D.; Skoczylas, F. About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40* (2), 271–283.
- (3) Sugiyama, T.; Promentilla, M. A. B.; Hitomi, T.; Takeda, N. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40* (8), 1265–1270.
- (4) Han, J. D.; Sun, W.; Pan, G. H.; Wang, C. H.; Rong, H. Application of X-ray Computed Tomography in Characterization Microstructure Changes of Cement Pastes in Carbonation Process. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed.* **2012**, *27* (2), 358–363.
- (5) Kim, K. Y.; Yun, T. S.; Choo, J.; Kang, D. H.; Shin, H. S. Determination of air-void parameters of hardened cement-based materials using X-ray computed tomography. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *37*, 93–101.
- (6) Jung, H. B.; Jansik, D.; Um, W. Imaging Wellbore Cement Degradation by Carbon Dioxide under Geologic Sequestration Conditions Using X-ray Computed Microtomography. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (1), 283–289.
- (7) Rattanasak, U.; Kendall, K. Pore structure of cement/pozzolan composites by X-ray microtomography. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (4), 637–640.
- (8) Promentilla, M. A. B.; Sugiyama, T.; Hitomi, T.; Takeda, N. Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography. *Cem. Concr. Res.* **2009**, *39* (6), 548–557.
- (9) Hillier, S. R.; Sangha, C. M.; Plunkett, B. A.; Walden, P. J. Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29* (4), 515–521.
- (10) Auffan, M.; Pedoutour, M.; Rose, J.; Masion, A.; Ziarelli, F.; Borschneck, D.; Chaneac, C.; Botta, C.; Chaurand, P.; Labille, J.; et al. Structural Degradation at the Surface of a TiO₂-Based Nanomaterial Used in Cosmetics. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (7), 2689–2694.
- (11) Botta, C.; Labille, J.; Auffan, M.; Borschneck, D.; Miche, H.; Cabié, M.; Masion, A.; Rose, J.; Bottero, J. . TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities. *Environ. Pollut.* **2011**, *159* (6), 1543–1550.
- (12) Labille, J.; Feng, J.; Botta, C.; Borschneck, D.; Sammut, M.; Cabie, M.; Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J.-Y. Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment. *Environ. Pollut.* **2010**, *158* (12), 3482–3489.
- (13) Kaegi, R.; Ulrich, A.; Sinnet, B.; Vonbank, R.; Wichser, A.; Zuleeg, S.; Simmler, H.; Brunner, S.; Vonmont, H.; Burkhardt, M.; et al. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* **2008**, *156* (2), 233–239.
- (14) Windler, L.; Lorenz, C.; von Goetz, N.; Hungerbühler, K.; Amberg, M.; Heuberger, M.; Nowack, B. Release of Titanium Dioxide from Textiles during Washing. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (15), 8181–8188.

- (15) Haga, K.; Shibata, M.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (5), 943–950.
- (16) Janssens, K. H. A.; Adams, F. C. V.; Rindby, A. *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis*; Wiley-Blackwell: Chichester; New York, 2000.
- (17) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675.
- (18) Betz, O.; Wegst, U.; Weide, D.; Heethoff, M.; Helfen, L.; Lee, W.-K.; Cloetens, P. Imaging applications of synchrotron X-ray phase-contrast microtomography in biological morphology and biomaterials science. I. General aspects of the technique and its advantages in the analysis of millimetre-sized arthropod structure. *J. Microsc.* **2007**, *227* (Pt 1), 51–71.
- (19) Salvo, L.; Cloetens, P.; Maire, E.; Zabler, S.; Blandin, J. J.; Buffière, J. Y.; Ludwig, W.; Boller, E.; Bellet, D.; Jossierond, C. X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **2003**, *200*, 273–286.
- (20) Baker, D. R.; Mancini, L.; Polacci, M.; Higgins, M. D.; Gualda, G. A. R.; Hill, R. J.; Rivers, M. L. An introduction to the application of X-ray microtomography to the three-dimensional study of igneous rocks. *Lithos* **2012**, *148*, 262–276.
- (21) Cnudde, V.; Boone, M. N. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications. *Earth-Sci. Rev.* **2013**, *123*, 1–17.
- (22) Sanchez, S.; Ahlberg, P. E.; Trinajstić, K. M.; Mirone, A.; Tafforeau, P. Three-Dimensional Synchrotron Virtual Paleohistology: A New Insight into the World of Fossil Bone Microstructures. *Microsc. Microanal.* **2012**, *18* (05), 1095–1105.
- (23) Baruchel, J.; Buffière, J. Y.; Maire, E. X-ray tomography in material science. **2000**.
- (24) Buades, A.; Coll, B.; Morel, J.-M. A non-local algorithm for image denoising. In: IEEE, 2005; Vol. 2, pp 60–65.
- (25) Iassonov, P.; Gebrenegus, T.; Tuller, M. Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures. *Water Resour. Res.* **2009**, *45* (9), W09415.
- (26) Maire, E.; Withers, P. J. Quantitative X-ray tomography. *Int. Mater. Rev.* **2014**, *59* (1), 1–43.
- (27) Vicente, J.; Wyart, Y.; Moulin, P. Characterization (two-dimensional-three-dimensional) of ceramic microfiltration membrane by synchrotron radiation: new and abraded membranes. *J. Porous Media* **2013**, *16* (6), 537–545.

CHAPITRE 3 : QUANTIFICATION DE LA MICROSTRUTURE DU CIMENT PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X

SOMMAIRE

CHAPITRE 3 : QUANTIFICATION DE LA MICROSTRUCTURE DU CIMENT PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	117
1 Introduction	117
1.1 Problématique vis-à-vis du relargage des nanomatériaux	117
1.2 Objectifs.....	117
1.3 Résumé étendu de l'article	118
2 Micro and nano X-ray computed-tomography : a step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste.	120
2.1 Introduction:.....	122
2.2 Materials and Methods.....	124
2.2.1 Materials:	124
2.2.2 Chemical and mineralogical characterization of the hardened cement paste. 124	
2.2.3 Aging protocol.....	124
2.2.4 X-ray micro and nano-CT.....	125
2.2.5 3D Image processing and analysis:	126
2.2.6 Porosity and pore morphology	131
2.3 Results and discussion:	132
2.3.1 Cement chemical and mineralogical characterization	132
2.3.2 Determination of the altered layer thickness.	133
2.3.3 Quantification of porosity and pore connectivity at both scales.....	133
2.3.4 Heterogeneity along the porosity profile in leached cement.....	136
2.3.5 Pore size distribution (granulometric analysis of the pore network)	138
2.4 Conclusions:	141

2.5 Acknowledgments..... 142

3 Bilan du chapitre 143

4 Références..... 144

Liste des tableaux et des figures

Figure 1 : Taille des différents types de pores du ciment et de la résolution des analyses de nano et micro-CT.....	119
Figure 2 : Sample preparation for micro- and nano-CT analysis.....	125
Figure 3 : Steps of 3D image processing and analysis procedure	127
Figure 4 : First step of image processing: Stack of 2D reconstructed slices extracted from nano-CT dataset image of cement core, before (a) and after (b) Non Local Means (NLM) data filtering.....	128
Figure 5 : Histogram of cement core VOI before (raw VOI) and after data filtering (filtered VOI), where x-axes corresponds to the normalized GSV (0-1024) and y-axes corresponds to the intensity (number of voxels).	129
Figure 6 : Thresholding method applied to VOI for pores (void, binary value =1) and solid phases (binary value = 0) segmentation. (A) unaltered core and (B) altered layer (VOI centered at 400 μm from the surface, see Figure 7). Histogram of the filtered volume is compared to the sum (fit) of the three calculated gaussian curves (gauss1,2 and 3) attributed to pores, hydrated, and non-hydrated phases, respectively.....	130
Figure 7 : Reconstructed 2D slice of X-ray micro-CT analysis (left) where (1) represents the VOI for the core and (2) the VOI for the altered layer. Red squares show the positions of the FOV that was chosen for the nano-CT analysis. X-ray attenuation evolution along the Y profile of the 2D reconstructed slice (right).....	134
Figure 8 : Typical binary image (778 x 524 px) of cement core by nano-CT (A) and its corresponding 3D labeled volume of the different pores (B). The porosity is 17% and pore connectivity is 92%.....	137
Figure 9 : Top) Porosity profile (step: 1.81 μm) at the micro-scale of Figure 7. Tendency curves are shown (linear interpolation in the core and diffusive profile in the altered layer (square root fit). Bottom) Porosity profile 1,2,3 and 4 (step: 63.5 nm) at 20, 115, 400 and 1300 μm , respectively from the cement surface extracted from nano-CT volume (average porosity values are given for each four VOI).	139
Figure 10 : Distribution of aperture diameter along the porosity profile from nano-CT scans at 1300, 400 ,115 and 20 μm from the cement surface and micro-CT (core and altered layer (zones 1 and 2 c.f. Figure 7).	140

Table 1: XRD mineralogical identification in the cement core and in the altered layer	131
Table 2 : Chemical composition, densities and linear attenuation coefficients (LAC) of void (dark) and main cement solid phases identified by XRD (assigned to 2 main groups: non-hydrated (light grey) and hydrated phases (dark grey), calculated for a 8 keV beam energy.(a) ²⁶	132
Table 3 : Portland cement (PC) chemical composition expressed as oxides in mass percentage obtained after PC mineralization (alkaline digestion) by ICP-AES (Jobin Yvon Ultima-C) analysis (OM : Organic Matter, LOI : Lost Oxygen Index).	132
Table 4 : Porosity and pore connectivity obtained from the analysis of micro (grey) and nano CT (white) scans.	135

CHAPITRE 3 : QUANTIFICATION DE LA MICROSTRUCTURE DU CIMENT PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X

1 Introduction

1.1 Problématique vis-à-vis du relargage des nanomatériaux

Lors de l'hydratation du ciment des réactions complexes aboutissent à la formation de minéraux hydratés. Les NOAA-TiO₂ incorporés dans le ciment anhydre photocatalytique sont immobilisés dans la pâte de ciment hydratés, soit dans les pores du ciment, soit englobés dans les minéraux hydratés. Les NOAA-TiO₂ sont stable chimiquement, leur relargage est supposé majoritairement sous forme particulaire. L'altération du ciment et la dissolution des minéraux est supposée libérer des NOAA-TiO₂ dans le réseau poral de la zone altérée qui peuvent ensuite être relargués. Le volume des minéraux solubilisés est directement corrélé avec l'augmentation de la porosité. En ce sens, la quantification de l'évolution de la microstructure le long de la zone altérée apparait primordiale afin d'évaluer la quantité de NOAA-TiO₂ relargable. Les informations morphologiques (connectivité des pores, taille des pores,...) du réseau poral le long de la zone altérée permettront d'estimer la mobilité des NOAA-TiO₂ libérés dans le réseau poral de la zone altérée.

1.2 Objectifs

Ce chapitre a pour objectif global de comprendre l'évolution de la microstructure liés à la dégradation / altération des ciments durant l'étape d'utilisation de leur cycle de vie. Pour cela un ciment a été altéré par un test de batch et le gradient de microstructure du cœur vers la surface est caractérisé par micro et nano-CT. Deux objectifs ont été définis :

- Développer une méthodologie idoine couplant deux échelles d'analyse par tomographie aux rayons X (micro et nano-CT) permettant le volume des vides du solide.
- Le deuxième objectif est la quantification de la porosité du cœur vers la surface ainsi que des paramètres de texture (connectivité des pores, taille des pores) du réseau poral du cœur non altéré à la surface du ciment. La description de la microstructure le long du profil longitudinal sera un point clé.

1.3 Résumé étendu de l'article

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Cement and Concrete Research* en 2015 (67 (2015) 138-147).

Ce chapitre a pour objectif de comprendre l'évolution de la microstructure le long de la zone altérée. Il montre pour la première fois les avantages de combiner deux échelles d'analyses par tomographie aux rayons X afin de caractériser le réseau poral d'un ciment altéré. L'application de la nano et micro tomographie aux rayons X a nécessité des développements méthodologiques notamment pour les étapes de traitements d'images et de quantification.

Ce chapitre est limité à l'étude d'un des trois types de ciment (ciment 50%), et n'aborde pas la problématique du relargage de NOAA-TiO₂. La procédure développée dans ce chapitre a été appliquée aux deux autres types de ciment. Les informations obtenues sont corrélées à la problématique du relargage des NOAA-TiO₂ dans les chapitres 4 et 5.

La micro-CT a permis d'analyser un volume important (à notre échelle) comprenant la totalité du profil longitudinal du ciment non-altéré à la zone altérée. La micro-CT a rendu possible la quantification de manière statistique du profil de microstructure le long de la zone altérée caractérisé par une taille de pores > 3.81 µm. Les positions des analyses nano-CT le long du profil longitudinal du ciment ont été choisi en se basant sur l'analyse effectué par micro-CT. L'utilisation de la nano-CT a permis l'analyse fine de la microstructure avec une résolution de 150 nm, celle-ci est augmentée d'un facteur 8 en comparaison des meilleures résolutions précédemment publiées. L'utilisation de la nano-CT est ainsi un pas en avant dans la visualisation et la quantification 3D des pores les plus fins du ciment (Figure 1).

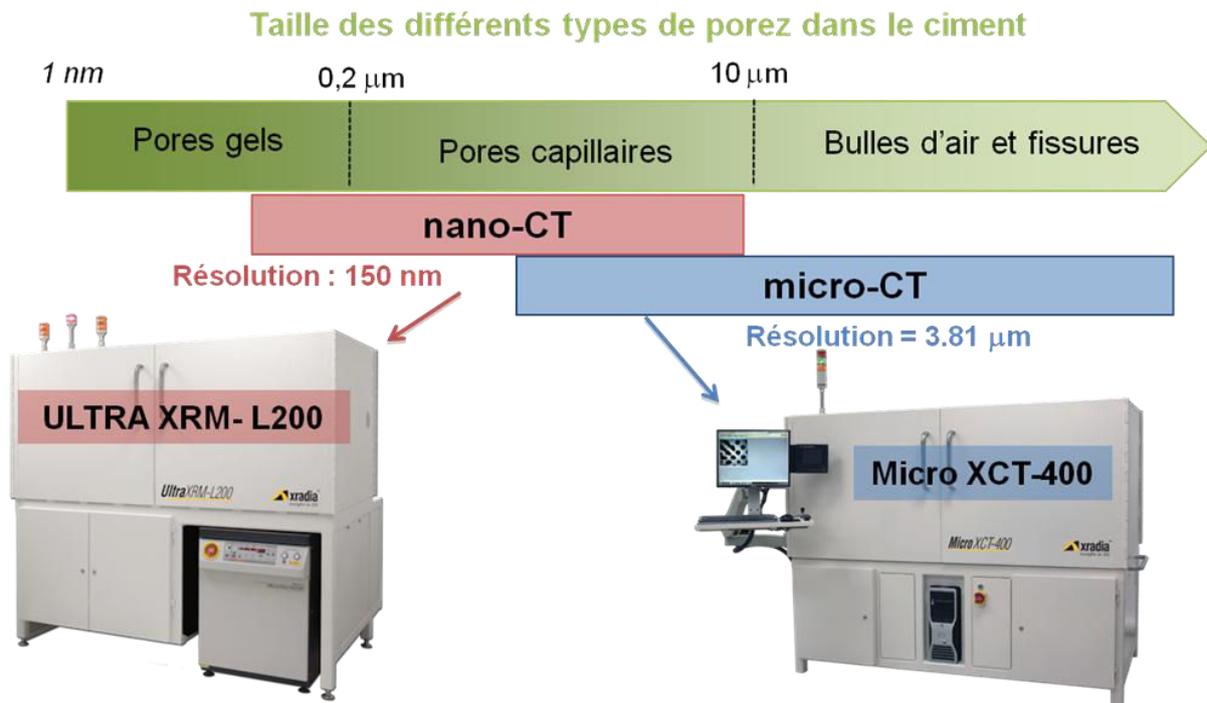


Figure 1 : Taille des différents types de pores du ciment et de la résolution des analyses de nano et micro-CT.

Les résultats montrent une forte variabilité spatiale des structures de pores micro et nanométrique du cœur vers la couche altérée. La porosité obtenue par micro-CT est faible dans le cœur (1.8%) et augmente dans la zone altérée (6.1%). La porosité obtenue par nano-CT augmente d'un facteur trois dans la zone altérée, passant de 17% dans le cœur à 58% à la surface de ciment (résultats nano-CT). Les analyses de nano-CT soulignent ainsi une couche très altérée d'une épaisseur de 30 μm où les vides (supérieure à 130 nm) sont la phase principale. Pour la toute première fois, nous sommes en mesure de caractériser une porosité aussi élevée de 70% à la surface de ciment. La connectivité des pores est très variable selon la résolution utilisée, elle est inférieure à 25% (cœur et zone altérée) à l'échelle micrométrique mais supérieure à 90% (cœur et zone altérée) à l'échelle nanométrique. L'écart entre la connectivité mesurée aux deux résolutions montre que la connectivité des pores se fait principalement par le biais des pores de taille inférieure à 3.81 μm.

2 Micro and nano X-ray computed-tomography : a step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste.

Nathan Bossa^{1,2,3*}, Perrine Chaurand^{1,3}, Jérôme Vicente⁴, Daniel Borschneck^{1,3}, Clément Levard^{1,3}, Olivier Aguerre-Chariol², Jérôme Rose^{1,3}

1- CEREGE CNRS, Aix-Marseille University, CNRS, IRD, UM34, UMR 7330,
13545 Aix en Provence, France

2- INERIS (Unités NOVA), Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-
Halatte, France

3- iCEINT, CNRS, Duke Univ. International Consortium for the Environmental
Implications of Nanotechnology , Aix-en-Provence , France

4- Aix-Marseille Université, CNRS, IUSTI UMR 7343, 13013 Marseille, France

* Corresponding author: bossa@cerege.fr

Keyword: porosity, pore size distribution, image analysis, nano-CT, micro-CT

Abstract

Pore structure of leached cement pastes ($w/c=0.5$) was studied for the first time from micro-scale down to the nano-scale by combining micro and nano X-ray computed tomography (micro & nano-CT). This allowed assessing the 3D heterogeneity of the pore network along the cement profile (from the core to the altered layer) of almost the entire range of cement pore size, i.e. from capillary to gel pores. We successfully quantified an increase of porosity in the altered layer at both resolutions. Porosity is increasing from 1.8 to 6.1% and from 18 to 58% at the micro (voxel = 1,81 μm) and nano-scale (voxel = 63,5 nm) respectively. The combination of both CT allowed to circumvent weaknesses inherent of both investigation scales. In addition the connectivity and the channel size of the pore network were also evaluated to obtain a complete 3D pore network characterization at both scales.

2.1 Introduction:

For many years, cement-based materials have been used as structural or filling materials in a great variety of applications, not only as building materials but also as radioactive waste disposal matrixes. The durability of these materials is affected as they are altered in contact with water (percolating water such as rain or sea water) and exposed to various climatic conditions (e.g. freezing-thawing cycle). This dissolution-induced alteration is considered to be one of the major factors that alter the physico-chemical properties of cement such as strength, permeability, barrier properties and ion diffusion coefficient¹⁻⁵

Cement-based materials are porous with a large pore size distribution ranging from few nanometers (nm) up to tens of micrometers (μm)⁶. Pore structure of hardened cement paste is usually divided into gel pores (from a few nm to 0.2 μm), capillary pores (from 0.2 μm to 10 μm) and air voids (above 10 μm)^{7,8}. Gel pores are intrinsic to Calcium Silicate Hydrates (designed as C-S-H in cement notation), capillary pores are created by chemical shrinkage, i.e., by reduction of volume occupied by the solid phases once they are hydrated, and air voids corresponds to air trapped during hydrated cement paste formation^{6,9,10}.

It is well established that cement leaching and dissolution of cement hydrates (i.e. primary cement phases) result in an increase of the porosity and changes in the pore structure. These phenomena result in a porosity gradient from the cement core to the surface altered layer¹. Cement pore structure plays a fundamental role in the transport processes of elements (major and trace elements, e.g. metals) within the cement matrix and hence their potential release in the environment. Accurate description of the heterogeneity of the cement pore structure of the altered layers remains a challenging goal, but necessary to help understanding the cement long-term performance.

A variety of experimental techniques such as mercury intrusion porosimetry (MIP), scanning electron microscopy (SEM) and gas adsorption techniques have been used to characterize the pore structure of cement-based materials whether freshly hydrated, or altered^{5,9,11-13}. MIP is able to quantify almost all cement pore size range from few nm to 375 μm ⁶. All these techniques provide basic information (porosity, pore sizes) but are too constraining to assess precisely pore connectivity and spatial heterogeneity of the porosity. For instance MIP is not able to characterize the porosity heterogeneity along the altered profile and therefore, is usually used to characterize the porosity of unaltered core⁵.

The ideal methodology to assess spatial heterogeneity of internal pore structure would reach the following performances: three-dimensional (3D), non-destructive and spatially-resolved investigation (non-bulk dependent), no constraining specific specimen preparation requirement (e.g. drying), direct measurement without interpolation or hypothesis on pore

geometry and a sufficient high spatial resolution to detect all size range of cement pores including gel pores, i.e. a nano-scale resolution. Considering all this, X-ray Computed Tomography (CT) appears to be a good candidate that reaches most of these requirements. This non-destructive technique provides 3D images that can be processed and analyzed to get morphological information of the cement pore network such as pore shapes, sizes and pore connectivity and tortuosity¹⁴⁻¹⁷. Micro-CT has been used for many years to assess the pore structures of various materials such as soils, bones, ceramics and even cements¹⁸⁻²².

Over the last years, spatial resolution of the technique improved and reached values lower than 1 μm as the capabilities of the optics used to focus the beam have increased. The resolution of the CT images depends on the spot size of the X-ray source, the optics used for the magnification and the resolution of the detector.

A recent study revealed the efficiency of synchrotron-based micro-CT (i.e. CT with a spatial resolution of the order of a micron and an effective voxel size of 500 nm) to characterize the porosity profile within leached cements²³. The authors quantified porosity and pore connectivity of altered cements at various deterioration states. They also extracted the tortuosity of the pore network by random simulation.

However, spatial resolution reached by micro-CT remains insufficient to visualize gel pores and a majority of capillary pores. As a result, porosity of cement is generally largely under-estimated in studies based on micro-CT compared to porosity determined using MIP for instance¹⁴. This is due to the fact that the spatial resolutions used were usually much larger than the smallest pores²⁴.

Gallucci et al. reported that porosity and pore connectivity of cement measured by micro-CT strongly depend on the voxel size (spatial resolution)²⁵. Indeed they showed that a decrease in the voxel size (from 2.67 to 2, 1.34 and 0.67 μm) induces an increase of the calculated pore network connectivity (from 0 to 66, 82 and 95 % respectively) and calculated porosity (from 5,03 to 6,63, 11,48, and 18,6 % respectively).

To the best of our knowledge the smallest voxel size used to characterize cement porosity by X-ray CT is 500 nm^{23,25} which is not small enough to detect the smallest pores (i.e. gel pores). It is then clear that the spatial resolution of the X-ray micro-CT represents a key issue in characterizing the cement pore network. The best resolutions are generally achieved using synchrotron-based CT^{23,25,26}; however access to synchrotron beamlines is highly competitive and can be a strong limitation to many users. Recently a new generation of laboratory-based nano-CT has been developed and provides nanometer-scale resolution^{27,28}. Despite the fact that lab-setup do not beneficiate from a monochromatic beam

and high x-ray coherency, potentially causing some artifacts such as beam hardening, laboratory-based nano-CT represents a neat alternative to synchrotron-based X-ray CT.

In this paper, we present results of cement pore structure investigation carried-out on leached cement paste. A multi-scale approach coupling X-ray micro and nano-CT was used to characterize the heterogeneous spatial distribution of porosity from an altered surface layer to an unaltered cement core. This approach allows visualizing and quantifying in 3D the pore network at large observation scale from tens of nanometers to few micrometers. Image processing and thresholding step²⁹ (to isolate void phase from solid phase) previously published for micro-CT study have been adapted to nano-CT scans. The quantification of the porosity, pore connectivity and pore size distribution was performed using a 3D morphological software (iMorph)³⁰.

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Materials:

Anhydrous white Portland Cement (PC) was hydrated with Ultra Pure Water (UPW) at a water-to-cement weight ratio of 0.5 and molded in a cylindrical tube. High water-to-cement weight ratio was selected to increase the porosity of the initial cement paste and therefore enhance leaching effects on the pore network. Curing step was performed in a sealed container for 28 days to produce hardened cement paste. Cylindrical pellets of cement paste (diameter × height = 25 × 10 mm) were then obtained by cutting with a diamond wire saw and polishing the edges to remove specific border surface crystallization and defects.

2.2.2 Chemical and mineralogical characterization of the hardened cement paste.

The chemical composition of PC was obtained by ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) after mineralization (alkaline digestion). The crystallized phases of the cement unaltered core and altered layer at the cement surface (isolated from unaltered core by sanding were identified by X-ray diffraction (XRD) using a X'Pert-Pro PANalytical X-ray diffractometer equipped with a cobalt source ($\lambda=1.79\text{\AA}$) and operating at 40 kV and 40 mA. Each sample was previously ground in an agate mortar and scanned over a 2θ range of $5-80^\circ$ with a counting time of 10 s per 0.033° step.

2.2.3 Aging protocol.

A static leaching test (batch test) was used to simulate high level of cement alteration to obtain an altered layer with a significant porosity gradient from the surface to the unaltered cement core¹. Batch tests were performed during seven days at Liquid-to-Solid-weight ratio

(L/S) of 100 with UPW. Altered cement pellets were dried under glove box in N₂ atmosphere to avoid secondary surface carbonation⁵. Samples were then embedded in epoxy resin (araldite AY 103 mixed with hardener Hy 956) to preserve the structure of the very porous and friable altered surface layer.

Two samples with different sizes were prepared for micro and nano-CT to allow sufficient X-ray transmission. Embedded leached cement pellets were cut perpendicularly to the cement surface into two sticks (5x5x15 mm for micro-CT scans and 0.4x0.4x15 mm for nano-CT scans). Obtained sticks are cross-sections of the sample including three layers: the resin, the altered layer at the cement surface and the unaltered core (Figure 2).

2.2.4 X-ray micro and nano-CT.

Micro-CT scans were performed with a microXCT-400 X-ray microscope (Zeiss Xradia) to determine the cement porosity in a large field of view (LFOV) of mm size range, i.e. a representative sample volume including the unaltered core, the altered layer and the resin. Such LFOV enables to measure the thickness of the altered layer characterized by a lower material density (i.e. lower X-ray attenuation) due to higher porosity compare to the core region. Scans were performed at 60 kV (W target) and 150 μA with 1601 projections (angle step of 0.225° from -180 to 180°) and a 6 s exposure time per projection. Data were acquired with a 10X magnification optical objective for a total scan time of 4 hours including the collection of reference images. The voxel size achieved under these conditions was 1.81 μm (x=y=z) and the FOV was 1.85 mm (x=y=z).

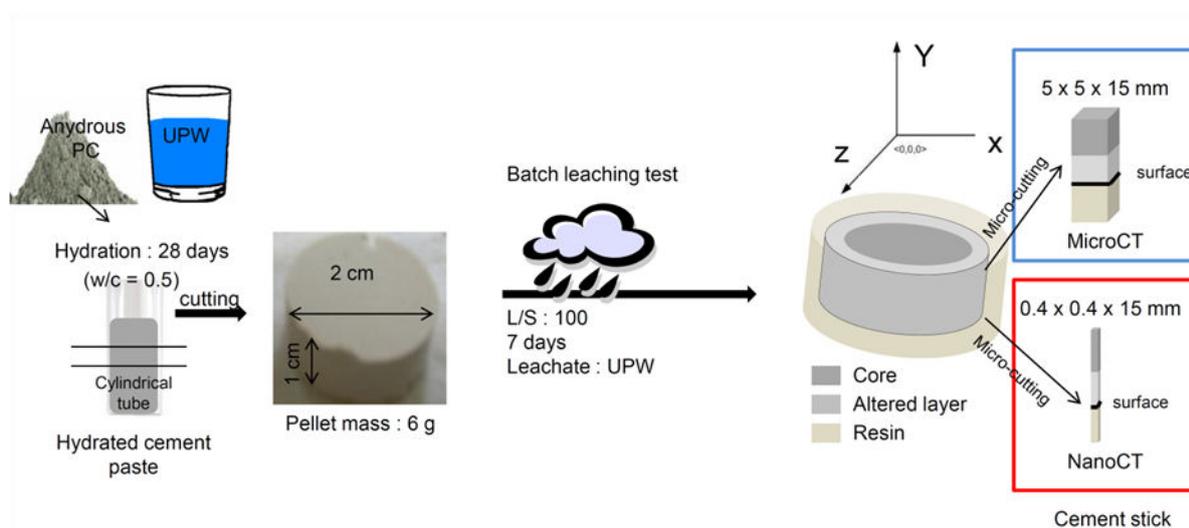


Figure 2 : Sample preparation for micro- and nano-CT analysis

The nano-CT scans of the leached cement were obtained using an UltraXRM-L200 3D X-ray microscope (Zeiss Xradia). Four nano-CT scans were recorded at various positions

from the surface to the core to assess the porosity heterogeneity along the cement profile as detailed below. The spatial resolution of this equipment is unique at the laboratory scale and reaches 150 nm using a Fresnel zone plate to focus the transmitted beam on a scintillator plate in front of a 20x optical device. A copper X-ray source (rotating anode) produces a polychromatic beam with a maximum intensity at energy of 8.048 keV (Cu $K\alpha$ X-ray emission). Scans were recorded with 901 projections from -90 to 90° with an angle step of 0.16° and an exposure time of 40 s per projection for a total scanning time of 12 hours per FOV including the collection of reference images. The corresponding optical magnification is 200 with a voxel size of 63.5 nm and a FOV of 65 μm ($x=y=z$).

For micro and nano-CT scans, each voxel was characterized by its Gray Scale Value (GSV) ranging from 0 to 65536 for a 16-bit image, depending on the X-ray attenuation by the sample. An increase of the GSV corresponds to higher X-ray Attenuation [26].

2.2.5 3D Image processing and analysis:

Reconstruction of the 3D volume was performed using the *XMReconstructed-Parallel bean-9.0.6445* software using a filtered back projection algorithm. Pore network investigation (porosity, pore connectivity and pore network morphology measurements) requires the development and application of a rigorous image processing and analysis procedure. The multiple steps of the procedure that was applied on the reconstructed volume are represented in Figure 3.

To avoid edge effects due to micro-cutting, Volumes of Interest (VOI) were extracted from the reconstructed volume at various positions. From micro-CT scan, a VOI centered in the unaltered core and a VOI centered in the altered layer were extracted, with sizes limited to 223 x 386 x 396 voxels (x, y, z) and 223 x 386 x 386 voxels (x, y, z) respectively. The VOI positions for nano-CT were selected based on the micro-CT dataset. Justification for every VOI position and sizes is detailed further.

Nano-CT reconstructed volumes required a preliminary filtering step before thresholding as their contrast was relatively low compared to micro-CT reconstructed volumes. To enhance the contrast, a Non-Local Means (NLM)³¹ filter with a kernel size of 3 x 3 x 3 voxels was applied using Avizo 8.0 software (FEI VSG) (Figure 4).

Histogram of the volume represents the X-ray attenuation in each voxel (expressed as an arbitrary GSV) of the analyzed volume as function of the number of voxels for each GSV (intensity). Histograms of VOI are exported (GSV ranging from 0 to 65536 for a 16-bit image) and then computed in GSV ranging from 0 to 1024 to facilitate the subsequent thresholding

procedure. Histograms of raw and filtered VOI extracted from a nano-CT scan (centered in cement core) are compared in Figure 5.

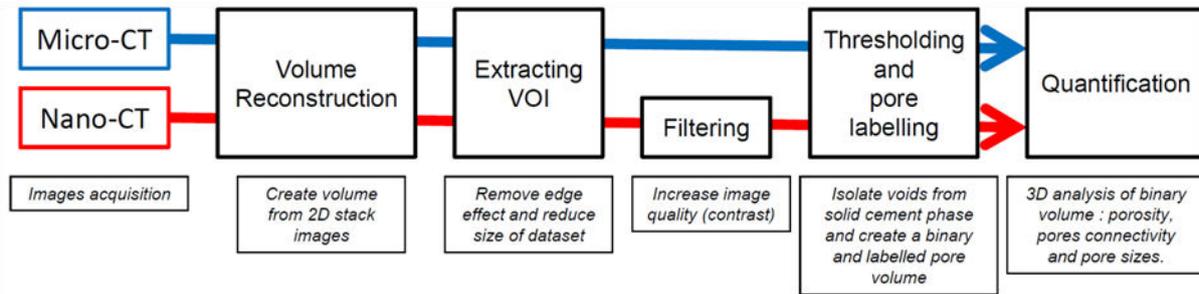


Figure 3 : Steps of 3D image processing and analysis procedure

Filtering step improved the nano-CT image contrast but the thresholding step remains not trivial as the histogram does not clearly exhibit distinct populations (Figure 6)^{32,33}. The objective of the thresholding methodology is to isolate the pores (voids) from the cement solid phases to characterize the pore network. In this regard, the difficulty is to select the threshold value for an optimized segmentation between pores (voids) and C-S-H on a histogram that does not exhibit distinct populations. To differentiate each phase (population) on the histogram we performed a histogram deconvolution by gaussian curves. The thresholding methodology consisted in fitting the filtered histogram with gaussian curves (Figure 6. a, b) using Excel solver. All histograms could be satisfactory fitted with three gaussian curves. Each of them was attributed to one or multiple phases (pores and cement solid phases) based on mineral identification by XRD and their respective calculated linear attenuation coefficient (LAC).

Mineralogical composition of the cement core and the altered layers is summarized in Table 1. Hydrated cement paste is composed of hydrated minerals, mainly calcium silicate hydrates $(\text{CaO})(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ (C-S-H in cement notation), portlandite $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, and non-hydrated minerals such as calcium silicates, $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)$ and $(\text{CaO})_2(\text{SiO}_2)$ (C_3S and C_2S in cement notation, respectively). Leaching process provokes the partial dissolution of portlandite, C-S-H, and complete dissolution of C_2S and C_3S and consequently the precipitation of secondary minerals like calcite (CaCO_3) ³⁴⁻³⁶.

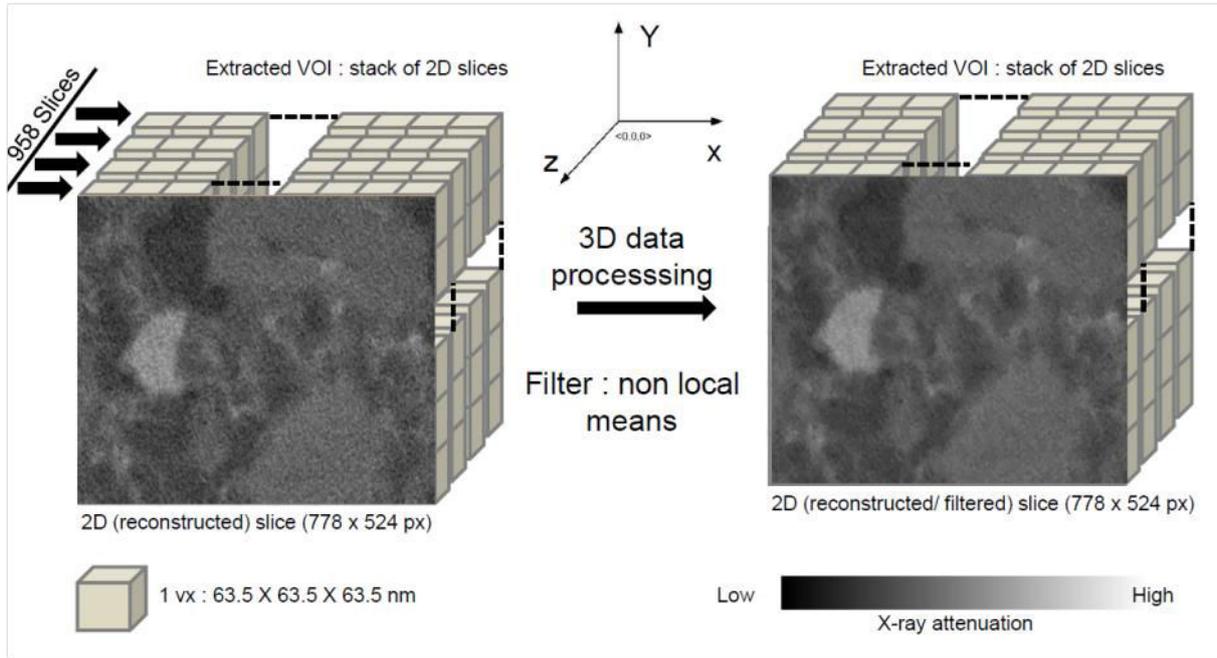


Figure 4 : First step of image processing: Stack of 2D reconstructed slices extracted from nano-CT dataset image of cement core, before (a) and after (b) Non Local Means (NLM) data filtering.

To predict the relative X-ray attenuation of the different phases and identify them on the CT histogram we calculated the theoretical mineral's LAC using the following equation^{26,37}:

$$\left(\frac{\mu(E)}{\rho}\right)_{\text{mineral}} = \sum_i \left[W_i \left(\frac{\mu(E)}{\rho}\right)_i \right]$$

Where W_i is the fraction by weight of elemental constituent;

$\left(\frac{\mu(E)}{\rho}\right)_i$ is the mass attenuation coefficient at a given X-ray energy (E) obtained from the NIST database²⁶. Results of calculated LAC for main minerals identified by XRD are summarized in Table 2.

C-S-H is the major solid phase present in hardened cement paste, with the lowest LAC value. C-S-H is an amorphous mineral with a micro and mesoporosity, with pore sizes lower than 10 nm³⁸. Since voxel size at both micro and nano-scale is larger than C-S-H porosity, grayscale values of C-S-H voxels containing the smallest pores correspond to a mixture of voids (smallest gel pores) and C-S-H mineral. As a consequence, there is no well-defined threshold on the histograms in term of GSV between the voids and C-S-H phases but instead a continuum between the two phases.

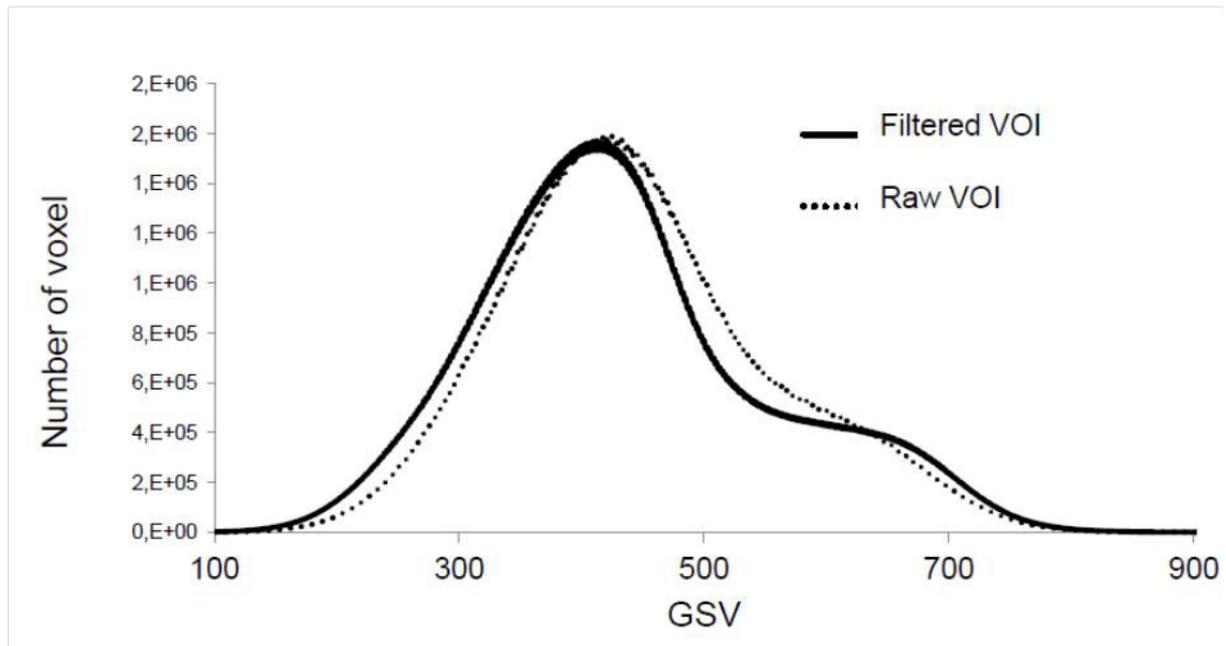


Figure 5 : Histogram of cement core VOI before (raw VOI) and after data filtering (filtered VOI), where x-axes corresponds to the normalized GSV (0-1024) and y-axes corresponds to the intensity (number of voxels).

After deconvolution of the histograms (Figure 6) and considering the calculated LAC, we can assume that the first gaussian curve corresponds to the pore phase, the second gaussian population can be attributed to a mixture of hydrated phase, C-S-H portlandite and calcite and the third gaussian population to anhydrous minerals (C_3S and C_2S). Figure 6 illustrates the thresholding method applied to nano-CT VOI centered in the cement core and in the altered layer at 400 μm from the cement surface. It is worth noting that the third gaussian curve almost disappeared in the histogram of altered layer VOI which is consistent with the dissolution process of the nonhydrated minerals.

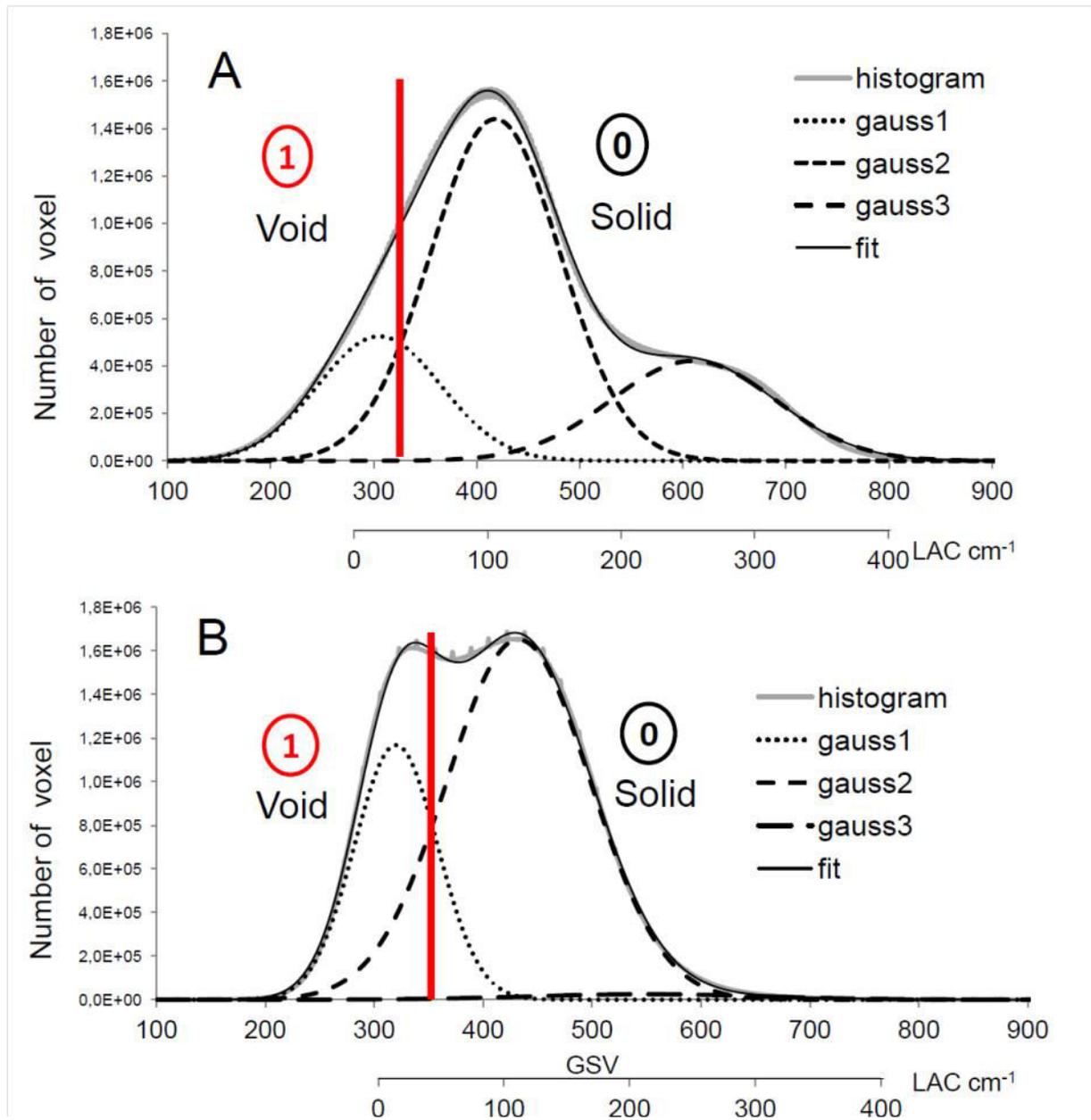


Figure 6 : Thresholding method applied to VOI for pores (void, binary value =1) and solid phases (binary value = 0) segmentation. (A) unaltered core and (B) altered layer (VOI centered at 400 μm from the surface, see Figure 7). Histogram of the filtered volume is compared to the sum (fit) of the three calculated gaussian curves (gauss1,2 and 3) attributed to pores, hydrated, and non-hydrated phases, respectively.

The threshold value defining the frontier between the pores and the cement material is set at the intersection between the gaussian curve attributed to void (called gauss1) and the gaussian curve attributed to hydrated mineral C-S-H and portlandite (called gauss2) (red line in Figure 6). Same procedure was applied to micro-CT VOI. The standard deviation associated with the threshold values was determined by analyzing the fit quality as detailed in the supporting information. The associated standard deviations for porosity and pore connectivity values are listed on Table 4.

The output of this pore segmentation is a binary VOI where the pores and the solid matrix are imaged as white (binary value = 1) and black (binary value = 0) voxels respectively.

The resulting binary VOI have been cleaned through successive 3D morphological operator (binary filter) in order to remove disconnected solid structures, corresponding to solid in suspension in the pore phase²⁹.

2.2.6 Porosity and pore morphology

Macroscopic characterization of the pore network such as porosity, pore connectivity, channel size that are used to describe the texture of porous media was performed using the iMorph software²⁹. iMorph allows the description and quantification of the 3D pore network structure.

		Core	Altered layer
Anhydrous minerals	C3S	X	
	C2S	X	
Hydrated minerals	Ettringite	X	
	C-S-H	X	X
	Portlandite	X	X
Secondary minerals	Ettringite		X
	Calcite		X

Table 1: XRD mineralogical identification in the cement core and in the altered layer

The first step of binary images analysis aimed at characterizing the porosity and pore connectivity. Porosity is the percentage of void voxels in the VOI. After pore labeling, pore connectivity was quantified from the volume of the largest interconnected pore. Pore connectivity was defined as the number of void voxels in the largest percolating pore cluster divided by the total number of void voxels in the VOI. Thus, a pore connectivity of 1.0 indicates that all void voxels in the segmented porosity are interconnected.

	Chemical formula	Density	LAC (cm ⁻¹)
Void	80% N ₂ , 20% O ₂	0.0012	0.01
<i>C-S-H</i>	(CaO) (SiO ₂) (H ₂ O) ₄	2.1	121.7
<i>Calcite</i>	CaCO ₃	2.6	195.5
<i>Portlandite</i>	Ca(OH) ₂	2.2	235.1
<i>C₂S</i>	Ca ₂ SiO ₄	3.3	334.3
<i>C₃S</i>	Ca ₃ SiO ₅	3.2	341.0

Table 2 : Chemical composition, densities and linear attenuation coefficients (LAC) of void (dark) and main cement solid phases identified by XRD (assigned to 2 main groups: non-hydrated (light grey) and hydrated phases (dark grey), calculated for a 8 keV beam energy.(a)²⁶.

The second step of analysis aimed at performing a morphological and granulometric analysis of the pore network. For every voxel in a void phase we calculated the diameter of the maximal ball including the void phase at this position (i.e. containing this voxel). This diameter is called aperture diameter. The volumetric distribution of the aperture diameter is used to obtain the granulometric distribution of the void phase²⁹. This 3D information is essential to assess the physico-chemical properties of cement such as strength, permeability, barrier properties and ion diffusion coefficient through the altered layer.

Initial chemical composition of anhydrous cement (wt.%)

OM	LOI	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Sum (%)
1.9	1.7	5.1	65.2	0.3	0.1	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	23.2	2.9	101.1

Table 3 : Portland cement (PC) chemical composition expressed as oxides in mass percentage obtained after PC mineralization (alkaline digestion) by ICP-AES (Jobin Yvon Ultima-C) analysis (OM : Organic Matter, LOI : Lost Oxygen Index).

2.3 Results and discussion:

2.3.1 Cement chemical and mineralogical characterization

Cement chemical composition is summarized in Table 3. 93.5 % of anhydrous cement mass is mainly composed of calcium, silica and aluminum.

Cement mineral composition obtained by XRD (Table 1) in the core and in the altered layers confirms that dissolution and reprecipitation processes occur in the altered layer. These known processes are extensively described elsewhere^{1,3}.

2.3.2 Determination of the altered layer thickness.

A representative micro-CT 2D reconstructed slice, perpendicular to the cement surface, is represented in Figure 7. It illustrates the variation of X-ray attenuation (expressed in GSV) in the cement showing the distribution of less dense (darker voxel) and denser areas (brighter voxels). As expected, an altered layer with a lower X-ray attenuation, attributed to an increase of porosity, is observed at the cement surface along the Y profile (perpendicular to cement surface) (Figure 7). X-ray attenuation profile is slightly oscillating around an average value of 100 within the cement core until 1100 μm from the cement surface revealing the unaltered area (Figure 7). Then, X-ray attenuation decreases non-monotonously from 1100 μm to the cement surface revealing the presence of an altered layer. These observations led us to define two VOI (white squares in Figure 7) in the micro-CT dataset corresponding to the cement core and the altered layer for 3D pore network characterization at the micro-scale.

Based on micro-CT characterization, X-ray nano-CT scans were performed at different positions from the cement surface (red squares in Figure 7); three FOV were centered in the altered layer at 20, 110 and 400 μm respectively from the cement surface to obtain the porosity profile along the altered layer. One nano-CT scan was also performed in the unaltered cement core at 1300 μm from the cement surface to characterize unaltered cement pore structure.

2.3.3 Quantification of porosity and pore connectivity at both scales.

Measured porosity and pore connectivity of each VOI at both resolution scales are summarized in Table 4. Measured porosity and pore connectivity depend on the spatial resolution and voxel size used during the X-ray CT scans. A robust analysis of the pore volume may require more than one voxel (at least two), thus the measurable pore size is estimated to be 130 nm and 3.62 μm by nano-CT and micro-CT respectively.

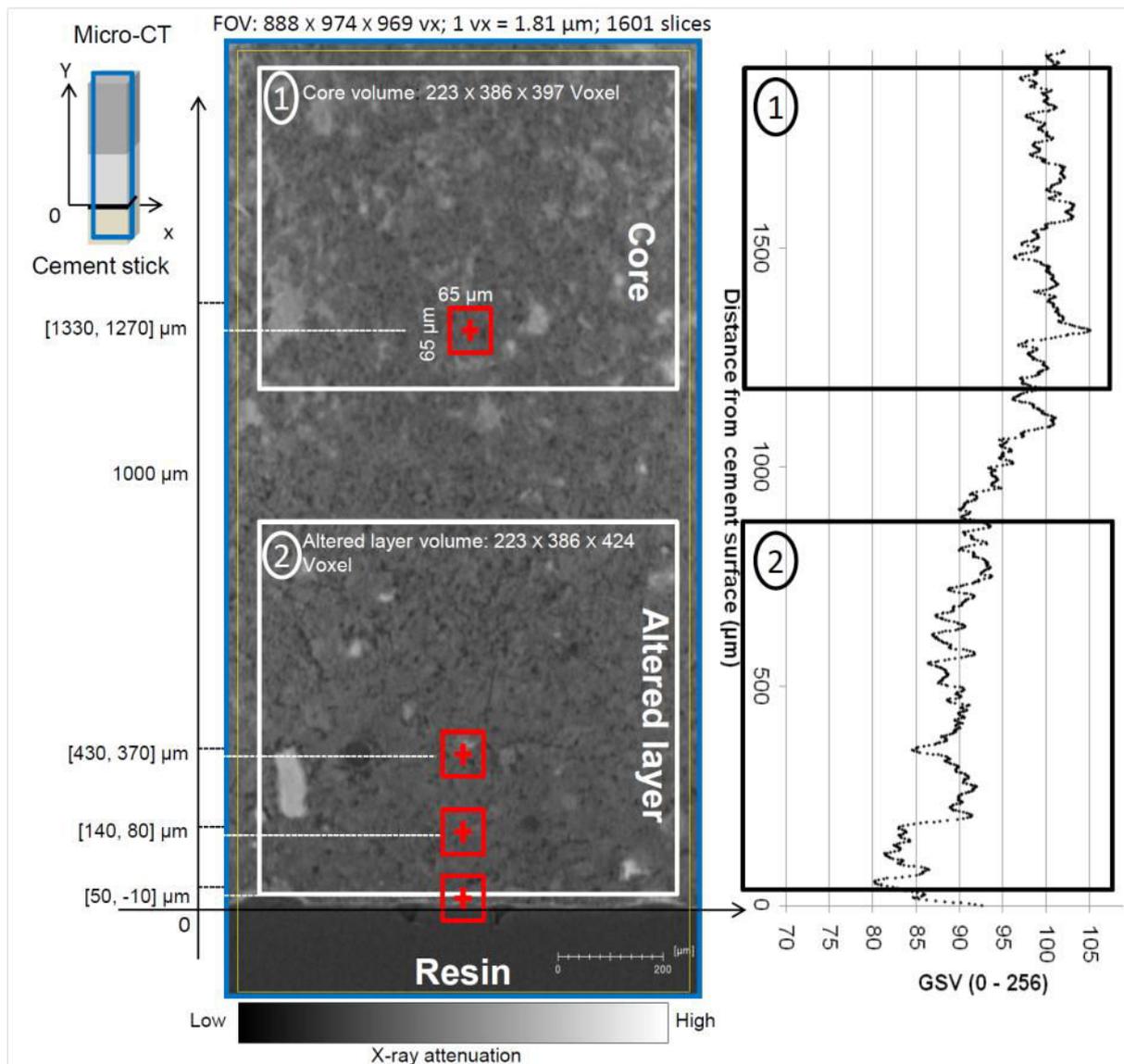


Figure 7 : Reconstructed 2D slice of X-ray micro-CT analysis (left) where (1) represents the VOI for the core and (2) the VOI for the altered layer. Red squares show the positions of the FOV that was chosen for the nano-CT analysis. X-ray attenuation evolution along the Y profile of the 2D reconstructed slice (right).

In the literature, cement 3D structure has been studied by micro-CT but always with a voxel size larger than 500 nm. The calculated porosity vary as function of voxel size, thus, the authors reported cement porosity between 9%, 3% and 1.28% for a voxel size of 0.5, 0.68 and 5 µm respectively^{16,23,25}. Our micro-CT measurements (voxel size=1.81 µm) lead to a calculated porosity of 1.8% in the cement core, in agreement with previous studies. This result confirms that micro-CT is not sensitive enough to detect the smallest pores that represent up to 70-90% of the whole pore volume of the cement paste according to MIP results⁶.

	Core	Altered layer		
Micro-CT (1vx=1.81µm) VOI center position from cement surface	1450 µm	350 µm		
Porosity (%)	1.8 ± 0.2	6.1 ± 0.3		
Pore connectivity (%)	0.14 ± 0.01	0.24 ± 0.01		
Nano-CT (1vx= 63.5 nm) VOI center position from cement surface	1300µm	400 µm	115 µm	20 µm
Porosity (%)	17.0 ± 0.3	32.2 ± 0.4	31.1 ± 0.5	57.9 ± 1.2
Pore connectivity (%)	0.92 ± 0.17	0.97 ± 0.15	0.98 ± 0.19	1.0± 0.01

Table 4 : Porosity and pore connectivity obtained from the analysis of micro (grey) and nano CT (white) scans.

However, cement core porosity calculated from the nano-CT scan is higher and reaches 17%. This first result of cement porosity obtained by nano-CT with a pore size detectability of 130 nm is still too large to investigate the smallest gel pores (few to 200 nm). However all the capillary pores of the cement paste can be characterized. MIP is able to detect pore sizes between few nm up to hundreds of µm^{6,39}, i.e. the whole range of cement porosity even though the ink-bottle effects tend to underestimate the pore size³⁹. Cement paste (w/c=0.5) characterized by MIP present a cement core porosity ranging from 27.8 to 31%^{6,40}. At the nano-scale resolution almost 60% of the entire pore volume is detected according to MIP results. The investigated pore size ranging from 130 nm to 100 µm is particularly important since associated with most of the short-term diffusion release mechanisms.

One of the most valuable results obtained by nano-CT is the spatial sensitivity of the pore structures and connectivity. Figure 8 shows a spatial variability at the nano-scale. We were able to map connected and unconnected pore volume in a VOI of 65 µm side. Labeled volume shows a 3D surface rendering of pores in cement core where pink voxels correspond to the biggest connected void volume while smaller isolated pores are labeled using other colors (Figure 8, B).

Pore connectivity in the core was measured to be 14% and 92% at the micro and nano scale respectively. The pore connectivity calculated in the cement core from a nano-CT scan with a voxel size of 63.5 nm confirms the trend highlighted by Galluci et al.²⁵ that shows that a decrease of the voxel size increases calculated pore connectivity (Table 4)²⁵.

2.3.4 Heterogeneity along the porosity profile in leached cement

Porosity along the cement profile is characterized by a high level of variability. Porosity calculated from micro-CT (aperture diameter larger than $3.62\ \mu\text{m}$) increases from 1.8% in the core to 6.1% in the altered layer (VOI of about $0.2\ \text{mm}^3$) (Table 4). Porosity calculated from the nano-CT scans (pore size diameter larger than $130\ \text{nm}$) increased from 17.0 to 32.2; 31.1 and 57.9 % in the core ($1300\ \mu\text{m}$) and at 400; 110 and $20\ \mu\text{m}$ from the cement surface, respectively (VOI of $5 \times 10^4\ \mu\text{m}^3$ at $20\ \mu\text{m}$ and $1 \times 10^5\ \mu\text{m}^3$ 110, 400 and $1300\ \mu\text{m}$ from the cement surface). At the two scales, porosity and pore connectivity are higher in the altered layer compared to the core, reaching maximum values at the cement surface (nano-scale). Similar results were obtained with a voxel size of $500\ \text{nm}^3$.

The effect of the alteration on the increase of cement porosity is known for long time. Indeed it is known that new pores are formed in the altered layer after dissolution of cement minerals like anhydrous (C2S, C3S) or hydrated minerals (C-S-H, ettringite and portlandite). Anhydrous minerals and portlandite are characterized by a size of few μm and C-S-H is an amorphous mineral with internal nano-scale porosity⁵. New pores at the micro-scale could be the result of portlandite and anhydrous mineral dissolution, while at the nano-scale, new pores could also be the result of C-S-H dissolution (incongruent dissolution leading to a decrease of its Ca/Si ratio, C-S-H decalcification). At the nano-scale resolution, results confirmed the presence of a porosity gradient along the altered layer, and put in evidence, the presence of a very altered layer in the first $30\ \mu\text{m}$ of the cement surface where the average porosity is 58 % (table 4).

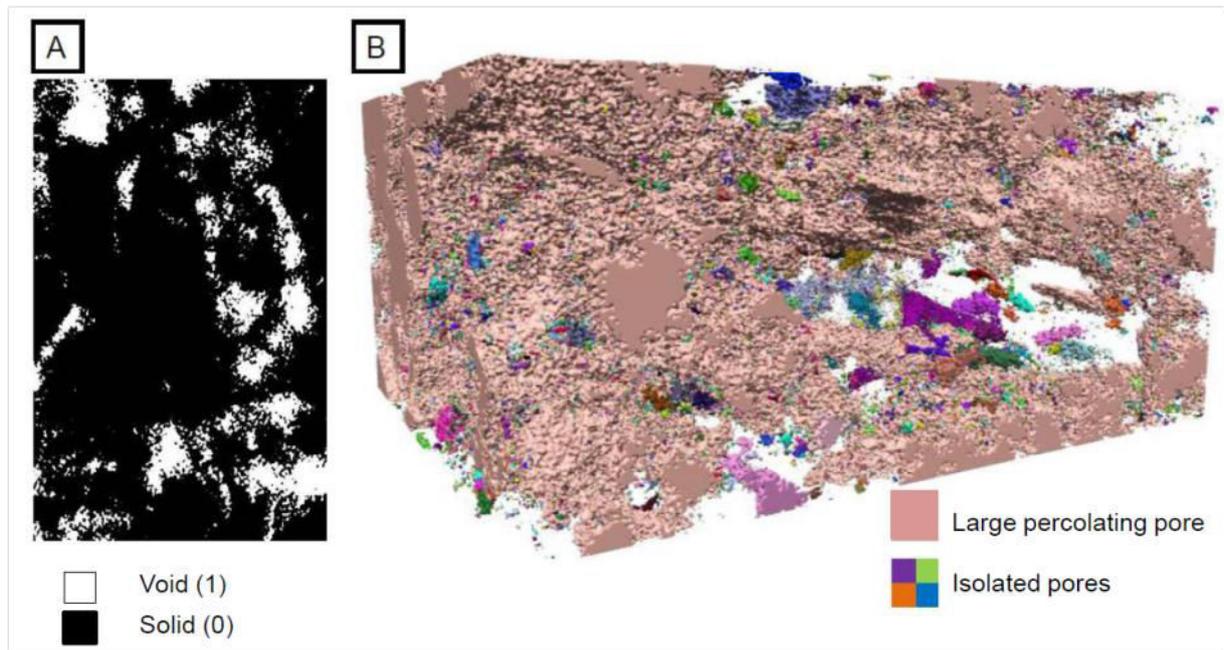


Figure 8 : Typical binary image (778 x 524 px) of cement core by nano-CT (A) and its corresponding 3D labeled volume of the different pores (B). The porosity is 17% and pore connectivity is 92%.

Even though average values (calculated values from each VOI defined previously) are interesting and confirm the strong evolution of porosity from the core to the altered surface, it is worth analyzing the spatial variability at both scales of investigation (Figure 9). The porosity profile is calculated along the y axis (parallel to cement surface) for each VOI (Figure 9, micro-scale at the top and nano-scale at the bottom). Each porosity value corresponds to average porosity per 2D binary slice with a thickness of 63.5 nm and 1.81 μm for nano and micro-CT, respectively. In the cement core, the spatial variability of porosity with an aperture diameter larger than 3.62 μm (calculated by micro-CT) revealed two trends. First, intense porosity peaks with a Full Width at Half Maximum (FWHM) larger than 50 μm can be seen. These large areas of high porosity values (e.g. zones B and C in Figure 9) can be associated with air voids and are responsible for large porosity variation across the 700 μm profile (between 1100 to 1800 μm from cement water interface) (Figure 9, top). Then, between these features a second trend can be observed with a more limited spatial variability. For instance the zone between 1200 and 1400 μm from the cement surface is slightly oscillating around an average value of 1.5%. A linear fit ($y = A + Bx$) of this part of the curve (slope = -6×10^{-4}) enabled the calculation of a standard deviation of 0.2. A similar calculation on the entire curve with a linear fit (slope = -5×10^{-5}) lead to an average value of 1.8% porosity with a much higher standard deviation (SD) of 1.0, mainly due to air voids.

In the altered layer the porosity curve was fitted with a tendency curve ($y = A + B\sqrt{x}$) simulating a diffusive profile according to the Ca diffusion phenomenon during leaching

process¹ (Figure 9, top left). While porosity values are oscillating around a stable average value in the core, the general trend increases in the altered surface as it get closer to the cement surface. With a diffusive profile, the calculated standard deviation obtained on the whole profile reaches 1.3 with porosity increasing from 4 to 10 %. However, as for the core porosity profile, the intense peak observed around 300 μm from the surface can be associated with large air void areas (zone A in Figure 9) leading to an increase of the spatial variability. The analysis of the standard deviation between 0-200 μm and 400-620 μm from the cement surface where no large porosity peak exist, revealed a SD value of 1.0 and 0.5 respectively around a square root tendency curve to be compared with a standard deviation of 0.2 in the core.

Despite the difficulty to measure standard deviation, it seems that the spatial variability increases from the core to the surface for the pores larger than 3.62 μm .

The porosity spatial variability detected by nano-CT is more difficult to evaluate. Indeed at this spatial resolution, porosity profiles cannot be fitted with tendency curves. However the VOI centered at 20 μm from cement surface exhibits a clear porosity gradient from about 45% at 30 μm from the cement surface up to 73% at the cement surface. Such porosity increase at the very cement surface is well described and only detectable using nanometric spatial resolution (nano-CT).

2.3.5 Pore size distribution (granulometric analysis of the pore network)

Due to a complex shape of interconnected pores, it is not adapted to assimilate them as single simple geometric shapes. Classically, the measure of channel size consists in fitting interconnected pores with a single idealized geometric shape (ellipsoid, sphere...) and then extracting the geometrical parameters⁴⁰. Obviously, one interconnected pore can present a large variety of granulometry distribution that needs to be accounted for using an adequate approach.

The aperture diameter as a function of its corresponding % volume for both nano and micro-CT is shown in Figure 10. It is worth emphasizing that porosity volume (calculated previously from binary dataset) and sum of volume corresponding to each pore size calculated from granulometry method are equal (64468300 voxels) proving the robustness of the method used.

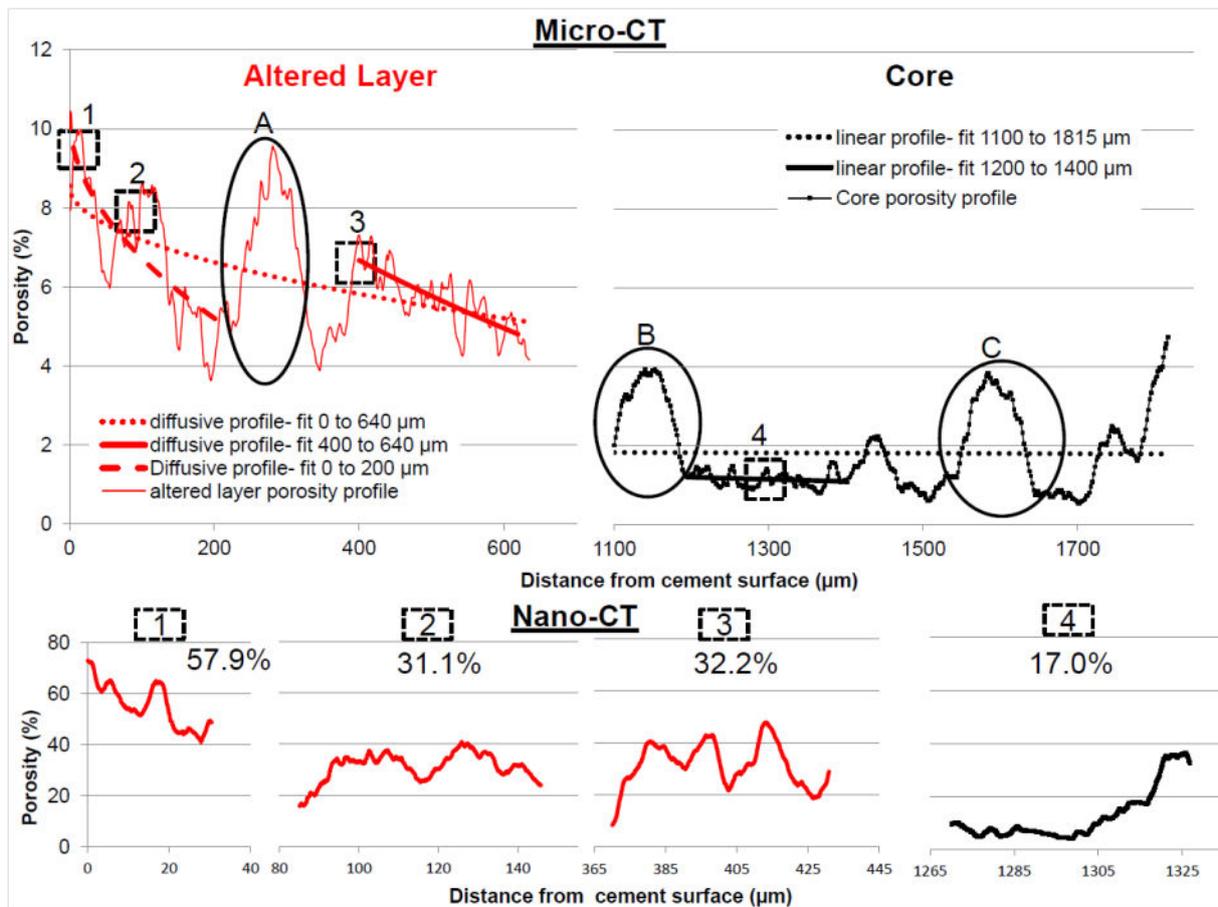


Figure 9 : Top) Porosity profile (step: 1.81 μm) at the micro-scale of Figure 7. Tendency curves are shown (linear interpolation in the core and diffusive profile in the altered layer (square root fit). Bottom) Porosity profile 1,2,3 and 4 (step: 63.5 nm) at 20, 115, 400 and 1300 μm , respectively from the cement surface extracted from nano-CT volume (average porosity values are given for each four VOI).

For Nano-CT results, each aperture diameter distribution shows a log-normal distribution with a maximum at low pore sizes (250 to 400 nm) along the cement profile. Median of porosity volume corresponds to pore sizes of 1 micron at 1300 and 400 μm from the cement surface; 889 nm at 115 μm and 762 nm at 20 μm from the cement surface. The ninth deciles of the porosity volume corresponds to pores with a size smaller than 4.01; 4.40; 4.30 and 3.05 μm at 1300; 400; 115 and 20 μm respectively from the cement surface. Even if the porosity is higher at 400 and 115 μm from the cement surface than in the core, the aperture diameter is in the same size range. However, based on the median and ninth decile values, the new pores created after leaching at the cement surface (20 μm from the cement surface) are smaller than in the other VOI. Two simultaneous leaching processes could explain this observation. Part of the pores could be partially filled with secondary mineral formation like calcite (observed by XRD) and new small pores could be attributed to a high level of C-S-H degradation. Gel pores intrinsic to C-S-H mineral are characterized by a pore size smaller than 0.2 μm ³³. The C-S-H decalcification could increase the size of the gel pores

and make them visible at the nano-CT resolution. It could explain the high increase of porosity at the cement surface characterized by a smaller aperture diameter.

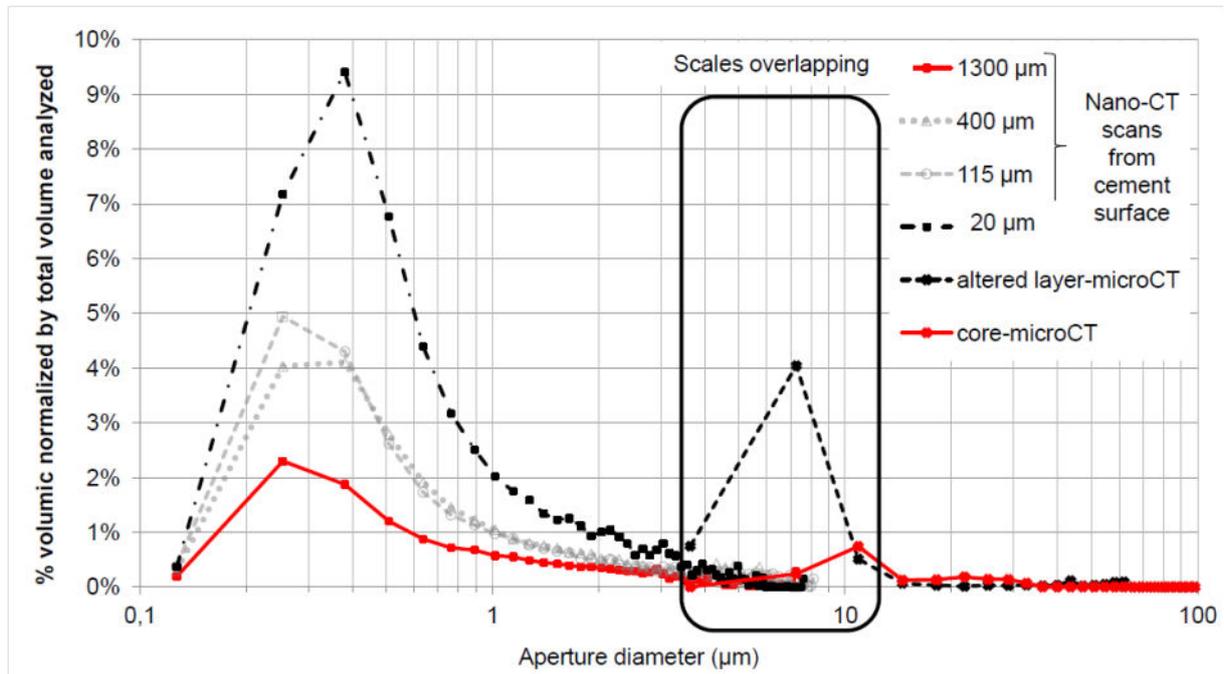


Figure 10 : Distribution of aperture diameter along the porosity profile from nano-CT scans at 1300, 400, 115 and 20 µm from the cement surface and micro-CT (core and altered layer (zones 1 and 2 c.f. Figure 7)).

The presence of this very altered layer at the cement surface was previously demonstrated in other studies^{1,38}. Authors described a very altered layer named gel layer characterized by low calcium content. It is explained by a complete dissolution of anhydrous minerals, portlandite and decalcification of C-S-H.

However Figure 10 revealed that nano-CT is not statistically sensitive to the pore size larger than few microns. Indeed it is worth comparing the overlapping zone with pore aperture diameters from 3.6 to 10 µm. It is clear that while Nano-CT does not detect high fraction of pores with such aperture diameter, micro-CT results revealed that the pores with aperture diameter of ~7 µm represent up to 4% in the altered layer. Therefore even if the highest spatial resolution (nano-scale) is essential to investigate the smallest pores, the price is that the total FOV is limited to few tens of micrometers. Therefore there is a crucial necessity of multi-scale observation including largest spatial resolution (micro-scale) to cover the whole pore size range of cement paste.

2.4 Conclusions:

The study clearly demonstrated for the first time the advantages and benefits of combining multi-scale X-ray CT to characterize pore network of an altered cement paste. Coupling micro-CT and nano-CT offers the possibility to extract qualitative and quantitative 3D informations on the cement pore network at two complementary scales, ie detectable aperture diameter from 130 nm to hundreds micron. Micro-CT scan allows investigating large areas of cement including the whole altered layer and reveal the presence of an altered layer of about 1 mm. Micro-CT enables then to locate relevant VOI within the altered area for the nano-CT analysis.

Nano-CT analysis of cement materials with a voxel size of 63.5 nm (performed in this study at lab-scale) increases by a factor of 8 the spatial resolution compared to laboratory and synchrotron micro-CT data already published. It is a step forward in the characterization of the 3D spatial distribution of very fine pores such as part of the gel pores and all capillary pores that was not achievable in previous micro-CT studies.

Results show high spatial variability of micro and nano pore structures from the core to the altered layer. The porosity composed of pores with an aperture diameter between 130 nm and 3.62 μm increases 3 times in the altered layer from 17% in the core to 58 % at the cement surface (nano-CT results). Nano-CT scan highlights a very altered layer with a 30 μm thickness where voids (larger than 130 nm) is the major phase. For the very first time we are able to characterize a porosity as high as 70% at the cement surface, thanks to non destructive and spatially resolved CT method. However the median of the aperture pore volume is the lowest at the cement surface, probably caused by calcite precipitation. The pore connectivity of the largest aperture diameter (micro-CT) remained low in the core (14%) and slightly increased in the altered layer (24%). In contrary, the smallest aperture diameter pores (nano-CT) the pore connectivity is extremely high even in the core (92%). The important discrepancy between the connectivity measured at the two scales shows that the connectivity is mainly achieved through small pores.

The first complete 3D structure profile characterization at the micro and nano-scale of leached cement is a step forward in the understanding of the durability of altered cements.

2.5 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Provence-Alpes-Côte d'Azur Region (France), INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques - France) for financial support. This work is a contribution to the Labex Serenade (n° ANR-11-LABX-0064) funded by the « Investissements d'Avenir» French Government program of the French National Research Agency (ANR) through the A*MIDEX project (n° ANR-11-IDEX-0001-02) and the French X-ray CT platform called Nano-ID was funded by the EQUIPEX project ANR-10-EQPX-39-01. This also benefited from the support from the competitiveness cluster 'Pole Risques' (Aix-en-Provence – France).



3 Bilan du chapitre

L'étude a clairement démontré pour la première fois les avantages de combiner la micro et nanotomographie aux rayons X pour caractériser le réseau poral du ciment altéré. Le couplage micro et nano-CT offre la possibilité d'extraire des informations 3D qualitatives et quantitatives sur le réseau poral du ciment à deux échelles complémentaires. Les analyses permettent de quantifier des tailles de pores de 130 nm à plusieurs dizaine de microns.

- La micro-CT permet l'analyse de FOV millimétrique en adéquation avec la taille de la zone altérée détectée.

- La nano-CT permet l'analyse 3D de pores très fins, comme une partie des pores gel et tous les pores capillaires, ce qui ne était pas possible dans les études effectuées par micro-CT préalablement publiées.

- Les résultats montrent une forte variabilité spatiale de la structure des pores le long de la zone altérée. Aux deux résolutions d'analyse, la porosité augmente d'un facteur 3 dans la zone altérée en comparaison du cœur non altéré. Pour la toute première fois, nous sommes en mesure de caractériser une porosité aussi élevée que 70% à la surface de ciment, grâce à la méthode non destructive et résolue spatialement de tomographie aux rayons X. L'analyse de l'interface ciment / environnement révèlent ainsi une zone très dégradée.

- La connectivité des pores est de 24% à l'échelle micrométrique mais supérieur à 90 % à l'échelle nanométrique. L'écart entre la connectivité mesurée par micro et nano-CT montre que les pores sont connectés entre-eux par les pores inférieur à 3.81 μm .

- .- La distribution de taille des pores évolue peu le long de la zone altérée, les nouveau pores créent ne sont pas spécifique à une gamme de pore. La distribution granulométrique des pores à l'interface ciment / environnement révèle une proportion plus importante de pores fin en comparaison du cœur non altéré. Cette tendance est supposé liée à la précipitation secondaire de calcite obstruant partiellement les pores.

- Une zone très altérée présent à l'interface ciment / environnement où les vides sont la phase principale est révélée. A l'extrême surface la porosité est supérieure à 70%.

4 Références

- (1) Faucon, P.; Le Bescop, P.; Adenot, F.; Bonville, P.; Jacquinet, J. F.; Pineau, F.; Felix, B. Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cem. Concr. Res.* **1996**, *26* (11), 1707–1715.
- (2) Stewart, M. G.; Wang, X.; Nguyen, M. N. Climate change impact and risks of concrete infrastructure deterioration. *Eng. Struct.* **2011**, *33* (4), 1326–1337.
- (3) Faucon, P.; Adenot, F.; Jacquinet, J. F.; Petit, J. C.; Cabrillac, R.; Jorda, M. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28* (6), 847–857.
- (4) Herve, E.; Care, S.; Seguin, J. P. Influence of the porosity gradient in cement paste matrix on the mechanical behavior of mortar. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40* (7), 1060–1071.
- (5) Haga, K.; Shibata, M.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (5), 943–950.
- (6) Cook, R. A.; Hover, K. . Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29* (6), 933–943.
- (7) Pipilikaki, P.; Beazi-Katsioti, M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23* (5), 1966–1970.
- (8) Hu, J.; Stroeven, P. Local porosity analysis of pore structure in cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (2), 233–242.
- (9) Diamond, S. The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cem. Concr. Compos.* **2004**, *26* (8), 919–933.
- (10) Setter, N.; Roy, D. M. Mechanical features of chemical shrinkage of cement paste. *Cem. Concr. Res.* **1978**, *8* (5), 623–634.
- (11) Stark, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41* (7), 666–678.
- (12) Koleva, D. A.; Hu, J.; Fraaij, A. L. A.; van Breugel, K.; de Wit, J. H. W. Microstructural analysis of plain and reinforced mortars under chloride-induced deterioration. *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37* (4), 604–617.
- (13) Cnudde, V.; Wirzen, A.; Masschaele, B.; Jacobs, P. J. S. Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. *Eng. Geol.* **2009**, *103* (3–4), 76–83.
- (14) Lu, S.; Landis, E. N.; Keane, D. T. X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete. *Mater. Struct.* **2006**, *39* (6), 611–620.
- (15) Yun, T. S.; Kim, K. Y.; Choo, J.; Kang, D. H. Quantifying the distribution of paste-void spacing of hardened cement paste using X-ray computed tomography. *Mater. Charact.* **2012**, *73* (0), 137–143.
- (16) Rattanasak, U.; Kendall, K. Pore structure of cement/pozzolan composites by X-ray microtomography. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (4), 637–640.
- (17) Provis, J. L.; Myers, R. J.; White, C. E.; Rose, V.; van Deventer, J. S. J. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42* (6), 855–864.
- (18) Brew, D. R. M.; de Beer, F. C.; Radebe, M. J.; Nshimirimana, R.; McGlenn, P. J.; Aldridge, L. P.; Payne, T. E. Water transport through cement-based barriers—A

- preliminary study using neutron radiography and tomography. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2009**, 605 (1–2), 163–166.
- (19) Wang, Z. J.; Xiao, J. J. Evaluation of Air Void Distributions of Cement Asphalt Emulsion Mixes Using an X-Ray Computed Tomography Scanner. *J. Test. Eval.* **2012**, 40 (2), 273–280.
- (20) Gupta, G.; Zbib, A.; El-Ghannam, A.; Khraisheh, M.; Zbib, H. Characterization of a novel bioactive composite using advanced X-ray computed tomography. *Compos. Struct.* **2005**, 71 (3-4), 423–428.
- (21) Ketcham, R. A.; Carlson, W. D. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. *Comput. Geosci.* **2001**, 27 (4), 381–400.
- (22) Pierret, A.; Capowiez, Y.; Belzunces, L.; Moran, C. J. 3D reconstruction and quantification of macropores using X-ray computed tomography and image analysis. *Geoderma* **2002**, 106 (3–4), 247–271.
- (23) Sugiyama, T.; Promentilla, M. A. B.; Hitomi, T.; Takeda, N. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. *Cem. Concr. Res.* **2010**, 40 (8), 1265–1270.
- (24) D.A.Bentz, S. M., S. Satterfield, J. Devaney, W. George, P. Ketcham, J. Graham, J. Portterfield, D. Quenard, F. Vallee, H. Sallee, E. Boiler, J. Baruchel. The Visible Cement Data Set. *Natl. Inst. Stand. Technol.* **2002**, 107, 11.
- (25) Gallucci, E.; Scrivener, K.; Groso, A.; Stampanoni, M.; Margaritondo, G. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37 (3), 360–368.
- (26) Promentilla, M. A. B.; Sugiyama, T.; Hitomi, T.; Takeda, N. Characterizing the 3D Pore Structure of Hardened Cement Paste with Synchrotron Microtomography. *J. Adv. Concr. Technol.* **2008**, 6 (2), 273–286.
- (27) Sakdinawat Anne, A., David. Nanoscale X-ray imaging. *Nat Photon* **2010**, 4 (12).
- (28) Withers, P. J. X-ray nanotomography. *Mater. Today* **2007**, 10 (12), 26–34.
- (29) Vicente, J.; Wyart, Y.; Moulin, P. Characterization (two-dimensional-three-dimensional) of ceramic microfiltration membrane by synchrotron radiation: new and abraded membranes. *J. Porous Media* **2013**, 16 (6), 537–545.
- (30) Buades, A.; Coll, B.; Morel, J. A Review of Image Denoising Algorithms, with a New One. *Multiscale Model. Simul.* **2005**, 4 (2), 490–530.
- (31) Houston, A. N.; Otten, W.; Baveye, P. C.; Hapca, S. Adaptive-window indicator kriging: A thresholding method for computed tomography images of porous media. *Comput. Geosci.* **2013**, 54 (0), 239–248.
- (32) Iassonov, P.; Gebrenegus, T.; Tuller, M. Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures. *Water Resour. Res.* **2009**, 45 (9), W09415.
- (33) Allen, A. J. T., Jeffrey J. Jennings, Hamlin M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. *Nat Mater* **2007**, 6 (4).
- (34) Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingston, R. A.; Nonat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cem. Concr. Res.* **2011**, 41 (12), 1208–1223.

- (35) Burlion, N.; Bernard, D.; Chen, D. X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36* (2), 346–357.
- (36) J. H. Hubbel, S. M. S. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements $Z = 1$ to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, Table 3.
- (37) Haga, K.; Shibata, M.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Silicate Anion Structural Change in Calcium Silicate Hydrate Gel on Dissolution of Hydrated Cement. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *39* (5), 540–547.
- (38) Diamond, S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30* (10), 1517–1525.
- (39) Gallé, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31* (10), 1467–1477.
- (40) Stroeven, P.; Hu, J.; Koleva, D. A. Concrete porosimetry: Aspects of feasibility, reliability and economy. *Cem. Concr. Compos.* **2010**, *32* (4), 291–299.

**CHAPITRE 4 : DEVENIR DES NOAA-TiO₂
LORS DU CYCLE DE VIE DU CIMENT
PHOTOCATALYTIQUE**

SOMMAIRE

CHAPITRE 4 : DEVENIR DES NOAA-TiO₂ LORS DU CYCLE DE VIE DU CIMENT PHOTOCATALYTIQUE	155
1 Introduction	155
1.1 Etat des lieux	155
1.2 Objectifs	156
1.3 Résumé étendu de l'article	156
2 Environmental exposure to TiO₂ nanomaterials incorporated in building material	158
2.1 Introduction	160
2.2 Materials and Methods.....	162
2.2.1 Cement preparation	162
2.2.2 Mineralogical analysis.....	163
2.2.3 Particulate and soluble Ti release.....	163
2.2.4 TiO ₂ -NOAA and NDR morphologies.....	165
2.2.5 Altered layer formation kinetics.....	166
2.2.6 Evolution of the cement porosity.....	166
2.3 Results.....	167
2.3.1 TiO ₂ -NOAA in anhydrous photocatalytic cement: content, mineralogy and size	167
2.3.2 Hydrated cements: mineralogy, initial porosity and TiO ₂ -NOAA distribution.....	168
2.3.3 Cement degradation rate	169
2.3.4 Particulate TiO ₂ -NOAA release kinetic.....	171
2.3.5 Fate of TiO ₂ -NOAA released into natural aquatic media	173
2.4 Discussion	175

Chapitre 4 : Devenir des NOAA-TiO₂ lors du cycle de vie du ciment photocatalytique

2.4.1	Particulate release of TiO ₂ -NOAA during photocatalytic cement leaching: evaluation of TiO ₂ -NOAA environmental exposure during use step of cement life cycle.....	175
2.4.2	State of TiO ₂ -NOAA released in natural aquatic media (surface water)	176
2.4.3	Comparison to TiO ₂ -NOAA release during use of nano-products with different application, matrix or TiO ₂ -NOAA incorporation strategy	177
2.4.4	Mechanisms controlling Ti particulate release	178
2.4.5	Influence of cement degradation rate on TiO ₂ -NOAA release	179
2.5	Acknowledgments.....	180
3	Bilan chapitre 4 :	181
4	Références	182

Liste des tableaux et des figures

Figure 1 : Design of cement leaching test.	164
Figure 2 : A - TEM image of a TiO ₂ -NOAA incorporated in anhydrous photocatalytic cement. B- Higher magnification TEM image focused on a single TiO ₂ -NOAA particle within the aggregate / agglomerate. C - Fourier transform image of TEM image B. D - Ti map obtained by μ -XRF on a cross section of hydrated photocatalytic cement (cement 30%) and E- Ti profile extracted from D map along the x-axis, integrating 5 pixels along the y-axis (referred as black rectangle on D), compared to similar profile obtained from Ti map of control cement.	168
Figure 3 : Typical Ca map obtained on a leached cement cross section by μ -XRF (top left), used for Ca profile extraction and for Ca alteration front determination (i.e. thickness of altered layer). Evolution of altered layer thickness with leaching time for aged cement 30, 40 and 50%.	170
Figure 4 : Porosity measured by micro and nano-CT, in the non-altered core and in the altered layer of cement 30 %, cement 40% and cement 50% leached during 168 hours in batch test.	171
Figure 5 : Cumulated amount of particulate Ti released during leaching of hardened cement 30, 40 and 50% as function of time. Release amounts are normalized by the cement external surface.	172
Figure 6 : Ti particulate release rates expressed in mg of Ti by m ² of cement by hour as function of leaching time for the three cement types. The two TiO ₂ particulate release behaviours along the leaching time are indicated as 1 and 2.	173
Figure 7 : Representative TEM image of NDR in neutralized eluate (pH 7) obtained after 48 hours of cement 30% leaching.	175
Figure 8 : Schematic view of the 3 steps of the proposed TiO ₂ -NOAA release mechanism during photocatalytic cement aging, characterized by cement matrix dissolution and porosity increase in altered surface layer . 1. suspension of TiO ₂ -NOAA in the pore water, 2. Diffusion of TiO ₂ -NOAA through the pore network. 3. Release of TiO ₂ -NOAA into the environment. .	179

Table 1. Cement chemical composition (photocatalytic and control cement) expressed as oxides in mass percentage (wt.%) measured by ICP-AES analysis after cement mineralization (alkaline digestion)(OM : Organic Matter, LOI : Lost Oxygen Index). 167

CHAPITRE 4 : DEVENIR DES NOAA-TiO₂ LORS DU CYCLE DE VIE DU CIMENT PHOTOCATALYTIQUE

1 Introduction

1.1 Etat des lieux

Ce chapitre est consacré à la compréhension du devenir des NOAA-TiO₂ durant l'étape d'utilisation des ciments photocatalytiques. Le ciment possède une longue durée de vie (plusieurs dizaines d'années en moyenne) pendant laquelle il est en contact direct avec des agents environnementaux comme la pluie provoquant sa dégradation au cours du temps. Le relargage de résidus de dégradation (RDN) contenant des NOAA-TiO₂ est envisagé.

L'hypothèse d'une relation entre le taux de dégradation du ciment et le taux de relargage des NOAA-TiO₂ est la base des expérimentations envisagées. L'altération du ciment conduit à la formation d'une zone altérée de plusieurs centaines de micromètre à plusieurs millimètres. Cette zone altérée très hétérogène est caractérisée par la présence du cœur vers la surface d'un gradient de porosité. Le chapitre 3 a montré une augmentation d'un facteur 3 de la porosité dans la zone altérée (ciment 50%) laissant supposer, la présence de NOAA-TiO₂ mobile dans le réseau poral.

Au contraire de la matrice du ciment, les NOAA-TiO₂ sont peu ou pas solubles. Plusieurs mécanismes de relargage particulaire des NOAA-TiO₂ sont envisagés : i) soit par détachement de particules de ciment présentes à l'interface ciment / environnement contenant des NOAA-TiO₂, ii) par lessivage des NOAA-TiO₂ présent a la surface iii) par relargage des NOAA-TiO₂ dans le réseau poral du ciment et leur diffusion vers l'environnement. Les NOAA-TiO₂ sont supposés être présent dans les RDN sous quatre états particuliers différents. Soit libre, homo-agglomérés, hétéro-agglomérés ou englobés dans la matrice cimentaire.

Dans un scénario réel, les RDN issus de l'altération du ciment photocatalytique seront directement relargués dans l'environnement. Les RDN seront ainsi fortement dilués et en contact avec des physico-chimies agressives vis-à-vis de la matrice cimentaire. Au contact des eaux naturelles, à pH proche de 7, la matrice du ciment sera dégradée une seconde fois (la première étant la phase conduisant à la création de RDN) modifiant potentiellement l'état des NOAA relargués.

1.2 Objectifs

Ce chapitre est consacré à la compréhension du devenir des NOAA-TiO₂ durant l'étape d'utilisation des ciments photocatalytiques. Pour cela trois ciments aux porosités initiales variables sont altérés par un test batch simulant de manière accélérée les dégradations induites lors de l'utilisation des ciments photocatalytiques. Les trois ciments ont été altérés afin d'obtenir trois taux de dégradations et d'étudier l'influence de ce paramètre sur les quantités de NOAA-TiO₂ relargués. Deux objectifs ont été définis :

- Quantifier l'exposition :. Est-ce que des NOAA-TiO₂ sont relargués dans l'environnement lors de l'étape d'utilisation et d'altération d'un ciment photocatalytique ? Si oui, peut-on quantifier ce relargage et déterminer les vitesses de relargage ? Sous quelles formes les NOAA-TiO₂ sont-ils relargués, et quelles sont les caractéristiques des résidus de dégradation des ciments (RDN) ?
- Quelle est l'influence du taux de dégradation de la matrice cimentaire sur les quantités de NOAA-TiO₂ relargués ? Peut-on identifier les mécanismes de relargage des NOAA-TiO₂ et les paramètres qui le contrôlent ?

1.3 Résumé étendu de l'article

Les NOAA-TiO₂ sont caractérisés dans la poudre de ciment anhydre photocatalytique. La concentration massique des NOAA-TiO₂ est de 2.8%. Ils possèdent une taille unitaire, mais sont observés sous forme agglomérats de taille maximum de 500 nm.

Pour étudier l'influence du taux de dégradation du ciment photocatalytique sur le relargage des NOAA-TiO₂, trois ciments sont hydratés avec des E/C de 0.3; 0.4 et 0.5 afin d'obtenir trois ciments avec trois porosités initiales différentes. Les ciments hydratés sont notés ciment 30, 40 et 50% respectivement pour le ciment hydraté avec un E/C de 0.3, 0.4 et 0.5. Leur porosité initiale est supposé suivre cet ordre ciment 30% < ciment 40% < ciment 50%. La porosité initiale de chaque type de ciment est caractérisée par tomographie aux rayons X à deux échelles différentes (micro et nano-CT). A l'échelle micrométrique (micro-CT), la porosité est comprise entre 0.5 à 2.5% et ne suit pas l'ordre attendu. A l'échelle nanométrique (nano-CT), la porosité initiale est comprise entre 4.1, 14.3 and 17.0% pour le ciment 30, 40 and 50% respectivement. Trois porosités initiales sont quantifiées respectant l'ordre attendu mais les ciment 40 et 50% présentent de faibles différences.

Les pastilles de ciments hydratés sont altérées par un test de lixiviation semi-statique effectué sous condition atmosphérique avec un rapport solide/liquide de 100 et de l'eau

ultrapure comme solution lixivante. Le relargage particulaire de NOAA-TiO₂ est détecté pour les trois types de ciment. La vitesse instantanée de relargage des NOAA-TiO₂ montre deux devenirs, un premier lié au lessivage des NOAA-TiO₂ présent en surface et faiblement attaché à la matrice. Un second corrélé à la dégradation de la matrice du ciment. A la fin du test les quantités de NOAA-TiO₂ sont quantifiées à 18.7, 33.5 et 33.3 mg de Ti/ m² de ciment pur le cem 30, 40 et 50% respectivement.

Les résidus de dégradation des ciments (contenant en outre des NOAA-TiO₂) caractérisés par un pH basique (pH : 10) sont tamponnés à pH 7 afin de simuler le pH d'une eau douce. Des analyses MET ont mis en évidence la présence de NOAA-TiO₂ libres ou homo-agglomérés. La matrice du ciment est complètement dissoute dans ces conditions, l'influence de la matrice sur leur surface et leur devenir dans l'environnement apparaît faible.

Le mécanisme de relargage des NOAA-TiO₂ est déterminé, les NOAA-TiO₂ sont mis en suspension dans le réseau poral après dissolution des minéraux, les NOAA-TiO₂ diffusent ensuite dans le réseau poral et relargués dans l'environnement. La taille de la zone altérée et l'évolution de la porosité sont quantifiées grâce au profil chimique du calcium obtenue par μ XRF et par micro et nano-CT, respectivement. Ces deux paramètres sont directement liés à la quantité de NOAA-TiO₂ suspendu dans le réseau poral et donc aux quantités relarguées.

Comme attendu, Après 168 heures d'altération, deux cinétiques de relargage des NOAA-TiO₂ est quantifiées (1-ciment 30% ; 2- ciment 40 et 50%) mais trois taux de dégradations sont quantifiés pour les deux paramètres étudiés. La profondeur de la zone altérée et l'évolution de la porosité apparaissent insuffisantes pour prédire le relargage de NOAA-TiO₂. Des phénomènes de blocages lors de leur diffusion sont suspectés.

2 Environmental exposure to TiO₂ nanomaterials incorporated in building material

Nathan Bossa^{1,2,3*}, Perrine Chaurand^{1,3}, Jérôme Vicente⁴, Daniel Borschneck^{1,3}, Clément Levard^{1,3}, Hélène Miche¹, Christophe Geantet⁵, Olivier Aguerre-Chariol², Jérôme Rose^{1,3}

1-Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, CEREGE UM34, 13545 Aix en Provence, France

2- INERIS (Unités NOVA), 60550 Verneuil-en-Halatte, France

3- ICEINT, CNRS, Duke Univ. International Consortium for the Environmental Implications of Nanotechnology, Aix-en-Provence, France

4- Aix-Marseille Université, CNRS, IUSTI UMR 7343, 13013 Marseille, France

5- IRCELYON UMR5256 CNRS, Université Lyon 1, 69626 Villeurbanne, France

Keyword: photocatalytic cement, life cycle, TiO₂ nanomaterials, their agglomerates and aggregates (TiO₂-NOAA), degradation rate, release kinetic, lab-scale leaching

Abstract

Nanomaterials are used in construction field to improve the properties and functions of commonly used building materials. A new type of self-cleaning cement incorporating nanomaterials of TiO₂ (TiO₂-NOAA) with photocatalytic properties is commercialized to maintain clean and white wall fronts. Such promising cement might also provide pollution-reducing properties but its environmental validation is also required. During cement use and aging, a surface altered layer is formed that exhibits an increase of porosity. Cement leaching behaviour is well described in the literature but the fate and state of potential release of incorporated TiO₂-NOAA is currently unknown. In this study three photocatalytic cements with increasing initial porosity were leached at lab-scale and exhibited three degradation rates. Only particulate TiO₂-NOAA released was detected. The amount of particulate Ti released was in between 18.7 and 33.5 mg of Ti/m² of cement after 168 hours of leaching. The state of TiO₂-NOAA released into aquatic media (mimicking surface water) appears to be as their pristine state. The mechanism of TiO₂-NOAA release appears to be first a suspension in the altered layer pore network and their diffusion through it into the environment. The influence of cement degradation rate on the amount of TiO₂-NOAA was also investigated.

2.1 Introduction

Concerns about the environmental implications of manufactured products incorporating nanomaterials (called nano-products) are growing because of the fast development of nanomaterials production and applications.⁸ Both toxic effects and exposure determine the environmental risk of nanomaterials. The exposure can be estimated through the quantification of the release of nanomaterials, their agglomerates and aggregates (also referred as nano-objects, their agglomerates and aggregates (NOAA)) and through their environmental fate. NOAA release may occur during each step of nano-products life cycle (i.e. release during the production, manufacturing processes, products use and end of life).⁹⁻
¹¹ However, only a few experimental studies have focused on NOAA release into the environment and there is a lack of information on potential emissions during the life cycle of the nano-products.^{4-6,12-16}

Among nanomaterials, TiO₂ nanomaterials is the most produced and is currently used in many applications including cosmetics (mainly sunscreens), coatings and paints, plastics or cements.¹⁷⁻¹⁹ There is very limited, and sometimes not transparent, data available on actual nanomaterials production amounts, however worldwide productions estimate up to 10,000 tons of TiO₂ nanomaterials appears reliable^{17,20-22}. TiO₂-NOAA is a very stable material (i.e. with a very low solubility) and recent models^{9,20-25} developed to assess TiO₂-NOAA release during nano-products life cycle, predict its presence in all environmental compartments. A preferential accumulation in soils (ranging from 24²¹ to 43 wt.%²² of total TiO₂-NOAA production) and landfills (37 wt%^{21,22} of total TiO₂-NOAA production) is predicted.

These modeling studies are faced with significant variations in their methodologies and input data such as production and environmental release volumes. Experimental quantitative release studies are then crucial to validate the models, as they provide the most realistic basis for emission estimations. As mentioned above, only few experimental studies have quantified TiO₂-NOAA release during nano-products life cycle. Release from different types of nano-products incorporating TiO₂-NOAA have been investigated at various life cycle stages. It includes use of paints⁵, use of sunscreens^{4,14}, or use and washing of textiles products.^{6,12} As expected, these studies confirmed TiO₂-NOAA release exclusively as particles, in accordance with its very high chemical stability. The authors also revealed the presence of TiO₂-NOAA in nano-product degradation residues (NDR) mostly present as agglomerates and/or aggregates. The difficulty of this experimental approach rises in the fact that an infinite number of release scenario exist. Variables controlling NOAA release are numerous such as the chemical composition and morphology of the nanomaterials that are incorporated into the nano-product, the matrix properties (i.e. physico-chemical properties

and stability in the condition of use) as well as NOAA incorporation strategy which will control the NOAA-matrix interactions (embedded within a solid, suspended in a liquid or an emulsion, deposited on a surface...) ²⁶. Another challenge is to assess the long-term release of NOAA from nano-products exhibiting slow aging kinetics and to deal with the limitations of analytical techniques for detecting, characterizing and quantifying NOAA in NDR in complex natural media at very low concentrations.

Nowadays, the use of NOAA in construction materials is growing ²⁷⁻²⁹. TiO₂-NOAA is incorporated into cement for their photocatalytic properties to obtain self-cleaning and air treatment properties. ³⁰⁻³³ It is also known that TiO₂-NOAA increase the hydration rate and strength of cement materials. ³⁴ TiO₂-NOAA incorporated in cement matrix is usually non-coated, in the crystallographic form of anatase and with a mass concentration ranging from 0.3 to 10 wt.%. ³⁵ Current applications of photocatalytic cement are various and include: paving blocks, concrete roads, glass-reinforced cements, wall panels, floor plates; covering panels, roof tiles... ³⁶ As for TiO₂-NOAA production, there is very limited data available on photocatalytic cement production and use. Sun et al. ²¹ and Piccino et al. ²⁰ evaluated the % of TiO₂-NOAA incorporated in cement to about 0,1 and 1% of the total TiO₂-NOAA production, respectively, representing a total of about 10.2 and 102 tons of TiO₂-NOAA respectively. Considering an average TiO₂-NOAA concentration in photocatalytic cement of 3-5 wt.%, the annual production of photocatalytic cement can then be estimated to range from 340 to 204 and from 3400 to 2400 tons. Cement producers estimated an annual total production of 2 millions square meters of photocatalytic cement in Europe corresponding to an European annual production of 4000 tons. ³⁶ Photocatalytic cement remains a minor fraction of worldwide cement production (3.6 billion of tons in 2012). ³⁷ However, this application can be considered as an emerging market, i.e. with high development potential, in particular because of decreasing cost of nanomaterials and of its highly valuable properties.

Hardened cement matrix is a material formed by amorphous and crystallized minerals mainly composed of Ca (≈60 wt.%), Si (≈20 wt.%) and K, Al, Mg, S, Fe (≈20 wt.%). ³⁸⁻⁴⁰ Hardened cement paste is a porous material, with a porous network filled with a solution in thermodynamic equilibrium with its minerals. ^{41,42} Cook et al. ⁴³ studied the cement porosity using mercury intrusion porosimetry (MIP) and showed that porosity ranged from 17 to 44% depending on water-to-cement mass ratio (w/c ratio) and time used for hydration. Cement pore sizes distribution is range from few nm to several μm with the majority of pore volume composed by pore size below 1 μm.

The environmental benefits of incorporating TiO₂-NOAA in cement (e.g. air depolluting application) should be assessed along with the potential release of TiO₂-NOAA into the

environment at each cement life cycle. Indeed during its use, cement is exposed to water (e.g., rain, sea water, percolating water) causing its dissolution and alteration.^{44,45} Cement leaching leads to the formation of an altered layer at the water-cement interface, where primary minerals dissolution and secondary minerals precipitation occur. This altered layer is characterized by an increase in porosity and pore connectivity.⁴⁶⁻⁴⁸ By measuring the altered layer thickness, it has been shown that cement degradation rate increases with increasing initial porosity.⁴⁹

In the case of photocatalytic cements, we hypothesize that cement degradation rate when exposed to water will drive the release of TiO₂-NOAA, and its exposure level. In this context our study aimed at quantifying cement degradation rate during its use as well as the associated release of TiO₂-NOAA in order to identify the suspected relation between these two results. In particular, our study focused on understanding the release mechanism and on determining what parameter primarily controls the release of NOAA.

In order to study the effect of cement degradation rate on TiO₂-NOAA release, three photocatalytic cements aged with increasing degradation rate were studied. Increasing degradation rates were obtained by leaching cements with increasing initial porosity, i.e. cement hydrated with increasing w/c ratio. We investigated the TiO₂-NOAA release kinetics during cement aging using an accelerating leaching protocol (batch test) designed to differentiate particulate and soluble Ti release. In parallel to eluates analysis, we performed a detailed cement matrix characterization before and after degradation. Cement degradation rates were investigated using (i) a 2D Ca chemical mapping to measure the altered layer thickness and (ii) X-ray computed tomography (X-ray CT) at two scales to quantify the increase of porosity in altered layer. Finally, we explored the fate and state of released TiO₂-NOAA in natural aquatic media. Alkaline nano-product degradation residues (NDR) from batch leaching test (with pH ranging from 10 to 11) were collected and transferred into simulated natural aquatic media before transmission electronic microscope (TEM) observation and size fractionation. pH of simulated media was set at 7 to mimic natural freshwater pH.⁵⁰

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Cement preparation

White Portland cements with and without TiO₂-NOAA were provided by an industrial partner. Ti content in both anhydrous cements was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES; model Ultima C, Horiba Jobin Yvon) after cement alkaline fusion. Three types of hydrated (or hardened) cement pastes with increasing

initial porosity were obtained by mixing anhydrous cement powder with ultrapure water (UPW) at various water-to-cement mass ratios (w/c ratio) set at 30, 40 and 50%. Hydrated cements were named cement 30, 40 and 50% respectively. The pastes were cured in a cylindrical container in atmospheric saturated moisture at room temperature for 28 days to produce hardened cement. Cylindrical hardened pellets of cement pastes (10 mm in height and radius) with an external surface of $6.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ were obtained by micro-cutting with a diamond wire saw. Pellet's edges were polished to remove specific border surface crystal orientations and the pellets were flushed with compressed air to remove residual cutting dust.

2.2.2 Mineralogical analysis

Mineralogy of anhydrous and hardened cements (cement 30, 40 and 50%), as well as NDR was obtained by X-ray diffraction (XRD; model X'Pert-Pro, PANalytical). X-ray diffractometer equipped with a cobalt source ($\lambda=1.79\text{\AA}$), was operated at 40 kV and 40 mA. Samples were scanned over a $5-80^\circ 2\theta$ range with a counting time of 10 s per 0.033° step. Samples were previously ground in an agate mortar and deposited on a sample holder.

2.2.3 Particulate and soluble Ti release

Leaching batch tests were performed for 168 hours (7 days) at a mass Liquid-to-Solid ratio (L/S) of 100 with UPW. The batch protocol was designed with high L/S to simulate accelerated aging in controlled conditions. Classical batch protocol was adapted to differentiate particulate and soluble released fraction (Figure 1). In this regard, cement pellets were placed inside a dialysis membrane (10 kDa cutoff) filled with 50 mL of UPW. Ti detected in the eluate outside the membrane is then exclusively assigned to soluble released species while Ti particulate release remains trapped inside the membrane.

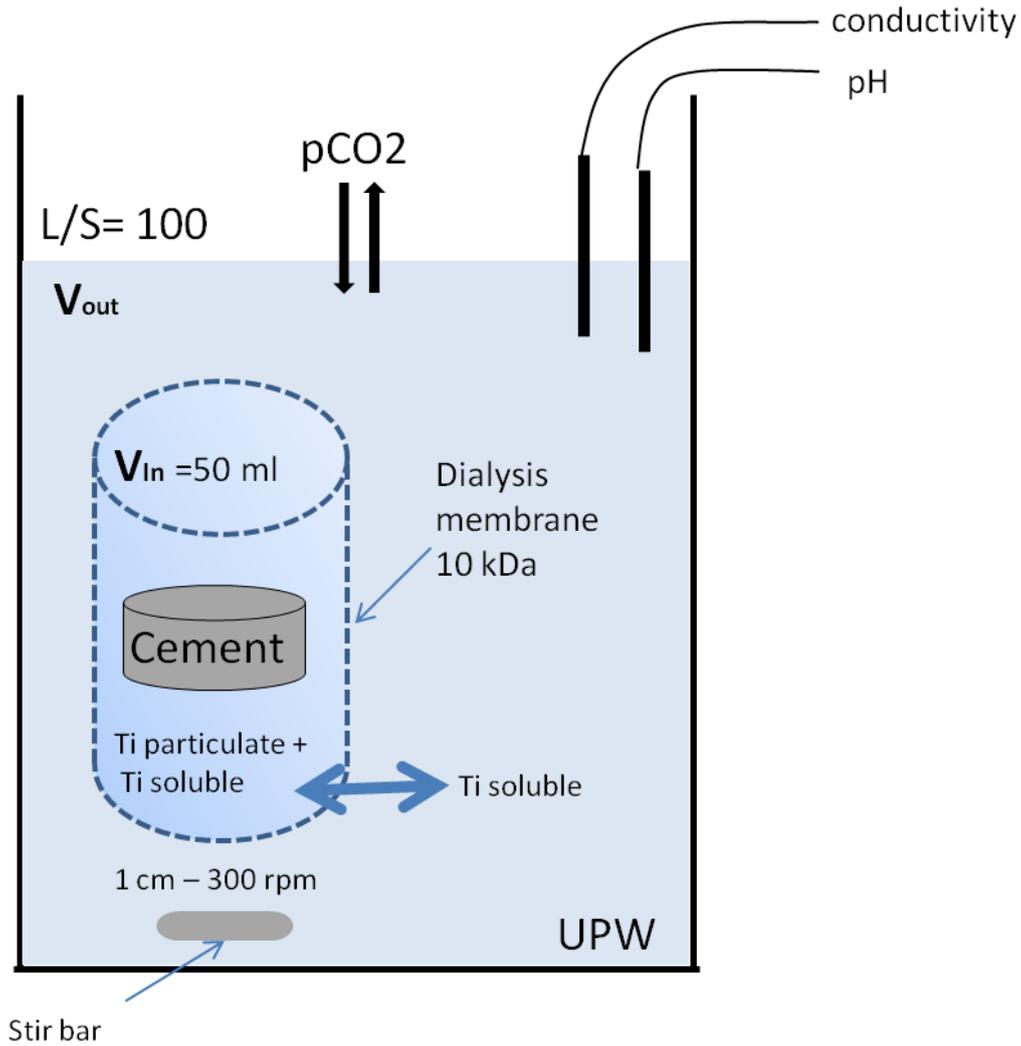


Figure 1 : Design of cement leaching test.

The 3 cement types (cement 30, 40 and 50 %) were leached for 168 hours in triplicate. pH and conductivity were monitored in the eluate outside the dialysis membrane. To determine the kinetic of particulate TiO₂-NOAA release, both the dialysis membrane and the eluate inside (V_{in}) the membrane were replaced at various time points (1, 3, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 144 and 168 hours).

Particulate and soluble Ti releases at each time point, expressed in mg of Ti/m² cement are then calculated using the following equations:

$$m_{\text{Ti particulate}} = m_{\text{Ti membrane}} + m_{\text{Ti}} V_{in} - m_{\text{Ti}} V_{out}$$

$$m_{\text{Ti soluble}} = m_{\text{Ti}} V_{out}$$

With $m_{\text{Ti membrane}}$ corresponding to the amount of particulate Ti adsorbed on the dialysis membrane, $m_{\text{Ti}} V_{\text{in}}$ the amount of Ti in the eluate inside the membrane and $m_{\text{Ti}} V_{\text{out}}$ the amount of Ti in the eluate outside the membrane.

Chemical analyses of the eluates and dialysis membranes were performed by ICP-AES. All samples were digested in a nitric (67-69 vol.%) and sulfuric (96 vol.%) acid solution. All the chemicals are reagent grade quality.

In a second step, this leaching protocol was slightly modified to specifically study the state of released TiO₂-NOAA into natural aquatic environment. The modified protocol was applied to cement 30% because of the larger representativeness of this w/c ratio in cement use. The cement pellet was maintained in suspension by a nylon thread, without dialysis membrane, to avoid interactions between released NOAA and the membrane. In order to maintain the same L/S and leaching conditions than in the previous protocol, 50 mL of the eluate was replaced by 50mL of UPW at each leaching time point (at 1, 3, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 144 and 168 hours). Leaching tests were stopped after 11, 48 or 168 hours. The cement pellets (n=4 for each leaching time) were then removed from solution and the eluates, i.e. NDR-containing solutions, were neutralized at pH 7 using a HNO₃ solution at 0.5 mol.L⁻¹ to mimic the release and transfer of NDR into natural aquatic media.⁵⁰ One replicate was dedicated to TEM analysis (see details below) and the 3 other replicates were filtered at 0.45 μm using a frontal filtration system with a nitrate cellulose filter. Ti was quantified in both fractions (<0.45 and >0.45 μm) following the procedure described above (acid digestion and ICP-AES analysis).

2.2.4 TiO₂-NOAA and NDR morphologies.

Investigation of the morphology of TiO₂-NOAA in anhydrous cement and in NDR was performed by transmission electron microscopy (TEM; model CM12, Philips). The microscope was operated with an acceleration voltage of 120 kV. Elemental analyses were performed with a coupled energy-dispersion spectrometer (EDS; model X-max, Oxford Instruments). One drop (10 μl approximately) of anhydrous cement suspended in UPW and pH 7 NDR solution samples were deposited onto carbon coated copper grids. These mesh grids were made hydrophilic by plasma treatment (0.1mbar and 45mA for 3min) (model *K100X*, Quorum Technologies Ltd) prior to drop deposition. It is worth noting that because of the low particle concentrations in NDR, size measurements by dynamic light scattering was not possible.

2.2.5 Altered layer formation kinetics

Degradation rates of leached cements were first estimated by measuring the altered layer thickness over time after 3, 11, 24, 72 and 168 hours for the three cement types. Cement pellets were removed from dialysis membrane, immediately dried under nitrogen atmosphere to avoid secondary calcite precipitation at their surface and embedded in resin (araldite).

Hyperspectral mapping analyses were carried out using a micro X-ray fluorescence spectrometer (μ -XRF; model XGT-7000, HORIBA Jobin Yvon) equipped with an X-ray guide tube producing a finely focused beam with a 10 μ m spot size (Rh target, accelerating voltage of 30 kV, 1mA). Chemical maps (256 x 256 pixels with a pixel size of 10 μ m) showing the spatial distribution of Ti and Ca were obtained from their respective K α emission lines with a total counting time of 20x1000s/map. Mapping areas were selected on a cross-section of embedded leached cement pellet including the non-altered core, the altered layer and the cement-water interface. Altered layer thickness was measured from the XRF intensity profile along the x-axis (from cement surface to non-altered core) of Ca map and integrating a minimum of 100 pixels along the y-axis. Ca intensity profile decreases in the altered layer due to cement aging and dissolution of Ca-bearing primary cement phases (mainly portlandite). Thus calcium alteration front is generally used as a marker for cement degradation rate. The interface between the non-altered core and altered layer is determined at the top of the first Ca intensity drop in the profile (an example is given in S.I.). Ca profiles were obtained using ImageJ freeware.⁵¹ The Ti maps were used to determine TiO₂-NOAA dispersion in the hardened cement paste with a spatial resolution of 10 μ m.

2.2.6 Evolution of the cement porosity

Degradation rate of leached cements was also evaluated by measuring cement porosity in specific cement regions, i.e. non-altered core and altered layer using X-ray CT at 2 complementary scales. The combination of nano-CT (model UltraXRM-L200, Zeiss Xradia) (isotropic voxel size of 63,5 nm, field of view (FOV) of 65 μ m side) and micro-CT (model microXCT-400, Zeiss Xradia) (isotropic voxel size of 1.81 μ m, FOV of 1.85 mm side) allow to obtain statistical pore network information for pore sizes ranging from 130 nm up to 10 μ m.

Micro-CT is a powerful tool for the visualization of part of capillary pores and air trapping pores, i.e pore sizes ranging from 3.62 μ m to about 500 μ m, in a large FOV (mm range), i.e. a representative sample volume including the non-altered core, the altered layer and the resin. Nano-CT scans were recorded at the altered cement surface, focusing at the cement/water interface. Its unique spatial resolution at lab-scale provides description of gel

pores and a majority of capillary pores, i.e pore size ranging from 130 nm to about 10 μm. Sample preparation, coupled micro and nano-CT analysis and data treatment (pore network quantification) were performed with the specifically developed procedure presented in details in our previous study.⁴⁷

2.3 Results

2.3.1 TiO₂-NOAA in anhydrous photocatalytic cement: content, mineralogy and size

Chemical composition of the cements was determined by ICP-AES (Table 1). Cements are mainly composed of Ca and Si (≈65-68 wt.% CaO and ≈23 wt.% SiO₂). Initial TiO₂ content was found to be 2.85 wt.% ± 0.08 and 0.18 wt.% ± 0.01 for anhydrous photocatalytic and control cement respectively. Ti in photocatalytic cement is therefore mainly present as TiO₂-NOAA (94 wt.%). Mineralogy of TiO₂-NOAA incorporated in photocatalytic cement was identified by XRD. The diffractogram exhibits a peak at 3.52 Å which corresponds to the (101) reflection of anatase (See SI, Figure S1).⁵² Crystallite size of anatase was determined using the Scherrer line broadening equation on the (101) reflection. Instrumental peak broadening was estimated from a SiO₂ model compound. The calculated crystallite size was 76 nm.⁵³

wt%	OM	LOI	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SiO ₂	TiO ₂	TOTAL
Photocatalytic cement	1.88	1.70	5.05	65.19	0.34	0.06	0.68	23.21	2.85	101.06
Control cement	1.47	1.66	5.3	68.34	0.35	0.10	0.48	23.79	0.18	101.76

Table 1. Cement chemical composition (photocatalytic and control cement) expressed as oxides in mass percentage (wt.%) measured by ICP-AES analysis after cement mineralization (alkaline digestion)(OM : Organic Matter, LOI : Lost Oxygen Index).

TiO₂-NOAA size in anhydrous photocatalytic cement was also assessed by TEM coupled with EDS detection. TEM investigation revealed the presence of aggregates / agglomerates containing Ti-based particles with a size of about 500 nm (Figure 2.A). Based on higher magnification images, the unitary size of TiO₂ particles forming these aggregates / agglomerates is estimated to be around 40 nm (Figure 2.B). The Fourier transforms of single TiO₂ particle images reveal the presence of interplanar distances characteristic to TiO₂ anatase crystallographic phase confirming XRD results (Figure 2.C). In anhydrous

photocatalytic cement, TiO₂-NOAA was only detected under aggregate / agglomerates state. This observation was also described in another study on hardened photocatalytic cement paste.³⁰

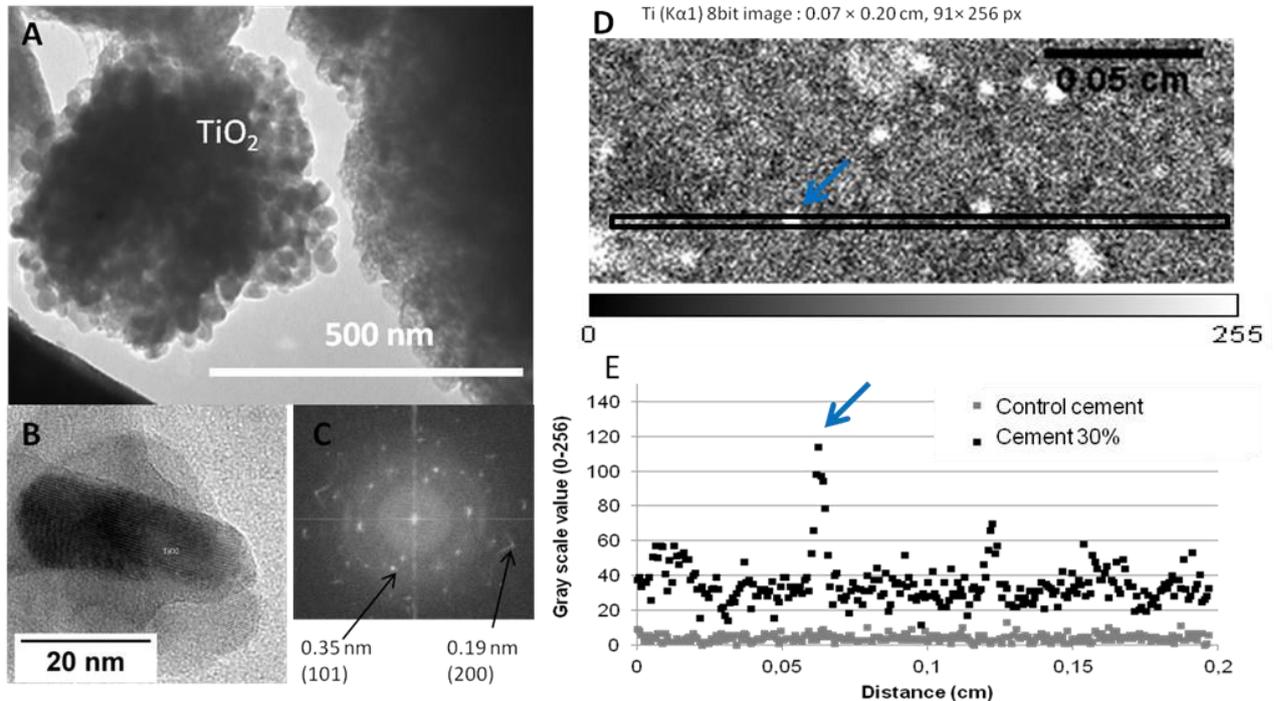


Figure 2 : A - TEM image of a TiO₂-NOAA incorporated in anhydrous photocatalytic cement. B- Higher magnification TEM image focused on a single TiO₂-NOAA particle within the aggregate / agglomerate. C - Fourier transform image of TEM image B. D - Ti map obtained by μ -XRF on a cross section of hydrated photocatalytic cement (cement 30%) and E- Ti profile extracted from D map along the x-axis, integrating 5 pixels along the y-axis (referred as black rectangle on D), compared to similar profile obtained from Ti map of control cement.

2.3.2 Hydrated cements: mineralogy, initial porosity and TiO₂-NOAA distribution

XRD analyses showed that the three hydrated photocatalytic cements (cement 30%, 40% and 50%) and hydrated control cement exhibit the same main mineralogy (diffractograms are given in SI. S2). As expected, hydrated minerals such as portlandite, calcium-silicate-hydrate (C-S-H) and ettringite were detected but also residual anhydrous minerals such as belite and alite. Additionally, the peak characteristic to the (101) reflection of anatase is preserved after hydration of photocatalytic cement.

Initial cement porosities measured by micro-CT reached 0.5, 2.5 and 1.8% for cement 30, 40 and 50%, respectively. Porosities determined by nano-CT exhibited higher values and reached 4.1, 14.3 and 17.0% for photocatalytic cement 30, 40 and 50%, respectively. (Figure 4). Porosity values obtained by micro-CT and nano-CT correspond to about 10% and 60% of the cement pore volume measured generally by mercury intrusion porosimetry (MIP),^{43,54} i.e. volume of pores between few nm and 375 μm . For the three hydrated cements, porosity measured at the nano-scale is higher than porosity measured at the micro-scale, confirming that majority of cement pore volume is occupied by small pores with size below 3.62 μm .⁴³ Then, considering only porosity values obtained at the nano-scale, the initial porosity of hardened cement pastes (non-altered core), increases with the w/c ratio, as expected initially (Figure 4).

The spatial distribution of TiO₂-NOAA in the hardened cement pastes was explored using μ -XRF (Figure 2.D). With a pixel size of 10 μm , the Ti map showed that Ti is relatively homogeneously dispersed in the hydrated cement matrix, except for the presence of few large Ti intense spots with sizes around 50 μm . Similar characterization was performed on the control cement which shows that TiO₂ amount is significantly lower in the control compare to the photocatalytic cement (Figure 2.E) confirming the chemical analysis (Table 1). The Ti signal measured by μ -XRF can therefore be attributed to the TiO₂-NOAA.

2.3.3 Cement degradation rate

A goal of this study is to quantify the release of TiO₂-NOAA for three cement degradation rates. We postulated that increasing degradation rates are obtained by leaching cement pastes hydrated at increasing w/c ratios, i.e. with increasing initial porosity. This postulate was validated by investigating the altered layer thickness and porosity. As expected the thickness of the altered layer, i.e. the degradation rate, increases with leaching time and with initial cement porosity. After 168 hours of leaching, the altered layer thickness reached 370, 630 and 860 μm for cement 30, 40 and 50%, respectively (Figure 3).

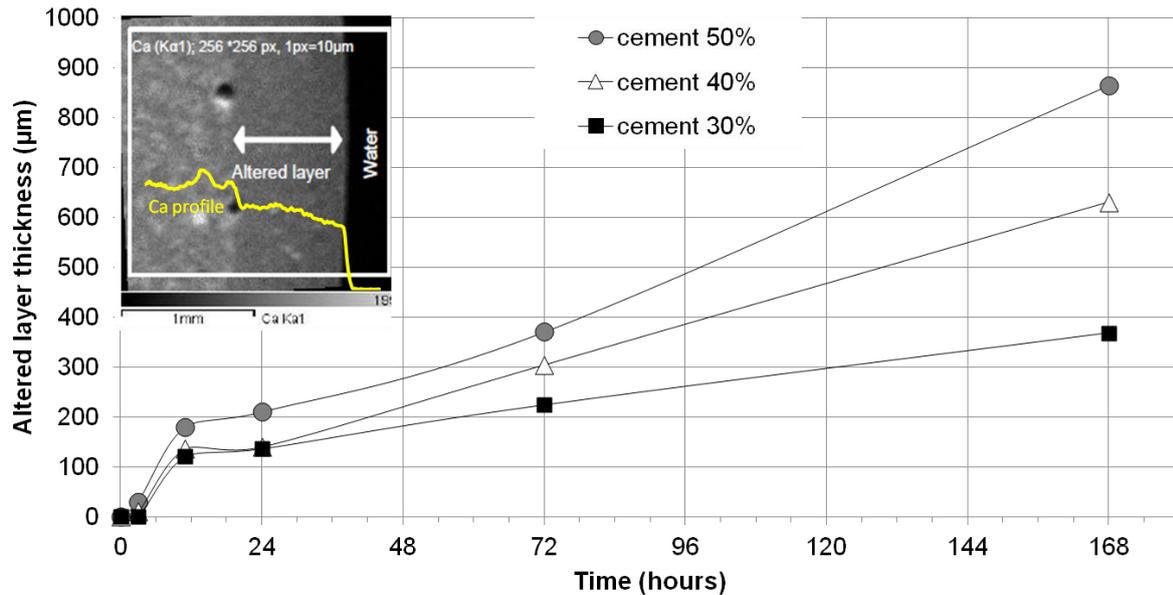


Figure 3 : Typical Ca map obtained on a leached cement cross section by μ -XRF (top left), used for Ca profile extraction and for Ca alteration front determination (i.e. thickness of altered layer). Evolution of altered layer thickness with leaching time for aged cement 30, 40 and 50%.

Porosity values determined by micro and nano-CT correspond to only a fraction of total pore volume measured by MIP (as mentioned above), but the main advantage of CT is to provide a porosity value spatially resolved (i.e. for a specific cement region). Thus this technique gives information on porosity increase in the altered layer during leaching. Porosities measured at micro-scale (micro-CT) and at nano-scale (nano-CT), in non-altered core and in the altered layer of the three types of leached cements are reported in Figure 4.

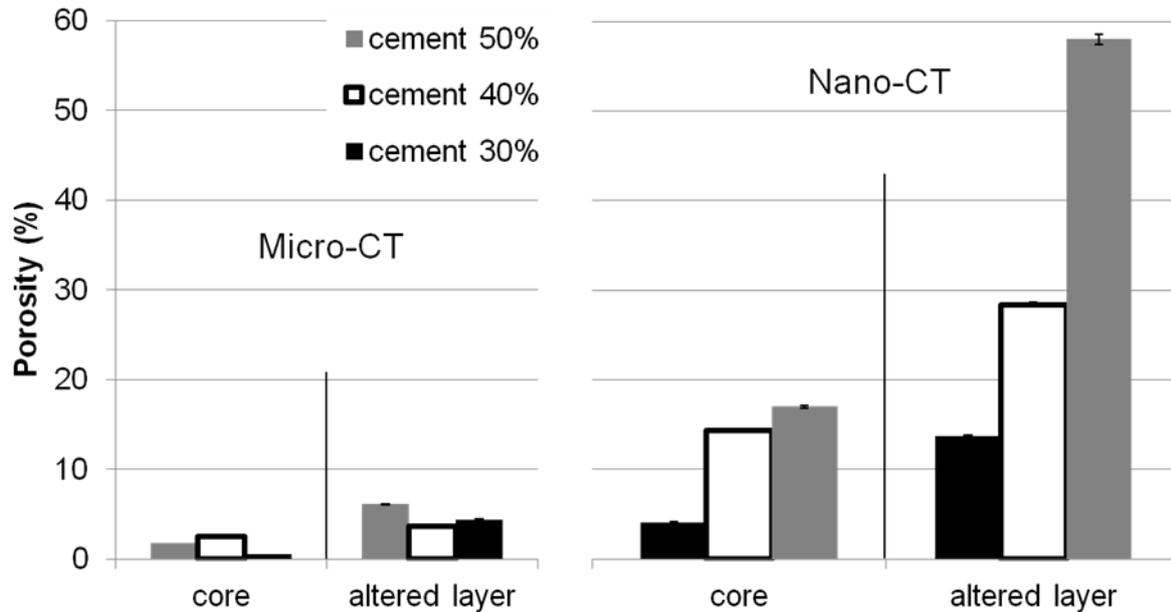


Figure 4 : Porosity measured by micro and nano-CT, in the non-altered core and in the altered layer of cement 30 %, cement 40% and cement 50% leached during 168 hours in batch test.

At both scales and for the three photocatalytic cement types, porosity increases in the altered layer confirming the cement minerals dissolution during leaching. At micro-scale, porosity increases from 0.5, 2.5 and 1.8% in the non-altered core to 4.4, 3.6 and 6.1% in the altered layer, for cement 30, 40 and 50% respectively. At the nano-scale altered layer porosity reaches 13.7, 28.4 and 58 % for cement 30, 40 and 50%, respectively. These measured values correspond to a strong porosity increase of 334, 198 and 341%, respectively. A significant difference of cement degradation rate between the three leached cement types is observed. Results (nano-CT porosity and thickness of the altered layer) confirm that cement degradation rate increases with initial porosity.

2.3.4 Particulate TiO₂-NOAA release kinetic

Ti contents in eluates OUT (outside the dialysis membrane) were below the ICP-AES quantification limit (i.e. 10 µg/L), showing the absence of soluble Ti in the eluates (at Ti content > 10 µg/L). Ti concentrations measured in samples (i.e. eluates IN and dialysis membranes) are then exclusively associated to particulate Ti released during the leaching test. Cumulated Ti release normalized by cement surface is plotted as function of leaching time for each hardened cement type (30, 40 and 50%) (Figure 5).

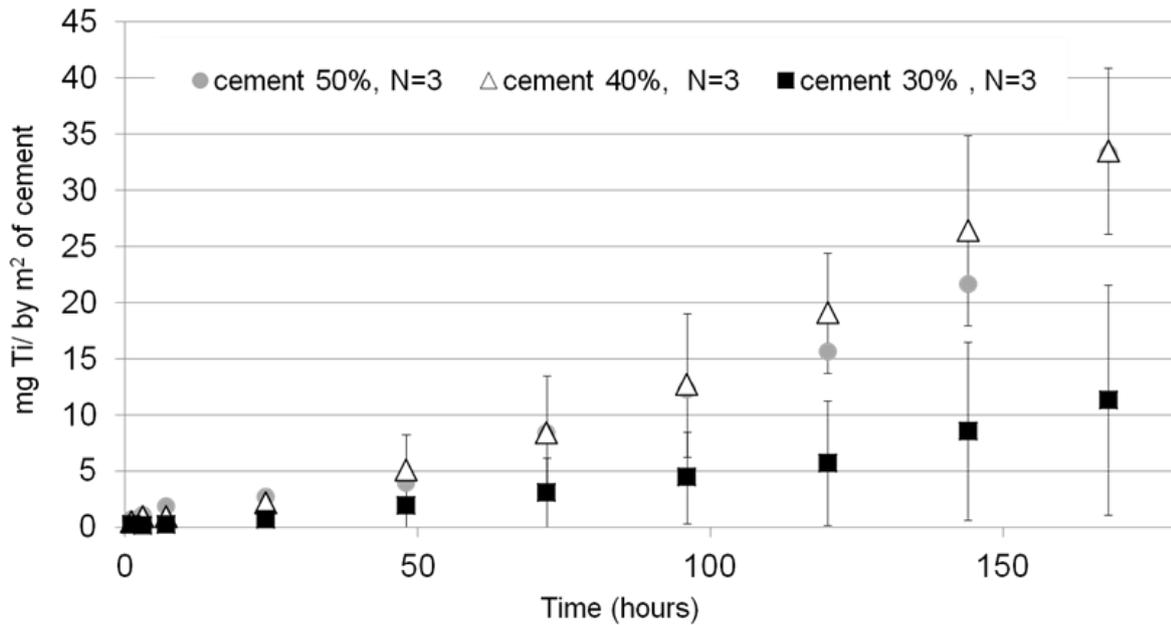


Figure 5 : Cumulated amount of particulate Ti released during leaching of hardened cement 30, 40 and 50% as function of time. Release amounts are normalized by the cement external surface.

From the first time point (1 hour of leaching), Ti particulate release was detected for the three cement types. No significant difference in the cumulated particulate Ti release was measured before 96 hours of leaching for the three cement types. But after 96 hours of leaching, the three cement types exhibit two distinct release trends. The cumulated amount of particulate Ti released from cement 40 and 50% remains similar but is significantly higher than the cumulated amount of particulate Ti released from cement 30%. After 168 hours of leaching (7 days), the cumulated particulate Ti release reaches 18.7 ± 2.1 , 33.5 ± 7.4 and 33.3 ± 5.1 mg Ti/m² of cement for cement 30, 40 and 50%, respectively. It should be noted that even after 168 hours of batch leaching, Ti particulate release didn't reach a plateau.

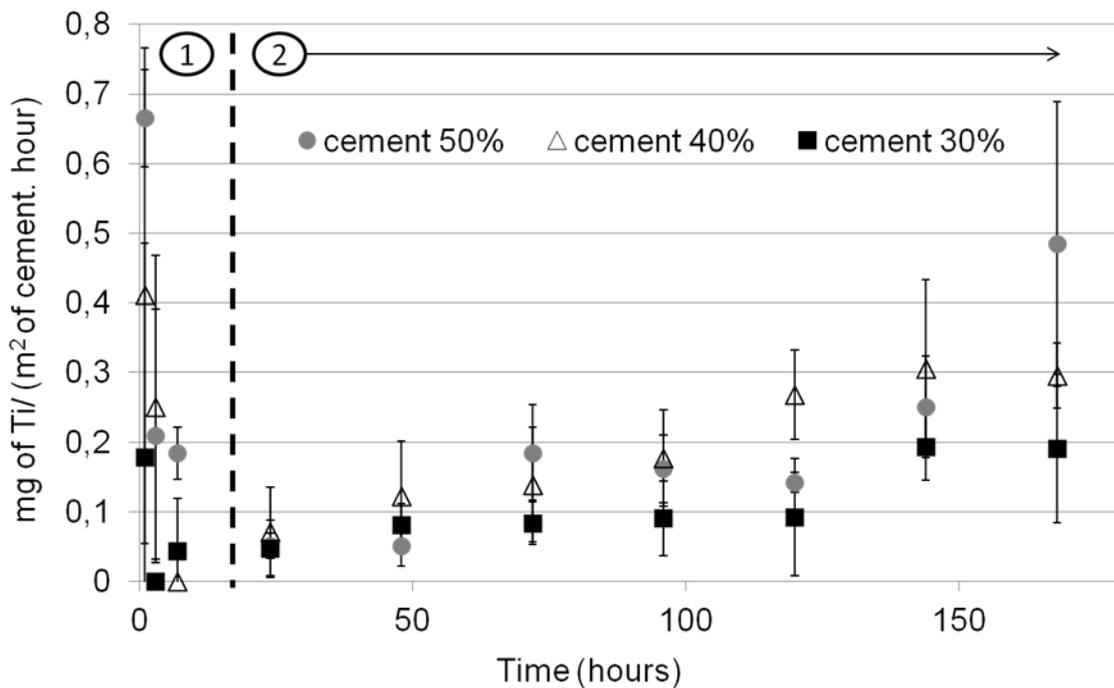


Figure 6 : Ti particulate release rates expressed in mg of Ti by m² of cement by hour as function of leaching time for the three cement types. The two TiO₂ particulate release behaviours along the leaching time are indicated as 1 and 2.

Instantaneous Ti release rate was measured at each time point t for the 3 cements using the following formula: $((m_{t+1})-(m_t))/\Delta t$ with m_t the TiO₂-NOAA release quantity at time t expressed in mg of Ti/m² of cement (Figure 6). Two main regimes can be identified, a first one between 0 and 7 hours of leaching and a second one between 7 and 168 hours of leaching. The first leaching hour is characterized by relatively elevated rates, which then slowly decrease until very low value during 6 next hours. Contrary to the first regime characterized by a high variability and heterogeneity of Ti particulate release rates, the second regime is identified by a release rate gradually increasing with leaching time. Indeed the Ti release rate is increasing from 0.05 ± 0.04 , 0.07 ± 0.06 and 0.05 ± 0.02 mg of Ti/(m² of cement · hour) at 24 hours of leaching to 0.19 ± 0.10 , 0.30 ± 0.05 and 0.48 ± 0.20 mg of Ti/(m² of cement · hour) at 168 hours of leaching for cement 30, 40 and 50% respectively. Similar trends were observed for the three cement types.

2.3.5 Fate of TiO₂-NOAA released into natural aquatic media

After 168 hours, eluates obtained by leaching cement 30% exhibit a pH of 10.1 and a conductivity of $62 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. pHs and conductivities monitored during all leaching tests are given in SI. NDR structural states were characterized since they will govern in part the fate of

TiO₂-NOAA in the environment. NDR characterization was not performed in alkaline eluates. Moreover, eluates at pH 10.1 are not representative of natural aquatic media, such as rivers. For this reason, we focused on NDR fate in eluates neutralized at pH 7 to mimic the release and transfer of NDR into natural waters.⁵⁰ Neutralized eluates were obtained from the alteration of cement 30% after 11, 48 and 168 hours of leaching and filtered at 0.45 μm after neutralization. Detectable amount of Ti were measured after 48 hours of leaching. Total Ti release after 48 and 168 hours in neutralized eluates is in accordance with Ti release measured in the first set of batch leaching test (Figure 5) ($0.97 \pm 0.21 \text{ mg Ti/m}^2$ and $18.1 \pm 3.8 \text{ mg/m}^2$ respectively). After 48 and 168 hours of leaching, Ti was mainly detected in the fraction larger than 0.45 μm (100 wt.% and 89 wt.% of total released Ti respectively). Then NDR in neutralized eluates (pH 7) are mainly composed of TiO₂-NOAA containing agglomerates/aggregates larger than 0.45 μm .

Morphologies and chemical compositions of these NDR were then characterized by TEM (Figure 7). TEM images revealed the presence of particles with sizes ranging from few nm up to 100 μm , mainly composed of Ti, Si, Al, F and Ca (see EDS analyses in S.I). Si-Al particles were observed as linear intermix chains with sizes ranging from ten nanometers to few micrometers. Fluorine-containing particles were detected as micrometric shreds, probably resulting from abrasion of the stir bar made of *polytetrafluoroethylene* (PTFE) during the leaching experiment. Ti-containing particles were associated with either the PTFE or the Si-Al particles. These particles were identified as TiO₂-NOAA particles with a size ranging from 40 to 100 nm in accordance with the unit particle size observed in the initial photocatalytic cement. Most importantly, no residual cement matrix surrounding TiO₂-NOAA was detected.

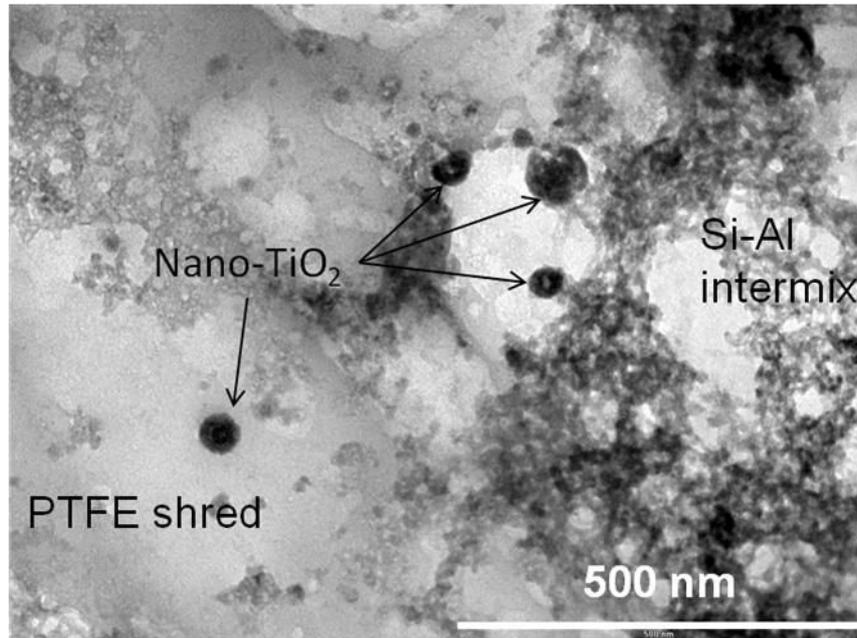


Figure 7 : Representative TEM image of NDR in neutralized eluate (pH 7) obtained after 48 hours of cement 30% leaching.

2.4 Discussion

2.4.1 Particulate release of TiO₂-NOAA during photocatalytic cement leaching: evaluation of TiO₂-NOAA environmental exposure during use step of cement life cycle

After 168 hours of accelerated leaching (7 days with a L/S ratio of 100), the cumulated particulate Ti release reached 18.7 ± 2.1 , 33.5 ± 7.4 and 33.3 ± 5.1 mg Ti/m² of cement for cement 30, 40 and 50%, respectively. These values correspond to a release of 3.45, 7.30 and 7.72 µg TiO₂/g of photocatalytic cement, respectively corresponding to less than ≈0.1% of total TiO₂ mass in photocatalytic cement pellets. If we consider that released Ti only originates from the altered layer, it corresponds to about 1% of the TiO₂ mass initially present within this layer.

These release result were obtained at lab-scale with strongly accelerated leaching test, compared to environmentally realistic cement aging scenario. The extrapolation of these results to long-term environmental aging is challenging. Indeed to our knowledge, no data on long-term cement aging at pilot-scale under environmental conditions are available. This extrapolation can then be estimated from modeling data. Adenot et al.^{55,56} estimated that the altered layer thickness of cement (hydrated with a w/c ratio of 40%) aged 300 years (in contact with demineralized water) would reach 40 mm following a kinetic law function of

square root of time. Based on these considerations, the altered layer thickness measured for cement 40% after 168 hours of lab-scale leaching (680 µm) is estimated to be equivalent to 2,25 years of real-scenario aging. In a simplified first approach, we can estimate that our leaching test performed at lab-scale simulate a range of few years of cement aging during its life-cycle use stage.

In 2011, a cement producer estimated that over 2 millions of square meters of photocatalytic cement active surface have been implemented in Europe.³⁶ By extrapolation of release data observed for cement 30% after 168 hours of lab-scale leaching, over 37.4 kg of TiO₂-NOAA could be potentially released from this photocatalytic cement surface in the environment based on release data observed for cement 30% after 168 hours of lab-scale leaching. As mentioned above, this lab-scale leaching test was estimated to reproduce few years of cement aging in real scenarios.

Based on these estimations, photocatalytic cements is predicted to be a minor source for the release of TiO₂-NOAA into the environment, at least during its use stage. However, the entire life cycle should be investigated. Other stages such as cement production or end-of-life of the cement can potentially involve more intense TiO₂-NOAA release and exposure.

Results revealed that only particulate Ti is released, confirming the high chemical stability of TiO₂-NOAA. An important parameter that can potentially affect the chemical stability of TiO₂-NOAA is pH, especially considering the gradient of pH that the TiO₂-NOAA will be exposed to. In non-altered cement matrix, TiO₂-NOAA is exposed to alkaline condition (pH 13.3).⁵⁷ Over aging and release, TiO₂-NOAA will be exposed to a gradient of pH down to environmental pHs (around 7). Gradient of pH in the altered layer from the non-altered core to the altered surface (down to 11) was shown in a previous study.⁵⁸ pH values measured in the eluates ranged from 10 to 11 for the three cement types as function of leaching time (see SI). After release, TiO₂-NOAA is then potentially transferred into natural aquatic media with pH close to 7. Using PHREEQC thermodynamic model,⁵⁹ the dissolved Ti (expressed as TiOH₄ form) concentrations were calculated to be constant at 2.7×10^{-9} mol/L for pH 7, 10 and 13.5 and for an initial TiO₂ concentration higher than 2.92×10^{-9} mol/L. The ICP-AES quantification limit of Ti in eluates was 2.09×10^{-6} mol/L (10 ppb), largely above the modeled concentration of dissolved Ti.

2.4.2 State of TiO₂-NOAA released in natural aquatic media (surface water)

For environmental exposure assessment, quantification of particulate Ti release during photocatalytic cement use and aging is required, as well as the fate and state of TiO₂-NOAA in NDR once dispersed into natural aquatic media. Behavior of NDR in simulated natural

water was studied. Because of pH gradient between cement/water interface (pH 10-11) and natural media (pH 7), a secondary degradation of NDR, particularly of cement matrix potentially embedding TiO₂-NOAA, is expected. Filtration experiment of NDR reveals that they are mainly composed of particles larger than 0.45 μm. In these NDR, TiO₂-NOAA with a size ranging from 40 to 100 nm were found to be associated with Si-Al and PTFE (experimental artifact) micrometric particles (Figure 7). However, the Si-Al particles observed by TEM-EDS are intermix chains with a Si/Al atomic ratio around 1, which are not identified as initial or aged cement phase. Si-Al chains are supposed to be a geopolymer resulting from secondary precipitation as described elsewhere.⁶⁰ But in natural conditions, i.e. considering a dynamic system with slower release kinetics, one can hypothesize that the system will be under-saturated with respect to the precipitation of Si-Al chains. TiO₂-NOAA are therefore expected to be released into the environment under their pristine state (i.e. not embedded in the cement matrix) and not necessarily agglomerated as observed in the initial anhydrous cement. This result is in accordance with the high chemical stability of nano-TiO₂ (anatase) and the high degradability of the cement matrix. The detection of non-agglomerated TiO₂-NOAA in released NDR can be explained by the desagglomeration of TiO₂-NOAA agglomerates, initially present and observed in non-altered cement matrix, during their release. Another explanation is that dispersed TiO₂-NOAA are also present in the initial anhydrous cement but were not observed using TEM. One limitation of this technique is to be not necessarily representative of the sample.

2.4.3 Comparison to TiO₂-NOAA release during use of nano-products with different application, matrix or TiO₂-NOAA incorporation strategy

As detailed above, the total amount of TiO₂-NOAA released after 168 hours of photocatalytic cement leaching corresponds to about 1% in mass of the TiO₂ initially incorporated into the cement matrix fraction that undergoes degradation during leaching (i.e. the surface altered layer). Similar percentage release was observed by Kaegi et al.⁵ after one year of alteration for a TiO₂-NOAA containing paint (considering the total wt.% of TiO₂-NOAA incorporated in the paint).

TiO₂-NOAA released from sunscreen and paint are observed in a large majority bonded to organic compounds acting like a protective layer.^{4,5} However, because of the high degradability of cement matrix under physic-chemical conditions of aquatic environment, the TiO₂-NOAA released from photocatalytic cement are supposed to be close to their pristine state. Free TiO₂-NOAA (pristine TiO₂-NOAA) release was also observed by Shandilya et al.⁶¹ during the abrasion of altered brick covered by a photocatalytic nano-coating. In addition, a

high influence of photocatalytic nano-coating matrix degradation rate on TiO₂-NOAA emission was evidenced by the authors.

2.4.4 Mechanisms controlling Ti particulate release

The influence of water on cement matrix (i.e. cement degradation) led to a particulate release of TiO₂-NOAA. Kinetic curves of TiO₂-NOAA release revealed two behaviors (Figure 6). A first release behavior characterized by a high variability and heterogeneity in Ti particulate release rate was observed between 0 and 7 hours of leaching. The proposed mechanism associated with this first release behavior is a cement surface washing and the detachment of poorly attached TiO₂-NOAA from the cement surface. In spite of cement pellets preparation protocol including sanding and flushing with compressed air, residual particulate dusts can remain at the cement surface in low quantities. This first release behavior represents 1.9, 2.7 and 5.5 % of the total cumulated Ti release measured after 168 hours, for cement 30, 40 and 50% respectively. It could therefore be considered as a minor release mechanism mainly due to sample preparation artifacts.

The second behavior occurs between 7 and 168 hours of leaching and is considered as the major behavior controlling TiO₂-NOAA release. The release kinetic of this second behavior can be modeled by a 2nd order reaction for the three cement types, characteristic of a release controlled by complex mechanisms, and probably by two main parameters.

Different scenarios can potentially explain the release of TiO₂-NOAA. One hypothesis is a cement particle detachment (containing TiO₂-NOAA) from cement surface. However, the mineralogy analysis of the RDN in alkaline eluates only identifies calcite (see XRD in S.I), resulting from secondary precipitation. No signature of cement primary minerals was detected, marginalizing this hypothesis. In addition the accelerating leaching protocol is performed to simulate chemical cement degradation, preventing mechanical degradation such as freezing and thawing, friction and drying^{41,44} which would favor particle detachment from cement surface.

The second hypothesis to explain TiO₂-NOAA release observed after 7 hours of leaching is related to cement matrix degradation and dissolution and is considered as dominating. Such phenomena causes an increase of the pore volume and the potential suspension of TiO₂-NOAA initially embedded in the cement matrix, into the pore solution. In a second step, these suspended TiO₂-NOAA could diffuse through the altered layer pore network until the cement surface and finally be released into the environment (Figure 8).

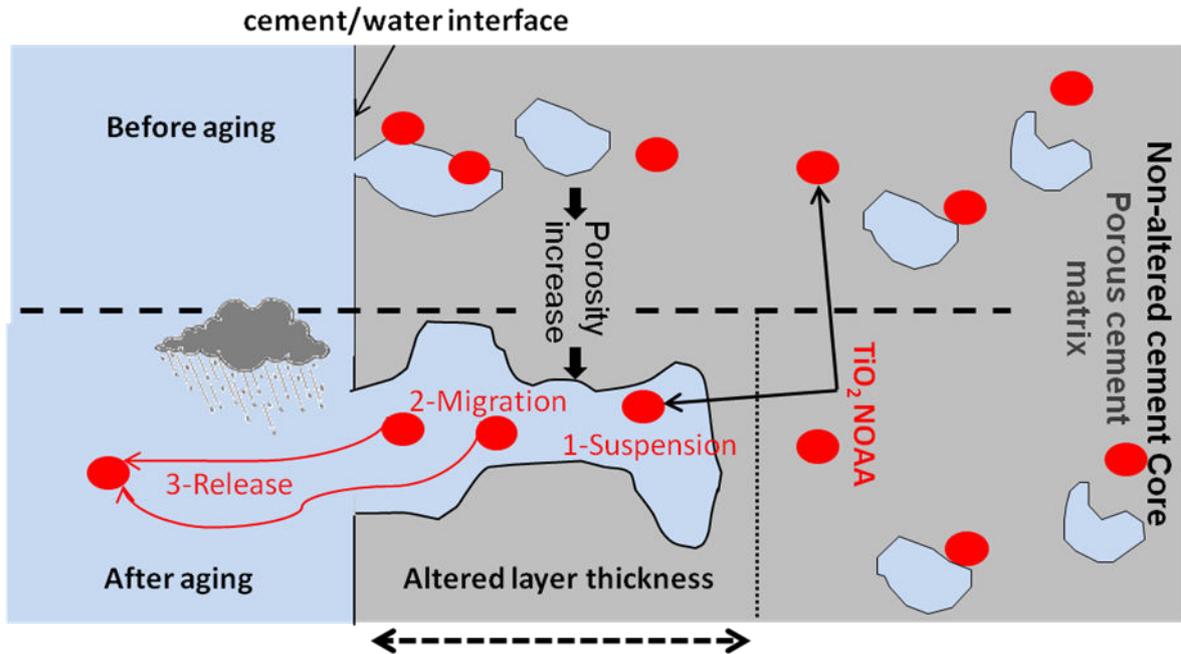


Figure 8 : Schematic view of the 3 steps of the proposed TiO₂-NOAA release mechanism during photocatalytic cement aging, characterized by cement matrix dissolution and porosity increase in altered surface layer . 1. suspension of TiO₂-NOAA in the pore water, 2. Diffusion of TiO₂-NOAA through the pore network. 3. Release of TiO₂-NOAA into the environment.

2.4.5 Influence of cement degradation rate on TiO₂-NOAA release

Degradation rate of the cement matrix during leaching was estimated by measuring altered layer thickness and porosity. After 168 hours of leaching, altered layer thickness reached 370, 630 and 860 μm and its porosity measured at the nano-scale increased from 4.1, 14.3 and 17.0% to 13.7, 28.4 and 58%, for cement 30, 40 and 50% respectively. As expected, initial porosity of the 3 cements increases with w/c ratio as well as degradation rate after 168 hours of leaching. Based on the measured thicknesses and porosities increase in the altered layers (considered constant along the altered layer), and on TiO₂.NOAA contents initially incorporated in these layers, the potential TiO₂.NOAA releases were evaluated to 2.1, 5.3 and 21.6 g of TiO₂/m² of cement for cement 30, 40 and 50%, respectively. These values are 70 to 400 times higher than the experimental observation detailed above. Additionally, if porosity and altered layer thickness were the only 2 parameters to consider to predict TiO₂.NOAA release, we would observe significantly more release for cement 50% compared to cement 30 and 40%. As expected, Ti particulate release measured for cement 30% was lower than for cements 40% and 50%, but a similar release kinetic was observed for cement 40% and 50 %.

The mechanism of TiO₂-NOAA release during use of photocatalytic cement and the parameters controlling it appear to be more complex than simply considering increase in porosity and altered layer size during alteration. Diffusion of TiO₂-NOAA within the pore network can be slowed down or inhibited through additional mechanisms that are currently under investigation.

2.5 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Provence-Alpes-Côte d'Azur Region (France), INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques - France) for financial support. This work is a contribution to the Labex Serenade (n° ANR-11-LABX-0064) funded by the « Investissements d'Avenir» French Government program of the French National Research Agency (ANR) through the AMIDEX project (n° ANR-11-IDEX-0001-02) and the French X-ray CT platform called Nano-ID was funded by the EQUIPEX project ANR-10-EQPX-39-01. This also benefited from the support from the competitiveness cluster 'Pole Risques' (Aix-en-Provence – France).

3 Bilan chapitre 4 :

Ce quatrième chapitre a permis de mettre en évidence l'exposition de NOAA-TiO₂ durant l'utilisation du ciment et de comprendre les mécanismes relargage. L'étude des paramètres contrôlant leur relargage est néanmoins incomplète.

Deux mécanismes de relargage sont donc mis en évidence. i) Le premier minoritaire correspond à un lessivage de la surface du ciment et un relargage des NOAA-TiO₂ faiblement lié à la matrice. li) Le deuxième majoritaire, est assimilé à la dégradation de la matrice. Il consiste en une dissolution de la matrice du ciment conduisant à la suspension de NOAA-TiO₂ dans le réseau poral du ciment et leur migration dans l'environnement.

Les NOAA-TiO₂ sont relargués uniquement sous forme particulaire. Le relargage correspond à moins de 1% des NOAA-TiO₂ présents dans la zone altérée. Ainsi, en fonction du type de ciment, entre 18.7 et 33.5 mg de Ti/m² sont relargués après 168 heures d'altération.

Les paramètres contrôlant le relargage des NOAA-TiO₂ apparaissent plus complexes qu'envisagé initialement. L'épaisseur de la zone altérée et l'augmentation de la porosité ne permettent pas de prédire le relargage de NOAA-TiO₂.

La simulation du relargage de NOAA-TiO₂ dans l'eau douce (ruissellement, eau de surface, eaux usées) met en évidence une complète dissolution des minéraux cimentaires et un relargage des NOAA-TiO₂ de taille nanométrique proche de leur état pristine.

4 Références

- (1) Johnson, A. C.; Bowes, M. J.; Crossley, A.; Jarvie, H. P.; Jurkschat, K.; Jürgens, M. D.; Lawlor, A. J.; Park, B.; Rowland, P.; Spurgeon, D.; et al. An assessment of the fate, behaviour and environmental risk associated with sunscreen TiO₂ nanoparticles in UK field scenarios. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409* (13), 2503–2510.
- (2) Poiger, T.; Buser, H.-R.; Balmer, M. E.; Bergqvist, P.-A.; Müller, M. D. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere* **2004**, *55* (7), 951–963.
- (3) Danovaro, R.; Bongiorno, L.; Corinaldesi, C.; Giovannelli, D.; Damiani, E.; Astolfi, P.; Greci, L.; Pusceddu, A. Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections. *Environ. Health Perspect.* **2008**, *116* (4), 441–447.
- (4) Botta, C.; Labille, J.; Auffan, M.; Borschneck, D.; Miche, H.; Cabié, M.; Masion, A.; Rose, J.; Bottero, J. . TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities. *Environ. Pollut.* **2011**, *159* (6), 1543–1550.
- (5) Kaegi, R.; Ulrich, A.; Sinnet, B.; Vonbank, R.; Wichser, A.; Zuleeg, S.; Simmler, H.; Brunner, S.; Vonmont, H.; Burkhardt, M.; et al. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* **2008**, *156* (2), 233–239.
- (6) Windler, L.; Lorenz, C.; von Goetz, N.; Hungerbühler, K.; Amberg, M.; Heuberger, M.; Nowack, B. Release of Titanium Dioxide from Textiles during Washing. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (15), 8181–8188.
- (7) De Windt, L.; Van Der Lee, J.; Schmitt, J. . Modélisation en géochimie des eaux Concepts et applications en environnement. *Tech. Ing. Sci. Fondam.* **2005**, *AFP4* (AF6530).
- (8) Wiesner, M. R.; Lowry, G. V.; Alvarez, P.; Dionysiou, D.; Biswas, P. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (14), 4336–4345.
- (9) Gottschalk, F.; Nowack, B. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* **2011**, *13* (5), 1145–1155.
- (10) Nowack, B.; Ranville, J. F.; Diamond, S.; Gallego-Urrea, J. A.; Metcalfe, C.; Rose, J.; Horne, N.; Koelmans, A. A.; Klaine, S. J. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environ. Toxicol. Chem. SETAC* **2012**, *31* (1), 50–59.
- (11) Mitrano, D. M.; Motellier, S.; Clavaguera, S.; Nowack, B. Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products. *Environ. Int.* **2015**, *77*, 132–147.
- (12) Von Goetz, N.; Lorenz, C.; Windler, L.; Nowack, B.; Heuberger, M.; Hungerbühler, K. Migration of Ag- and TiO₂-(Nano)particles from Textiles into Artificial Sweat under Physical Stress: Experiments and Exposure Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (17), 9979–9987.
- (13) Kaegi, R.; Sinnet, B.; Zuleeg, S.; Hagendorfer, H.; Mueller, E.; Vonbank, R.; Boller, M.; Burkhardt, M. *Release of silver nanoparticles from outdoor facades*; 2010; Vol. 158.

- (14) Gondikas, A. P.; Von Der Kammer, F.; Reed, R. B.; Wagner, S.; Ranville, J. F.; Hofmann, T. Release of TiO₂ nanoparticles from sunscreens into surface waters: a one-year survey at the Old Danube recreational lake. *Environ. Sci. Technol.* **2014**.
- (15) Labille, J.; Feng, J.; Botta, C.; Borschneck, D.; Sammut, M.; Cabie, M.; Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J.-Y. Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment. *Environ. Pollut.* **2010**, *158* (12), 3482–3489.
- (16) Auffan, M.; Pedeutour, M.; Rose, J.; Masion, A.; Ziarelli, F.; Borschneck, D.; Chaneac, C.; Botta, C.; Chaurand, P.; Labille, J.; et al. Structural Degradation at the Surface of a TiO₂-Based Nanomaterial Used in Cosmetics. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (7), 2689–2694.
- (17) WWI. The Project on Emerging Nanotechnology Inventory, 2012.
- (18) Macwan, D. P.; Dave, P. N.; Chaturvedi, S. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46* (11), 3669–3686.
- (19) Robichaud, C. O.; Uyar, A. E.; Darby, M. R.; Zucker, L. G.; Wiesner, M. R. Estimates of Upper Bounds and Trends in Nano-TiO₂ Production As a Basis for Exposure Assessment. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (12), 4227–4233.
- (20) Piccinno, F.; Gottschalk, F.; Seeger, S.; Nowack, B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (9), 1–11.
- (21) Sun, T. Y.; Gottschalk, F.; Hungerbuhler, K.; Nowack, B. Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ. Pollut.* **2014**, *185*, 69–76.
- (22) Keller, A.; McFerran, S.; Lazareva, A.; Suh, S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (6), 1–17.
- (23) Mueller, N. C.; Nowack, B. Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (12), 4447–4453.
- (24) Gottschalk, F.; Scholz, R. W.; Nowack, B. Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: Methodology and an application to engineered nano-TiO₂ particles. *Env. Model Softw* **2010**, *25* (3), 320–332.
- (25) Gottschalk, F.; Sonderer, T.; Scholz, R. W.; Nowack, B. Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (24), 9216–9222.
- (26) Hansen, F. .; Larsen, B. .; Olsen, S. I.; Baun, A. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology* **2007**, *1* (3), 243–250.
- (27) Broekhuizen, P.; Broekhuizen, F.; Cornelissen, R.; Reijnders, L. Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13* (2), 447–462.
- (28) Lee, J.; Mahendra, S.; Alvarez, P. J. J. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3580–3590.
- (29) Sanchez, F.; Sobolev, K. Nanotechnology in concrete – A review. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24* (11), 2060–2071.
- (30) Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T. B.; De Marco, T.; Macphee, D. E. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42* (3), 539–548.

- (31) Demeestere, K.; Dewulf, J.; De Witte, B.; Beeldens, A.; Van Langenhove, H. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Build. Environ.* **2008**, *43* (4), 406–414.
- (32) Cárdenas, C.; Tobón, J. I.; García, C.; Vila, J. Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NO_x by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *36* (0), 820–825.
- (33) Maggos, T.; Plassais, A.; Bartzis, J. G.; Vasilakos, C.; Moussiopoulos, N.; Bonafous, L. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *136* (1-3), 35–44.
- (34) Chen, J.; Poon, C. Photocatalytic Cementitious Materials: Influence of the Microstructure of Cement Paste on Photocatalytic Pollution Degradation. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (23), 8948–8952.
- (35) Ruot, B.; Plassais, A.; Olive, F.; Guillot, L.; Bonafous, L. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. *Sol. Energy* **2009**, *83* (10), 1794–1801.
- (36) Guerrini, G. L. Photocatalytic cement-based materials: applications and new perspectives, part 1 and 2, 2012.
- (37) CEMBUREAU, the E. C. A. *Activity report 2012*; 2013.
- (38) H.F.W.Taylor. *Cement Chemistry*; 1992.
- (39) MacLaren, D. C.; White, M. A. Cement: Its Chemistry and Properties. *J. Chem. Educ.* **2003**, *80* (6), 623.
- (40) Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingston, R. A.; Nonat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41* (12), 1208–1223.
- (41) Faucon, P.; Adenot, F.; Jacquinet, J. F.; Petit, J. C.; Cabrillac, R.; Jorda, M. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28* (6), 847–857.
- (42) Faucon, P.; Adenot, F.; Jorda, M.; Cabrillac, R. Behaviour of crystallised phases of Portland cement upon water attack. *Mater. Struct.* **1997**, *30* (8), 480–485.
- (43) Cook, R. A.; Hover, K. . Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29* (6), 933–943.
- (44) Faucon, P.; Le Bescop, P.; Adenot, F.; Bonville, P.; Jacquinet, J. F.; Pineau, F.; Felix, B. Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cem. Concr. Res.* **1996**, *26* (11), 1707–1715.
- (45) Jain, J.; Neithalath, N. Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water. *Cem. Concr. Compos.* **2009**, *31* (3), 176–185.
- (46) Haga, K.; Shibata, M.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (5), 943–950.
- (47) Bossa, N.; Chaurand, P.; Vicente, J.; Borschneck, D.; Levard, C.; Aguerre-Chariol, O.; Rose, J. Micro and nano-X-ray computed-tomography: A step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *67*, 138–147.
- (48) Sugiyama, T.; Promentilla, M. A. B.; Hitomi, T.; Takeda, N. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40* (8), 1265–1270.

- (49) Haga, K.; Sutou, S.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (9), 1764–1775.
- (50) Van Den Bogaert, R.; Labille, J.; Cornu, S. Aggregation and Dispersion Behavior in the 0- to 2- μm Fraction of Luvisols. *Soil Sci Soc Am J* **2015**, *79* (1), 43–54.
- (51) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675.
- (52) Howard, C. J.; Sabine, T. M.; Dickson, F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47* (4), 462–468.
- (53) Birks, L. S.; Friedman, H. Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening. *J. Appl. Phys.* **1946**, *17* (8), 687–692.
- (54) Gallé, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31* (10), 1467–1477.
- (55) Adenot, F.; Buil, M. Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water. *Cem. Concr. Res.* **1992**, *22* (2–3), 489–496.
- (56) Adenot. Durabilité du béton: Caractérisation et Modélisation des Processus Physiques et Chimiques de Dégradation du Ciment. PhD Dissertation, University of Orleans, 1992.
- (57) Pointeau, I.; Reiller, P.; Macé, N.; Landesman, C.; Coreau, N. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300* (1), 33–44.
- (58) Moranville, M.; Kamali, S.; Guillon, E. Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments—experiment and modeling. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34* (9), 1569–1578.
- (59) Halim, C. E.; Short, S. A.; Scott, J. A.; Amal, R.; Low, G. Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *125* (1–3), 45–61.
- (60) Fraval, S.; Bottero, J. Y.; Stone, W. E. E.; Broekaert, P.; Masin, F.; Pirotte, P.; Mosnier, F. NMR Evidence of Silicate and Carbonate Competition for Cations in Solution at Low Temperature: Case of Ca²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, and Al³⁺. *Langmuir* **1997**, *13* (9), 2550–2556.
- (61) Shandilya, N.; Le Bihan, O.; Bressot, C.; Morgeneyer, M. Emission of Titanium Dioxide Nanoparticles from Building Materials to the Environment by Wear and Weather. *Environ. Sci. Technol.* **2015**.

**CHAPITRE 5 : OUTILS PREDICTIFS DU
RELARGAGE DE NOAA-TiO₂ DURANT LA
DEGRADATION DU CIMENT
PHOTOCATALYTIQUE**

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

SOMMAIRE

CHAPITRE 5 : OUTILS PREDICTIFS DU RELARGAGE DE NOAA-TiO₂ DURANT LA DEGRADATION DE CIMENT PHOTOCATALYTIQUE. 193

1	Introduction	193
1.1	Contexte : rappel des résultats précédents.....	193
1.2	Objectifs.....	195
1.3	Résumé étendu de l'article	195
2	Predicting the mechanisms of TiO ₂ -NOAA release during photocatalytic cements use and degradation	197
2.1	Introduction	198
2.2	Methods.....	200
2.2.1	TiO ₂ -NOAA Zeta potential in simulating cement pore water	200
2.2.2	Altered cement paste preparation.....	200
2.2.3	Mineralogical analysis.....	200
2.2.4	Mineral dissolution/ re-precipitation front characterisation	201
2.2.5	3D imaging of cement pore network by coupled micro and nano X-ray computed tomography (micro and nano-CT).....	201
2.2.6	Pore network parameter quantification	202
2.3	Results and discussion	203
2.3.1	TiO ₂ -NOAA possible chemical attachment on altered cement mineral surface s	203
2.3.2	Chemical and mineralogical fronts along the altered layer.	203
2.3.3	Zeta potential (ζ) of cement minerals and TiO ₂ -NOAA along the altered layer	206

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

2.3.4	Retention of TiO ₂ -NOAA in the cement porous network by size exclusion mechanism.....	208
2.3.4.1	Pore connectivity and pore size within altered cements.....	208
2.3.4.2	Channel size between two pores (bottleneck size) in pore volume connected to the surface	209
2.3.4.3	Maximum size of the altered cement layer contributing to the diffusion and release of TiO ₂ -NOAA into the environment.....	214
2.4	Conclusion	217
2.5	Acknowledgments.....	218
3	Références.....	219

Liste des tableaux et des figures

Figure 1 : Récapitulatif des résultats obtenus dans le chapitre 4 servant de point de départ à ce chapitre. Les résultats sont présentés pour les trois types de ciment (ciment 30%, 40% et 50%) altérés 168 heures (7 jours) en laboratoire. (A) Porosités mesurées dans le cœur non-altéré et la zone altérée des ciments à l'échelle micrométrique (Micro-CT) et nanométrique (nano-CT), (B) épaisseurs de zone altérée mesurée à partir de cartographie chimique 2D (micro-XRF) et (C) quantités cumulées de Ti particulaire relargué lors de la lixiviation des ciments (exprimé en mg de Ti par m² de ciment photocatalytique).¹ 194

Figure 2 : Evolution of Ca/Si intensity ratios obtained from hyperspectral micro-XRF maps along the altered layer of cement 30, 40 and 50%. Limit (1) (zone between $x=0$ (surface) and $x=x_1$) represent the interface of the non-altered core and the altered layer, and Limit (2) (zone between $x=0$ (surface) and $x=x_2$) represent the portlandite dissolution front while limit (3) corresponds to the C-S-H decalcification zone (zone between $x=0$ (surface) and $x=x_3$); At the bottom a schematic view of the cement minerals Zeta potential (yellow) and TiO₂-NOAA Zeta potential (green) evolution along the altered layer.205

Figure 3: Schematic view of cement pore network increase after degradation and aging. Different classes of pore volume (class A, B and C) are represented.....210

Figure 4 : Schematic view of the “accessible pore” i-Morph operator steps, processed on nano-CT binary volume (void volume), pore cluster refer to pore disconnect to cement surface after an erosion step.....212

Figure 5 : Pore volume connected to the cement surface (expressed in voxel number) as a function of the smallest bottleneck size for cement 30, 40 and 50%. Data were obtained by running “accessible pore” i-Morph operator on nano-CT binary volumes.213

Figure 6: Maximum penetration depth (maximum distance from cement surface) of each labelled pore volume (i.e. pore volume connected to cement surface) as function of their bottleneck size for the three cement types (cement 30, 40 and 50%). The red lines show the bottleneck size of 762 nm, identified as the size controlling the TiO₂-NOAA diffusion into altered cement porous network towards the surface. D70 (dotted lines) represents the maximum distance from surface including 70% (seven deciles) of labelled pore volume connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm (see Table3).....215

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

Table 1 : Pore connectivity (%) measured in the altered layer of leached cement 30, 40 and 50 %, considering pore size larger than 3.62 µm (micro-CT data) and pore size range from 130 nm to 65 µm (nano-CT data).208

Table3 : Maximum pore size measured in a fraction (median, seven deciles and nine deciles) of total pore volume in the altered layer of cements 30, 40 and 50%. Pore sizes (>130 nm) are obtained from nano-CT data (FOV centred at cement surface) analyse using the granulometric i-Morph operator.209

Table4 : Maximum distance from altered cement 30, 40 and 50% surface (Z) of labelled pore volumes connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm in a fraction (median, seven deciles and nine deciles) of total labelled pore volumes connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm.216

CHAPITRE 5 : OUTILS PREDICTIFS DU RELARGAGE DE NOAA-TIO₂ DURANT LA DEGRADATION DE CIMENT PHOTOCATALYTIQUE

1 Introduction

1.1 Contexte : rappel des résultats précédents

Les résultats du chapitre précédent servent de point de départ à ce chapitre. La Figure 1 est un résumé des résultats du chapitre 4, essentielle à la compréhension du chapitre suivant. Dans le chapitre 4, l'hypothèse d'une relation entre le taux de dégradation du ciment et le taux de relargage des NOAA-TiO₂ était envisagée. En effet, lors de l'altération, la dissolution des phases cimentaires et l'augmentation de porosité associée peuvent entraîner la libération des NOAA-TiO₂ dans le réseau poral de la zone altérée puis leur diffusion vers la surface et leur relargage. On s'attendait donc à une augmentation du relargage de NOAA-TiO₂ avec le taux de dégradation de la matrice cimentaire.

La lixiviation (pendant 7 jours) de trois ciments avec des porosités initiales croissantes a, comme attendu, conduit à l'obtention de ciments avec trois taux de dégradation (et qui augmente avec la porosité initiale du ciment). Mais seulement deux cinétiques de relargage des NOAA-TiO₂ ont été quantifiées (Figure 1). Le ciment avec la plus faible porosité initiale et le plus faible taux de dégradation (ciment 30%) montre un relargage de TiO₂-NOAA inférieur à celui des autres ciments ; mais les ciments 40 et 50% (avec des taux de dégradation différents) relarguent des quantités similaires de NOAA-TiO₂ (Figure 1).

Ce résultat nous permet de mettre en évidence que le paramètre « taux de dégradation » (i.e. épaisseur de la zone altérée et augmentation de porosité de la zone altérée du ciment) n'était pas adapté pour prédire le relargage de TiO₂-NOAA.

Les paramètres contrôlant le relargage des NOAA-TiO₂ apparaissent donc plus complexes qu'envisagés initialement.

Les paramètres contrôlant le relargage des NOAA-TiO₂, et plus précisément leur diffusion à travers le réseau poral, doivent être affinés. Deux phénomènes de rétention sont

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

ainsi envisagés (i) l'attachement des NOAA-TiO₂ à la surface des minéraux de ciments altérés par interactions électrostatiques, (ii) le blocage physique des NOAA-TiO₂ lié à la morphologie du réseau poral de la zone altérée (connectivité des pores, taille des pores, ...).

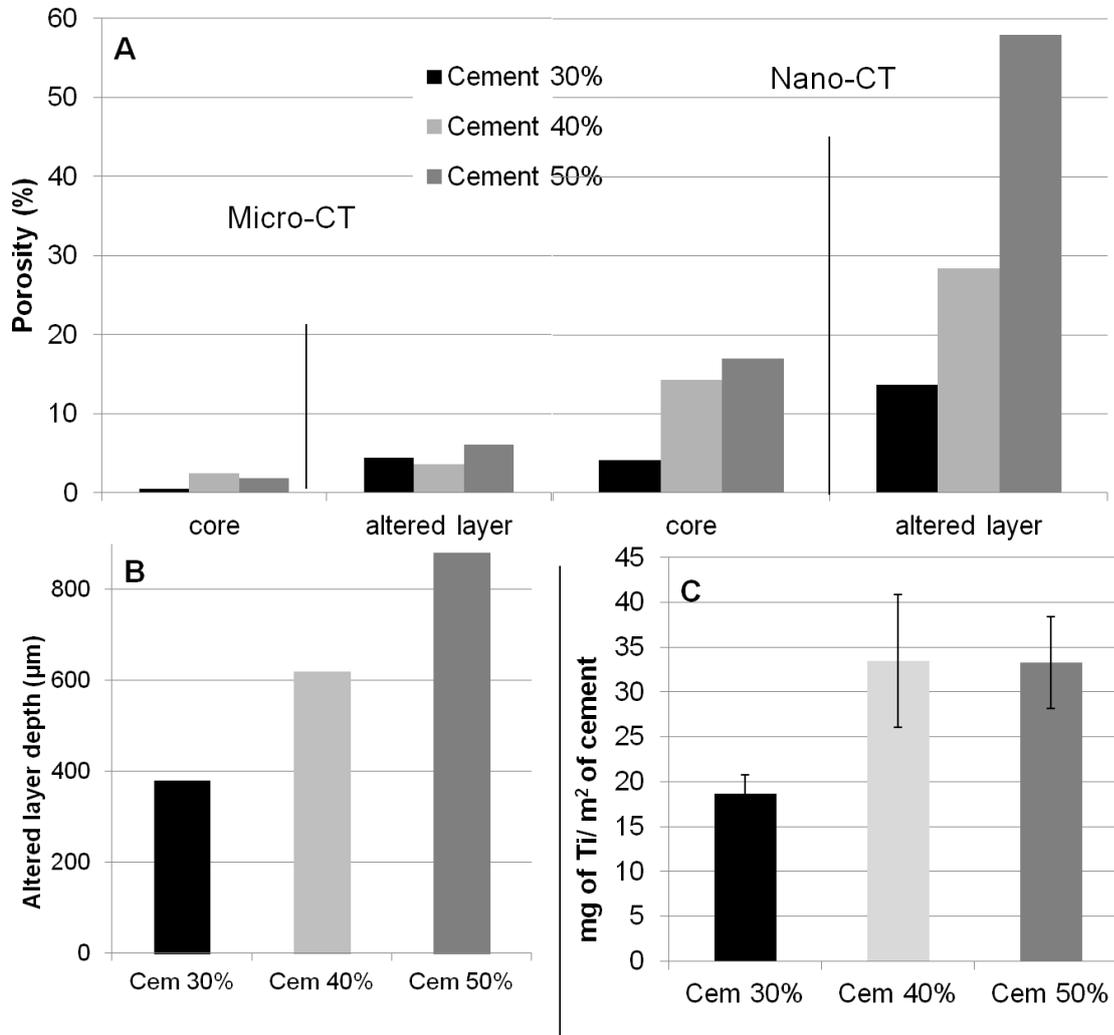


Figure 1 : Récapitulatif des résultats obtenus dans le chapitre 4 servant de point de départ à ce chapitre. Les résultats sont présentés pour les trois types de ciment (ciment 30%, 40% et 50%) altérés 168 heures (7 jours) en laboratoire. (A) Porosités mesurées dans le cœur non-altéré et la zone altérée des ciments à l'échelle micrométrique (Micro-CT) et nanométrique (nano-CT), (B) épaisseurs de zone altérée mesurée à partir de cartographie chimique 2D (micro-XRF) et (C) quantités cumulées de Ti particulaire relargué lors de la lixiviation des ciments (exprimé en mg de Ti par m² de ciment photocatalytique).¹

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

1.2 Objectifs

Le premier objectif de ce chapitre est d'identifier les possibles processus de rétention bloquant la diffusion des NOAA-TiO₂ libérés dans le réseau poral vers la surface du ciment altéré. La compréhension fine des mécanismes de relargage des NOAA-TiO₂ ainsi que des paramètres le contrôlant s'appuie sur une caractérisation la plus précise possible de la matrice de ciment altérée y compris de la morphologie de son réseau poral. Notamment un traitement et une analyse poussés des données 3D obtenues par nano-CT ont été réalisés.

L'objectif final est de proposer un outil prédictif du relargage de NOAA-TiO₂. Quel paramètre est-il important de déterminer pour pouvoir estimer et prédire le relargage des NOAA-TiO₂. Ce paramètre devra être dans la mesure du possible mesurable sur des façades de ciment photocatalytique afin de prédire le relargage de nano-TiO₂ lors de leur altération en conditions normales d'utilisation.

1.3 Résumé étendu de l'article

Des phénomènes de rétention limitant la migration des TiO₂-NOAA à travers le réseau poral du ciment vers la surface et l'environnement ont été identifiés.

L'attachement des NOAA-TiO₂ à la surface des minéraux de ciments altérés par interactions électrostatiques a été estimé à partir des fronts de dissolution des phases cimentaires (dissolution de la portlandite, décalcification des C-S-H) le long de la zone altérée et des potentiels Zeta des TiO₂-NOAA et des phase cimentaires. Les profils chimiques de Ca et Si, extraits de cartes chimiques 2D enregistrées par micro-XRF, ainsi que des analyses minéralogiques (DRX) ont permis de mesurer la taille de ces fronts. Ainsi une zone favorable à la diffusion des TiO₂-NOAA, dite « zone de diffusion active » est mise en évidence, elle est située au niveau du front de décalcification des C-S-H (situé entre 300 et 180 µm de la surface selon le type de ciment) et la surface. La taille de cette zone active est plus réduite que celle de la zone altérée complète (entre 300 et 800 µm, Figure 1).

Le deuxième phénomène identifié correspond au phénomène majeur de rétention. Il s'agit d'un blocage « physique » lié à la taille des NOAA-TiO₂ et à certains paramètres morphologiques du réseau poral.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

Afin de prendre en compte ce phénomène de rétention, un nouvel opérateur 3D a été spécifiquement développé et implémenté dans i-Morph (logiciel d'analyse d'images 3D). Il permet de quantifier le volume des pores connectés à la surface du ciment en fonction de la taille limitante (la plus petite) de ses goulets (canal reliant 2 deux pores). Ce goulet est alors appelé « goulet d'étranglement ».

Les résultats montrent clairement que la quantité de NOAA-TiO₂ relargués ne dépend pas de l'augmentation de porosité, ni de la connectivité des pores dans l'ensemble de cette zone. Le résultat majeur de ce travail indique que seuls les pores connectés à la surface de ciment par des goulets d'étranglement dont la taille minimale est ≥ 762 nm autorisent la diffusion des NOAA-TiO₂ vers la surface et contribuent donc au relargage de NOAA-TiO₂.

En effet, les ciments 40 et 50 %, qui présentent le même taux de relargage, possèdent également un même volume de pores connectés à la surface avec un goulet d'étranglement ≥ 762 nm, et ce malgré un taux de dégradation différent (Figure 1).

Le volume des pores connectés à la surface par un goulet d'étranglement ≥ 762 nm est donc identifié comme le paramètre morphologique contrôlant majoritairement le relargage des NOAA-TiO₂. La taille de la zone possédant des pores autorisant la diffusion des NOAA-TiO₂ vers la surface (appelée zone active) est bien inférieure à celle de la zone altérée complète (entre 300 et 800 μm , Figure 1), elle est réduite à environ 10-20 μm en surface du ciment altéré. Les quantités de NOAA-TiO₂ que l'on peut considérer comme potentiellement libérables dans l'environnement sont alors fortement réduites. Et les NOAA-TiO₂ seraient donc préférentiellement relargués d'une couche très altérée en surface du ciment, possédant des pores connectés à la surface avec une taille de goulet d'étranglement ≥ 762 nm.

L'identification du paramètre contrôlant principalement le relargage des NOAA-TiO₂ permet une meilleure estimation du potentiel de relargage de NOAA-TiO₂, c'est à dire de l'exposition potentielle de l'environnement aux NOAA-TiO₂, et apporte également une aide dans le développement d'outil prédictif.

2 Predicting the mechanisms of TiO₂-NOAA release during photocatalytic cements use and degradation

Nathan Bossa^{1,2,3*}, Perrine Chaurand^{1,3}, Jérôme Vicente⁴, Daniel Borschneck^{1,3}, Clément Levard^{1,3}, Christophe Geantet⁵, Olivier Aguerre-Chariol², Jérôme Rose^{1,3}

1- CEREGE CNRS, Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, UM34, UMR 7330, Europole de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France

2- INERIS (Unités NOVA), Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

3- iCEINT, CNRS, Duke Univ. International Consortium for the Environmental Implications of Nanotechnology, Aix-en-Provence, France

4- Aix-Marseille University, CNRS, IUSTI UMR 7343, 13013 Marseille, France

5- IRCELYON UMR5256 CNRS- Université Lyon 1, 2 Av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

Keywords: nanomaterials, life cycle, exposure, nanotechnology, micro and nano X-ray computed tomography (micro and nano-CT), porous network morphology

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

2.1 Introduction

The industrial scale production and wide variety of applications of manufactured nanomaterials (also called nano-objects), their aggregates and agglomerates (NOAA) have sparked concern among the nanotechnology and environmental science community because of their potential release into the environment.²⁻⁴ Manufactured products in which NOAA are incorporated (nano-products) are considered as the main potential source of NMs release during the different life cycle stages of nano-products.⁵⁻⁷ Different NOAA exposure scenarios exist as function of the application domain of nano-products that consequently influence nanomaterials release.⁸ In a global NOAA exposure scenario, each nano-product life cycle stage should be considered. Experimental approach consists to reproduce at lab-scale aging and degradation of nano-product and to quantify NOAA release, e.g. accelerated leaching protocol are performed. The challenge is then to extrapolate lab-scale release results to realistic conditions characterized by slow aging kinetics under natural conditions⁹. One way to overcome this difficulty is to identify and quantify parameters controlling NOAA releases from nano-products to develop predicting models. Understanding release mechanisms to develop models is one of the most challenging aspects of nanotechnology risk forecasting but is crucial to help NOAA producers and users to develop a “safer-by-design” approach in order to reduce exposure and associated impacts.

NOAA release from nano-products is influenced by many factors. Hansen et al.¹⁰ proposed one of the first nano-product classification (into 4 classes) related to NOAA potential environmental release. In particular, their classification emphasized the importance of the type of nano-product matrix (solid, liquid or aerosol) and NOAA incorporation strategy (surface or bulk). Cements called ‘self-cleaning cements’ and/or “photocatalytic cements” belong one to this classes (NOAA in the bulk of a solid matrix). They maintain clean and white wall fronts¹¹ and also provide interesting air pollution-reducing properties.¹²⁻¹⁵ Self-cleaning property is due to the photocatalytic property of TiO₂ NOAA (TiO₂-NOAA) incorporated in the cement matrix. Under UV radiation, TiO₂-NOAA can oxidize and/or reduce (i.e. degradation) compounds adsorbed at the cement surface (organic compounds as well as gaseous molecules).

During photocatalytic cement life cycle, potential exposure to TiO₂-NOAA during the use stage is identified. Indeed cement is altered when exposed to atmospheric conditions (e.g. rain draining on cement wall). An altered layer is then formed at its surface where numerous and complex reactions occur such as cement phase congruent or incongruent dissolution, secondary phase formation, etc...¹⁶⁻¹⁹ This altered layer is associated with an

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

increase of porosity and the formation of various alteration mineralogical fronts.^{20–22} Increase of porosity may lead to the release of TiO₂-NOAA after partial dissolution of the cement matrix, associated with their diffusion through the porous network to the cement water / interface.

Our recent study aimed at quantifying TiO₂-NOAA release during the use stage of the photocatalytic cement¹. In this regard, we have performed a laboratory scale accelerated aging protocol on three photocatalytic cements with three different initial porosities. We hypothesized that increasing initial porosities would lead to increased degradation rate of the cement matrix and therefore TiO₂-NOAA release. Cement matrix degradation rates were measured from altered layer thickness and porosity measurements over 7 days of leaching. As expected, the degradation rate was controlled by initial cement porosity. Particulate and soluble TiO₂-NOAA releases were measured. As anticipated, only particulate TiO₂-NOAA were released from cements with relatively low release rate. Cumulated TiO₂-NOAA release from cement with lowest degradation rate (and lowest initial porosity) reached 18.7 ± 2.1 mg of Ti/m² of cement and remains significantly below the release observed for the two others cements (medium and high initial porosity) exhibiting higher degradation rate (33.4 ± 7.1 mg of Ti/m² of cement).

Unexpectedly, while the 3 cements exhibited 3 distinct degradation rates in accordance with 3 different initial porosities, similar release quantities were observed for 2 of them. In light of these results it appears that initial porosity and degradation rates (altered layer depth and porosity increase) are not the only parameters to consider in TiO₂-NOAA release prediction. The mechanism of TiO₂-NOAA release during use stage of photocatalytic cement and the parameters controlling it, appear to be more complex than initially thought. In particular, we hypothesized that diffusion of TiO₂-NOAA within the pore network to the cement surface can be slowed down or inhibited through 2 processes: (i) electrostatic interactions between TiO₂-NOAA and the cement matrix that will drive the adsorption/desorption of the particles on the matrix surface and (ii) pore network structure that can potentially exhibit physical barriers to the diffusion of NOAA to the surface (i.e. pore connectivity and bottleneck size).

In this context, this study aims at investigating whether Zeta potential and additional pore network structural properties could be potentially used to better predict the release of TiO₂-NOAA during cement alteration. To validate those hypotheses Zeta potential of cement minerals and TiO₂-NOAA in the altered layer was investigated along with the mineralogical evolution and the dissolution/re-precipitation fronts using X-ray Diffraction (XRD) and micro

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

X-ray fluorescence (micro-XRF). Finally, pore network morphological parameters were fully described using X-ray computed tomography (CT) at micro and nano-scales and quantified using 3D morphological software (i-Morph). Powerful quantitative operators were specifically developed for this study.

2.2 Methods

2.2.1 TiO₂-NOAA Zeta potential in simulating cement pore water

TiO₂-NOAA aqueous dispersions of 100 mg/L were prepared from commercialized powdered TiO₂-NOAA (Alfa-Aesar 39953, anatase, particle size of 32 nm). The TiO₂-NOAA concentration was chosen to have a good signal for Zeta potential measurement and the TiO₂-NOAA type was selected for their similarity to TiO₂-NOAA incorporated in photocatalytic cement (size and mineralogy).

Powdered TiO₂-NOAA were dispersed in alkaline Ca-rich solutions with ionic strengths (I) varying from 0.5 to 10 mmol Ca/L (Ca was added as CaCl₂.2H₂O) and pH ranging from 10 to 13 (using a 1N NaOH solution addition). These solutions simulate pore water at equilibrium with cement phases. TiO₂-NOAA Zeta potential was measured by electrophoretic mobility (Nanosizer NanoZ, Malvern Instruments).

2.2.2 Altered cement paste preparation

Anhydrous photocatalytic cement incorporating TiO₂-NOAA (2.85 wt.%) was provided by an industrial partner^{1,22}. Three types of hydrated (or hardened) cement pastes with increasing initial porosity were obtained by mixing anhydrous cement powder with ultrapure water (UPW) at various water-to-cement mass ratios (w/c ratio) set at 30, 40 and 50%. Hydrated cements were named cement 30, 40 and 50% respectively. Cylindrical pellets of hydrated cement paste were prepared following the protocol described by Bossa et al.¹.

A static leaching test was then performed to simulate the use stage of photocatalytic cement and to quantify TiO₂-NOAA release kinetic. Details on leaching procedure are given in Bossa et al.¹. After 7 days (168 hours) of leaching, altered cement pellets were dried under glove box in N₂ atmosphere to avoid secondary surface carbonatation. Samples were then embedded in epoxy resin (araldite AY 103 mixed with hardener Hy 956) to preserve the structure of the very porous and friable altered surface layer prior to and during analysis.

2.2.3 Mineralogical analysis

Mineralogical composition of the altered layer was determined by XRD using a PANalytical X'Pert-Pro powder diffractometer equipped with a cobalt source ($\lambda=1.79 \text{ \AA}$) and

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

operated at 40 kV and 40 mA. The altered layer of leached cement was separated from the unaltered core by a smooth polishing of the pellet surface (using a sanding paper with a grain size of 200 µm). Powders obtained from the altered layers were then ground with an agate mortar and analysed by XRD with a counting time of 10 s per 0.04° step in the 6-80° 2θ range. According to the sand paper grain size, only the first 200 µm of the altered layer was analyzed.

2.2.4 Mineral dissolution/ re-precipitation front characterisation

Hyperspectral mapping analyses were carried out using a micro-XRF spectrometer (HORIBA XGT-7000 Jobin Yvon) equipped with an X-ray guide tube producing a focused beam with a 10 µm spot size (Rh target, accelerating voltage of 30 kV, 1 mA). Chemical maps (256 x 256 pixel with a pixel size of 10 µm) showing the spatial distribution of Ti and Ca and Si were obtained from their respective Kα emission line with a total counting time of 20000s/map. Mapping areas were selected on a cross-section of embedded leached cement pellet including the unaltered core, the altered layer and the cement-water interface. Ca and Si profiles (expressed as XRF intensity of Kα line) along the x-axis (step size of 10 µm) from cement surface to unaltered core along the altered layer was extracted from hyperspectral map with ImageJ free software.²³ XRF intensity profiles of layers were obtained by integrating at least 100 pixels along the y-axis.

2.2.5 3D imaging of cement pore network by coupled micro and nano X-ray computed tomography (micro and nano-CT)

The quantification of cement pore volume is usually performed by mercury intrusion porosimetry (MIP) for its ability to quantify almost all cement pore size ranging from few nm to 375 µm.²⁴ However, MIP provides only bulk information restricting the microstructure gradient assessment along the altered layer. X-ray computed tomography (CT) allow three-dimensional (3D), non-destructive and spatially-resolved investigation (non-bulk dependent) of pore network with direct measurement without interpolation or hypothesis on pore geometry.^{25, 26}

The principal limitation of this technique was the spatial resolution, generally of the order of a micron at lab-scale (micro-CT equipment). Recently a new generation of laboratory-based nano-CT²⁷ has been developed and provides nanometer-scale resolution (i.e. voxel size of 63.5 nm). The methodology that combines nano and micro-CT to perform a detailed characterization of the pore network of both the altered and unaltered cement (pore size from 130 nm up to ten µm) was recently introduced and detailed by Bossa et al.²².

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

For CT analysis embedded leached cement pellets were cut perpendicularly to the cement surface into sticks (5X5X15 mm for micro-CT scans and 0.4X0.4X15 mm for nano-CT scans). Obtained sticks are cross-sections of the cement sample including three layers: the unaltered core, the altered layer and the resin.

Micro-CT scans were carried out using a microXCT-400 X-ray microscope (Zeiss Xradia) to determine the cement porosity with pore size larger than 3.62 μm (>2 voxels) on a large field of view (FOV) of mm size range, i.e. a representative sample volume including the unaltered core, the altered layer and the resin. Scans were performed at 60 kV (W target) and 150 μA with 1601 projections (angle step of 0.225° from -180 to 180°) and a 6 s exposure time per projection for a total scan time of 4 hours including the collection of reference images. The isotropic voxel size achieved under these conditions was 1.81 μm ($x=y=z$) and the FOV was 1.85 mm ($x=y=z$).

Nano-CT scans of the leached cement were obtained using an UltraXRM-L200 X-ray microscope (Zeiss Xradia). The spatial resolution of this equipment is unique at the laboratory scale and reaches 150 nm using a Fresnel zone plate to focus the transmitted beam on a scintillator plate in front of a 20X optical device. A copper (Cu) X-ray source (rotating anode) produces a polychromatic beam with a maximum intensity at energy of 8.048 keV (Cu K α X-ray emission line). Scans were recorded with 901 projections from -90 to 90° with an angle step of 0.16° and an exposure time of 40 s per projection for a total scanning time of 12 hours per FOV including the collection of reference images. The corresponding optical magnification is 200 with a voxel size of 63.5 nm and a FOV of 65 μm ($x=y=z$). Thus nano-CT allows characterization of pore network including pore size from 130 nm (>2 voxels) to 65 μm . Nano-CT FOV was centred at the interface between cement and resin and including an altered layer depth of 35 μm . In this FOV, the cement surface exposed to environment was 1584 μm^2 .

Stacks of 2D reconstructed slices (3D micro and nano-tomograms) were computed using a smoothing filter (kernel size of 0.7). A full description of the reconstruction procedure can be found in Bossa et al.²².

2.2.6 Pore network parameter quantification

Reconstructed CT data require 3D image treatment and analysis to obtain quantitative information on pore network morphological parameters. The complete data-treatment process was developed in a previous study.²² Briefly, it includes a filtering and thresholding

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

step to obtain a segmented binary volume to differentiate voids (pores) (voxels with assigned value of 1) from solid matrix (cement phases) (voxels with assigned value of 0).

The pore connectivity was investigated from this binary volume. Two pores (void volume) are assimilated as connected if they share a minimum of one voxel. The volume percentage of connected pore is calculated by dividing the volume of the largest connected pore to the total void volume. A pore connectivity of 100% signified that all voids are connected to each other.

For further quantitative investigation, we then applied specific image analysis algorithms on binary volume (void phase) to perform pore network quantification.²⁵

The pore sizes and more precisely their channel sizes were assessed using the granulometric i-Morph operator²¹. For every voxel in the void phase, the operator measured the diameter of the maximal ball included in the void phase at this position (i.e. containing this voxel). The diameters of balls are indexed to obtain the granulometric volume distribution of void phase.

2.3 Results and discussion

2.3.1 TiO₂-NOAA possible chemical attachment on altered cement mineral surfaces

Chemical affinity of TiO₂-NOAA for the cement matrix is potentially an important parameter to consider in TiO₂-NOAA release prediction as it can slow down or prevents particle diffusion within the pore network. Indeed, TiO₂-NOAA can potentially attach to the cement surface minerals by electrostatic interactions. Such affinity will evolve as the matrix dissolve and will be driven by the nature of the minerals present at the different stages of cement degradation. It is therefore important to characterize the mineralogical evolution of the altered layer during alteration. In a second step, particle attachment at the surface of a porous network can be determined from the Zeta potential values of both the TiO₂-NOAA particles and the mineral surfaces.

2.3.2 Chemical and mineralogical fronts along the altered layer.

The XRF Ca and Si profiles along the altered layer of the three cement types (cement 30%, 40% and 50%), i.e. from the unaltered core to the cement surface, are used to localize the different dissolution fronts (Figure 2). Starting from the unaltered core, the Ca/Si profiles are initially constant. This first plateau is followed by 2 intensity drops and finally the signal increases near the cement surface.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

The first intensity drop is associated with portlandite dissolution (defined as portlandite front hereafter (limit 2, Figure 2). The second intensity drop is associated with the C-S-H decalcification (named decalcification front hereafter (limit 3, Figure 2). The intensity increase near cement surface is associated to calcification area. Based on those observations, we hypothesised that most of the portlandite is dissolved within the first 300, 550 and 780 μm from cement surface for leached cements 30, 40 and 50% respectively. XRD measurements confirmed the absence of portlandite within the first 200 μm (see S.I. S2). We then considered that C-S-H decalcification occurred at about 180, 280 and 300 μm from cement surface for cements 30, 40 and 50% respectively. The calcification at the cement surface (50 μm) is associated with the secondary precipitation of calcite (CaCO_3)^{19,29,30} that occurs exclusively during leaching time as precautions were implemented at the end of leaching to avoid its formation (sample drying under glove box in N₂ atmosphere before resin embedding). XRD data confirm the presence of calcite at the surface (see S.I, S.2).

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

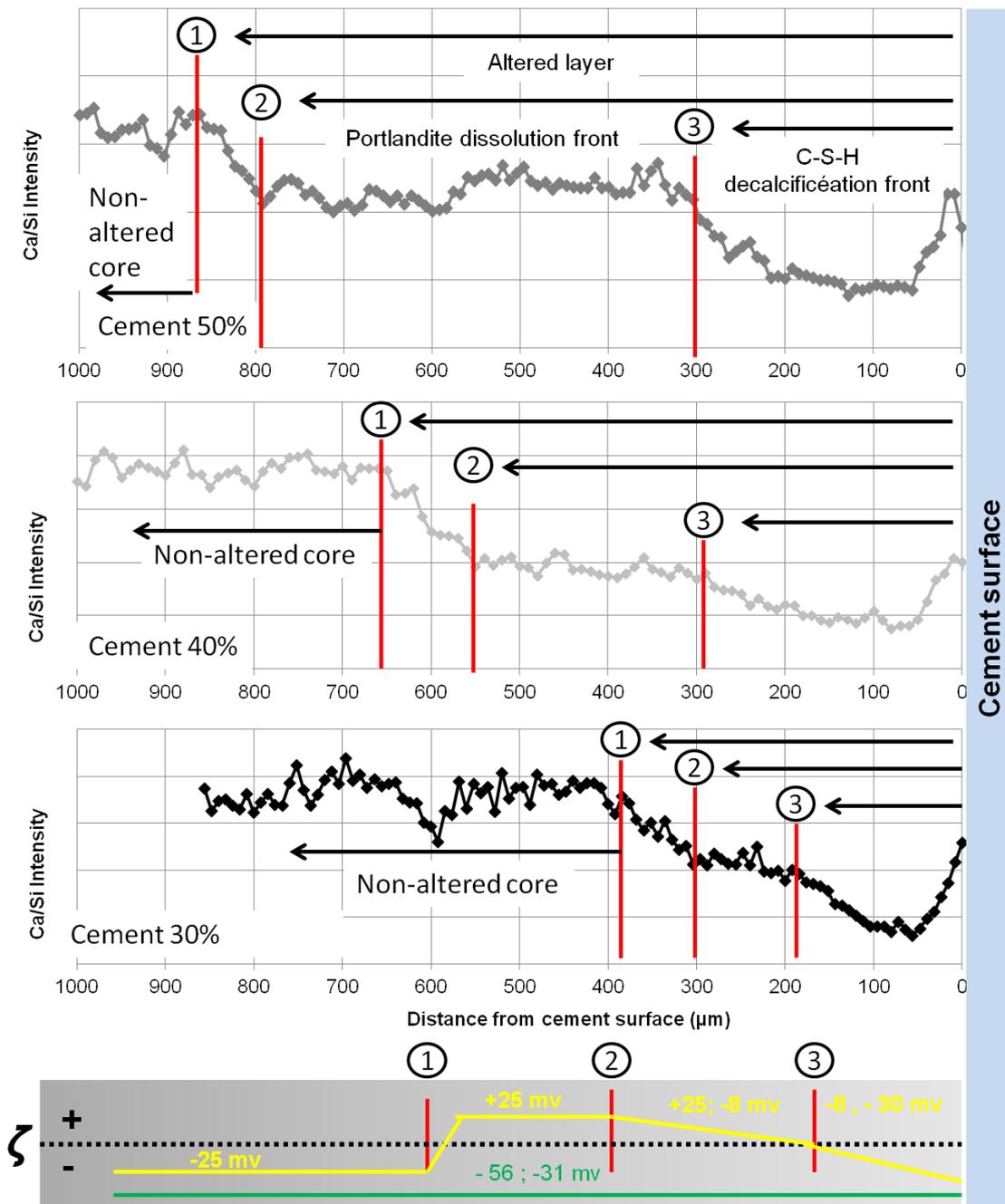


Figure 2 : Evolution of Ca/Si intensity ratios obtained from hyperspectral micro-XRF maps along the altered layer of cement 30, 40 and 50%. Limit (1) (zone between $x=0$ (surface) and $x=x_1$) represent the interface of the non-altered core and the altered layer, and Limit (2) (zone between $x=0$ (surface) and $x=x_2$) represent the portlandite dissolution front while limit (3) corresponds to the C-S-H decalcification zone (zone between $x=0$ (surface) and $x=x_3$); At the bottom a schematic view of the cement

minerals Zeta potential (yellow) and TiO₂-NOAA Zeta potential (green) evolution along the altered layer.

2.3.3 Zeta potential (ζ) of cement minerals and TiO₂-NOAA along the altered layer.

Based on the literature and taking into account the evolution of the mineralogy of the altered layer, it is possible to estimate the ζ gradient of the minerals that the TiO₂-NOAA will potentially interact with along the altered layer. Pointeau et al.³¹ studied the ζ of cement minerals at different cement degradation stages. The ζ of cement minerals in the altered layer is mostly controlled by pH and Ca concentration (coming from the dissolution of primary minerals) in pore water. In particular, ζ is controlled by the deprotonation of C-S-H surface sites ($>SO^-$) (with $<S =$ C-S-H surface atoms) and by the sorption of calcium on deprotonated sites ($>SOCa^+$).

In the unaltered cement core the amount of dissolved calcium in solution is too low to allow the positive charge of $>SOCa^+$ site to balance the negative charge of $>SO^-$ site. The altered layer is characterized by cement mineral dissolution/reprecipitation, and pH and ionic species gradients.¹⁸ The portlandite and C-S-H dissolution occur with a Ca concentration lower than 20 and 2 mmol/L respectively.

During the first degradation stage, characterized by a pH between 13.0 and 12.65, the decrease of hydroxide concentration in solution allows a sufficient release of Ca from portlandite to induce a mean positive zeta potential, with a maximum of +25 mV at pH 12.65. During further alteration with pH between 12.65 and 11, the portlandite dissolution continues until total dissolution, the cement minerals ζ slowly decreases from +25 to -8 mV (at pH 11.0), with an isoelectric point (IEP) close to pH 11.7. At pH 11, complete dissolution of portlandite leads to a low concentration of soluble Ca. As a consequence the $>SOCa^+$ sites of C-S-H are progressively decalcified. Viallis-Terrisse et al.³² and Labbez et al.³³ showed the ζ measurement of C-S-H as function of the concentration of soluble Ca. Their results are in accordance with Pointeau et al.³¹ for $[Ca] \geq 2$ mmol/L. Additionally, they showed that C-S-H ζ highly decreased for $[Ca]$ below 2 mmol/L. Under these conditions, C-S-H are decalcified and the density of $>SO^-$ site increased relatively. With a $[Ca]$ in the percolating water of 0.5 mmol/L the C-S-H showed a negative ζ of -30 mV³³.

To summarise, along the altered layer, where portlandite is dissolved the cement minerals ζ starts at a positive value (pH 12.65) and reaches slightly negative values at pH 11. After the complete dissolution of portlandite, in the altered zone where C-S-H are decalcified the cement minerals ζ is highly negative. In the following we will determined the existence of

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

the different zones (portlandite dissolution, C-S-H decalcification fronts) and discussed the possible values of the ζ in the various zones.

The TiO₂-NOAA ζ was measured in cement pore waters simulating the different alteration conditions described above. Under portlandite dissolution conditions ([Ca]=10 mmol/L, pH 11.8, between limit 1 and 2, Figure 2) the ζ of TiO₂-NOAA was -56 mV. In conditions where portlandite has completely dissolved ([Ca]=2 mmol/L, pH 10.9, between limit 2 and 3, Figure 2) the ζ of TiO₂-NOAA was -48 mV. Under C-S-H dissolution conditions ([Ca]=0.5 mmol/L, pH 10.3, after limit 3, Figure 2), the ζ of TiO₂-NOAA was -31.3 mV. Along the altered layer of leached cement, the ζ of TiO₂-NOAA suspended in pore water is assumed to be always negative.

TiO₂-NOAA attachment to cement mineral surfaces will be promoted when their respective ζ are of opposite charge limiting diffusion of the particles within the pore network. On contrary when ζ are both negative or both positive and with absolute values larger than 10 mV, repulsion will occur promoting the diffusion of TiO₂-NOAA. Along the altered layer, TiO₂-NOAA ζ is always negative. In the altered layer, in the specific region where portlandite is dissolved but C-S-H are not subjected to decalcification, i.e. between limits (2) and (3) (Figure 2), the ζ of cement minerals is estimated between + 25 mV and -8 mV. Therefore in this region, the TiO₂-NOAA attachment on cement minerals is highly probable. After the C-S-H decalcification front (between cement surface and limit (3)), the ζ of cement minerals and TiO₂-NOAA will be negative and electrostatic repulsions can occur. Although alteration layer thickness reached 300, 550 and 780 μ m for cements 30, 40 and 50% respectively, attachment of TiO₂-NOAA to cement internal structure is likely to occur between limit (1) and limit (2). A more restricted altered layer (i.e. thinner layer) of leached cement will therefore contribute to the diffusion and release of TiO₂-NOAA. Interestingly the thickness of this "diffusion" layer is of same order of magnitude for cement 40 and 50% (\approx 300 μ m) while this layer for cement 30% is significantly thinner (180 μ m). This is in good accordance with the TiO₂-NOAA release trends observed and summarized in (S.I, S.1). The ζ appear to be a credible parameter that will control in part TiO₂-NOAA release. In addition to the chemical affinity of TiO₂-NOAA for the cement matrix, physical barriers can also strongly impact the diffusion of those particles within the pore network and the environment. These physical parameters include pore size distribution, connectivity and pore volume connected to the cement surface that we propose to investigate in the following section.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

2.3.4 Retention of TiO₂-NOAA in the cement porous network by size exclusion mechanism

2.3.4.1 Pore connectivity and pore size within altered cements

Two structural parameters of the pore network (pore connectivity and pore size) were measured in order to estimate whether the diffusion of TiO₂-NOAA through the pore network was possible from a simple geometric consideration.^{34,35} The pore connectivity allows estimating the pore volume available for the TiO₂-NOAA diffusion.

	Altered layer		
Cement	30%	40%	50%
Pore connectivity (%) - Micro-CT	35	53	24
Pore connectivity (%) - Nano-CT	83	96	99

Table 1 : Pore connectivity (%) measured in the altered layer of leached cement 30, 40 and 50 %, considering pore size larger than 3.62 μm (micro-CT data) and pore size range from 130 nm to 65 μm (nano-CT data).

At the micro-scale, the pore connectivity in the altered layer was 35, 53 and 24% for cement 30, 40 and 50% respectively. While at the nano-scale, the pore connectivity in the altered layer was 83, 96 and 99% for cement 30, 40 and 50% respectively (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). These results indicate that in the cement altered layer the pore network characterized by pore size $\geq 3.62 \mu\text{m}$ are not well connected contrary to pores characterized by a size $\geq 130 \text{ nm}$. This result indicates that pores with sizes $\geq 3.62 \mu\text{m}$ are connected through smaller pores with sizes down to at least 130 nm (detection limit of the nano-CT, i.e. 2 voxels size). Additionally, the presence of dead volume (corresponding to pores not connected to the main pore network) at the nano-scale is almost inexistent and the diffusion of TiO₂-NOAA is therefore highly possible and suspected from a pure physical point of view. The size exclusion mechanism was investigated from nano-CT measurements, as the resolution of the micro-CT data does not allow a good structural representation of the connected pore network.

A granulometric i-Morph operator was used to calculate the granulometric volume distribution of pores from pore channel size measurement. The pore size corresponding to

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

the median, seven deciles and nine deciles of the total pore volume of the altered layer are listed in Table2 for the three types of cement.

	Maximum pore size (nm) in fraction of the total pore volume		
	Median of total pore volume (D50)	Seven deciles of total pore volume (D70)	Nine deciles of total pore volume (D90)
Cement 30%	254	381	508
Cement 40%	762	1270	2504
Cement 50%	762	1397	3050

Table2 : Maximum pore size measured in a fraction (median, seven deciles and nine deciles) of total pore volume in the altered layer of cements 30, 40 and 50%. Pore sizes (>130 nm) are obtained from nano-CT data (FOV centred at cement surface) analyse using the granulometric i-Morph operator.

Strong differences between the three cement types are observed. The pore size corresponding to the median, seven deciles and nine deciles of the total pore volume is 3 to 5 times smaller for cement 30% than for cement 40 and 50%. Once again, the last two exhibit similar pore granulometric volume distributions.

However more than pore sizes, the channel size between two pores, referred in the literature as bottleneck or throat size,³⁶ need to be considered since it will strongly control TiO₂-NOAA diffusion in the pore network. Another important aspect to consider is the link between pore volume connected to the surface and bottleneck with sizes above a critical threshold that will let the TiO₂-NOAA diffuse to the surface.

2.3.4.2 Channel size between two pores (bottleneck size) in pore volume connected to the surface

Figure 3 is a schematic view of the increase of porosity after cement degradation due to partial dissolution over aging. Different types of pores can be described. Pore A is a pore disconnected to the cement surface. Pore B represents a pore connected to cement surface by a bottleneck size blocking the TiO₂-NOAA diffusion by size exclusion. Even if alteration leads to an increase of the porosity, pore types A & B demonstrate that the measurement of porosity increase in the altered layer is not accurate enough to predict TiO₂-NOAA release. Pore C (delimited with red borders) is a pore connected to cement surface by a bottleneck

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

size allowing TiO₂-NOAA diffusion and thus it is involved in the TiO₂-NOAA release into the environment.

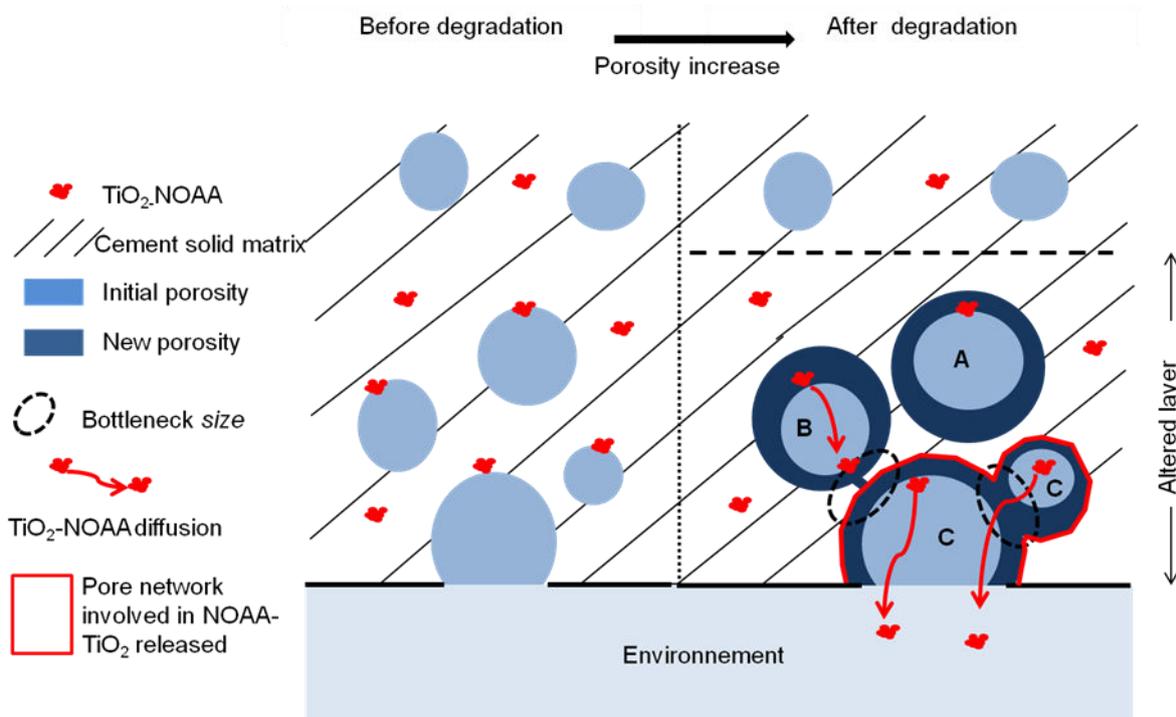


Figure 3: Schematic view of cement pore network increase after degradation and aging. Different classes of pore volume (class A, B and C) are represented.

Channel size between two pores (bottleneck size) should be compared to size of TiO₂-NOAA incorporated in photocatalytic cement matrix. In a previous study¹, TiO₂-NOAA incorporated in anhydrous cement powder were found to exhibit a unit size of 40 nm (\pm 30%) and agglomerates with a size of 500 nm (\pm 30%) were observed by TEM. But TEM observations do not provide complete TiO₂-NOAA size distribution and the behaviour of these agglomerates and unitary particles during hydration is unknown. Then dispersion of TiO₂-NOAA as unitary particles of 40 nm, and also as agglomerates potentially larger than 500 nm is suspected in hydrated cement pastes. It is therefore difficult to define the critical bottleneck size that will allow or not the diffusion of the TiO₂-NOAA to the surface.

However, one can correlate the pore volume connected to the cement surface as a function of its smallest bottleneck sizes for the 3 cements and these data can be compared to the TiO₂-NOAA release behaviour. Such comparison will provide precious information regarding this unknown critical bottleneck size.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

A new 3D operator was developed and implemented under the i-Morph software to quantify the pore volume connected to the cement surface as a function of bottleneck size by which it is connected to the surface. 3D operators measuring separately these 2 parameters are available in the literature.³⁷⁻³⁹ To the best of our knowledge, it is the first time that an operator correlates these 2 parameters.

The developed operator (called “accessible pore” operator) is a succession of different steps of erosion, labelling and dilatation on a binary volume (showing the void phase, i.e. cement porous network in this study). The binary volume connected to the cement surface is eroded by one voxel in every spatial direction (Figure 4.A); then void volumes disconnected by the first erosion step are labelled (Figure 4.B); and void volume (labelled and unlabelled) is dilated (Figure 4. C) to get back their initial volume. The labelled volumes are quantified and represent the volume connected to cement surface by a bottleneck size of 2 voxels.

Then in a second step, the operator is applied to the unlabelled volume (pore volume connected to cement surface by a bottleneck size up to 2 voxels) with an erosion of 4 voxels (Figure 4.D) and follows the same procedure as labelling and dilatation steps (Figure 4.E). The operator is applied in further steps by increasing iteratively erosion size. It stops until the ultimate erosion is reached i.e. when no void volume erosion is still possible.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

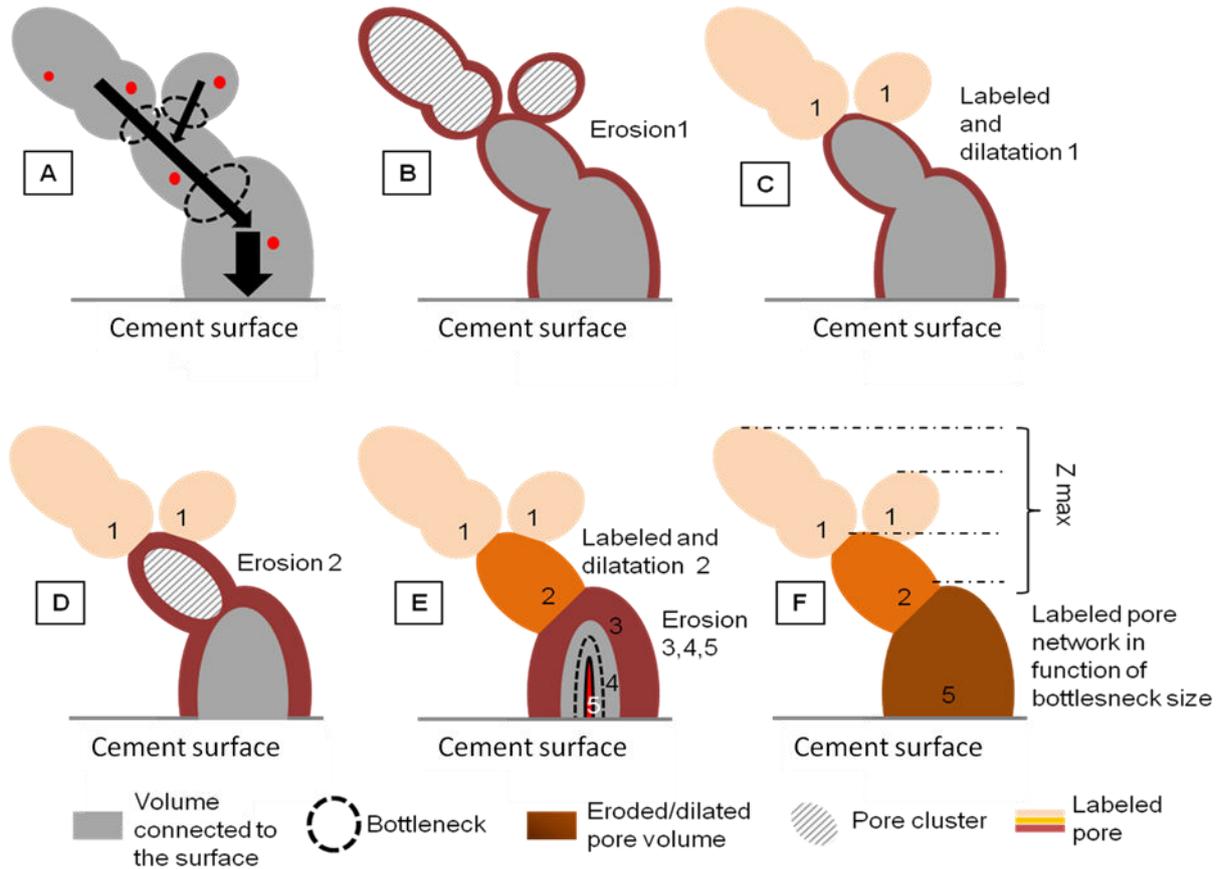


Figure 4 : Schematic view of the “accessible pore” i-Morph operator steps, processed on nano-CT binary volume (void volume), pore cluster refer to pore disconnect to cement surface after an erosion step.

“Accessible pore” i-Morph operator was run on nano-CT binary volumes (void phase) for cement 30, 40 and 50%. The percentage of pore volume connected to cement surface represents 83, 96 and 99% of the total pore volume for cement 30, 40 and 50% respectively. The pore volumes connected to the cement surface (expressed in voxel numbers) as function of their critical (lowest) bottleneck size are shown in Figure 5 for the three cement types.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

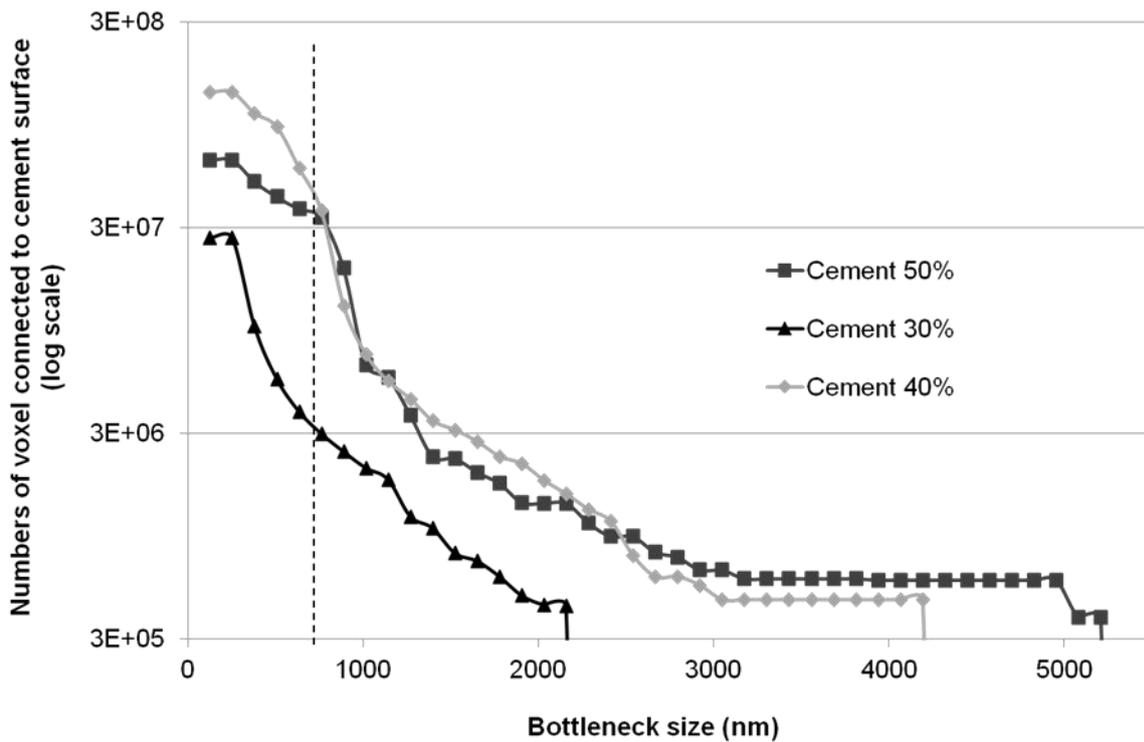


Figure 5 : Pore volume connected to the cement surface (expressed in voxel number) as a function of the smallest bottleneck size for cement 30, 40 and 50%. Data were obtained by running “accessible pore” i-Morph operator on nano-CT binary volumes.

The bottleneck size distribution of pore volume connected to the cement surface is different for cement 30% compared to cement 40 and 50% (figure 6). The difference between cement 40 and 50% only exists for pore volumes connected to the cement surface by a bottleneck size <762 nm (dotted line in Figure 5). Indeed for pore volume connected to cement surface by a bottleneck size ≥ 762 nm, the two curves are almost superimposed. The pore volumes connected to the surface by a bottleneck size ≥ 762 nm are similar for cement 40 and 50% and represent $9265 \mu\text{m}^3$ and $8587 \mu\text{m}^3$ corresponding to 440 and 525 labelled pores respectively. In the case of cement 30%, the pore volume connected to the surface is ten times smaller and represents $764 \mu\text{m}^3$ corresponding to 180 labelled pores. Since we have demonstrated that the release rate of TiO₂-NOAA was similar for cement 40 and 50%¹ (S.I, S1) and that both curves in Figure 5 are almost superimposed for bottleneck size ≥ 762 nm. We can suppose that this bottleneck size value is appropriate to describe size exclusion mechanism of TiO₂-NOAA controlling its diffusion through the porous network.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

The pore size value of 762 nm, identified as limiting the TiO₂-NOAA diffusion into pore volume connected to surface, appears coherent compared to the size of TiO₂-NOAA agglomerates observed in anhydrous cement. The smaller pore volume connected to the surface with a bottleneck size ≥ 762 nm in the altered layer of cement 30% can explain a much lower release of TiO₂-NOAA during alteration than for cement 40% and 50%.

2.3.4.3 Maximum size of the altered cement layer contributing to the diffusion and release of TiO₂-NOAA into the environment

We demonstrated that TiO₂-NOAA diffusion within the cement altered layer was controlled by a size exclusion mechanism. A bottleneck size of 762 nm was identified as the bottleneck size limiting the diffusion of TiO₂-NOAA in pore volume connected to cement surface. This morphological parameter appears to be a key parameter controlling TiO₂-NOAA release, and their exposure level during photocatalytic cement use stage.

Further description of this morphological parameter was performed by investigating its 3D spatial distribution, more precisely its maximum penetration depth from cement surface. Then the measure of the maximum Z value for each labelled pore volume connected to cement surface was implemented into the "accessible pore" i-Morph operator (Figure 4). Z was defined as the maximum distance of the labelled pore volume from the cement surface (or the penetration depth)

In Figure 6, each symbol corresponds to a pore volume connected to cement surface labelled by the i-Morph operator (Figure 4). This pore volume was quantified, as well as its bottleneck size and its maximum distance from cement surface. Data obtained from nano-CT binary volume centred at the surface of altered cement 30, 40 and 50% are shown (Figure 6).

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

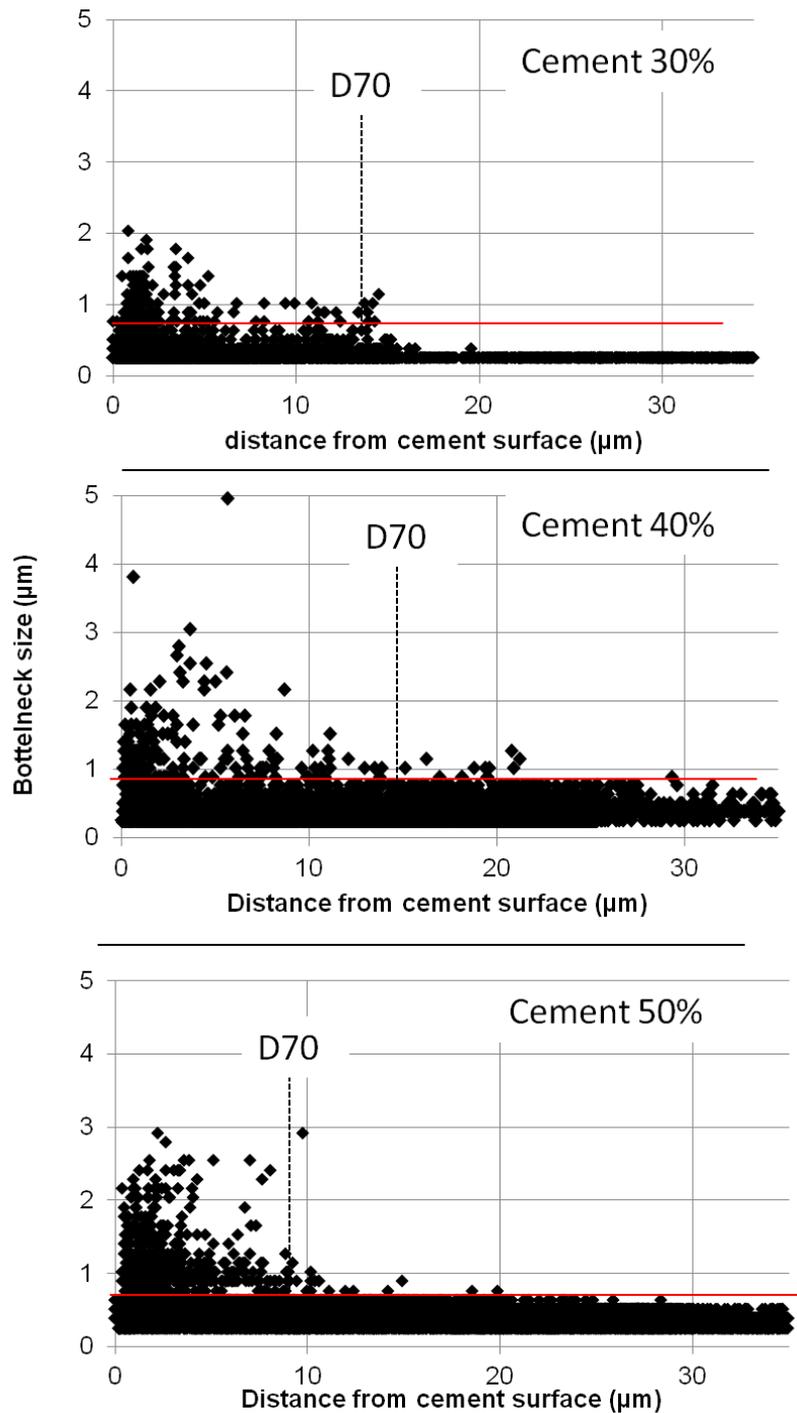


Figure 6: Maximum penetration depth (maximum distance from cement surface) of each labelled pore volume (i.e. pore volume connected to cement surface) as function of their bottleneck size for the three cement types (cement 30, 40 and 50%). The red lines show the bottleneck size of 762 nm, identified as the size controlling the TiO₂-NOAA diffusion into altered cement porous network towards the surface. D70 (dotted

lines) represents the maximum distance from surface including 70% (seven deciles) of labelled pore volume connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm (see Table3).

For the three cements, the maximum depth of pore volume connected to cement surface decreases with increasing bottleneck size.

	Maximum distance from cement surface (Z) of labelled pore volumes connected to surface by a bottleneck ≥ 762 (μm)		
	Median of labelled pores volume	Seven deciles of labelled pores volume	Nine deciles of labelled pores volume
Cement 30%	4.3 μm	13.4 μm	14.3 μm
Cement 40%	8.1 μm	14.2 μm	22.1 μm
Cement 50%	6.0 μm	8.9 μm	14.9 μm

Table3 : Maximum distance from altered cement 30, 40 and 50% surface (Z) of labelled pore volumes connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm in a fraction (median, seven deciles and nine deciles) of total labelled pore volumes connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm.

D70 dotted lines in Figure 6 indicate that 70% of the total pore volume connected to the surface by a bottleneck ≥ 762 nm is confined in a very thin surface layer (called active surface layer), i.e. in the first 13.4, 14.2 and 8.9 μm of the altered layer for cement 30%, 40% and 50% respectively. The maximum distance from cement surface (Z) of 90% of labelled pore volumes connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm remains inferior to 22 μm for the three cement types (Table3).

Therefore it appeared that the layer contributing to the diffusion and the release of TiO₂-NOAA (called active surface layer) is much smaller than the altered layer estimated from portlandite dissolution front (300, 550 and 780 μm from cement surface for cement 30, 40 and 50% respectively, Figure 2), or even from C-S-H decalcification front (180, 280 and 300 μm from cement surface for cement 30, 40 and 50% respectively, figure 2).

In a previous work¹, the authors estimated the potential TiO₂-NOAA release rate from the quantity of TiO₂-NOAA initially dispersed (2.85 wt.%) in the cement matrix volume subjected to degradation (estimated from the altered layer thickness and the porosity increase considering constant along the altered layer). This potential release reached is 2.1, 5.3 and 21.6 g of TiO₂/m² of cement for cement 30, 40 and 50%, respectively. When

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

comparing to the experimental data, the release rate (experimental TiO₂-NOAA released data / potential TiO₂-NOAA release) is between 0.26 and 1.43%.

But since a morphological parameter of the porous network has been identified as a main parameter controlling TiO₂-NOAA release, the potential TiO₂-NOAA release can be refined. A very thin “active surface layer”, smaller than cement altered layer, and controlling TiO₂-NOAA was also identified. But the active layer thicknesses are in the same order of magnitude for the 3 cement types. Cement 30% did not exhibit different trend compared to cement 40 and 50% (Table3). Pores volume connected to the surface by a bottleneck ≥ 762 nm is a more powerful parameter to consider in TiO₂-NOAA release prediction. Then potential TiO₂-NOAA releases are 30, 363 and 337 mg of TiO₂/m² of cement for the cement 30, 40 and 50%, respectively. When comparing to the experimental data, the release rate is 104, 15 and 16% for the cement 30, 40 and 50%, respectively. As expected, the predicted and measured TiO₂-NOAA releases are getting closer using the pore volumes connected to surface by a bottleneck ≥ 762 nm.

2.4 Conclusion

Using 2D and 3D X-ray techniques, we obtained a complete characterization of altered cement matrix. Results were correlated to TiO₂-NOAA release data previously published. Then we quantified the 2 main processes controlling the diffusion of TiO₂-NOAA within the pore network to the cement surface. These two processes are attachment of TiO₂-NOAA on cement minerals (minor process) and size exclusion in pore network structure (major process). A small fraction of total TiO₂-NOAA suspended in the pore volume was able to diffuse through the altered pore network to the surface, and then to be released.

In the region of altered layer, characterized by portlandite dissolution and absence of C-S-H decalcification, electrostatic interactions promote TiO₂-NOAA attachment on altered cement minerals. More on the cement surface, in the altered layer characterized by C-S-H decalcification, electrostatic interactions could promote TiO₂-NOAA diffusion into pore network. An active layer is then evidenced but TiO₂-NOAA diffusion in this layer could also be inhibited by physical retention.

A complete pore network morphology characterisation was performed from analysis of nanometer-scale 3D data (nano-CT data at the cement surface), i.e. data with a spatial resolution adapted to TiO₂-NOAA. This characterization revealed a release-predicting parameter.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

The bottleneck size value of 762 nm (size of smallest channel between 2 pores connected to cement surface) was identified as the main morphological parameter controlling the TiO₂-NOAA diffusion into pore volume connected to surface.

Based on the measure of total pore volume connected to cement surface by a bottleneck > 762 nm, the predicted TiO₂-NOAA release rates explain between 15 and 104% of the release rate observed experimentally.

The use of nano-CT was essential to identify and quantify this release-controlling parameter. But because, nano-CT is a time consuming tool with a restricted access, we were not able to determine the evolution of this parameter with alteration time, and then to propose a time-dependent law for release prediction. The collection of complementary data will help to clearly identify the relationship between the quantity of TiO₂-NOAA release and the volume of pores connected to cement surface by a bottleneck size > 762 nm.

2.5 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Provence-Alpes-Côte d'Azur Region (France) and INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques - France) for financial support. This work is a contribution to the Labex Serenade (n° ANR-11-LABX-0064) funded by the « Investissements d'Avenir » French Government program of the French National Research Agency (ANR) through the A*MIDEX project (n° ANR-11-IDEX-0001-02). The French X-ray CT platform called Nano-ID was funded by the EQUIPEX project ANR-10-EQPX-39-01. This also benefited from the support from the competitiveness cluster 'Pole Risques' (Aix-en-Provence – France).

3 Références

- (1) Bossa, N.; Chaurand, P.; Vicente, J.; Borschneck, D.; Levard, C.; Geantet, C.; Aguerre-Chariol, O.; Rose, J. Environmental exposure to TiO₂ nanomaterials incorporated in building material. *In Prep*.
- (2) Danail Hristozov, I. M. Hazards and Risks of Engineered Nanoparticles for the Environment and Human Health. *Sustainability* **2009**, *1* (4).
- (3) Wiesner, M. R.; Lowry, G. V.; Alvarez, P.; Dionysiou, D.; Biswas, P. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (14), 4336–4345.
- (4) O'Brien, N.; Cummins, E. Ranking initial environmental and human health risk resulting from environmentally relevant nanomaterials. *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2010**, *45* (8), 992–1007.
- (5) Gottschalk, F.; Nowack, B. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* **2011**, *13* (5), 1145–1155.
- (6) Nowack, B.; Brouwer, C.; Geertsma, R. E.; Heugens, E. H. W.; Ross, B. L.; Toufektsian, M.-C.; Wijnhoven, S. W. P.; Aitken, R. J. Analysis of the occupational, consumer and environmental exposure to engineered nanomaterials used in 10 technology sectors. *Nanotoxicology* **2013**, *7* (6), 1152–1156.
- (7) Sun, T. Y.; Gottschalk, F.; Hungerbuhler, K.; Nowack, B. Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ. Pollut.* **2014**, *185*, 69–76.
- (8) Nowack, B.; Ranville, J. F.; Diamond, S.; Gallego-Urrea, J. A.; Metcalfe, C.; Rose, J.; Horne, N.; Koelmans, A. A.; Klaine, S. J. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environ. Toxicol. Chem. SETAC* **2012**, *31* (1), 50–59.
- (9) Gottschalk, F.; Nowack, B. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* **2011**, *13* (5), 1145–1155.
- (10) Hansen, F. ; Larsen, B. ; Olsen, S. I.; Baun, A. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology* **2007**, *1* (3), 243–250.
- (11) Ruot, B.; Plassais, A.; Olive, F.; Guillot, L.; Bonafous, L. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. *Sol. Energy* **2009**, *83* (10), 1794–1801.
- (12) Sugrañez, R.; Álvarez, J. I.; Cruz-Yusta, M.; Mármol, I.; Morales, J.; Vila, J.; Sánchez, L. Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide. *Build. Environ.* **2013**, *69* (0), 55–63.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

- (13) Cárdenas, C.; Tobón, J. I.; García, C.; Vila, J. Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NO_x by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *36* (0), 820–825.
- (14) Ramirez, A. M.; Demeestere, K.; De Belie, N.; Mäntylä, T.; Levänen, E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential. *Build. Environ.* **2010**, *45* (4), 832–838.
- (15) Maggos, T.; Plassais, A.; Bartzis, J. G.; Vasilakos, C.; Moussiopoulos, N.; Bonafous, L. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *136* (1-3), 35–44.
- (16) Faucon, P.; Le Bescop, P.; Adenot, F.; Bonville, P.; Jacquinot, J. F.; Pineau, F.; Felix, B. Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cem. Concr. Res.* **1996**, *26* (11), 1707–1715.
- (17) Kamali, S.; Moranville, M.; Leclercq, S. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38* (4), 575–585.
- (18) Faucon, P.; Adenot, F.; Jacquinot, J. F.; Petit, J. C.; Cabrillac, R.; Jorda, M. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28* (6), 847–857.
- (19) Faucon, P.; Adenot, F.; Jorda, M.; Cabrillac, R. Behaviour of crystallised phases of Portland cement upon water attack. *Mater. Struct.* **1997**, *30* (8), 480–485.
- (20) Haga, K.; Shibata, M.; Hironaga, M.; Tanaka, S.; Nagasaki, S. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (5), 943–950.
- (21) Sugiyama, T.; Promentilla, M. A. B.; Hitomi, T.; Takeda, N. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40* (8), 1265–1270.
- (22) Bossa, N.; Chaurand, P.; Vicente, J.; Borschneck, D.; Levard, C.; Aguerre-Chariol, O.; Rose, J. Micro and nano-X-ray computed-tomography: A step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *67*, 138–147.
- (23) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675.
- (24) Cook, R. A.; Hover, K. . Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29* (6), 933–943.
- (25) Maire, E.; Withers, P. J. Quantitative X-ray tomography. *Int. Mater. Rev.* **2014**, *59* (1), 1–43.

- (26) Promentilla, M. A. B.; Sugiyama, T.; Hitomi, T.; Takeda, N. Characterizing the 3D Pore Structure of Hardened Cement Paste with Synchrotron Microtomography. *J. Adv. Concr. Technol.* **2008**, *6* (2), 273–286.
- (27) Merkle, A. P.; Gelb, J. The Ascent of 3D X-ray Microscopy in the Laboratory. *Microsc. Today* **2013**, *21* (02), 10–15.
- (28) Vicente, J.; Wyart, Y.; Moulin, P. Characterization (two-dimensional-three-dimensional) of ceramic microfiltration membrane by synchrotron radiation: new and abraded membranes. *J. Porous Media* **2013**, *16* (6), 537–545.
- (29) Rose, J.; Bénard, A.; Susini, J.; Borschneck, D.; Hazemann, J.-L.; Cheylan, P.; Vichot, A.; Bottero, J.-Y. First Insights of Cr Speciation in Leached Portland Cement Using X-ray Spectromicroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (21), 4864–4870.
- (30) Brown, P. W.; Doerr, A. Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30* (3), 411–418.
- (31) Pointeau, I.; Reiller, P.; Macé, N.; Landesman, C.; Coreau, N. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300* (1), 33–44.
- (32) Viallis-Terrisse, H.; Nonat, A.; Petit, J.-C. Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *244* (1), 58–65.
- (33) Labbez, C.; Pochard, I.; Jönsson, B.; Nonat, A. C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41* (2), 161–168.
- (34) Vogel, H. J. A numerical experiment on pore size, pore connectivity, water retention, permeability, and solute transport using network models. *Eur. J. Soil Sci.* **2000**, *51* (1), 99–105.
- (35) Armatas, G. S. Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61* (14), 4662–4675.
- (36) Lindquist, W. B.; Venkatarangan, A.; Dunsmuir, J.; Wong, T. Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2000**, *105* (B9), 21509–21527.
- (37) Lu, S.; Landis, E. N.; Keane, D. T. X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete. *Mater. Struct.* **2006**, *39* (6), 611–620.
- (38) Bauer, D.; Youssef, S.; Fleury, M.; Bekri, S.; Rosenberg, E.; Vizika, O. Improving the Estimations of Petrophysical Transport Behavior of Carbonate Rocks Using a Dual Pore Network Approach Combined with Computed Microtomography. *Transp. Porous Media* **2012**, *94* (2), 505–524.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

- (39) Jivkov, A. P.; Hollis, C.; Etiese, F.; McDonald, S. A.; Withers, P. J. A novel architecture for pore network modelling with applications to permeability of porous media. *J. Hydrol.* **2013**, *486*, 246–258.

CHAPITRE 5 : Outils prédictifs du relargage de NOAA-TiO₂ durant la dégradation du ciment photocatalytique

CHAPITRE 6 : CONCLUSION GENERALE ET PERSECTIVES

SOMMAIRE

CHAPITRE 6 : CONCLUSION GENERALE ET PERSECTIVES	226
1 Méthodologies	226
2 Exposition aux NOAA-TiO ₂ lors de l'étape d'utilisation du ciment photocatalytique	227
3 Mécanisme de rétention / relargage des NOAA-TiO ₂ lors de l'altération des ciments photocatalytiques	228
4 Prédiction du relargage des NOAA-TiO ₂	231
5 Bilan environnemental	233
6 Extrapolation des résultats aux bétons	234
7 Fin de vie des ciments photocatalytiques	234

CHAPITRE 6 : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse ont permis d'apporter des réponses aux questions et objectifs présentés dans le chapitre 1. En effet, cette étude a permis dans un premier temps de quantifier l'exposition aux NOAA-TiO₂⁽¹⁾ lors de l'utilisation de ciments photocatalytiques. Les quantités relarguées ainsi que l'état des NOAA-TiO₂ lors d'un relargage dans l'environnement ont été déterminés. Enfin la caractérisation complète par des techniques d'imagerie RX 2D et 3D des différents matériaux (ciments hydratés, altérés et résidus de dégradation) a permis d'étudier et d'identifier les mécanismes contrôlant le relargage des NOAA-TiO₂ lors de la dégradation de la matrice cimentaire. Grâce à ces informations un outil prédictif est proposé.

1 Méthodologies

Un premier apport important de cette thèse concerne des développements méthodologiques réalisés spécifiquement dans le cadre de cette étude.

Tout d'abord cette thèse propose une méthodologie originale basée sur une adaptation des tests de lixiviation classiquement utilisés en laboratoire pour étudier et suivre le relargage de métaux dissous présents dans des déchets et matériaux. Les modifications expérimentales apportées permettent d'étudier spécifiquement la problématique du relargage des NOAA lors de l'altération de nano-produits. L'incorporation des nano-produits dans une membrane de dialyse lors des tests de lixiviation permet de différencier le relargage particulaire du relargage dissout. De plus, le relargage particulaire des NOAA reste alors confiné dans la membrane de dialyse, simplifiant leur prélèvement et leur caractérisation.

Cette thèse décrit également une démarche complète et multi-échelles visant à caractériser finement l'évolution du nano-produit lors de son altération. Ainsi, le nano-produit lixivié n'est pas considéré comme une « boîte noire » relarguant des NOAA. Cette thèse propose non seulement d'observer et de quantifier le relargage de NOAA-TiO₂ lors de l'altération du ciment, mais également d'expliquer ce relargage et d'identifier les paramètres le contrôlant.

Cette caractérisation multi-échelles est basée sur différentes techniques RX d'imagerie 2D et 3D qui permettent d'identifier la forte variabilité (chimique, minéralogique, de micro et

⁽¹⁾ NOAA-TiO₂ : nano-objet (nanomatériaux) de TiO₂, ses agrégats et agglomérats

nanostructure) qui apparaît au sein d'un ciment lixivié (du cœur du ciment non altéré vers la surface de la zone altérée).

L'utilisation couplée de la micro et nano-CT a permis de caractériser finement la micro et nanostructure de l'interface ciment / environnement avec une résolution adaptée à la taille des NOAA-TiO₂. La caractérisation 3D de la morphologie du réseau poral du ciment avec une résolution nanométrique est une première. Elle a pu être réalisée grâce à l'utilisation d'un outil récent et innovant à l'échelle du laboratoire (nano-CT). Dans notre cas, la faible différence d'absorption des rayons X entre la matrice du ciment (principalement riche en Ca et Si) et les NOAA-TiO₂ a cependant empêché l'analyse de la distribution 3D des NOAA-TiO₂ incorporés dans le ciment photocatalytique. Cette technique d'imagerie 3D pourrait cependant être très prometteuse pour l'étude du comportement de NOAA caractérisés par une forte absorption des rayons X (i.e. à base de CeO₂, Ag) dans des matrices complexes à faible absorption des rayons X (polymère, lasure, organismes vivants, plantes,..). Par exemple, la distribution 3D des NOAA-CeO₂ dans des lasures altérées que j'ai commencé à étudier semble montrer que les NOAA puissent s'agglomérer durant l'altération de la lasure. Le couplage de la micro et nano-CT avec des analyses morphologiques 3D, permettra en outre, d'obtenir une caractérisation précise de la texture des NOAA dans ces matrices.

Un développement important des procédures d'analyse des images 3D a été réalisé dans le cadre de cette thèse. En effet, les images 3D reconstruites obtenues par tomographie RX fournissent des informations qualitatives seulement après des étapes complexes de traitement et d'analyse. Des algorithmes ont été spécifiquement développés afin de caractériser finement la morphologie du réseau poral et de répondre spécifiquement à la problématique de l'identification des paramètres contrôlant le relargage des NOAA-TiO₂.

2 Exposition aux NOAA-TiO₂ lors de l'étape d'utilisation du ciment photocatalytique

L'altération accélérée de ciment photocatalytique à l'aide de tests de lixiviation batch mis en œuvre à l'échelle du laboratoire a permis de simuler son vieillissement et sa dégradation lors de son utilisation et d'étudier le devenir des NOAA-TiO₂ incorporés, et leurs cinétiques de relargage. Les résultats confirment l'absence de relargage de Ti sous forme dissoute. Leur mobilisation et leur relargage ont lieu exclusivement sous forme particulaire. Le relargage particulaire de NOAA-TiO₂ a été détecté dès le début du test de lixiviation, et les quantités relarguées cumulées augmentent avec la durée de lixiviation. A notre connaissance le relargage d'espèces particulières lors de l'altération des ciments n'a jamais été mis en évidence.

Deux processus de relargage ont été identifiés:

- Un relargage rapide lors des 7 premières heures des NOAA-TiO₂ présents en surface du ciment et faiblement attachés à la matrice du ciment. Ce relargage est lié à un lessivage de la surface du ciment et correspond à moins de 5% de la quantité totale de NOAA-TiO₂ relargués durant le test d'altération.

- Un relargage de NOAA-TiO₂ progressif entre 7 et 168 heures d'altération où les vitesses instantanées de relargage de NOAA-TiO₂ augmentent en fonction du temps d'altération.

A la fin des 168 heures (7 jours) du test d'altération, les quantités cumulées de Ti relarguées sont comprises entre $18.7 \pm 2,1$ et $33.4 \pm 7,1$ mg de Ti/ m² de ciment photocatalytique, ce qui correspond à moins de $1/^{1000}$ de la quantité initiale de Ti dans les ciments photocatalytiques.

En considérant la faible production actuelle de ciments photocatalytiques (environ 4000 tonnes/an en Europe, correspondant à environ 2000000 m² de surface active), l'exposition aux NOAA-TiO₂ liée à l'utilisation de ciment photocatalytique reste faible/négligeable.

L'évaluation de l'exposition aux NOAA-TiO₂ doit aussi s'accompagner de l'analyse de la spéciation (taille, forme) des résidus de dégradation des ciments (RDN), et de leur devenir en milieux naturels une fois relargués.

Les résultats de cette thèse montrent, qu'à proximité de la zone de relargage (pH basique, >11) les RDN sont composés d'un ensemble de NOAA-TiO₂ et de calcite. Mais leur transfert dans des eaux de rivières, entraîne une dissolution de la calcite, du fait d'un pH plus faible (pH = 7) qu'au contact de la surface des ciments.

En milieux naturels (pH 7), les NOAA-TiO₂ relargués du ciment photocatalytique sont présents sous la forme de particules libres ou homo-agglomérées proche de leur état initial (non enrobés de matrice cimentaire altérée).

3 Mécanisme de rétention / relargage des NOAA-TiO₂ lors de l'altération des ciments photocatalytiques

Le relargage particulaire de NOAA-TiO₂ est lié au fait qu'ils deviennent mobiles lors de l'altération des ciments et la dissolution des phases cimentaires dans la zone altérée. La libération des NOAA-TiO₂ dans l'eau porale des ciments est potentiellement suivie de leurs

diffusions à travers le réseau poral de la zone altérée et donc de leurs relargages vers l'environnement.

L'hypothèse initiale de ce travail était que le degré de dégradation du ciment contrôlait le taux de relargage particulaire des NOAA-TiO₂. Des pâtes de ciments hydratés, avec 3 porosités initiales croissantes (appelés ciment 30, 40 et 50 %), ont donc été altérées afin d'obtenir 3 taux de dégradations.

L'étude structurale multi-techniques utilisée nous a permis de décrire finement la dégradation des ciments lixiviés :

- la taille de la zone altérée augmente avec la porosité initiale des ciments. Elle atteint 380, 620 et 860 µm après 7 jours de lixiviation pour les ciments 30, 40 et 50 %, respectivement.
- les fronts de dissolution de la portlandite, phase la moins stable lors de la lixiviation, sont mesurés et atteignent 300, 550 et 780 µm pour les ciments 30, 40 et 50 %, respectivement.
- la dissolution incongruente (décalcification) des C-S-H se produit à 180, 280 et 300 µm de la surface pour les ciments 30, 40 et 50 %, respectivement.
- la porosité (caractérisée par des pores supérieurs à 130 nm) augmente dans la zone altérée, et est caractérisée par une connectivité des pores de plus de 80 %. Comme pour l'épaisseur de la zone altérée, cette augmentation de porosité traduit l'altération de la matrice cimentaire et est fonction de la porosité initiale des ciments. La taille de ses pores connectés est réduite, car 50 % du volume poral de la zone altérée est lié à des pores plus petits que 762 nm.

Nous avons montré que le relargage particulaire de NOAA-TiO₂ n'était pas proportionnel au taux de dégradation de la matrice cimentaire (augmentation de l'épaisseur et de la porosité de la zone altérée). Nous avons donc supposé que des mécanismes plus complexes étaient mis en jeu et contrôlaient le relargage des NOAA-TiO₂. L'analyse fine de la morphologie 3D du réseau poral et l'étude des interactions électrostatiques entre les NOAA-TiO₂ et les phases cimentaires de la zone altérée, nous ont permis d'identifier des phénomènes de rétention et de blocages chimiques et physiques des NOAA-TiO₂.

La Figure 1 représente une vue schématique d'une section de ciment lixivié, incluant le cœur de ciment non altéré et la zone altérée en surface. L'évolution du réseau poral et les différents scénarios du comportement des NOAA-TiO₂ au cours de l'altération sont représentés.

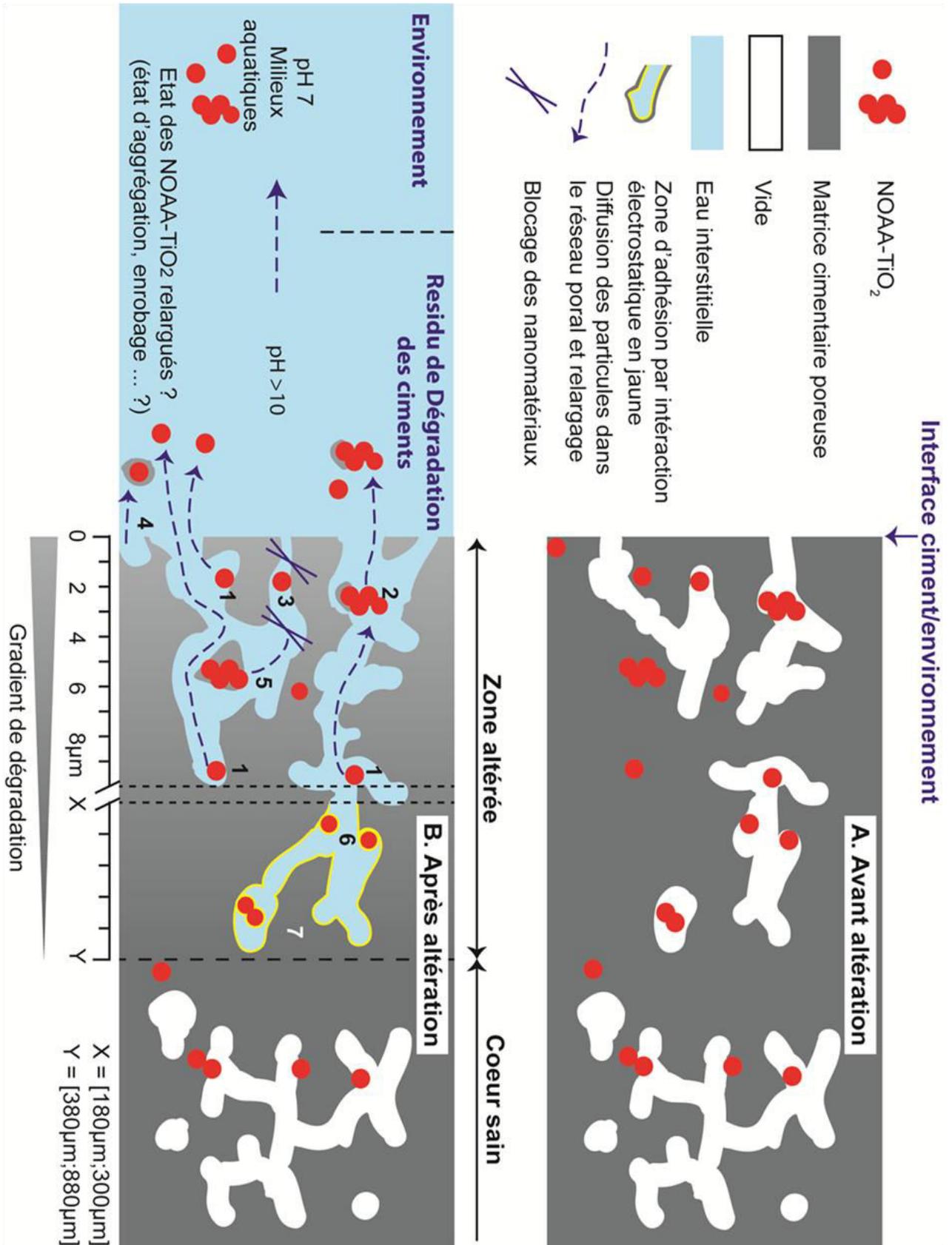


Figure 1 : Exposition des différents scénarios de relargage des NOAA-TiO₂ et des mécanismes de rétention.

Deux processus empêchent la diffusion des NOAA-TiO₂ relargués dans le réseau poral de la zone altérée vers l'environnement. Dans la zone se situant entre le front de portlandite (Figure 1, point Y) et le front de décalcification des C-S-H (Figure 1, point X), les NOAA-TiO₂ sont immobilisés par adhésion à la surface des minéraux par des interactions électrostatiques (potentiel zêta des NOAA-TiO₂ et des minéraux du ciment de signes opposés) (Figure 1, cas 6 et 7). Mais dans la zone située entre la surface du ciment et le point X, la diffusion des NOAA-TiO₂ n'est pas bloquée par ces interactions électrostatiques.

Ce processus de rétention se déroule en profondeur, il est jugé mineur par rapport au blocage des NOAA-TiO₂ par exclusion de taille à travers les plus petits pores (Figure 1, cas 3, 5). La diffusion des NOAA-TiO₂ vers la surface, et donc leur relargage, n'est possible qu'à travers le volume poral connecté à la surface du ciment avec une taille de pore supérieure à environ 800 nm (pores appelés « goulets d'étranglement ») (Figure 1, cas 1 et 2). Ce paramètre morphologique (volume de pores connectés à la surface avec des goulets d'étranglements supérieurs à 800 nm) est identifié comme le paramètre principal contrôlant les cinétiques de relargage particulaire de NOAA-TiO₂.

Il apparaît que, le volume des pores ≥ 800 nm connectés à la surface permet d'expliquer les cinétiques de relargage particulaire des NOAA-TiO₂. Cette taille est cohérente avec la taille des agglomérats de NOAA-TiO₂ observée dans le ciment anhydre, et indique une faible diffusion des plus petits NOAA-TiO₂.

Ces pores sont présents majoritairement dans les 10 - 20 μm premiers micromètres de la zone altérée (Figure 1, cas 1 et 2), et ce indépendamment du taux de dégradation du ciment et des quantités de NOAA-TiO₂ relarguées.

L'épaisseur de la zone de relargage des NOAA-TiO₂ représente donc moins de 5 % de l'épaisseur de la zone altérée.

4 Prédiction du relargage des NOAA-TiO₂

La quantité des données collectées ne permet pas de déterminer une relation de proportionnalité fiable entre les quantités relarguées et l'évolution avec le temps du volume des pores $> 800\text{nm}$ connectés à la surface. Ceci est principalement lié à l'utilisation de la nano-CT, qui est une technique innovante et très performante mais également très chronophage et son accès est limité. Cette technique était cependant parfaitement adaptée (et indispensable) à **l'identification du paramètre morphologique contrôlant le relargage des NOAA-TiO₂** (pores > 800 nm connectés à sa surface).

Il nous a donc été impossible de mesurer ce paramètre morphologique pour des ciments altérés à différents temps afin de mesurer son évolution en fonction du temps d'altération.

Maintenant que le paramètre morphologique contrôlant le relargage a été identifié, on peut rechercher des solutions alternatives, et plus accessibles, permettant sa détermination.

Une des solutions envisagées serait d'utiliser la technique de porosité par intrusion au mercure (PIM). La PIM fournit des informations du volume poral en fonction de la taille des pores. Cette méthode consiste à faire pénétrer du mercure dans un échantillon en exerçant des pressions croissantes (la taille des pores explorée par le mercure est inversement proportionnelle à la pression exercée). Selon la loi de Washburn la taille des pores en fonction de la pression se traduit par la formule ci-dessous :

$$d = \frac{-4Y\cos\theta}{P}$$

Avec d : le diamètre des pores (m); Y la tension superficielle du mercure (J/m^2); θ l'angle de contact entre le mercure et la surface du pore ; P la pression (Pa).

La PIM fournit ainsi le volume poral connecté à la surface en fonction de la taille de pores, soit la même information que la nano-CT. En calibrant la pression appliquée sur une taille de pores $>$ à 800 nm, on peut donc obtenir la valeur du paramètre morphologique recherché. En comparaison des analyses par nano-CT, la durée d'une analyse PIM est très faible (PIM : 3 heures ; nano-CT : 11 heures), de plus les résultats sont directement exploitables.

L'utilisation de la PIM sur des ciments altérés coupler à la quantification du relargage des NOAA-TiO₂ permettrait d'acquérir un nombre de données important et suffisant pour établir une relation de proportionnalité entre les quantités de NOAA-TiO₂ relargués et l'évolution dans le temps du volume des pores $>$ 800 nm connectés à la surface. Le but étant de pouvoir transposer les données acquises à l'échelle du laboratoire à des ouvrages construits en ciments photocatalytiques et altérés en conditions réelles.

L'utilisation de la PIM pourrait être appliquée sur des carottes de ciments issus de façades de ciments photocatalytiques altérés en conditions réelles, afin de prédire les quantités de NOAA-TiO₂ relargués depuis leur construction. Les informations pourraient permettre aux producteurs et utilisateurs de ciments photocatalytiques d'identifier des solutions afin de mieux contrôler (et limiter) le relargage de NOAA-TiO₂.

5 Bilan environnemental

Cette thèse apporte des réponses aux questions, encore peu abordées, sur les mécanismes et les paramètres contrôlant le relargage de NOAA lors de l'altération d'un nano-produit durant sa phase d'utilisation. Ce type d'information est très précieux. Néanmoins, il reste délicat de transposer ces informations à des échelles de taille et de temps plus importantes.

L'utilisation d'un ciment est programmée pour durer plusieurs dizaines d'années. Il n'existe à notre connaissance aucune donnée d'altération en condition normale d'utilisation. Le test batch réalisé à l'échelle du laboratoire, permet d'accélérer le vieillissement se produisant en conditions réelles. Bien évidemment il ne permet pas de reproduire la totalité des processus comme la circulation de l'eau et l'alternance des cycles de pluie et de séchage. Une question se pose, quel temps d'utilisation en condition réels est simulé en 7 jours d'altération par ce test batch ?

Une des solutions est de comparer la quantité d'eau (hauteur d'eau) par unité de surface de ciment lors du test batch et la pluviométrie mesurée. Il apparaît que la valeur obtenue lors des 7 jours de lixiviation en test batch est atteinte en 2 ans à Paris pour une durée de pluie totale de 46 jours (données : Mairie de Paris).

Une autre approche est la modélisation. Adenot et al.¹ modélisent l'altération d'un ciment (E/C = 0.4) par une eau déminéralisée. Ils estiment la taille de la zone altérée à 40 mm après 300 ans de lixiviation. En 7 jours de lixiviation batch, la zone d'altération du ciment 40% (hydraté avec le même E/C que dans l'étude de Adenot et al.¹ atteint 680 μm (soit 0,68 mm). Cette taille est atteinte en un peu plus de 2 ans si on considère la vitesse de progression modélisée par Adenot et al.¹, celle-ci évoluant en racine carré du temps.

Cette durée est concordante avec celle estimée en utilisant les données climatiques. Même si cet exercice reste très imprécis, il semble néanmoins que le test de lixiviation batch, utilisé à l'échelle du laboratoire dans cette thèse, reproduise d'une manière accélérée environ 2 ans (ou quelques années) d'altération/vieillessement de ciment photocatalytique en conditions réelles.

Le test de lixiviation batch en laboratoire ne simule pas les processus de gel-dégel, humidification / séchage, ou l'abrasion éolienne. La mise en place d'un site pilote instrumenté mettant en œuvre des ciments photocatalytiques dans des conditions représentatives des scénarios d'utilisation, apparaît nécessaire pour être plus exhaustif.

6 Extrapolation des résultats aux bétons

Dans cette thèse les échantillons étudiés sont composés à 100 % de ciment photocatalytique. Néanmoins dans les ouvrages d'art le ciment est généralement mélangé avec des granulats (sables,..) pour former le béton, le ciment assurant la cohésion entre les grains et les propriétés de résistance mécanique du matériau sont ainsi améliorées. Le sable (SiO_2) est le granulat le plus utilisé dans la formulation des bétons, il est considéré inerte vis-à-vis des processus de lixiviation en comparaison du ciment. Les processus de lixiviation du ciment et les mécanismes de relargage des NOAA-TiO₂ ne devraient pas être affectés. En revanche, la surface photocatalytique active d'une façade de béton sera réduite en comparaison d'une façade composée à 100% de ciment photocatalytique. Les quantités de NOAA-TiO₂ relargués par unité de surface de bétons photocatalytique sont supposés réduites.

7 Fin de vie des ciments photocatalytiques

Durant son utilisation une très faible proportion de NOAA-TiO₂ est relarguée, la majorité des NOAA-TiO₂ incorporés seront toujours liés à la matrice cimentaire à la fin de vie des ciments photocatalytiques. En absence de législation spécifique aux nano-produits, les ouvrages d'art en ciment photocatalytique suivront la filière classique de fin de vie des matériaux de construction. Ils seront déconstruits (démolition) puis broyés pour être recyclé ou mis en décharge. L'étape de déconstruction et de broyage est un point critique, des quantités importantes d'aérosols contenant des NOAA-TiO₂ sont susceptibles d'être créés et dispersés dans l'environnement. Au cours de cette thèse nous avons montré la faible stabilité chimique de la matrice cimentaire au contact d'environnement agressif, au contraire des NOAA-TiO₂ très stable chimiquement. Après un temps t la matrice du ciment des aérosols se dégradera et les NOAA-TiO₂ seront présent dans l'environnement proche de leurs états « originels ». La présence de « hot spot » situés autour des zones de déconstruction des ouvrages d'art en ciment photocatalytique, où la concentration environnementale en NOAA-TiO₂ est très importante, est envisagée.

Depuis 2006, les NOAA-TiO₂ sous forme de poudre sont classés cancérigène (catégorie 2B) par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC). Les travailleurs et habitants seront en contact avec des aérosols contenant des NOAA-TiO₂ potentiellement nus lors de la déconstruction des ouvrages d'art en ciment photocatalytique et broyage des matériaux de déconstruction. Cette thèse a permis de mettre en évidence le blocage de NOAA-TiO₂ dans le réseau poral de la zone altérée, leur aérosolisation sous forme de NOAA-TiO₂ nus est envisagée. Récemment, Shandilya et al.² ont reproduit l'abrasion

mécanique de polymères photocatalytiques altérés grâce à un protocole standardisé. Ils ont mesuré en temps réel la concentration et la distribution de taille des aérosols créés, et analysé les particules au MET grâce à un système d'échantillonnage ingénieux. Les résultats montrent la production de NOAA-TiO₂ nus en quantité importante bien que l'affinité matrice organique / NOAA-TiO₂ soit importante (aucun relargage de NOAA-TiO₂ lors de l'altération en chambre climatique : eau + UV). Ce protocole pourrait être utilisé sur nos ciments altérés afin de simuler le stress mécanique produit lors de l'étape de déconstruction et de broyage en granulat.

Le recyclage des déchets de déconstruction du bâtiment est un enjeu environnemental important, le ciment est considéré comme un déchet non dangereux. Selon la directive-cadre Européenne 2008/98/CE sur la valorisation des déchets non dangereux du BTP; les états membres s'engageant à prendre les mesures nécessaires pour recycler au minimum 70% massique des déchets inertes comme le béton à l'horizon 2020. Selon leur granulométrie, les granulats de ciment sont principalement recyclés en substituts des granulats naturels dans les sous-couches routières, remblais, ou réincorporés dans un ciment. Dans ce contexte les granulats de ciment photocatalytique seront de nouveau soumis au processus de lixiviation, le relargage de NOAA-TiO₂ dans les eaux de percolations devra également être considéré.

CHAPITRE 7 : ANNEXES

Annexes

CHAPITRE 7 : ANNEXES	237
1 Annexe chapitre 3.....	240
2 Annexe chapitre 4.....	244
3 Annexe chapitre 5.....	249

1 Annexe chapitre 3

Supporting information for

Micro and nano X-ray computed-tomography: a step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste.

Nathan Bossa^{1,2,3*}, Perrine Chaurand^{1,3}, Jérôme Vicente⁴, Daniel Borschneck^{1,3}, Clément Levard^{1,3}, Olivier Aguerre-Chariol², Jérôme Rose^{1,3}

1- CEREGE CNRS, Aix-Marseille University, CNRS, IRD, UM34, UMR 7330, 13545 Aix en Provence, France

2- INERIS (Unités NOVA), Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

3- iCEINT, CNRS, Duke Univ. International Consortium for the Environmental Implications of Nanotechnology , Aix-en-Provence , France

4- Aix-Marseille Université, CNRS, IUSTI UMR 7343, 13013 Marseille, France

Annexes

Determination of standard deviations for porosity and pore connectivity values based on the fit quality.

In order to characterize the pore network, threshold values were chosen at the interception point between gauss 1 and gauss 2 (fitting curves). Gauss 1 is attributed to void while gauss 2 is attributed to solid with the lowest X-ray attenuation (hydrated minerals) (Fig.S1.A).

The robustness of the method used to define the threshold value is determined by analyzing the fit quality with respect to the signal to noise ratio of the experimental histogram (fig.S1.B and C).

The fit quality was determined by plotting the difference (called residue) between the experimental histogram and the fit (sum of Gaussian functions, Gauss1, Gauss2 and Gauss 3) (Fig S1.C). A standard deviation (Δy) was calculated from this plot (fig.S1.C), equal to $\pm 1.3 \times 10^4$.

The calculated standard deviation Δy is represented on Fig. S1.D by dotted lines for both Gaussian curves and is used to calculate a standard deviation (Δx) for the threshold value (defined at the Gauss1 and Gauss2 interception point). Δx is determined graphically as illustrated on inset D.

Δx was used to calculate the standard deviation for the pore network parameters (porosity and pore connectivity). These parameters were calculated from binary images obtained after defining the threshold value and its associated standard deviation. Standard deviations for porosity and pore connectivity values are reported on table 4.

Annexes

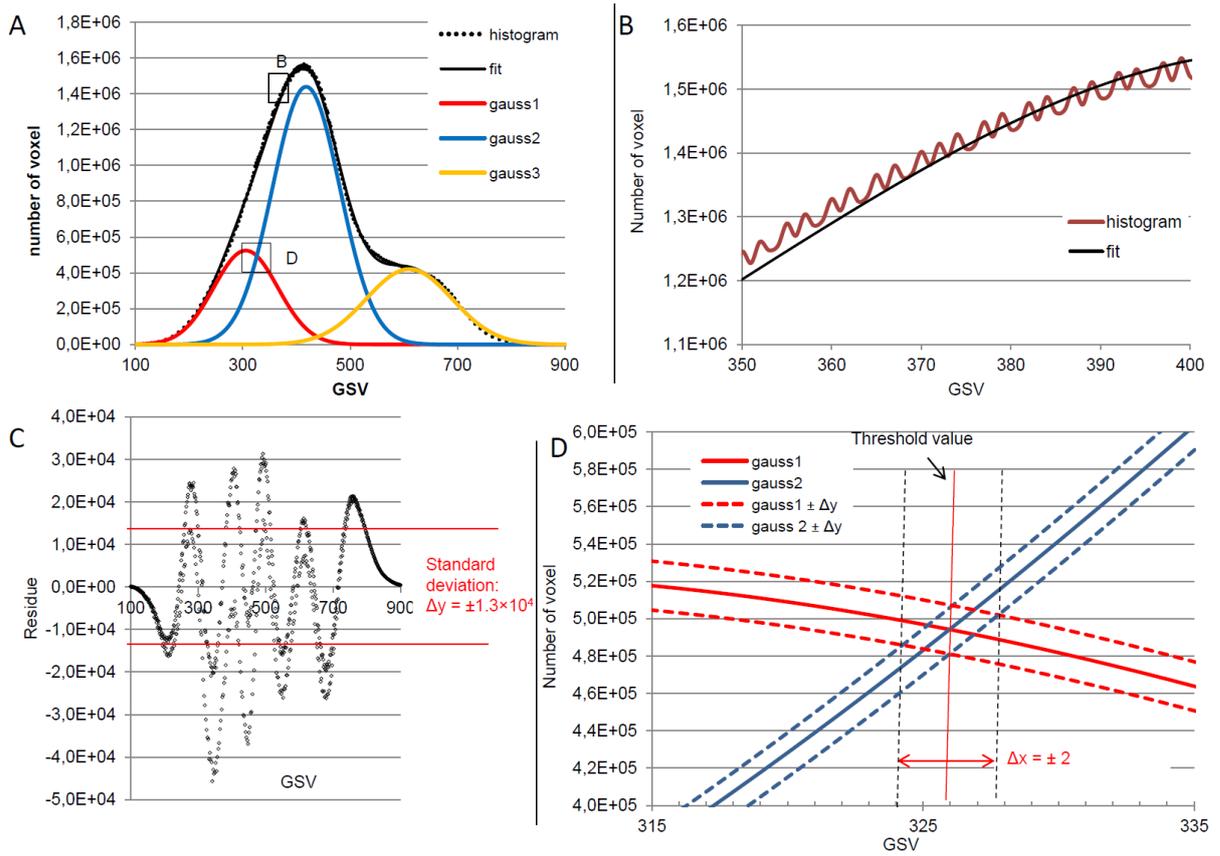


Fig.S1. Methodology applied to determine the standard deviation of the threshold value on a nano-CT volume at 1300 μm from the cement surface. Histogram and fit using 3 gaussians (A); Zoom on a part of the histogram showing the fit and the noise of the experimental histogram (B); Residue plot (C); Standard deviations on gaussians and threshold value. (D).

Annexes

2 Annexe chapitre 4

Supporting information for

Matrix influence on TiO₂-NOAA exposure during photocatalytic cement life cycle: use stage

Nathan Bossa^{1,2,3*}, Perrine Chaurand^{1,3}, Jérôme Vicente⁴, Daniel Borschneck^{1,3}, Clément Levard^{1,3}, Hélène Miche¹, Christophe Geantet⁵, Olivier Aguerre-Chariol², Jérôme Rose^{1,3}

1- CEREGE CNRS, Aix-Marseille University, CNRS, IRD, UM34, UMR 7330, 13545 Aix en Provence, France

2- INERIS (Unités NOVA), Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

3- iCEINT, CNRS, Duke Univ. International Consortium for the Environmental Implications of Nanotechnology, Aix-en-Provence, France

4- Aix-Marseille Université, CNRS, IUSTI UMR 7343, 13013 Marseille, France

5- IRCELYON UMR5256 CNRS-Université Lyon 1, 2 Av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

* Corresponding author : bossa@cerege.fr

Annexes

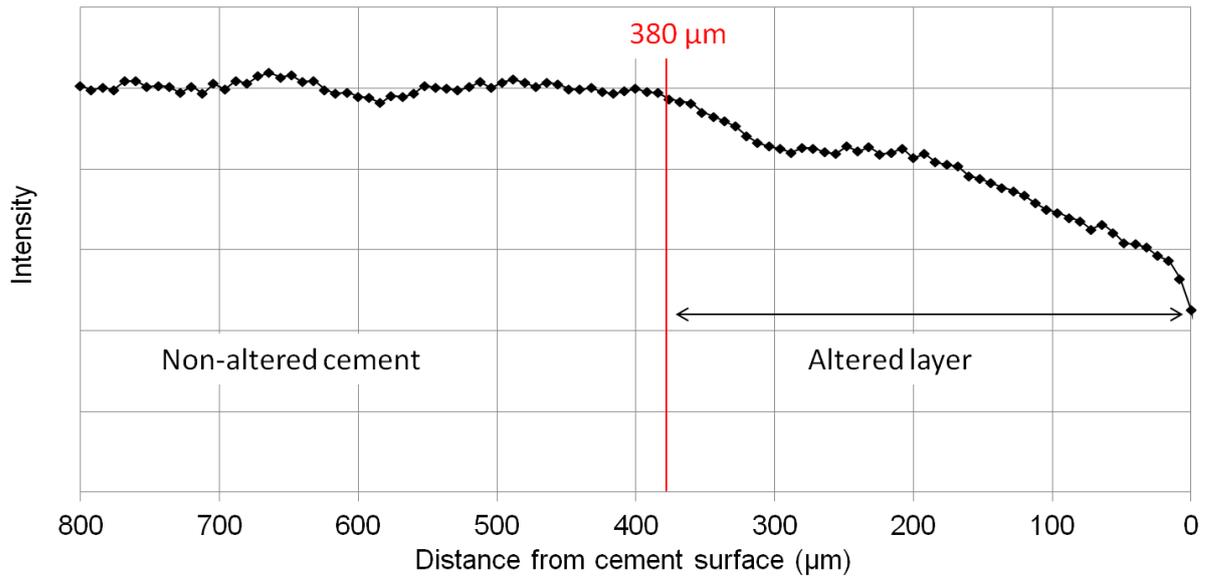


Figure S1 : Intensity profile of Ca ($\text{K}\alpha_1$), cement 30% after 7 days of leaching

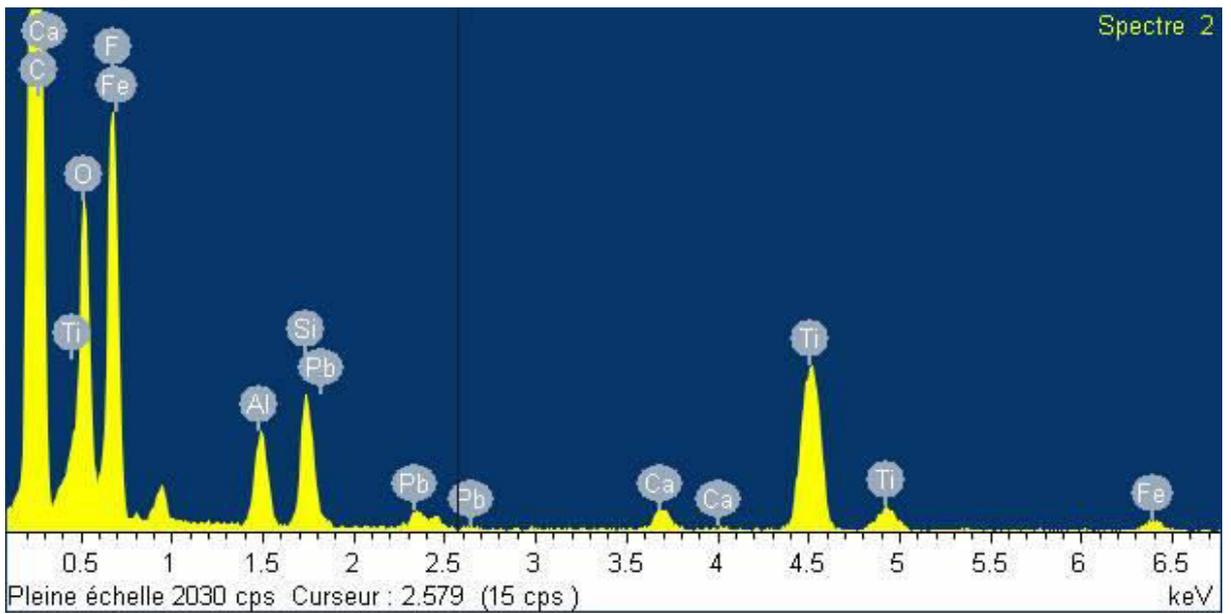


Figure S2 : EDS analysis of TEM image of Figure 8

Annexes

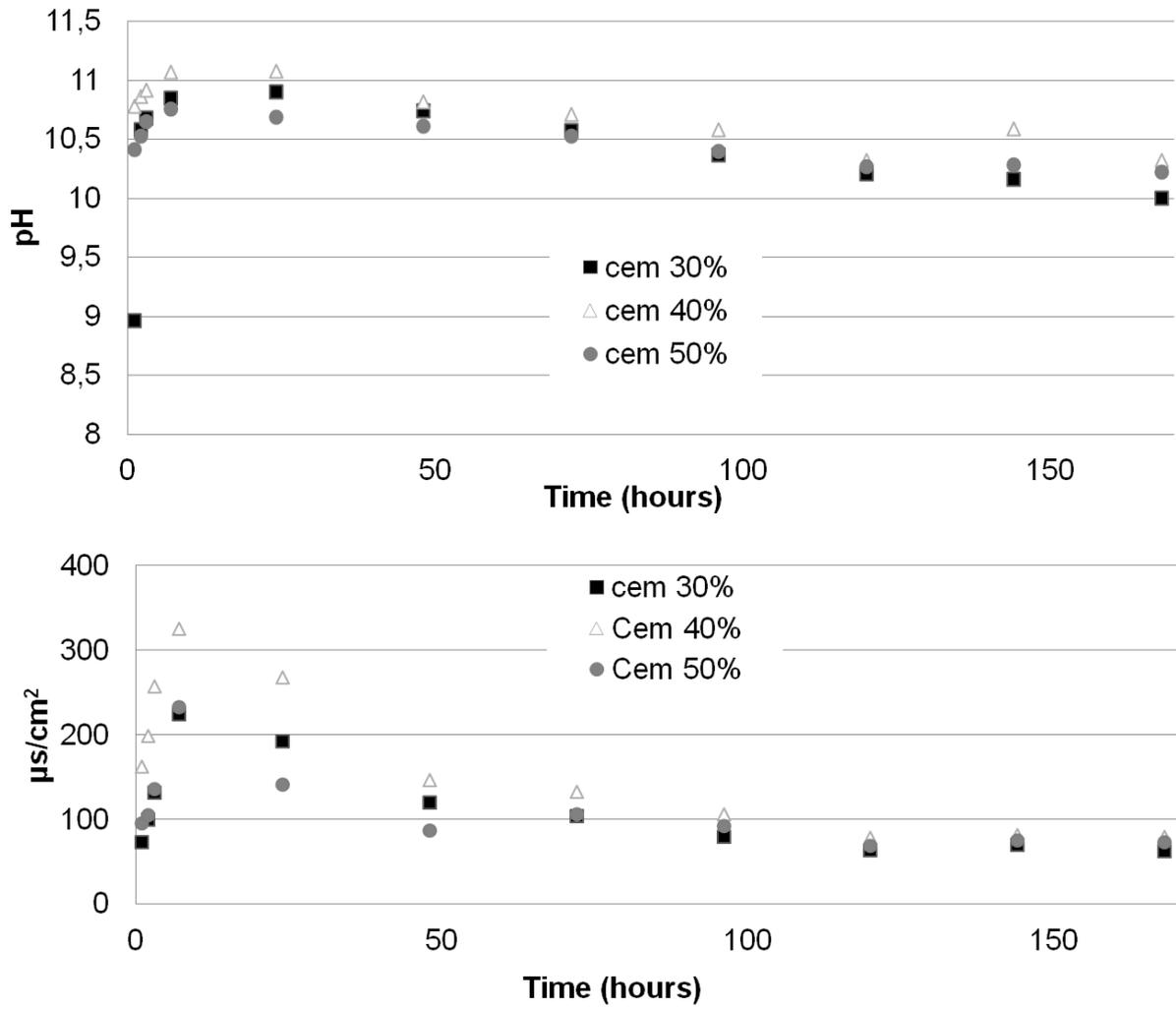


Figure S3 : Evolution of pH and conductivity during the batch test for the three cement types

Annexes

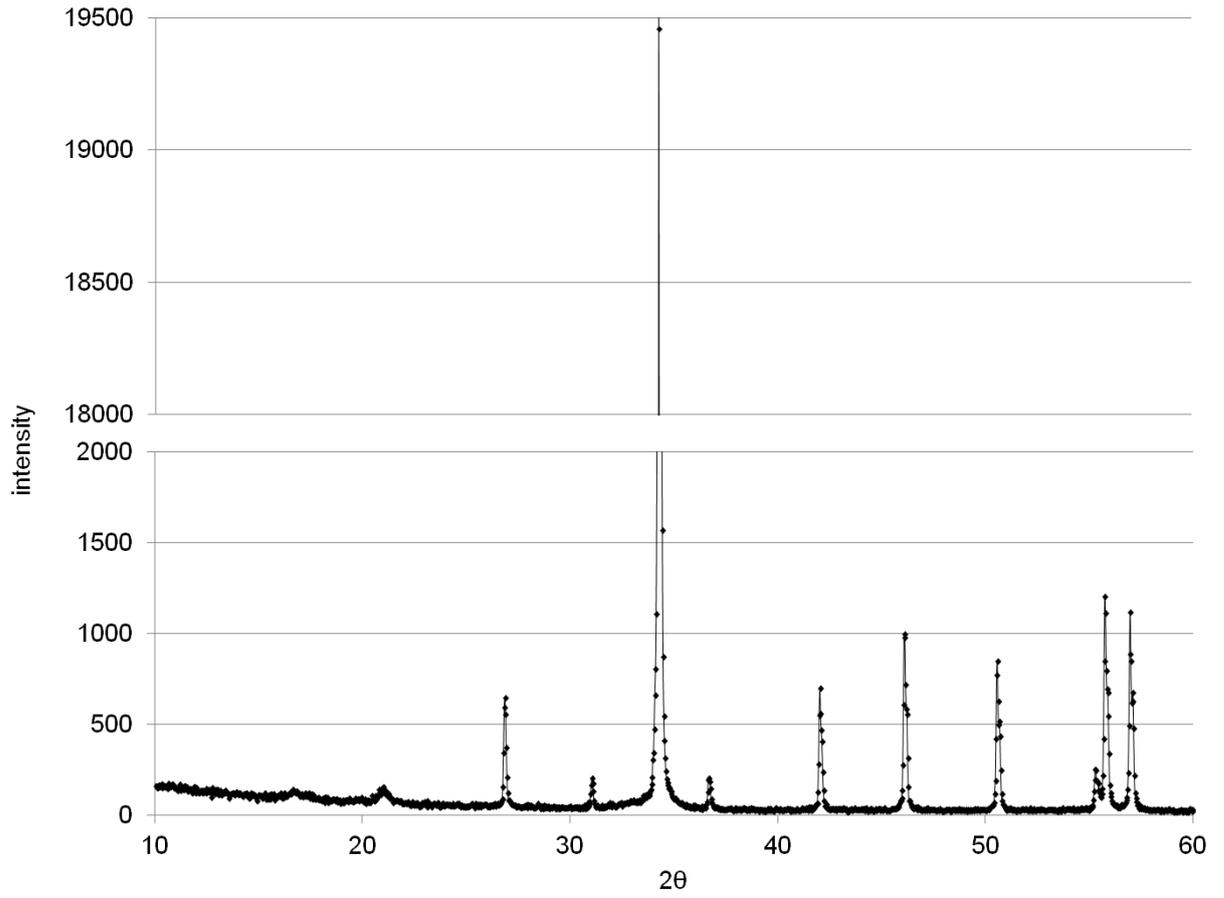


Figure S4 : XRD diffractogram of NDR of cem 30%

Annexes

3 Annexe chapitre 5

Supporting information for

Predicting the mechanisms of TiO₂-NOAA release during photocatalytic cements use and degradation

Nathan Bossa^{1,2,3*}, Perrine Chaurand^{1,3}, Jérôme Vicente⁴, Daniel Borschneck^{1,3}, Clément Levard^{1,3}, Christophe Geantet⁵, Olivier Aguerre-Chariol², Jérôme Rose^{1,3}

1- CEREGE CNRS, Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, UM34, UMR 7330, Europole de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France

2- INERIS (Unités NOVA), Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

3- iCEINT, CNRS, Duke Univ. International Consortium for the Environmental Implications of Nanotechnology, Aix-en-Provence, France

4- Aix-Marseille University, CNRS, IUSTI UMR 7343, 13013 Marseille, France

5- IRCELYON UMR5256 CNRS- Université Lyon 1, 2 Av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

Annexes

Keywords: nanomaterials, life cycle, exposure, nanotechnology, micro and nano X-ray computed tomography (micro and nano-CT) , porous network morphology

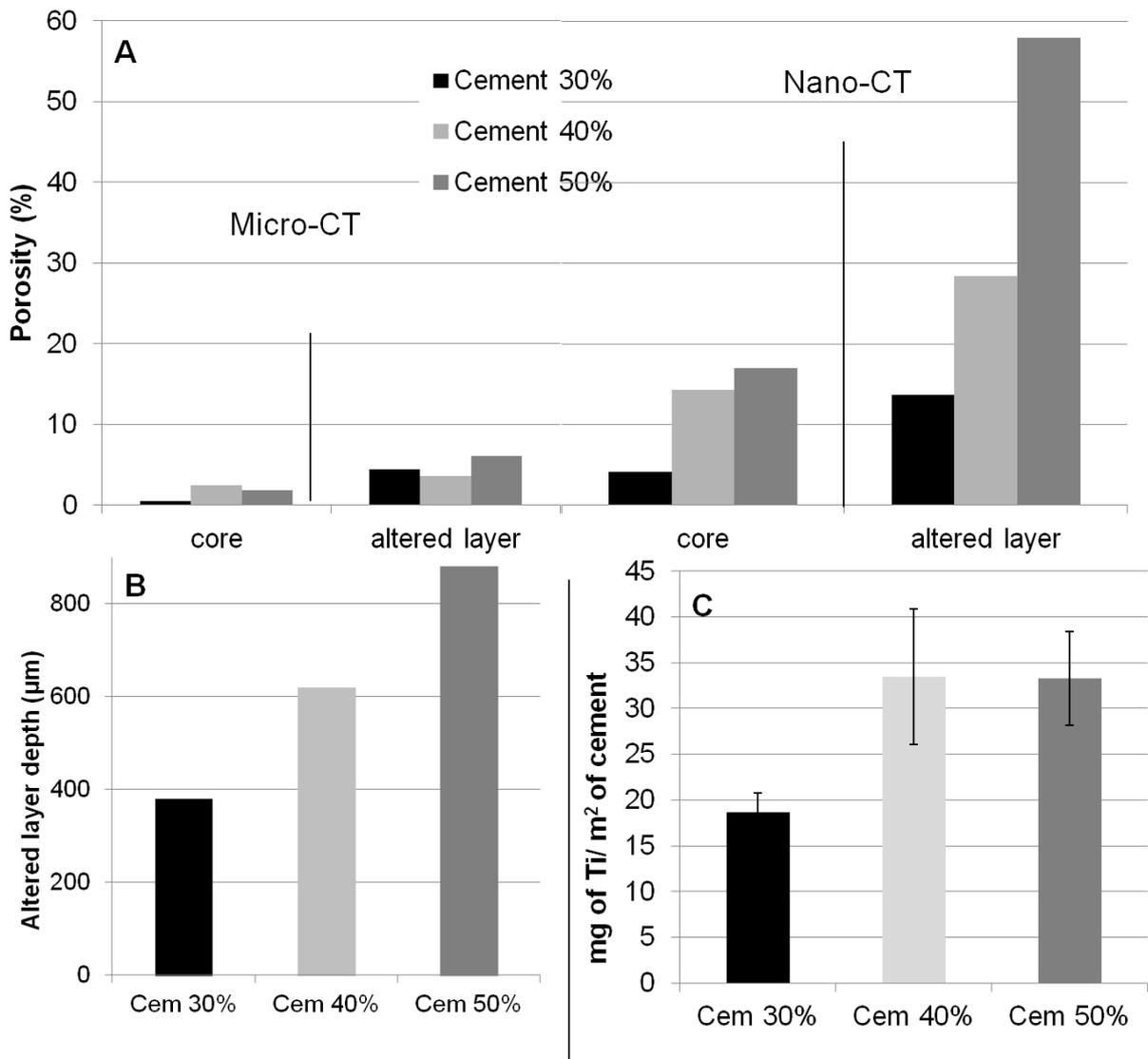


Figure S.1 : Recapitulative results already published, with (A) porosity measured at micro and nano-scale (micro-CT and nano-CT respectively) in unaltered cement core and in altered layer showing a porosity increase of 334, 198 and 341% for cement 30%, 40% and 50% respectively; (B) altered layer thickness and (C) cumulated particulate Ti release expressed in mg of Ti by m² of cement from Bossa et al.²²

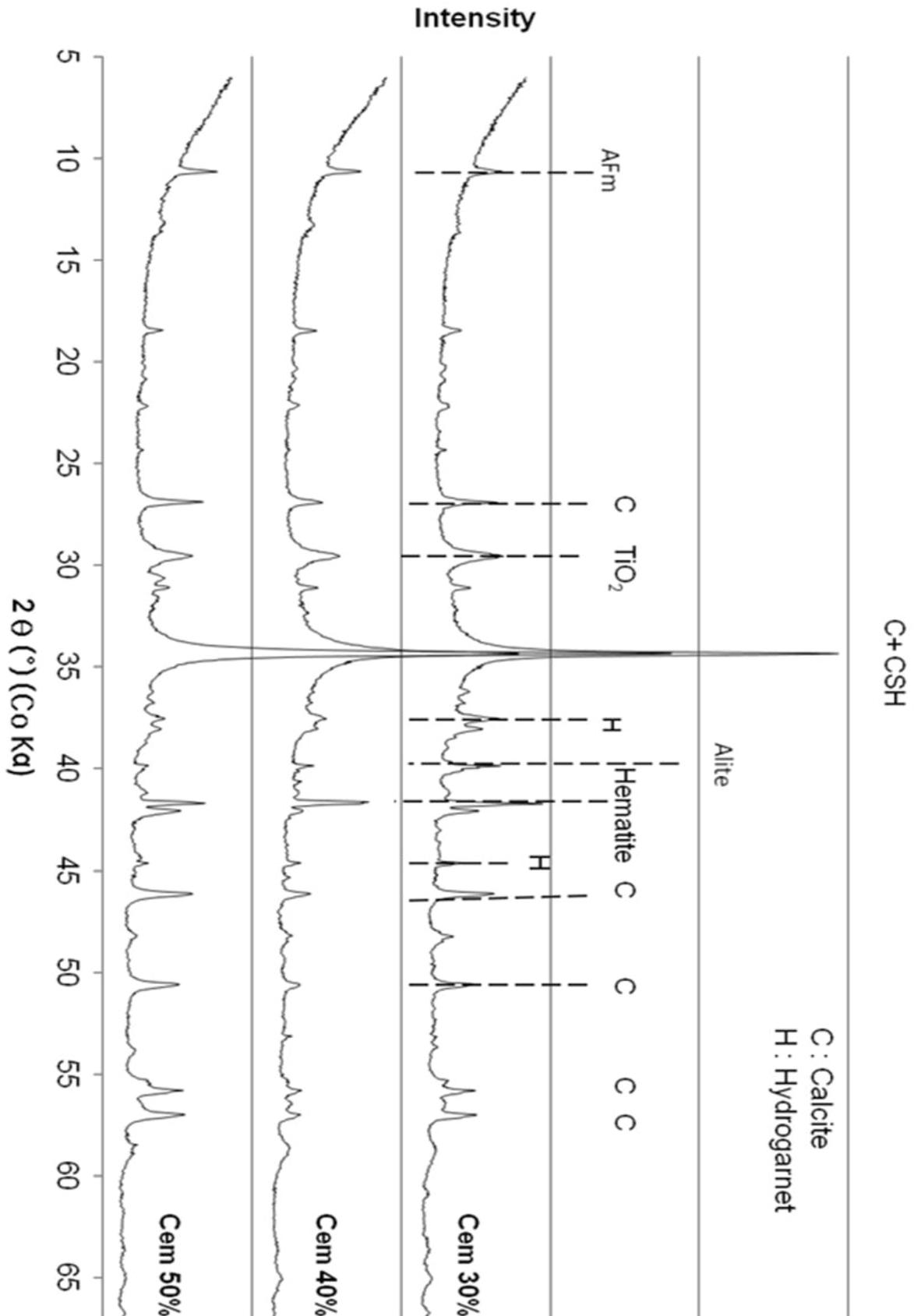


Figure S.2 : X-ray diffractogram from the altered layer of cement 30, 40 and 50% (Co K α radiation)

Annexes

. Mineralogy analysis within the first 200 μm of the altered layer of the three cement types was assessed using XRD technique. Only the first 200 μm (maximum) of the altered layer was analyzed according to XRD samples preparation (sanding paper with a grain size of 200 μm). Only C-S-H, anatase (TiO_2), calcite, and minor calcium-aluminum-sulfate minerals (hydrogarnet and AFm) and hematite (residue from sand paper) were detected (Figure S.2). Results confirm the complete portlandite dissolution and the secondary calcite precipitation.

Annexes

Annexes

Annexes