

UTILISATION DE LA MARGINE COMME ADJUVANT AU CIMENT

F. CHARFI-FOURATI *, J. ROUIS **, B. ELLEUCH *

* *Laboratoire de chimie industrielle, ENIS, BP W-3038, Sfax, Tunisie*

** *Laboratoire de géotechnique, ENIS, BP W-3038, Sfax, Tunisie*

(Soumis en avril 2000, accepté en juin 2000)

RESUME : Dans ce travail, nous avons étudié d'une part l'influence du pourcentage de margine sur les paramètres rhéologiques du coulis de ciment. Il s'est avéré que l'étalement de celui-ci augmente au fur et à mesure que le pourcentage d'ajout de margine augmente. D'autre part nous avons étudié l'influence du pourcentage de margine sur les réactions d'hydratation et par conséquent sur le temps de prise. Nous avons remarqué que pour un pourcentage d'ajout n'excédant pas 0,005 %, la margine accélère la prise du ciment. Au delà de cette valeur, la prise est retardée. Concernant les réactions d'hydratation, les variations de flux de chaleur et de la durée de la période dormante ont été étudiées, elles confirment les résultats qui ont été observés pour les variations du temps de prise.

MOTS CLES: Margine, Ciment, Temps de prise, Hydratation du ciment

ABSTRACT: In this work, we studied the incorporated proportion of Olive Mill Waste Water on rheological parameters of cement paste. That showed that spreading of cement paste increases as the amount of Olive Mill Waste Water increased. On an other hand, the influence of the amount of this additive on the hydration reaction and on the setting time was investigated. We noticed for a percentage of Olive Mill Waste Water below 0,005%, the additive accelerates the setting of cement, beyond this value, the setting of cement is retarded. Regarding the hydration reaction, a variation of heat flux and of the time of dormant period was studied, which confirm the previous obtained results of the variations of setting time.

KEY WORDS: Olive Mill Waste Water, Cement, Setting time, Hydration of cement

INTRODUCTION

Les huileries constituent une source de pollution très importante; à chaque saison elles génèrent de grandes quantités de rejets liquides appelés margines: ce sont des eaux de végétation qui sont de couleur noire et qui dégagent des odeurs persistantes.

La demande biologique en oxygène (D.B.O.) et la demande chimique en oxygène (D.C.O.) des solutions rejetées peuvent atteindre respectivement des taux de 70000 et 300000 mg d'O₂/l [1].

Plusieurs recherches visant à mettre au point des méthodes de traitement ont été entreprises [2-8]. D'autres travaux ont traité de la valorisation des margines dans différents domaines [9,10]. Le domaine des travaux publics et des bâtiments a été également envisagé. Ainsi, les margines ont été

utilisées comme additifs de terrassement [9]. Il semble qu'aucune étude n'ait été envisagée sur l'utilisation des margines comme additif dans les coulis de ciment.

Face au problème préoccupant que pose la production et le stockage des margines (produit résiduel des huileries de traitement des olives), sur l'environnement, l'idée d'utiliser les margines en tant qu'adjuvant dans les coulis de ciment prend une signification particulière étant donné qu'elle contribue à résoudre, en partie, le problème posé par le stockage des margines en leur garantissant une voie de recyclage.

Nous nous proposons d'étudier l'effet des margines sur les coulis de ciment. En effet, ces rejets contiennent environ 10% d'extrait sec formé de sels minéraux et de composés organiques, tels que les sucres, les huiles résiduelles, les protéines etc [11].

Tous ces produits peuvent influencer les charges superficielles des particules de ciment et modifier ainsi son comportement. Les sucres, par exemples, sont des retardateurs de prise du ciment [12]. Les acides organiques et les polyphénols peuvent avoir un effet complexant sur les cations métalliques [13]. Cet effet peut s'additionner à un effet physique d'enrobage des grains et occasionner une variation dans la rhéologie des coulis de ciment.

Dans ce travail, notre attention sera portée particulièrement sur l'étude de l'effet de l'addition de quantités variables de margines sur la fluidité des coulis, ainsi que sur le temps de prise du ciment. En effet le réglage et la maîtrise des propriétés rhéologiques des coulis de ciment revêt une haute importance dans la technologie des bâtiments. L'utilisation d'additifs permet parfois de diminuer la quantité d'eau de gâchage d'un coulis tout en gardant la fluidité nécessaire à une maniabilité acceptable; la diminution du rapport eau/ciment améliore nettement la résistance mécanique. Une étude dans ce sens a été déjà effectuée [14].

MATERIAUX ET METHODES

1) Le ciment

Le ciment utilisé est un ciment Portland composé de type II-A-L 32,5 (selon la norme tunisienne NT 4701 (1992)); il a été produit par la Société des Ciments de Gabes. Sa composition minéralogique, calculée d'après la composition chimique et en utilisant les formules de BOGUE-DAHL (méthode ASTM C114) [15], est représentée par le tableau I. Les caractéristiques physiques du ciment utilisé sont indiquées sur le tableau II. L'analyse granulométrique réalisée par un granulomètre à laser (type Mastersizer S long bed Ver.2.15 Serial number: 33 265 - 145) a permis d'obtenir les résultats suivants (figure 1).

Tableau I: Analyse minéralogique du ciment utilisé

Elément minéral	Teneur (%)
"C ₃ S"	41,06
"C ₂ S"	21,19
"C ₃ A"	9,19
"C ₄ AF"	8,02
CaSO ₄	3,01
CaCO ₃	17,61

Tableau II : Caractéristiques physiques du ciment

Caractéristiques	
Perte au feu à 1000°C (%)	5,93
Masse volumique ρ (g/cm ³)	3,07
Surface spécifique Blaine S _B (cm ² /g)	2618

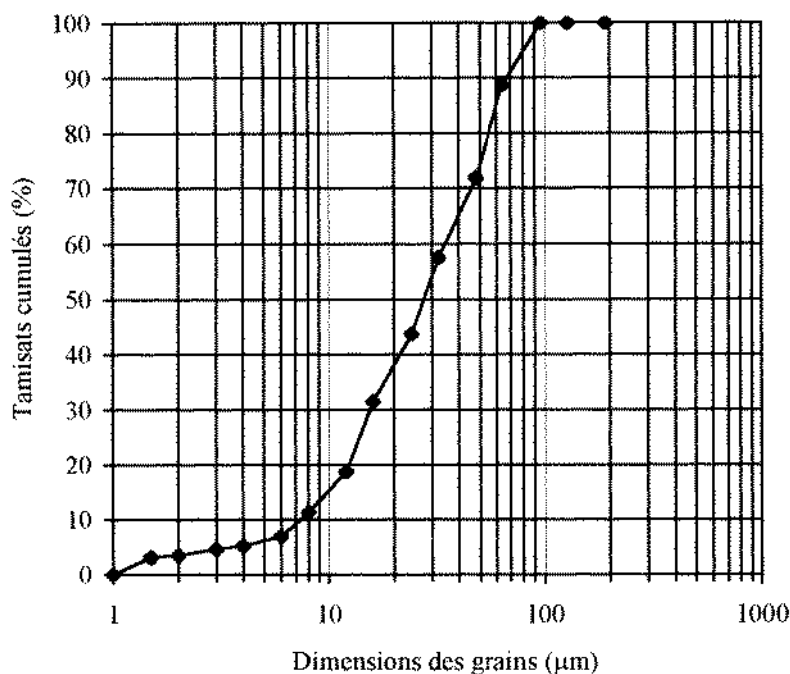


Figure 1: Analyse granulométrique du ciment

2) Echantillon de margine:

L'échantillon de margine utilisé provient de la région de SFAX (TUNISIE), il présente une masse volumique de 1,07 g/cm³, un pH de 5,3 et un extrait sec de 10% (déterminé selon la norme NF P 18 - 380); celui-ci est composé de 85% de matières organiques et 15% de matières minérales.

Les natures chimiques de ces deux catégories sont données dans les tableaux III et IV. Les analyses chimiques de la margine ont été effectuées au Centre de Biotechnologie de Sfax (Tunisie) et au Groupe Chimique Tunisien. Le phosphore, le chlore et les sulfates sont dosés par gravimétrie. Le potassium et le sodium sont dosés par spectrophotomètre à flamme. La silice, le calcium, le magnésium, le fer, l'aluminium et le zinc sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Les

sucres réducteurs sont dosés selon la méthode de Miller. Les huiles résiduelles sont dosées par Soxhlet et extraction à l'hexane. Les protéines sont dosées par la méthode Kjeldhal. Les composés mono-aromatiques sont dosés par la méthode de Folin - Ciocalteu [16]. Les composés poly-aromatiques sont dosés par H.P.L.C.

Tableau III: Composition de la margine en matière Minérale

ELEMENT	TENEUR (p.p.m.)
P ₂ O ₅	310
K ⁺	9210
Na ⁺	964
Ca ⁺⁺	536
Mg ⁺⁺	482
Cl	4122
Fe ³⁺	91
SiO ₂	5800
SO ₄ ⁻	1273
Al ³⁺	22
Zn ⁺⁺	2

Tableau IV: Composition de la margine en matière organique

ELEMENT	TENEUR
Sucres	0,67 %
Huiles résiduelles	0,03 - 1 %
Protéines	0,05 - 0,75 %
Pectines	0,6 %
Vitamines	124 p.p.m.
Composés mono - aromatiques	} 1 à 2,4 %
Composés poly - aromatiques	

3) Mode opératoire

500 g de ciment sont mélangés avec de l'eau de robinet (Ca: 100 mg/l, Mg: 55 mg/l) dans laquelle on a déjà dilué une masse donnée de margine.

Les pourcentages de margines donnés dans la suite de cette étude sont comptés en extrait sec. Les différents mélanges sont donnés dans le tableau V. Ces mélanges ont été calculés de telle sorte que 500 g de ciment soient à chaque fois traités par 150 g d'eau en présence de x % de margine comptés en extrait sec.

Le temps de prise est mesuré selon la norme française (NF P 15 - 431). Le temps de début de prise correspond à un enfoncement de l'aiguille de Vicat de 37,5 mm et celui de fin de prise correspond à 2,5 mm. Le " flow test " est réalisé à l'aide d'une table à secousse. L'étalement de la pâte de ciment est mesuré après 3 heures du début de malaxage. La chaleur d'hydratation est mesurée en déterminant la variation de la température du milieu au cours du temps.

Tableau V: Différents mélanges (eau + margine) préparés pour traiter 500 g de ciment

N° du mélange	% de margine (extrait sec)	Masse de margine liquide (g)	Masse d'eau (g)	Masse d'eau + margine (g)
1	0,000	0,00	150,000	150,000
2	0,001	0,05	149,995	150,005
3	0,003	0,15	149,865	150,015
4	0,005	0,25	149,775	150,025
5	0,006	0,30	149,730	150,030
6	0,010	0,50	149,550	150,050
7	0,020	1,00	149,100	150,100
8	0,030	1,50	148,650	150,150
9	0,050	2,50	147,750	150,250
10	0,060	3,00	147,300	150,300
11	0,100	5,00	145,500	150,500
12	0,200	10,00	141,000	151,000
13	0,500	25,00	127,550	152,500
14	1,000	50,00	105,000	155,000

RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Effet de la margine sur le temps de prise

Des mesures du temps de prise des pâtes de ciment contenant des pourcentages différents de margine ont montré un changement notable des temps de début et de fin de prise.

Les temps de prise sont reportés sur les figures 2 et 3. D'après ces figures on constate que pour un pourcentage d'ajout n'excédant pas 0,005 %, la margine accélère la prise du ciment. Au delà de cette valeur, la prise est retardée. Ce résultat semble être similaire à celui connu pour certains adjuvants dont l'effet change avec le pourcentage tels que les produits de la firme SIKA.

L'effet retardateur des margines est dû à l'influence des matières organiques qui possèdent des groupements fonctionnels qui s'adsorbent facilement sur les particules de ciment les rendant ainsi hydrophobes et empêchant par conséquent leur hydratation. Ce résultat rejoint celui de Banfill et Saunders [17] qui signalent que les composés organiques retardent l'hydratation du ciment.

L'effet accélérateur des margines est probablement dû aux sels minéraux présents dans la margine. Cet effet est déjà démontré par Ramachandran et Vénuat [18,19] qui ont montré que la

combinaison cation-anion $\text{Ca}^{++} - 2\text{Cl}^-$ est un bon accélérateur de l'hydratation du ciment. Les produits de base qui entrent dans la composition des accélérateurs sont :

- les chlorures de métaux tels que : calcium, sodium, aluminium...
- les bases alcalines : soude, potasse, ammoniac ainsi que leurs sels : carbonates, aluminates, borates de soude ou de potasse.

Les cations sont classés dans l'ordre décroissant d'effet d'accélération: $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Celui des anions est le suivant : $\text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ [18].

On remarque que le classement des cations suit parfaitement celui du champ électrostatique c.a.d. le rapport charge / rayon (rayon de Shannon et Prewitt pour $n=6$). Celui des anions suit aussi jusqu'à I^- (rayons thermo-chimiques). On peut donc expliquer l'effet accélérateur par une interaction électrostatique entre les ions et les grains de ciment, avec une diminution importante des charges superficielles, et donc une meilleure séparation des grains entraînant une réaction d'hydratation plus rapide.

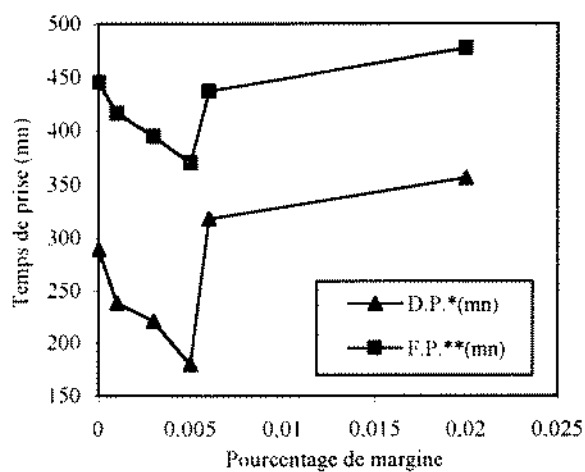


Figure 2 : Variation des temps de début et de fin de prise en fonction du pourcentage de margine pour les faibles taux de margine

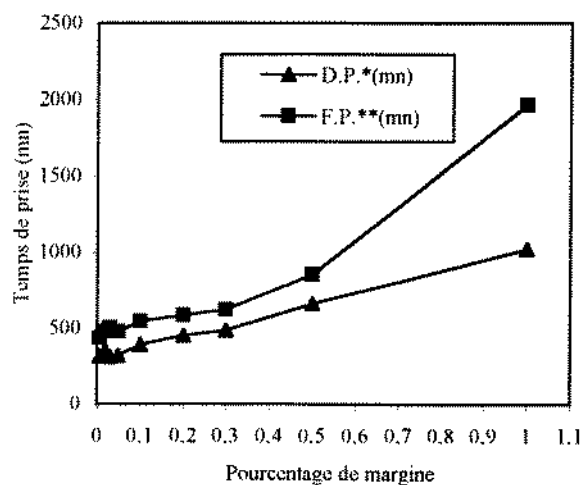


Figure 3 : Variation des temps de début et de fin de prise en fonction du pourcentage de margine pour les taux de margine élevés

*D.P. : Temps de début de prise

**F.P. : Temps de fin de prise

b) Effet de la margine sur la fluidité des coulis

L'ajout de la margine dans les coulis influe sur leur fluidité. La variation de la fluidité au cours du temps pour différents mélanges contenant des pourcentages croissants de margine a été

mesurée. Les mesures ont été faites pour une pâte de ciment correspondant à un rapport eau/ciment constant égal à 0,3 et pour des pourcentages de margine variables.

La figure 4 représente la variation de l'étalement de la pâte de ciment à 3 heures de repos après malaxage. D'après cette figure on constate que, pour tous les pourcentages d'adjuvant, l'étalement augmente avec le pourcentage de margine ajouté. En effet la margine joue le rôle de plastifiant. De ce fait, il n'est plus nécessaire d'avoir un excès d'eau pour obtenir un béton fluide. Cette eau en excès, qui ne participe pas à l'hydratation du ciment, affaiblit la structure durcie du ciment en augmentant sa porosité.

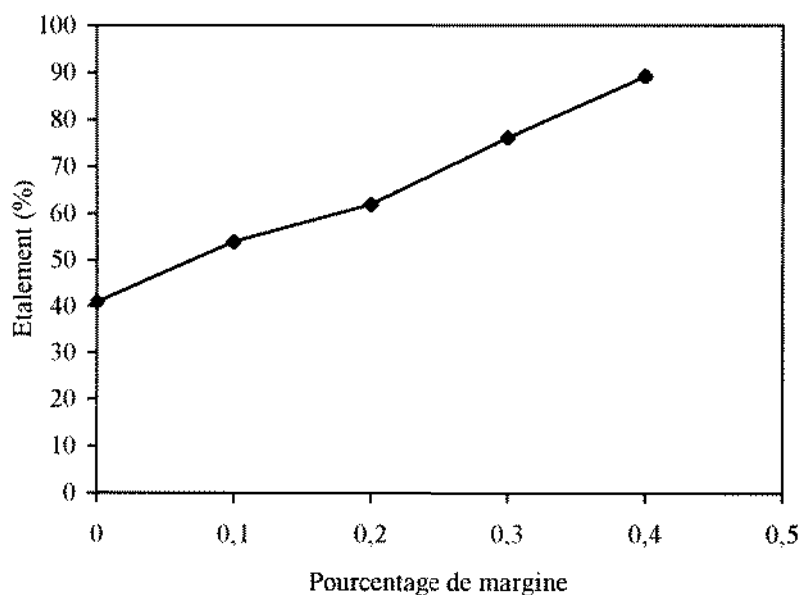


Figure 4 : Variation de l'étalement en fonction du pourcentage de margine

c) effet de la margine sur l'évolution des réactions d'hydratation

Les phénomènes d'hydratation des pâtes de ciment ont été étudiés à partir de la mesure de la chaleur dégagée. Ces mesures sont faites pour une pâte de ciment de rapport eau/ciment constant égal à 0,3 et pour des pourcentages de margine variables.

Pour chaque mélange, pendant les premières minutes, un dégagement instantané de chaleur est enregistré; ce dégagement est suivi par la période dormante où le flux devient presque nul. La réaction s'active de nouveau par la suite et le flux atteint un maximum avant de diminuer en fin de réaction.

La figure 5 représente l'évolution du flux thermique en fonction du temps après malaxage de la pâte de ciment pour des pourcentages d'ajout différents, elle montre qu'on peut distinguer très facilement les effets thermiques produits dans chaque mélange, cependant l'exploitation des résultats du premier pic d'hydratation est très difficile puisque la chaleur dégagée est instantanée.

Par contre l'exploitation du 2^{ème} pic d'hydratation est très facile; on peut trier les résultats rassemblés dans le tableau VI qui représente l'évolution du temps d'apparition du deuxième pic ainsi que la surface correspondante en fonction du pourcentage de margine.

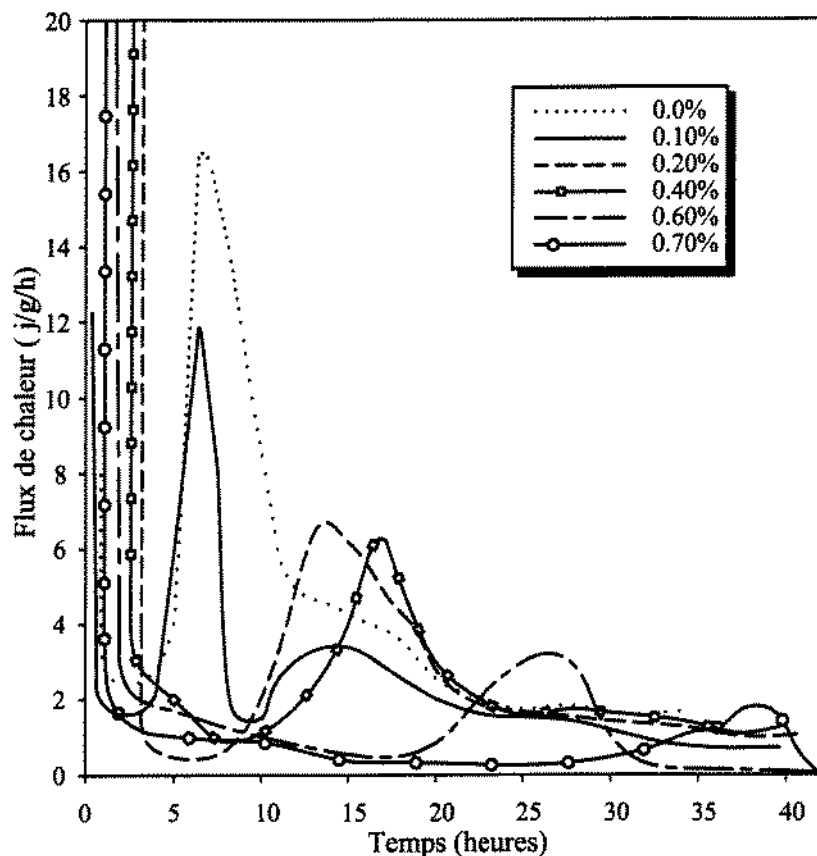


Figure 5 : Evolution du flux thermique au cours du temps en fonction du pourcentage de margine

Tableau VI : Evolution du temps d'apparition et de la surface du deuxième pic d'hydratation du ciment en présence de margine

Pourcentage de margine	Temps d'apparition (heures)	Surface (cm ²)
0,0	7,0	20,6
0,1	6,5	21,2
0,2	13,4	24,5
0,4	16,6	24,4
0,6	27,0	20,2
0,7	39,0	21,0

D'après ces résultats on observe que :

- Pour un faible pourcentage de margine, l'hydratation a lieu dans un temps court, le deuxième pic est élevé et il a une base faible;
- Pour un pourcentage de margine élevé, l'hydratation s'étale sur un temps plus long, la hauteur du pic est faible et la base est plus large;
- Dans tous les cas la surface du pic reste constante; elle représente la quantité de chaleur totale dégagée par l'hydratation de 500 g de ciment.

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Au cours des essais des mesures des temps de prise, nous avons remarqué d'une façon certaine que la margine présente les propriétés des agents fluidifiants classiques utilisés dans les coulis et les bétons tels que "Plastiretard" et "Sikament 10".

Le mode d'action des fluidifiants a été décrit dans la littérature [20]. Les fluidifiants sont en général des tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques.

L'ajout d'un tel produit aux coulis de ciment assure la neutralisation des charges électriques se trouvant à la surface des grains de ciment en s'adsorbant sur ces derniers. Ce phénomène d'enrobage est facilité par la forme linéaire des molécules de fluidifiants. Les grains de ciment enrobés ont tendance à s'éloigner les uns des autres étant donné qu'ils ont tous la même charge. Ainsi on obtient un gain de fluidité puisque les grains sont mieux dispersés et ne retiennent plus d'eau. Cette eau devenue libre sert alors à fluidifier les coulis de ciment.

les tensioactifs non ioniques peuvent provoquer dans les coulis et les bétons le même phénomène et jouer le rôle de fluidifiant et donc de réducteur d'eau, mais leur mode d'action est toutefois différent de celui des molécules tensioactives anioniques. Une tentative de description de leur mode d'action a été rapportée par Aitcin [20].

Le gain de fluidité obtenu avec la margine peut être expliqué par des phénomènes analogues à ceux indiqués ci-dessus eu égard à la nature de certains composés présents dans la margine. En effet, l'examen de la composition chimique de la margine permet de distinguer plusieurs types de molécules susceptibles de posséder des propriétés tensioactives. La présence d'acides organiques peut donner dans un milieu très basique, tel que celui qui a lieu pendant l'hydratation du ciment, des tensioactifs anioniques. On peut trouver aussi des molécules polymérisées présentant des groupements glucosidiques donnant à l'ensemble de la molécule la structure de tensioactifs non ioniques. A titre d'exemple, on peut citer les molécules appartenant à la famille des glucosides phénoliques tels que l'anthocyane et les tanins (gallotanin).

En présence de substances pectiques (macromolécules de nature glucidique), il y'a formation de réseaux tridimensionnels retenant l'eau entre leurs mailles. Les macromolécules pectiques s'associent donc étroitement entre - elles par l'établissement de liaisons hydrogène ou d'interactions entre ions différents grâce à la présence des groupements hydroxyles et des fonctions acides qu'elles contiennent [21].

L'accélération de prise observée pour les faibles pourcentages de margine peut être expliquée par le fait que pour ces taux l'enrobage n'a pas encore eu lieu. Cette accélération de prise pourrait être due aussi en partie à la présence de sels minéraux dans la margine qui sont connus par leur effet accélérateur de prise.

La margine, en agissant sur la prise et le durcissement, modifie systématiquement les solubilités des différents constituants de ciment, et surtout la vitesse de leur dissolution [19].

Concernant l'effet de la margine sur la fluidité, on a constaté que l'étalement augmente au fur et à mesure qu'augmente le pourcentage de la margine. Ces constatations sont confirmées par la figure 4 schématisant la variation de l'étalement en fonction du pourcentage de la margine .

L'examen de la courbe de représentation du flux thermique au cours du temps permet de constater les faits suivants:

- Un dégagement instantané de chaleur est obtenu pendant les premières minutes. Ce dégagement correspond à l'hydratation immédiate de la chaux libre ;
- Une période dormante correspondant à un flux de chaleur presque nul est enregistrée. Elle est due à la présence du gel qui se forme autour des grains de ciment et qui inhibe la réaction d'hydratation ;
- Une phase pendant laquelle la réaction s'active de nouveau et le flux atteint un maximum puis diminue.

En ajoutant de la margine à ces coulis, les mêmes variations du flux thermique ont été constatées (Fig.5, Tab.VI)

Lorsque le pourcentage de margine augmente, on constate que:

- La période dormante s'allonge;
- L'amplitude maximale du flux diminue, et le temps d'apparition du pic le plus intense change.

Ces phénomènes sont dus au fait que la cinétique de la réaction devient plus lente suite au dégagement assez rapide de la quasi totalité de la chaleur [14]. Ceci représente un avantage, vu que le maximum de la chaleur se dégage avant le début de prise. Par conséquent, l'état des coulis et des bétons ne sera pas altéré.

CONCLUSION

Au cours de cette étude consacrée à la valorisation des margines en vue de leur utilisation comme adjuvant dans les coulis de ciment nous avons étudié les points suivants:

- Effet de l'ajout de margine sur le temps de prise de la pâte de ciment;
- Effet de l'ajout de margine sur la fluidité des coulis de ciment;
- Répercussion de l'ajout de margine sur le déroulement des réactions d'hydratation.

Ce travail a permis de constater les effets suivants:

- Un effet d'accélération puis de retard de prise est obtenu en augmentant le pourcentage d'ajout;
- L'étalement augmente avec le pourcentage d'ajout de margine; il passe de 42% pour le mélange témoin à environ 90% pour le mélange contenant 0,4% de margine.
- Une variation de l'amplitude et du temps d'apparition des pics de dégagement de chaleur a été observée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Gharsallah, Thèse présentée pour l'obtention du grade docteur ingénieur, Université de technologie de compiègne, **1987**.
- [2] J. A. Fiestas Ros de Ursinos, M.L. Janer Del Valle, R.y. Leon Cabello, R. Navarro Gamero, 4ème Simposio: La industria y el medio ambiente, Diciembre. Madrid Espana, **1978**.
- [3] J. A. Fiestas Ros de Ursinos, in Proc of seminaire international sur la valorisation des sous produits de l'olivier, FAO-PNUD. Tunisie. Décembre, **1981**, p 93-110.
- [4] J.A. Fiestas Ros de Ursinos, R. Navarro Gamero, R. Leon Gabello, A.J. Garcia Buenda, G.M. Mastrojuan Saez de Jauragui, Grasas y aceites, **1982**, 33, (5), p.265-270.
- [5] A. Degremont, In application de quelques méthodes d'épuration sur la margine, Ed. Lavoisier, Paris, **1972**.
- [6] G. Catroux, P. Bidan, Ind. Alim. et Agr., Aout - Sep., **1974**, p. 939-950.
- [7] S. Sayadi, R. Ellouz, App. Microbiol. Biotechnol., **1992**, 37, p.813-817.
- [8] M. Hamdi, J.L. Garcia, R. Ellouz, Bioprocess Engineering, **1992**, 8, p. 79-84.
- [9] A. Friaa, R. Mensi, A. Kallel, Symposium sur "l'utilisation des plantes végétales et leurs fibres comme matériaux de construction" organisé à Rilem à Baghdad en Irak du 7 au 9 octobre **1986**, p. E95 - E102.
- [10] H. Mekki, D.E.A de chimie, Université du sud, Faculté des Sciences de Sfax, **1999**.
- [11] A. Nefzaoui, Laboratoire de Nutrition animale, Inra de Tunisie. Option Méditerranéennes-service séminaires, **1991**, n° 16 ,p. 101 - 108.
- [12] N.L. Thomas, J.D. Birchall, Cement and Concrete Research, **1983**, 13, p. 830 – 842.
- [13] M. Schnitzer, S.U. Khan, Humic substances in the environment, Ed. by Dekker M., New York, **1972**.
- [14] F. Charfi Fourati, D.E.A. de géologie appliquée à l'environnement, Université de Tunis II, **1994**.
- [15] R.H. Bogue, Industr. Eng. Chem. Anal., **1929**, 1, p. 192 - 197.
- [16] O. Folin, V. Ciocalteau, Journal of Biological Chemistry, **1927**, 73, P.627-650.
- [17] P.F.G. Banfill, D.C. Saunders, Cement and Concrete Research, **1986**, 16, n°3, p. 399 - 410.
- [18] V. S. Ramachandran, Concrete Admixture Handbook, **1980**, p 1 – 13.
- [19] M. Venuat, La pratique des ciments et des bétons, Tome 1: Caractéristiques des liants et des bétons, Mise en œuvre des coulis et des mortiers, Du Moniteur ed., Paris, 2^{ème} Ed., **1976**.
- [20] P.C. Aitcin, Annales de l' I.T.B.T.P., **1989**, N° 473, Mars-Avril, p.151-155.
- [21] P.C. Kreijger, Concrete international, Londres, **1980**, p.1-16.

