

Ciments et évaluation des émissions de composés organiques volatils

L'essentiel

- ▶ Des mesures d'émission de polluants volatils de ciments sous forme de mortier ont été réalisées selon la norme ISO 16000-11.
- ▶ Les mesures montrent que les ciments émettent 10 fois moins de COV que les limites réglementaires.
- ▶ Dans la liste indicative publiée le 21 janvier 2016, des produits entrant dans le champ du décret n°2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction avec des émissions de polluants volatils, les ciments et les bétons sont mentionnés comme les produits non concernés par le champ d'application du décret. L'étiquette normalisée n'est donc pas apposée sur ces produits.

Composé Organique Volatil (COV) : **tout composé organique dont le point d'ébullition initial se situe entre 50 °C et 286 °C.**

Composés Organiques Volatils Totaux (COVT) : somme des composés organiques volatils dont l'éluion se produit entre le n-hexane et le n-hexadécane inclus, qui est détectée selon la méthode de la norme ISO 16000-6.

INTRODUCTION

Le décret n°2011-321 du 23 mars 2011 instaure l'obligation d'indiquer sur une étiquette, placée sur le produit ou son emballage, les caractéristiques en matière d'émission de substances organiques volatiles polluantes, une fois le produit mis en œuvre.

L'arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction donne les définitions des composés organiques volatils (COV) et des composés organiques volatils totaux (COVT), la liste des substances en cohérence avec l'article R221-27 du code de l'environnement, les critères à mesurer, les classes d'émissivité ainsi que les caractéristiques de l'étiquette.

Aux termes du décret n°2011-321, publié dans sa version initiale en 2011, les produits finis sont ceux essentiellement visés, notamment les produits en bétons, préfabriqués ou coulés en place. Pour les ciments, seuls les produits délivrés en sac sont concernés.

Toutes les informations sur la procédure d'étiquetage sont disponibles sur une page « mode d'emploi » du Ministère de la Cohésion des Territoires (<http://www.cohesion-des-territoires.gouv.fr/etiquetage-des-produits-de-construction>).

Un ciment est une poudre minérale anhydre fabriquée par broyage avec agent de mouture organique. Cette poudre, destinée à être incorporée dans un béton, doit subir une hydratation. Le ciment anhydre est donc un produit « semi-fini » : la caractérisation de l'émissivité en produits organiques volatils sur la poudre rapportée aux termes de l'arrêté n'a pas de sens. Par ailleurs, le ciment étant destiné à être mis en œuvre avec des adjuvants, dans un béton, un mortier ou un enduit, il conviendrait d'extraire l'unique contribution du ciment à l'émissivité potentielle globale - de ce béton ou de ce mortier - en composés organiques volatils.

Il apparaît ainsi nécessaire de différencier la caractérisation des ciments en sacs de celles des produits finis de la construction que sont les bétons mis en œuvre par mélange de ciment, de granulats, d'eau et d'éventuels adjuvants.

L'arrêté du 19 avril 2011 fait référence à la série de normes NF EN ISO 16 000 qui définit le mode de prélèvement des produits solides, liquides ou combinés (Partie 11), la méthode de la chambre d'essai (Partie 9), et les méthodes de prélèvement et d'analyse des composés émis (Parties 3 et 6). Il reste évasif sur les conditions de fabrication des corps d'épreuve à base de ciment.

Pour apporter l'éclairage indispensable, une étude paramétrique a été entreprise en vue de déterminer les conditions d'essais applicables à l'étude des ciments de spécialité disponibles en sac pour déterminer leur classe d'émission réglementaire telle que prévue par le décret n°2011-321 du 23 mars 2011.

Dans l'esprit, estimer la contribution du ciment à une propriété globale d'un béton ou d'un mortier (ici l'émissivité en Composés Organiques Volatils) est très similaire à l'estimation de la contribution du ciment à la résistance mécanique du béton. En ce qui concerne la résistance mécanique, l'industrie cimentière ne sait estimer la contribution du ciment qu'à travers un essai conventionnel qui consiste à déterminer la résistance mécanique d'un mortier dont seul le ciment constitue la variable, tous les autres paramètres étant fixes (nature et granulométrie du sable, rigidité et état de surface interne du moule, dimensions des éprouvettes, rapport Sable/Ciment, rapport Eau/Ciment et conditions de malaxage, de mise en œuvre et de conservation).

Nous avons donc procédé de manière similaire pour les Composés Organiques Volatils en soumettant à l'essai une éprouvette de mortier réalisée dans les conditions de la norme NF EN 196-1, c'est-à-dire un rapport [Sable normalisé/Ciment] = 3 et un rapport [Eau/Ciment] = 0,5.

Ces conditions étant posées, il reste à connaître l'influence des différents paramètres de mise en œuvre susceptibles de modifier le résultat, à savoir la durée de maturation (période de temps entre le démoulage et la mise en enceinte d'essai) et la durée d'exposition en chambre d'essai.

MÉTHODE D'ÉTUDE ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

L'étude a été réalisée en deux étapes dont la première est une étude paramétrique des critères de mise en œuvre pouvant, a priori, influencer le résultat sur une seule qualité

de ciment courant, un CEM I couvert par la norme NF EN 197-1, mis en œuvre sans huile de démoulage de façon à n'obtenir que la signature du ciment. Cette étape préliminaire a permis de définir les conditions

opératoires qui ont été utilisées pour la suite de l'étude sur des ciments de natures différentes et susceptibles d'être livrés en sac.

■ Préparation de l'éprouvette d'essai

Pour chaque condition de mise en œuvre (sans huile de démoulage), une éprouvette de dimensions 16 x 14 x 4 cm a été préparée et introduite directement dans la chambre d'essai d'émission. Aucune des faces de l'éprouvette n'étant masquée, la surface émissive est de 0,069 m².

■ Conditionnement en chambre d'essai d'émission

Les éprouvettes d'essai sont conditionnées dans des conditions contrôlées de température (23 ± 2 °C) et d'humidité relative (50 ± 5 %) dans une chambre d'essai d'émission en verre d'un volume de 51 litres, conformément aux exigences de la norme NF EN ISO 16000-9.

■ Conditions de prélèvement des COV et Aldéhydes

Les prélèvements et analyses des composés organiques volatils (COV) sont réalisés conformément à la Norme NF ISO 16000-6 et ceux du formaldéhyde et des autres composés carbonyles selon la norme NF ISO 16000-3. Les prélèvements des COV et des aldéhydes sont effectués par pompage sur adsorbant spécifique. Ils ont été réalisés avant le début de l'essai (J0), puis après 2, 7, 14, 28 et 90 j (± 2j) de conditionnement des éprouvettes en chambre d'émission.

■ Méthodes de mesure des COV et Aldéhydes

Les équipements utilisés pour l'analyse des COV, au CSTB de Grenoble, sont un thermo-désorbiteur de marque Perkin-Elmer ATD400, et un chromatographe en phase gazeuse (de marque Varian Saturn 3800), couplé à un spectromètre de masse (MS) pour l'identification, et à un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour la quantification.

Les principaux COV identifiés sont quantifiés en utilisant leur propre facteur de réponse, ou par défaut, en utilisant le facteur de réponse du toluène, comme la somme des COV identifiés et non identifiés avec le facteur de réponse du toluène.

ÉTUDE PARAMÉTRIQUE PRÉLIMINAIRE

■ Protocole opératoire

Le ciment choisi est un ciment Portland de type CEM I 52,5N, représentatif des ciments courants couverts par la norme NF EN 197-1, sur un prélèvement de fabrication industrielle avec son agent de mouture usuel.

La formulation du mortier (ciment-sable-eau) a été réalisée selon la norme NF EN 196-1, c'est

-à-dire avec un rapport [Sable/Ciment] = 3, un rapport [Eau/Ciment] = 0,5 et sans huile de démoulage pour obtenir la signature du ciment seul.

Le mortier ainsi fabriqué est mis en place en suivant les conditions normalisées, dans un moule en acier inox défini dans la norme NF EN 196-1, dont on a retiré les cloisons centrales pour obtenir une éprouvette prismatique de dimensions effectives 16 x 14 x 4 cm. Après 24 h de conservation dans le moule, le mortier est démoulé et placé en conditions de maturation par conservation en immersion totale dans l'eau à 20 °C.

■ Paramètres étudiés

L'étude paramétrique a porté sur l'influence de la durée de maturation et de la durée d'exposition à maturité donnée sur l'émissivité :

- **Durée de maturation avant épreuve** : 14 et 28 jours, en conditions normalisées (dans l'eau à 20°C). L'échéance de 28 jours est l'échéance normative de mesure des résistances mécaniques des ciments : elle a été choisie comme référence. Vis-à-vis des composés organiques volatils, cette échéance est réaliste car les chantiers de construction immobilière disposent encore d'une ventilation maximale « naturelle » (les huisseries de portes et fenêtres n'étant que très rarement posées). L'échéance de 14 jours a été choisie pour tenir compte de dispositions constructives rapides et évaluer ainsi un éventuel impact sur le personnel présent sur le site.
- **Durée d'exposition** : pour chacune de ces échéances (14 et 28 jours), l'émissivité en composés organiques volatils a été mesurée séquentiellement après des échéances croissantes de temps de séjour dans la chambre d'essai d'émission : 3, 7, 14, 28 et 90 jours.

Les éprouvettes ont été réalisées dans le laboratoire du producteur de ciment et transmises au laboratoire d'essai en conditions humides et sous sac étanche dans les temps requis pour respecter les échéances de 14 et 28 jours.

Les essais en chambre d'exposition (scénario d'exposition « mur ») et les mesures de composés organiques volatils ont été réalisés aux échéances prévues, par le laboratoire du CSTB de Grenoble (Saint-Martin-d'Hères).

• Paramètres mesurés

Les caractéristiques d'émissivité en produits organiques volatils ont été mesurées par référence à la liste des 12 composés décrits dans l'arrêté du 19 avril 2011, et l'absence de composés cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR) de catégories 1 et 2 tels que définis dans les arrêtés du 30 avril 2009 et du 28 mai 2009 a également été vérifiée.

Unités : les facteurs d'émission surfaciques (SERa) sont exprimés en µg/m².h alors que les concentrations d'exposition en COV (Cexp) sont exprimées en µg/m³.

■ Résultats

Les résultats d'essais sont exprimés graphiquement dans la Figure 1 et repérés par rapport à la valeur limite Cexp du formaldéhyde qui est la plus exigeante ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en dehors des composés CMR pour lesquelles la limite est de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

On conclut que les valeurs d'émissivité maximale sont obtenues après 28 jours de maturation et 7 jours d'exposition. Pour les durées d'exposition supérieures et jusqu'à 90 jours, on observe une décroissance de l'émissivité. Enfin, les valeurs obtenues pour le toluène sont à comparer à sa concentration limite d'intérêt qui est de $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dans tous les cas, toutes les concentrations mesurées correspondent au niveau d'émissivité A+ du décret n°2011-321 du 23 mars 2011 (classe d'émission : très faible). Compte-tenu de l'absence d'huile de démoulage, ce niveau d'émission correspond strictement à la contribution du ciment, en considérant le sable comme non émissif.

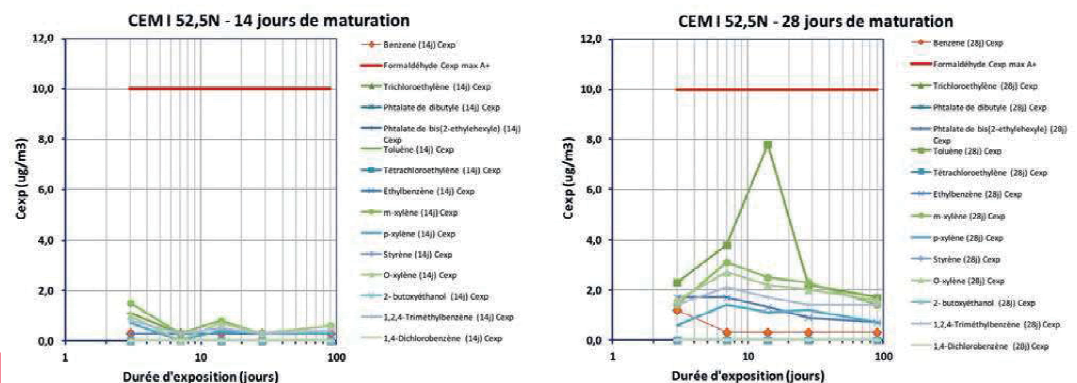


FIGURE 1 - Émissivité en COV en fonction du temps d'exposition (3, 7, 14, 28 et 90 jours) des ciments sous forme de mortier EN196-1. À gauche résultats après 14 jours de maturation ; à droite après 28 jours de maturation.

Pour la suite de l'étude, les ciments de spécialité seront étudiés dans les mêmes conditions (après 28 jours de maturation et 7 jours d'exposition) avec toutefois une mise en œuvre avec huile de démoulage. Cette option a été choisie compte-tenu des bons résultats de l'étude préliminaire et du fait que ces huiles sont réputées exemptes de composés organiques volatils. Les ciments de spécialité ont donc été mis en œuvre dans les conditions usuelles du contrôle qualité quotidien.

ÉTUDE DES CIMENTS COURANTS ET DE SPÉCIALITÉ EN SAC

■ Liste des liants étudiés

Les liants soumis à l'essai étaient :

- Une chaux aérienne NHL 3,5 CE conforme à la norme NF EN 459-1,
- Un ciment naturel prompt CNP PM NF conforme à la norme NF P15-314,
- Un ciment alumineux (CAC) conforme à la norme NF EN 14647, et
- Un ciment à maçonner MC 12,5 CE NF conforme à la norme NF EN 413-1 avec entraîneur d'air (conforme à la norme NF EN 934-2).

Tous ces échantillons sont des prélèvements issus de fabrications industrielles, c'est-à-dire comprenant un agent de mouture.

Mise en œuvre : mortier NF EN 196-1 (Sable/ Ciment : 3 ; Eau/Ciment : 0,5) avec huile de démoulage. Les éprouvettes ont été réalisées

dans le laboratoire de chacun des producteurs des ciments cités ci-dessus et envoyées au laboratoire d'essai en conditions humides et sous sac étanche.

Dimensions de l'éprouvette : 16 x 14 x 4 cm

Conditions expérimentales : durée de maturation - 28 jours en conditions normalisées (20°C dans l'eau) ; échéance de mesure - après 7 jours de séjour dans l'enceinte.

Paramètres mesurés : caractéristiques d'émissivité en produits organiques volatils selon la liste de 11 composés décrits dans l'arrêté du 19 avril 2011, et l'absence de composés cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR) de catégories 1 et 2, tels que définis dans les arrêtés du 30 avril 2009 et du 28 mai 2009.

Unités : les facteurs d'émission spécifiques surfaciques (SERa) sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ alors que les concentrations d'exposition en COV (Cexp) sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

■ Résultats

Les valeurs d'émissivité sont exprimées graphiquement dans la Figure 2 comparativement aux valeurs limites. On remarque que dans tous les cas, les résultats sont très éloignés des valeurs limites, pour les COV totaux, comme pour les composés individuels, et ce pour les liants mis en œuvre en présence d'huile de démoulage.

COMITÉ DE LECTURE :

- Anne DENOYELLE
- Jean-Philippe GANDY
- Xavier GUILLOT
- Dominique GUINOT
- Gilbert NOWORYTA
- Manuela TANGOCNE-DEJEAN

ATILH
7, place de la Défense
92974 Paris-la-Défense
Tél. : 01 55 23 01 30

Contact : contact@atilh.fr
Création : Studio 201

Édition : DÉCEMBRE 2017

Direction de la publication :
Anne Bernard-Gely

Directeur de la rédaction :
Laurent Izoret

Pour tous les ciments testés, les valeurs obtenues sont compatibles avec le niveau d'émissivité A+.

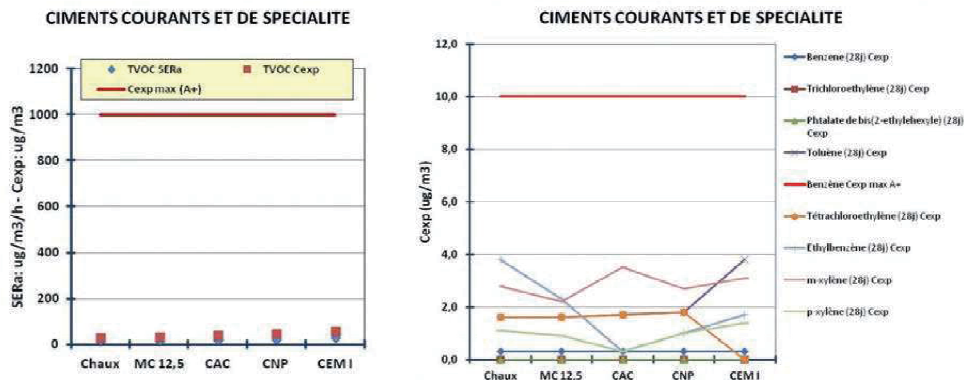


FIGURE 2 - Valeurs d'émissivité des liants de spécialité comparées aux ciments courants (CEM I), pour les COV totaux (à gauche) et en composés COV individuels (à droite) donnant une valeur non nulle.

Auteurs

François MAUPETIT
CSTB Grenoble

Laurent IZORET
ATILH

Conclusion

► Dans les conditions d'émissivité maximales déterminées par l'étude paramétrique (mise en œuvre sur mortier, 28 jours de maturation dans l'eau à 20 °C puis 7 jours d'exposition en chambre d'émission), la caractérisation des liants susceptibles d'être livrés en sac montre que leur classe d'émissivité en COV est dans tous les cas de niveau A+, c'est-à-dire celui des émissions les plus faibles, dans le décret n°2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction, de revêtements de mur, de sol, des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils et dans l'arrêté du 19 avril 2011 correspondant.

► Par ailleurs, les émissions des éprouvettes testées sont conformes aux exigences des arrêtés du 30 avril 2009 et du 28 mai 2009 relatifs aux émissions des composés CMR de catégories 1 et 2 (concentrations d'exposition à 28 jours inférieures à 1 µg/m³).

► Le ciment a été retiré de la liste des produits concernés dans l'édition du 26 Janvier 2016 de la « Liste indicative des produits entrant dans le champ d'application du décret n°2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils ».

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AFNOR. Norme NF EN ISO 16000-9 : Air intérieur – Partie 9 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la chambre d'essai d'émission. 2006.
- (2) AFNOR. Norme NF ISO 16000-11 : Air intérieur – Partie 11 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Échantillonnage, conservation des échantillons et préparation d'échantillons pour essais. 2006.
- (3) AFNOR. Norme NF ISO 16000-3. Air intérieur – Partie 3 : Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonyles dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai – Méthode par échantillonnage actif. 2011.
- (4) AFNOR. Norme NF ISO 16000-6. Air intérieur – Partie 6 : Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS-FID. 2012.

- (5) AFNOR. Norme NF EN 16516. Produits de construction : Évaluation de l'émission de substances dangereuses – Détermination des émissions dans l'air intérieur. 2017.
- (6) Arrêté du 30 avril 2009 relatif aux conditions de mise sur le marché des produits de construction et de décoration contenant des substances cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques de catégorie 1 ou 2. JORF du 28 mai 2009.
- (7) Arrêté du 28 mai 2009 modifiant l'arrêté du 30 avril 2009 relatif aux conditions de mise sur le marché des produits de construction et de décoration contenant des substances cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques de catégorie 1 ou 2. JORF du 30 mai 2009.
- (8) Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils. JORF du 13 mai 2011.
- (9) Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils. JORF du 25 mars 2011.