

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE Énergie - Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers

CEMHTI – Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :

Matthieu MESNAGE

soutenue le : **14 octobre 2024**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie

Utilisation du carbone poreux pour améliorer la capture et le stockage du CO₂ dans les matériaux de construction à base de ciment

THÈSE dirigée par :

Mme RAYMUNDO-PIÑERO Encarnacion
Mme JEONG Jena

Directrice de recherche, CNRS CEMHTI – UPR 3079
Enseignante-chercheuse, ESTP Campus Cachan

RAPPORTEURS :

M. OMIKRINE-METALSSI Othman
M. GADIOU Roger

Chargé de recherche, Univ. Gustave Eiffel – UMR MCD
Professeur des universités, Univ. de Haute-Alsace – IS2M

JURY :

Mme ANIA Conchi
M. OMIKRINE-METALSSI Othman
M. GADIOU Roger
Mme BARNES-DAVIN Laury
Mme RAYMUNDO-PIÑERO Encarnacion
Mme JEONG Jena
M. COLIN Johan

Dir. de recherche, CNRS CEMHTI – UPR 3079, Présidente du jury
Chargé de recherche, Univ. Gustave Eiffel – UMR MCD
Professeur des universités, Univ. de Haute-Alsace – IS2M
Directrice scientifique, Vicat
Directrice de recherche, CNRS CEMHTI – UPR 3079
Enseignante-chercheuse HDR, ESTP Campus Cachan
Enseignant-chercheur, ESTP Campus Cachan

Remerciements

Les travaux réalisés durant cette thèse sont le fruit d'une collaboration entre le laboratoire CEMHTI du CNRS d'Orléans et l'Institut de Recherche de l'ESTP de Cachan. Je tiens donc tout d'abord à remercier Catherine BESSADA au CEMHTI, ainsi qu'Éric CROQUESEL et Yassine EL MENDILI à l'ESTP pour m'avoir accueilli et accordé leur confiance pour la réalisation de mes différents travaux sur les deux sites.

Ces travaux n'auraient pu être menés à bien sans l'encadrement de mes directrices de thèse, j'adresse donc mes plus sincères remerciements et ma profonde reconnaissance envers Encarnacion RAYMUNDO-PIÑERO et Jena JEONG pour leur expertise riche d'enseignement, leurs conseils et bien sûr la confiance qu'elle m'ont accordées durant ces quatre années de thèse.

Je remercie aussi chaleureusement Rachelle OMNÉE et Séverine BRASSAMIN au CEMHTI ainsi que Johan COLIN et Ivana MARTINS à l'ESTP pour leur aide précieuse ainsi que leurs conseils avisés pour la réalisation de mes expériences.

Mes remerciements vont bien entendu également aux différents stagiaires, Ania SAIDI SIEF, Nicolas POSTADJIAN, Kilesh JAUNKEYPERSAD et Soumia DJEZIRI qui m'ont grandement assisté dans la réalisation d'un bon nombre de ces expériences.

Je suis également reconnaissant envers tous mes collègues du CEMHTI et de l'ESTP pour la (trop ?) bonne ambiance et tous ces bons moments partagés ensemble aussi bien dans les bureaux qu'à l'extérieur, qui ont grandement participé moralement à rendre ces années de thèse inoubliables et pour lesquelles je garderai une affection toute particulière ! Un grand merci notamment à Renaud, Arthur, Euan, Pierre-Loup, Timothée, Manu, Jessica, Joachim et Adrien pour toutes ces passionnantes discussions (philosophiques bien sûr !) que nous avons eues pendant les pauses café et déjeuner... ;)

Je remercie également ma famille et mes proches pour le soutien sans faille qu'ils m'ont apportés durant toutes ces années, et dont les sollicitations quant à mon bien-être et au déroulement de la thèse m'ont beaucoup aidé à garder le moral et la confiance dans mon travail. J'espère qu'ils m'excuseront de ne pas avoir toujours été aussi présent qu'espéré à leur côté. J'ai tout particulièrement une pensée émue pour ma grand-mère maternelle partie trop tôt, mais qui aurait sans doute été très fière de compter un docteur dans la famille !

Enfin, c'est avec beaucoup de tendresse (et d'amour !) que je remercie sincèrement ma très chère Ruwen d'avoir été là pour moi. Sa gentillesse, son soutien indéfectible, son affection, ses précieux conseils et sa propre expérience de la thèse m'ont été d'une aide indispensable, notamment pendant la rédaction, et m'ont permis de tenir jusqu'au bout malgré ses hauts et ses bas, et la distance qui nous sépare.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xiii
Glossaire	xv
Introduction générale	xix
Chapitre 1. État de l'art	25
1.1. Matériaux cimentaires	25
1.1.1. Porosité et phénomènes de transfert dans les matériaux cimentaires	25
1.1.2. Phénomène de carbonatation	36
1.1.3. Granulats de béton recyclé	47
1.2. Carbones poreux	53
1.2.1. Méthodes de fabrication	53
1.2.2. Propriétés physico-chimiques	56
1.2.3. Phénomènes de sorption en phase gaz et liquide	59
1.2.4. Empreinte carbone liée à la fabrication	62
1.2.5. Utilisation des carbones poreux dans les matériaux cimentaires	63
1.3. Analyse de cycle de vie	66
1.3.1. Définition et méthodologie	66
1.3.2. Analyses sur les matériaux en béton	67
1.3.3. Analyse sur la fabrication des carbones	69
1.4. Objectifs de la thèse	70
Chapitre 2. Matériaux et méthodes	73
2.1. Présentation des matériaux composites	73
2.1.1. Constituants des matériaux	73
2.1.2. Formulations des matériaux composites	76
2.2. Caractérisations des matériaux et des constituants	81
2.2.1. Analyses texturales	81
2.2.2. Composition et changement de phases	88
2.2.3. Mesures des phénomènes de transfert	91
2.3. Essais de carbonatation	96
2.3.1. Carbonatation accélérée	97
2.3.2. Carbonatation naturelle	98

Table des matières

Chapitre 3. Biochar poreux pour améliorer les capacités et la cinétique d'adsorption du CO ₂ d'un matériau cimentaire	101
3.1. Introduction	101
3.2. Caractérisation des matériaux avant carbonatation	101
3.2.1. Propriétés physiques du biochar poreux	101
3.2.2. Propriétés physiques des GBR1	105
3.2.3. Matériaux composites	106
3.3. Essais de carbonatation sur les matériaux composites	110
3.3.1. Évaluation de la profondeur du front de carbonatation	110
3.3.2. Évolution des phases et quantification du CO ₂ fixé durant la carbonatation	111
3.3.3. Cinétique de carbonatation	113
3.3.4. Effet de la carbonatation sur la texture poreuse	119
3.3.5. Comportement à l'interface carbone-ciment	120
3.4. Conclusion du chapitre	122
Chapitre 4. Carbonatation accélérée des mortiers en présence de carbones activés commerciaux	125
4.1. Introduction	125
4.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux	126
4.2.1. Carbones activés	126
4.2.2. Granulats de béton recyclé GBR2	131
4.2.3. Mortiers et pâtes de ciment	132
4.3. Carbonatation accélérée des mortiers	140
4.3.1. Évolution des fronts de carbonatation dans les mortiers	140
4.3.2. Évolution des phases et quantification du CO ₂ fixé dans les mortiers	141
4.3.3. Évolution de la texture poreuse	144
4.4. Diffusivité effective du CO ₂ en présence des carbones activés	147
4.5. Conclusion du chapitre	150
Chapitre 5. Effet des carbones sur la carbonatation naturelle des mortiers et des bétons	153
5.1. Introduction	153
5.2. Carbonatation naturelle des mortiers	153
5.2.1. Préparation et caractérisation physico-chimique des mortiers	154
5.2.2. Essais de carbonatation naturelle des mortiers	156
5.3. Carbonatation naturelle des bétons	162
5.3.1. Préparation et caractérisation physico-chimiques des bétons	162
5.3.2. Essais de carbonatation en milieu intérieur	168
5.3.3. Essais de carbonatation en milieu extérieur	172
5.4. Conclusion du chapitre	177

Table des matières

Chapitre 6. Effet du carbone sur l'impact environnemental des matériaux : étude sur un cas pratique de construction d'un bâtiment.....	179
6.1. Introduction.....	179
6.2. Méthodologie pour l'évaluation environnementale.....	179
6.2.1. Matériaux.....	179
6.2.2. Bâtiment.....	180
6.2.3. Système considéré pour l'évaluation de l'empreinte carbone globale	181
6.3. Impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux cimentaires.....	182
6.4. Impacts environnementaux liés à la construction du bâtiment.....	186
6.5. Modélisation du CO ₂ fixé pendant la durée de service.....	187
6.5.1. Carbonatation de la matrice cimentaire	187
6.5.2. Quantité de CO ₂ fixé dans le carbone poreux.....	192
6.5.3. Empreinte carbone nette	193
6.6. Conclusion du chapitre.....	194
Conclusion générale et perspectives.....	197
Références bibliographiques.....	203
Annexes.....	217
Annexe A. Fiches techniques des ciments utilisés	217
Annexe B. Teneurs en CO ₂ fixé par carbonatation accélérée dans les matériaux de la série CI	219
Annexe C. Simulation numérique de la diffusion du CO ₂ dans le matériau composite	220
Annexe D. Teneurs en CO ₂ fixé par carbonatation accélérée dans les mortiers série MIII.....	221

Liste des figures

Figure 1-1 : Les différents types de pores avec leur dimensions présents dans une pâte de ciment durcie [Mehta, 1986].	25
Figure 1-2 : Représentation schématique de la micro et méso-structure du ciment avec les pores capillaires (a) [Zhang <i>et al.</i> , 2020] et les pores « gel » contenus dans les C-S-H (b) [Kinomura et Ishida, 2019].	27
Figure 1-3 : Porosité de la zone interfaciale de transition à différents âges d'hydratation [Scrivener <i>et al.</i> , 2004].	28
Figure 1-4 : Mécanisme de diffusion d'espèces dans un mélange binaire. La mise en contact des deux espèces entraîne l'apparition de 2 flux opposés mais égaux sous l'impulsion du gradient de concentration, jusqu'à homogénéisation des 2 espèces.	29
Figure 1-5 : Schéma représentant les différents modes de diffusion pouvant avoir lieu dans un réseau poreux pour une molécule avec $\lambda = 60$ nm.	31
Figure 1-6 : Évolution du rayon de courbure du ménisque de la phase liquide en fonction du degré d'humidité et correspondance avec les types de pore dans une pâte de ciment.	33
Figure 1-7 : Mécanisme de carbonatation du ciment hydraté : pénétration et diffusion du CO_2 atmosphérique dans la porosité du matériau (a) et adsorption et transformation du CO_2 en ions carbonates suivie de la réaction avec les hydrates de ciment (b).	40
Figure 1-8 : Évolution de la distribution porale après carbonatation dans des bétons préparés avec un E/C de 0,84 (M25) (a) et de 0,48 (M50) (b) [Villain et Thiery, 2005].	41
Figure 1-9 : Fronts de carbonatation sur des mortiers carbonatés 91 jours avec une concentration volumique en CO_2 de 1% [Shi <i>et al.</i> , 2016].	42
Figure 1-10 : Évolution des fronts de carbonatation en fonction de l'humidité relative du milieu (a) et évolution cinétique en fonction des ratios E/C et A/C dans le matériau (b) [Papadakis <i>et al.</i> , 1991a].	45
Figure 1-11 : Schéma de granulats de béton recyclé avec le granulat/agrégat naturel et la pâte de mortier adhérente [Sánchez-Cotte <i>et al.</i> , 2020].	48
Figure 1-12 : Teneur en pâte de mortier attachée en fonction de la taille des granulats [De Juan et Gutiérrez, 2009].	48
Figure 1-13 : Évolutions des résistances mécaniques en fonction de l'âge sur des mortiers préparés à partir de granulats naturels (NS) et de granulats de béton recyclés non carbonatés (G/C-RCA) et carbonatés (G/C-CI) [Zhang <i>et al.</i> , 2015a].	51
Figure 1-14 : Images MEB de la microstructure au niveau des auréoles de transition formées à l'interface granulat-ciment avec des GBR non carbonatés (a) et carbonatés (b).	51
Figure 1-15 : Proportions de char, d'huile pyrolytique (bio-oil) et de gaz de synthèse (syn-gaz) formés selon les conditions de pyrolyse	54
Figure 1-16 : (a) Image MEB d'un carbone vitreux préparé par pyrolyse à 1000°C ; (b) Modèle de structure pour le carbone vitreux proposé par Harris [Harris, 2004].	56
Figure 1-17 : Schéma de la porosité dans un carbone activé et des groupements de surface sur les parois (a) [Lee <i>et al.</i> , 2017] ; Distribution des tailles de pores dans les carbones selon leur application (b) [Inagaki et Kang, 2014].	58

Liste des figures

Figure 1-18 : Schéma illustrant l'effet de micro-particules de carbone sur le mécanisme de développement des hydrates pendant l'hydratation du ciment [Gupta <i>et al.</i> , 2021].	64
Figure 1-19 : Évolution de la résistance mécanique en compression à 3 jours d'hydratation sur des éprouvettes de mortier carbonaté avec différents dosage en carbone [Praneeth <i>et al.</i> , 2020].	65
Figure 2-1 : GBR utilisés dans les formulations des matériaux.	75
Figure 2-2 : Carbones poreux utilisés dans les formulations des matériaux.	76
Figure 2-3 : Proportions des constituants (en kg.m ⁻³ de matériau) utilisés pour la série CI.	77
Figure 2-4 : Proportions des constituants (en kg.m ⁻³ de matériau) utilisés pour les séries de mortier MI et MIII.	78
Figure 2-5 : Proportions des constituants (en kg.m ⁻³ de matériau) utilisés pour la série béton BIII.	78
Figure 2-6 : Proportions des constituants (en kg.m ⁻³ de matériau) utilisés pour les pâtes de ciment.	79
Figure 2-7 : Dispositif de pesée hydrostatique (a) et dessiccateur à vide utilisé pour le dégazage et l'immersion des éprouvettes dans l'eau à basse pression (b).	82
Figure 2-8 : Volume de pore cumulé et distribution des tailles de pore associée, obtenue par intrusion de mercure.	84
Figure 2-9 : Volume de gaz cumulé et distribution des tailles de pore dV(d) associée, obtenue par NLDFT sur l'isotherme d'adsorption de N ₂ .	88
Figure 2-10 : Front de carbonatation d'un échantillon, avec x _c le front de carbonatation moyen.	89
Figure 2-11 : Thermogramme un échantillon carbonaté, dT/dt = 10°C.min ⁻¹ , Q _{N2} = 40 mL.min ⁻¹ .	90
Figure 2-12 : Cinétique d'adsorption d'eau les matériaux pour un passage de 0 à 8% d'humidité.	92
Figure 2-13 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures de diffusion du CO ₂ (a) et photo de la cellule de diffusion (b).	94
Figure 2-14 : Obtention de D _{CO2} en régime stationnaire (a) et en régime transitoire (b).	96
Figure 2-15 : Éprouvette pour les mesures de diffusion.	96
Figure 2-16 : Incubateur à CO ₂ utilisé pour les essais de carbonatation accélérée.	97
Figure 2-17 : Environnements choisis pour les essais de carbonatation naturelle.	98
Figure 3-1 : Isotherme avec N ₂ sur le BC à 77K (a) et distribution des tailles de pore associées (b).	102
Figure 3-2 : Isotherme d'adsorption avec CO ₂ obtenue sur le BC à 273K.	103
Figure 3-3 : Distribution des tailles de pore dans le BC obtenue par intrusion de mercure.	104
Figure 3-4 : Cinétique d'adsorption d'eau liquide sur le BC.	105
Figure 3-5 : Distribution des tailles de pore dans les GBR1 obtenue par intrusion de mercure.	106
Figure 3-6 : Distributions des tailles de pore (a) et de la porosité (b) dans les matériaux CI, obtenues par intrusion de mercure.	107
Figure 3-7 : Comparaison des DTG sur les composites CI et CI-BC non carbonatés.	108
Figure 3-8 : Analyses DRX (a) et ATG (b) sur le BC après fabrication.	109
Figure 3-9 : Fronts de carbonatation dans les échantillons CI et CI-BC non carbonatés et après 35 jours de carbonatation.	110

Liste des figures

Figure 3-10 : Avancements des fronts de carbonatation sur le CI et CI-BC aux différents prélèvements.	111
Figure 3-11 : Évolution des DTG sur le CI (a) et CI-BC (b) après 5, 14 et 22 jours de carbonatation ; Comparaison des DTG entre 500-900°C sur les CI et CI-BC à 14 et 22 jours.	112
Figure 3-12 : Évolution des teneurs en CO ₂ libéré sur la plage de décarbonatation entre 500-700°C et 700-900°C.	113
Figure 3-13 : Évolution du CO ₂ fixé par carbonatation accélérée dans les matériaux CI et CI-BC : teneurs massiques dans les échantillons (a) ; masses totales de CO ₂ fixés suivant les surfaces totales exposées (b) et les volumes des échantillons (c).	114
Figure 3-14 : Comparaison des cinétiques expérimentale et théorique sur les matériaux composites.	116
Figure 3-15 : Évolution du front de carbonatation autour des particules de carbone.	117
Figure 3-16 : Évolution du gradient de concentration de CO ₂ dans l'échantillon au cours du temps. Les flèches indiquent les vecteurs direction du flux.	118
Figure 3-17 : Concentration en CO ₂ dans l'échantillon en fonction de l'épaisseur pour une densité de flux passant par le centre de la particule.	118
Figure 3-18 : Évolution des distributions des tailles de pore (a) et de la porosité capillaire (b) dans les matériaux CI et CI-BC après 30 jours de carbonatation, obtenues par intrusion de mercure.	119
Figure 3-19 : Interfaces carbone-ciment dans le CI-BC initialement (a) et après 30 jours de carbonatation (b) observés par microscopie optique.	120
Figure 3-20 : Identification des phases par DTG (a) et DRX (b) dans la porosité du BC à l'état brut et extrait du CI-BC après 30 jours de carbonatation (BC – carbonaté).	121
Figure 3-21 : Représentation schématique de la double réaction de carbonatation se produisant dans les pores de la matrice cimentaire à proximité de l'interface avec le carbone.	122
Figure 4-1 : Isothermes d'adsorption avec N ₂ (a) et distribution de taille des pores obtenus par NLDFT (b) sur les carbones activés CA1 et CA2.	126
Figure 4-2 : Distribution des tailles de pore dans les carbones activés obtenue par intrusion de mercure.	127
Figure 4-3 : Profils des gaz désorbés par TPD-MS sur les carbones BC, CA1 et CA2.	129
Figure 4-4 : Cinétiques d'adsorption d'eau liquide sur les carbones activés CA1 et CA2, comparaison avec le biochar BC.	130
Figure 4-5 : Analyse DRX sur les GBR2.	131
Figure 4-6 : Thermogramme et DTG associée sur les GBR2.	132
Figure 4-7 : Distributions des tailles de pore dans les matériaux MIII et CI en l'absence de carbone, obtenues par intrusion de mercure.	134
Figure 4-8 : Distributions des tailles de pores dans les pâtes de ciment PCI et PCIII sans carbone, obtenues par intrusion de mercure.	135
Figure 4-9 : Distributions des tailles de pore dans les mortiers de la série MIII, obtenues par intrusion de mercure.	136
Figure 4-10 : Répartition des volumes de pore entre 0,006 et 1 µm dans les mortiers de la série MIII.	137
Figure 4-11 : Distributions des tailles de pore dans les pâtes de ciment PCIII, obtenues par intrusion de mercure.	138

Liste des figures

Figure 4-12 : Répartition des volumes de pore entre 0,006 et 1 μm dans les pâtes de ciment PCIII.	138
Figure 4-13 : Comparaison des DTGs sur les mortiers hydratés (a) et teneurs massiques en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et en CO_2 pour le CaCO_3 (b).	139
Figure 4-14 : Diffractogrammes de pâtes de ciment hydratées avec CEM I, CEM III/A et CEM III/C [Stephant <i>et al.</i> , 2015].	140
Figure 4-15 : Évolution des DTG sur les mortiers de la série MIII après 7, 14 et 22 jours de carbonatation.....	142
Figure 4-16 : Évolution des teneurs en CO_2 libéré sur la plage de décarbonatation entre 440-700°C et 700-900°C pour les mortiers de la série MIII.....	143
Figure 4-17 : Comparaison des DTG entre 500-1000°C sur les mortiers de la série MIII à 22 jours de carbonatation.	143
Figure 4-18 : Évolution du CO_2 fixé par carbonatation accélérée dans les mortiers de la série MIII.	144
Figure 4-19 : Évolution des distributions des tailles de pore sur les mortiers MIII carbonatés à 7 et 22 jours, obtenues par intrusion de mercure.....	146
Figure 4-20 : Évolution de la porosité capillaire entre 0,01-0,1 μm dans les mortiers MIII après 7 et 22 jours de carbonatation.	146
Figure 4-21 : Coefficients de diffusion effectifs de CO_2 mesurés dans les pâtes de ciment hydratées.	147
Figure 4-22 : Distribution des tailles de pore (a) et répartition des volumes dans les pâtes de ciment PCI, obtenues par intrusion de mercure.	149
Figure 4-23 : Coefficients de diffusion effectifs de CO_2 mesurés dans les pâtes de ciment hydratées avec CEM I.	150
Figure 5-1 : Distributions des tailles de pore dans les mortiers des séries MIII et MI, obtenues par intrusion de mercure.....	155
Figure 5-2 : Répartitions des volumes de pores dans les mortiers MIII et MI après 28 jours d'hydratation.	156
Figure 5-3 : Évolutions des température (a), des humidités relatives (b) et des concentrations en CO_2 (c) dans la salle de bureaux sur toute la période d'exposition des mortiers MI et MIII.....	157
Figure 5-4 : Avancements des fronts de carbonatation dans les mortiers MI (a) et MIII (b) sur la période d'exposition dans la salle de bureaux.....	160
Figure 5-5 : DTG entre 25-600°C sur les mortiers MI et MIII sans carbone après 28 jours d'hydratation.	161
Figure 5-6 : Analyse DRX des bétons concassés constituant les GBR3.....	164
Figure 5-7 : Distributions des tailles de pore dans les bétons série BIII.....	165
Figure 5-8 : Répartition des volumes de pore entre 0,006 et 1 μm dans les bétons série BIII... ..	166
Figure 5-9 : DTG sur les bétons de la série BIII après 28 jours d'hydratation.....	167
Figure 5-10 : Résistance à la compression des éprouvettes de béton de la série BIII après 12 mois d'hydratation.	168
Figure 5-11 : Évolutions des température (a), des humidités relatives (b) et des concentrations en CO_2 (c) dans la salle de bureaux durant les 12 mois d'exposition des bétons de la série BIII.	170

Liste des figures

Figure 5-12 : Évolution de l'avancement des fronts de carbonatation dans les bétons série BIII sur les 12 mois d'exposition dans la salle de bureaux.....	172
Figure 5-13 : Évolution de la température (a) et de l'humidité relative (b) et des concentrations en CO ₂ en extérieur durant les 12 mois d'exposition des bétons de la série BIII.....	173
Figure 5-14 : Évolution de l'avancement des fronts de carbonatation dans les bétons série BIII en fonction du temps d'exposition en extérieur.....	175
Figure 5-15 : Isotherme d'adsorption d'eau vapeur sur les bétons série BIII à 25°C.....	176
Figure 6-1 : Plan du bâtiment étudié.	180
Figure 6-2 : Compositions des murs du bâtiment.	181
Figure 6-3 : Système considéré pour l'étude.	182
Figure 6-4 : Impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux (par tonne de matériau fabriqué) : changement climatique (a), acidification terrestre et aquatique (b) et eutrophisation (c).....	185
Figure 6-5 : Impacts environnementaux pour la construction du bâtiment : changement climatique (a), acidification terrestre et aquatique (b) et eutrophisation (c).	187
Figure 6-6 : Quantités de CO ₂ théoriquement fixé au cours du temps dans la couche de mortier (mur de façade – paroi interne) avec CEM III/C.	190
Figure 6-7 : Quantités de CO ₂ théoriquement fixé au cours du temps dans la couche de béton mur de façade (externe) et des cloisons avec CEM III/C.....	191
Figure 6-8 : Teneurs massiques équivalentes en CO ₂ du CaCO ₃ contenu dans la porosité du BC à l'état brut et extrait du CI-BC après 30 jours de carbonatation (BC – carbonaté).	193
Figure 6-9 : Empreinte carbone nette des murs du parking fabriqués avec les formulations MIII et BIII, après atténuation par carbonatation et précipitation du CaCO ₃ dans le carbone au bout d'une durée de service de 100 ans.	194
Figure B-1 : Teneurs massiques en CO ₂ mesurées par ATG dans les échantillons BI et BI-BC aux différents jours de carbonatation.....	219
Figure B-2 : Teneurs massiques en CO ₂ dans les échantillons BI et BI-BC après correction de la teneur initiale (0 jour).	219
Figure C-3 : Scan 3D de la particule de biochar BC (a) et modèle numérique matériau composite avec le BC (b).	220
Figure D-4 : Teneurs massiques en CO ₂ mesurées par ATG dans les échantillons de la série MIII.	221
Figure D-5 : Teneurs massiques en CO ₂ mesurées par ATG dans les échantillons de la série MIII après correction de la teneur initiale (0 jour).....	221

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Évolution de la carbonatation sur les hydrates de ciment en fonction du pH et de la teneur en Ca^{2+} (d'après [Lagerblad, 2001, 2005] et [Bary et Sellier, 2004]).	39
Tableau 1-2 : Valeur des coefficients cinétiques (k-factor) et des degrés de carbonatation (DC) suivant les conditions d'exposition du béton et sa classe de résistance, proposée par la NF EN 16757 [EN 16757, 2016].	47
Tableau 1-3 : Propriétés physiques des GN et GBR [González-Fonteboa et Martínez-Abella, 2008].	49
Tableau 1-4 : Modèles cinétiques étudiés pour la cinétique d'adsorption du CO_2 et leurs formes linéaires.	61
Tableau 1-5 : Impacts environnementaux et énergie non renouvelable consommée pour la production des ciments.	68
Tableau 1-6 : Impacts environnementaux et énergie non-renouvelable consommée pour la production des granulats naturels et recyclés.	69
Tableau 1-7 : Impacts environnementaux et énergie non renouvelable consommée pour la production des granulats [Serres <i>et al.</i> , 2014].	69
Tableau 1-8 : Impacts environnementaux sur différents biochars et comparaison avec le carbone activé [Moreira <i>et al.</i> , 2017].	70
Tableau 2-1 : Caractéristiques physiques et composition chimique des ciments CEM I et CEM III/C utilisés.	74
Tableau 2-2 : Type et morphologie des carbones poreux utilisés dans les formulations des matériaux.	76
Tableau 2-3 : Composition des formulations pour chaque série fabriquée.	76
Tableau 2-4 : Protocoles suivis pour la préparation des séries III, IV, V et PC.	80
Tableau 2-5 : Sels utilisés pour obtenir les différentes humidités relatives à 25°C.	93
Tableau 2-6 : Concentrations en CO_2 , prélèvements et caractéristiques des échantillons carbonatés.	97
Tableau 2-7 : Environnements, prélèvements et caractéristiques des échantillons carbonatés naturellement.	99
Tableau 3-1 : Volumes poreux et surfaces spécifiques sur le BC obtenus avec N_2 et CO_2 .	103
Tableau 3-2 : Propriétés physiques du BC obtenues par intrusion de mercure et pesée hydrostatique.	105
Tableau 3-3 : Propriétés physiques des GBR obtenues par pesée hydrostatique.	106
Tableau 3-4 : Formulation des matériaux composites de la série CI.	106
Tableau 3-5 : Propriétés physiques sur les matériaux composites de la série CI.	108
Tableau 3-6 : Paramètres physiques utilisés pour la modélisation de la cinétique théorique dans les matériaux.	115
Tableau 3-7 : Propriétés physiques des matériaux carbonatés 30 jours déterminées par intrusion de mercure.	120

Liste des tableaux

Tableau 4-1 : Volumes poreux et surfaces spécifiques avec N ₂ et CO ₂ sur les carbones activés ; comparaison avec le LN 750.....	127
Tableau 4-2 : Volumes de pore, porosité, masses volumiques sur les carbones activés CA1 et CA2 obtenus par intrusion de mercure et comparaison avec le BC.	128
Tableau 4-3 : Porosité ouverte, masses volumiques réelle et absolue, et coefficient d'adsorption d'eau sur les carbones obtenues par pesée hydrostatique.....	128
Tableau 4-4 : Teneurs totales en CO, CO ₂ désorbés et en oxygène dans les carbones CA1, CA2 et BC.....	129
Tableau 4-5 : Propriétés physiques des GBR2 obtenues par pesée hydrostatique.....	131
Tableau 4-6 : Formulation des mortiers de la série MIII avec CEM III/C.	133
Tableau 4-7 : Formulation des pâtes de ciment des séries PCI et PCIII, avec CEM I et CEM III/C.	133
Tableau 4-8 : Porosité ouverte, masse volumique apparente et diamètres de pores dans les mortiers de la série MIII.....	137
Tableau 4-9 : Porosité totale et masse volumique déterminées par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment PCIII.....	138
Tableau 4-10 : Fronts de carbonatation des mortiers de la série MIII carbonatés pendant 7, 14 et 22 jours.....	141
Tableau 4-11 : Porosité totale et masse volumique apparente des mortiers carbonatés à 7 et 22 jours, déterminées par intrusion de mercure.	147
Tableau 5-1 : Formulation des mortiers des séries MI et MIII, avec CEM I et CEM III/C respectivement.	154
Tableau 5-2 : Porosité totale et masse volumique apparente des mortiers des séries MIII et MI, déterminées par intrusion de mercure.....	156
Tableau 5-3 : Fronts de carbonatation dans les mortiers des séries MI et MIII après 1, 2 et 3 mois d'exposition dans la salle de bureaux.....	159
Tableau 5-4 : Formulation des bétons de la série BIII avec CEM III/C.	163
Tableau 5-5 : Propriétés physiques des GBR3 obtenues par pesée hydrostatique.....	163
Tableau 5-6 : Quantifications du Ca(OH) ₂ et du CaCO ₃ (en teneur massique équivalente en eau et CO ₂ respectivement) dans les bétons concassés utilisés pour la préparation des GBR3.....	164
Tableau 5-7 : Porosité ouverte et masse volumique apparente dans les bétons série BIII, obtenues par intrusion de mercure après 28 jours d'hydratation.....	166
Tableau 5-8 : Fronts de carbonatation dans les bétons série BIII exposés en milieu intérieur..	171
Tableau 5-9 : Fronts de carbonatation dans les bétons série BIII exposés en milieu extérieur..	174
Tableau 6-1 : Masse volumique, Volume et quantité des matériaux pour la composition des murs du bâtiment.	181
Tableau 6-2 : Impacts environnementaux des constituants des matériaux (par kg de constituant).	183
Tableau 6-3 : Proportions massiques des constituants dans les formulations de mortier et de béton avec et sans carbone poreux.....	184
Tableau 6-4 : Paramètres utilisés pour la modélisation de la carbonatation sur les murs du bâtiment.....	189

Glossaire

$U_{CO_2}^{max,ttc}$	Teneur massique en CO ₂ fixé dans le ciment totalement carbonaté	
A/C	Ratio granulat/ciment	
ACV	Analyse de Cycle de Vie	
AFm	Monosulfo(ferro)aluminate de calcium hydraté	
Aft	Trisulfo(ferro)aluminate de calcium hydraté (ettringite)	
AT&A	Acidification Terrestre et Aquatique	kg SO ₂ eq
ATG	Analyse thermogravimétrique	
BC	Biochar	
BIII	Béton avec CEM III/C	
C	Quantité de ciment / Volume de matériau	kg.m ⁻³
C ₂ S	Silicate bicalcique	
C ₃ A	Aluminate tricalcique	
C ₃ S	Silicate tricalcique	
C ₄ AF	Ferroaluminate tétracalcique	
CA	Carbone Activé	
Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium (portlandite)	
CaCO ₃	Carbonate de calcium (calcite, aragonite, vaterite)	
CC	Changement Climatique	kg CO ₂ eq
CEM I	Ciment portland ordinaire avec minimum 95% de clinker	
CEM III/C	Ciment au laitier avec 5 à 19% de clinker et 81 à 95% de laitier	
CSH	Silicate de calcium hydraté	
DC	Degré de carbonatation	
$D_{i,e}$	Coefficient de diffusion effectif (exposant p dans un matériau poreux)	m.s ⁻²
$D_{i,K}$	Coefficient de diffusion de Knudsen (exposant p dans un matériau poreux)	m.s ⁻²
$D_{i,m}$	Coefficient de diffusion mixte (exposant p dans un matériau poreux)	m.s ⁻²
D_{ij}	Coefficient de diffusion moléculaire (exposant p dans un matériau poreux)	m.s ⁻²
d_p	Diamètre de pore	m

Glossaire

$d_{p,c}$	Diamètre de pore critique	m
$d_{p,th}$	Diamètre du seuil de percolation des pores	m
DRX	Diffraction des rayons X	
$dV(d_p)$	Distribution des tailles de pore	$m^3.kg^{-1}.m^{-1}$
$dV/\log(d_p)$	Distribution logarithmique des tailles de pore	$m^3.kg^{-1}$
E/C	Ratio eau/ciment	-
ET	Eutrophisation	kg PO_4^{2-} eq
GBR	Granulat de Béton Recyclé	
GES	Gaz à Effet de Serre	
GN	Granulat Naturel	
HR	Humidité relative (degré hygrométrique)	
k_c	Coefficient cinétique d'avancement du front de carbonatation	$m.s^{-1/2}$
MC	Matériau composite avec CEM I	
MI	Mortier avec CEM I	
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$kg.mol^{-1}$
MIII	Mortier avec CEM III/C	
PCI	Pâte de ciment avec CEM I	
PCIII	Pâte de ciment avec CEM III/C	
Q_{CO_2}	Quantité de CO_2 fixé / Volume de matériau	$kg.m^{-3}$
S_{BET}	Surface spécifique déterminée par adsorption sous N_2	$m^2.kg^{-1}$
S_{DR}	Surface spécifique déterminée par adsorption sous CO_2	$m^2.kg^{-1}$
S_{exp}	Surface totale exposée	m^2
U_{CO_2}	Quantité de CO_2 fixée / surface de matériau	$kg.m^{-2}$
V_{macro}	Volume de macropores	m^3
$V_{més}$	Volume de mésopores	m^3
V_{micro}	Volume de micropores	m^3
V_p	Volume de pore	m^3
V_{tot}	Volume total du matériau	m^3
WA	Capacité d'adsorption d'eau	
W_{CO_2}	Quantité de CO_2 fixé dans le matériau	kg
$WL_{Ca(OH)_2}$	Perte de masse en portlandite mesurée ATG	

WL_{CO_2}	Perte de masse en CO_2 minéralisé en $CaCO_3$ mesurée par ATG	
x_c	Profondeur du front de carbonatation	m
ρ_a	Masse volumique des granulats	$kg.m^{-3}$
ρ_{abs}	Masse volumique absolue (volume du matériau excluant les pores)	$kg.m^{-3}$
ρ_{app}	Masse volumique apparente (volume du matériau incluant les pores + les espaces intergranulaires)	$kg.m^{-3}$
ρ_c	Masse volumique du ciment	$kg.m^{-3}$
ρ_e	Masse volumique de l'eau	$kg.m^{-3}$
$\rho_{réel}$	Masse volumique réelle (volume du matériau incluant les pores)	$kg.m^{-3}$
Φ	Porosité ouverte du matériau (indice g pour la fraction accessible au gaz)	

Introduction générale

Depuis le début du XX^{ème} siècle, le développement des industries et la démocratisation à grande échelle des transports individuels fonctionnant aux énergies fossiles ont dramatiquement contribué à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES) à l'échelle mondiale [Ritchie *et al.*, 2020]. À l'échelle locale, ces émissions anthropiques provoquent une élévation croissante de la concentration en CO₂ atmosphérique. Aujourd'hui, les concentrations usuelles en extérieur sont généralement comprises entre 400 et 500 ppm (contre moins de 300 ppm jusqu'au début du XX^{ème} siècle). En milieu urbain, les flux d'air souvent plus faibles, entraînent généralement des concentrations en CO₂ dépassant 500 ppm, selon la température, la météo et la densité du trafic [Ammoura, 2015 ; Pigliautile *et al.*, 2020]. À l'intérieur des bâtiments, du fait d'une densité humaine souvent importante, les concentrations peuvent largement dépasser 1000 ppm, soulevant aujourd'hui des questions quant aux effets sur la santé d'une exposition prolongée dans ce genre d'environnement, notamment parmi les populations les plus vulnérables, tels que les enfants en bas âge [Simoni *et al.*, 2010 ; Carreiro-Martins *et al.*, 2016 ; Kim *et al.*, 2021]. Dans ces conditions, le renouvellement de l'air passe alors par des moyens naturels ou artificiels dont l'efficacité dépendra essentiellement de la qualité de l'air extérieur [Kim, 2019]. De fait, la diminution des concentrations en GES relève aussi bien d'enjeux écologiques que sanitaires.

Pour freiner l'élévation des concentrations en CO₂ atmosphérique, le plus gros des efforts s'articule aujourd'hui autour de la diminution directe des émissions de GES (développement des énergies renouvelables, réduction des besoins énergétique...). Or dans un contexte de croissance rapide de la population mondiale complété par un taux d'urbanisation toujours plus élevé, la seule diminution des émissions pourrait néanmoins s'avérer insuffisante. Aussi, les technologies de capture et de stockage du carbone (CCS) ont récemment commencé à émerger comme des méthodes complémentaires pour piéger le CO₂ atmosphérique et réduire les concentrations en GES dans l'environnement. À cette fin, l'utilisation des matériaux en béton s'avère être une piste intéressante. La matrice cimentaire poreuse qui compose le béton joue en effet naturellement le rôle de puits de carbone en adsorbant et minéralisant le CO₂ atmosphérique sous forme de carbonate de calcium CaCO₃. C'est ce que l'on appelle le phénomène de carbonatation du béton. Historiquement perçu comme un phénomène affectant la durabilité des bétons armés [Gonzalez *et al.*, 1980 ; Papadakis *et al.*, 1989 ; Steffens *et al.*, 2002 ; Angst *et al.*, 2012], des études plus récentes montrent que les teneurs élevées en hydrates dans les bétons offrent en théorie des capacités importantes de stockage en CO₂ [Pade et Guimaraes, 2007 ; Sanjuán *et al.*, 2020 ; Cao *et al.*, 2020]. Les matériaux en béton non structurels, permettraient alors de bénéficier d'un moyen

simple, abondant et bon marché d'atténuer les concentrations ambiantes en CO₂. Dans la pratique, différents facteurs à la fois d'ordre environnemental et structurel tendent à diminuer l'efficacité de la carbonatation au cours du temps, notamment parce que la réaction elle-même entraîne une densification et une obstruction des canaux poreux, ralentissant la pénétration du CO₂ plus en profondeur dans la structure. L'industrie des bétons fait également partie des secteurs les plus émetteurs en CO₂ à l'échelle mondiale. Selon l'Agence internationale de l'énergie, 7% des émissions mondiales sont liées à l'industrie des bétons et plus particulièrement à celle du ciment [IEA, 2018]. Bien qu'il ne représente généralement que 7 à 14% du volume d'un béton, ce dernier en est responsable à plus de 90% avec en moyenne 540 kg de CO₂ émis par tonne de ciment portland fabriqué, dont les 2/3 proviennent uniquement de la décarbonatation des roches calcaires pour la fabrication du clinker. Dans les faits, ces émissions de CO₂ pour la fabrication des bétons sont donc beaucoup plus élevées que les quantités incorporées par carbonatation pendant la durée de service [Cao *et al.*, 2020], limitant considérablement l'impact positif des matériaux en béton sur la décarbonation de l'atmosphère.

Au-delà de l'impact carbone du ciment, la demande croissante en matières premières dans l'industrie du BTP représente également un défi important. Les granulats d'origine naturelle utilisés dans les formulations des bétons ne participent que peu dans le bilan carbone en comparaison du ciment. En revanche, ceux-ci ont un impact majeur dans l'épuisement des ressources naturelles car ils représentent en moyenne les 2/3 du volume d'un béton. Aujourd'hui, la production mondiale de granulats naturels (sable, graviers et pierre) peut s'estimer à plus de 40 milliards de tonnes, et devrait s'accroître dans les décennies à venir avec une demande toujours plus forte en matériaux de construction. Outre l'épuisement des ressources naturelles, le minage et l'extraction des granulats entraînent également une réduction des terres arables et des espaces naturels, ainsi qu'une contamination des sols s'accompagnant d'effets sur l'érosion et la sédimentation [Langer et Arbogast, 2002]. Pour réduire les demandes actuelles en granulats naturels, la fabrication de béton à contenu recyclé (BCR) est aujourd'hui une solution en développement. L'industrie du BTP rejette chaque année plusieurs millions de tonnes de déchets de construction et de démolition d'ouvrages en béton, dont une grande partie se retrouvent sous la forme de déchets de béton. Ces déchets de béton peuvent être ensuite récupérés et concassés en granulats pour être réutilisés dans la fabrication de nouveaux matériaux de construction. Pour des questions de législation et de normes différentes, le taux de recyclage des bétons reste cependant encore très inégal suivant les pays : à l'échelle mondiale, les déchets en béton sont encore bien souvent enfouis sous terre pour des opérations de remblaiement [Tam *et al.*, 2018]. L'une des raisons limitant leur recyclage se situe dans le manque de données généralisées sur leur propriétés mécaniques, et sur les multiples facteurs pouvant les influencer. Les propriétés mécaniques des granulats recyclés sont ainsi généralement considérées comme inférieures à

celles des granulats naturels, aussi leur utilisation reste encore cantonnée principalement à la construction d'ouvrages non-structuraux comme la voirie. Leur utilisation dans le bâtiment reste donc encore assez marginale, toutefois certaines études récentes montrent qu'une utilisation en substitution partielle des granulats naturels dans les formulations des bétons, n'entraîne pas de diminutions significatives des performances mécaniques [de Brito et Saikia, 2013c]. De ce fait, la norme française NF EN 206/CN en application depuis 2014 et la nouvelle annexe nationale A2 en vigueur depuis 2022, ajoute désormais un cadre normatif à l'utilisation de ces granulats recyclés, en stipulant les taux maximums acceptés en substitution des granulats naturels dans des formulations de béton pour certaines classes d'exposition.

Contrairement aux granulats naturels, la composition des GBR n'est pas monolithique : ceux-ci sont en effet caractérisés par leur pâte de ciment poreuse attachée autour du granulat d'origine, responsable des performances mécaniques variables. La carbonatation des GBR serait alors également un moyen pour accroître leurs performances mécaniques avant utilisation. Plusieurs études ont ainsi noté une augmentation significative des résistances mécaniques des GBR après carbonatation, les rendant proche de celles observées sur des granulats naturels [Lu *et al.*, 2019 ; Liang *et al.*, 2020]. En plus d'améliorer les performances mécaniques, leur carbonatation entraîne également le stockage du CO₂ atmosphérique, permettant alors d'étendre la fonction de puits de carbone du béton au-delà de la durée de service d'origine.

Dans ce contexte, une utilisation viable des bétons pour le stockage du CO₂ devra nécessairement s'articuler autour de nouvelles formulations à usage non structurel, peu émettrices en carbone, plus durables, tout en possédant des capacités de stockage accrues en CO₂, de manière à ce que les émissions pour leur fabrication soient compensées, voir dépassées par les quantités de CO₂ minéralisé pendant la durée de service. L'objectif de la thèse s'est donc inscrit dans cette thématique générale, en étudiant de nouvelles formulations de matériaux en béton à contenu recyclé dont les capacités de stockage en CO₂ seraient accrues grâce à l'incorporation de carbone poreux.

Les carbones poreux sont en effet des matériaux polyvalents présentant des surfaces spécifiques élevées dans des réseaux de pore de dimensions principalement nano- et micrométriques, et qui peuvent être modulés par le choix du précurseur et de la voie de synthèse. Ces propriétés permettent alors la sorption d'un très large spectre de composés liquides ou gazeux. Ces matériaux ont ainsi déjà fait l'objet d'études depuis plusieurs années quant à leur utilisation pour la séquestration du CO₂ atmosphérique [Woolf *et al.*, 2010 ; Singh *et al.*, 2019 ; Bernardo *et al.*, 2021]. Les précurseurs utilisés peuvent être très variés mais leur fabrication à partir de résidus de biomasse permet de faire de ces carbones poreux, des matériaux bio-sourcés, bon marché et accessibles en abondance à l'échelle mondiale. Cette production bio-sourcée possède également

l'avantage unique d'avoir une empreinte carbone neutre ou négative : les émissions de CO₂ produites pendant la fabrication étant généralement compensées par la quantité de CO absorbé par la matière végétale d'origine par photosynthèse durant sa croissance [Roberts *et al.*, 2010].

Depuis quelques années, des recherches se sont intéressées à leur incorporation dans les bétons pour la capture du CO₂ atmosphérique. Toutefois, ces études se sont jusqu'à présent surtout centrées sur leur incorporation pour en accroître les performances mécaniques des bétons par carbonatation au cours de la cure et du durcissement pendant l'hydratation [Choi, Won Chang *et al.*, 2012 ; Praneeth *et al.*, 2020 ; Sirico *et al.*, 2020 ; Yang et Wang, 2021]. Des recherches sont donc encore nécessaires à l'heure actuelle pour comprendre les effets de l'incorporation des carbones sur le mécanisme de carbonatation et pour pouvoir estimer leur incidence sur les taux de CO₂ fixé dans des conditions réelles de carbonatation sur la durée de service des bétons.

Les travaux effectués durant la thèse ont donc cherché à pouvoir répondre à ces problématiques à partir de matériaux incorporant des particules de carbone poreux, soumis à des essais de carbonatation en conditions accélérée et naturelle après hydratation. Les matériaux ont été développés à partir de formulations durables, utilisant des GBR et des volumes spécifiques de carbone poreux issus de la biomasse. Les propriétés physiques et structurales sur ces matériaux ont été étudiées en parallèle des mesures du CO₂ fixé par carbonatation, pour mieux comprendre les effets synergiques des carbones sur le développement de la matrice cimentaire et l'incorporation du CO₂.

L'utilisation de constituants issue de la chaîne du recyclage et à l'empreinte carbone réduite s'est également inscrite dans une démarche de développement durable des matériaux de construction : de manière à pouvoir proposer des matériaux de construction dépolluants pour des usages non structurels, bas carbone et facilement accessible, l'un des objectifs finaux s'est porté sur l'analyse de cycle de vie des matériaux étudiés en considérant leur empreinte environnementale pour leur construction et l'atténuation liée à la carbonatation de leur matrice cimentaire pendant leur durée de service.

« Le grand avantage du béton, c'est qu'on a pas à le tondre tous les trois jours, la pelouse c'est bien joli, mais c'est bruyant ! »

Jean-Marie Gourio, Brèves de comptoir - 1988

Chapitre 1. État de l'art

1.1. Matériaux cimentaires

1.1.1. Porosité et phénomènes de transfert dans les matériaux cimentaires

De manière générale, la connaissance de la texture poreuse est nécessaire pour l'étude des phénomènes de durabilité d'un matériau cimentaire. La plupart des réactions se produisant sur le matériau (carbonatation, lixiviation, actions de gel/dégel, pénétration des ions chlorures...) se font à l'intérieur de la structure et reposent sur les propriétés de transfert de fluide, principalement hydriques et gazeux, par perméation dans la porosité du matériau. Dans le cas particulier de la carbonatation, l'intensité de la réaction sera étroitement liée à l'efficacité des phénomènes de transferts gazeux (CO_2) et hydriques, dépendant alors de la porosité ouverte et des propriétés texturales du matériau.

1.1.1.1. Texture poreuse des matériaux cimentaires

À l'issue de l'hydratation, en plus de la phase solide formée par les hydrates, différentes tailles de pores sont présentes à l'intérieur de la pâte de ciment durcie (Figure 1-1).

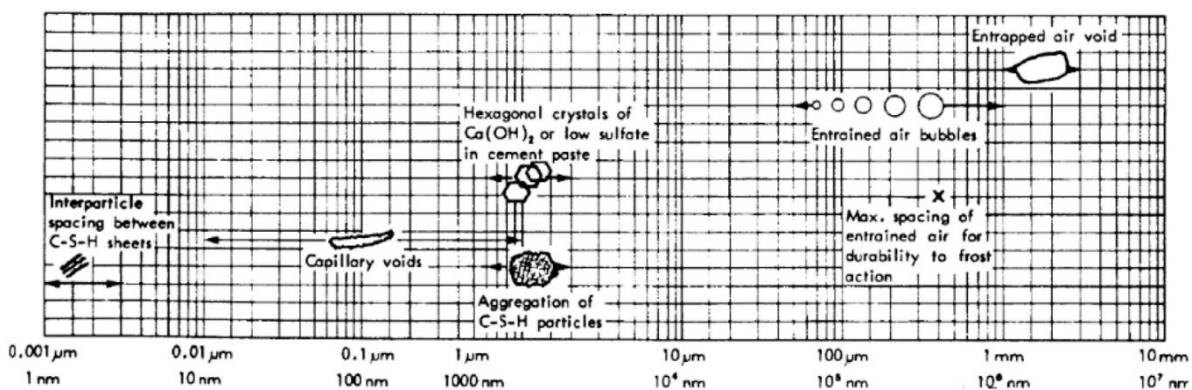


Figure 1-1 : Les différents types de pores avec leur dimensions présents dans une pâte de ciment durcie [Mehta, 1986].

Les pores « gel » sont parmi les pores les plus petits observables dans la pâte de ciment avec des diamètres variant de 0,001 à 0,01 μm en moyenne. Ils correspondent aux interstices formés à l'intérieur du gel CSH (Figure 1-2b). Ils sont suivis par les pores capillaires de tailles variant entre 0,01 et 1 μm en moyennes. Ceux-ci forment la majeure partie de la porosité du ciment et sont liés aux espaces entre les grains anhydres de ciment initialement occupés par l'eau et laissés vides après la formation et l'expansion des hydrates dans ces espaces intergranulaires [Aligizaki, 2006]. La distinction est notamment faite entre les pores capillaires étroits, correspondant aux

1.1 Matériaux cimentaires

interstices vides entre les hydrates, des pores capillaires larges correspondant aux espaces vides à la jonction des couches externes d'hydrates autour des grains anhydres ([Figure 1-2a](#)) [Zhang *et al.*, 2020]. L'ensemble de ces pores sont généralement reliés entre eux par le biais de canaux formant alors un réseau interconnecté jusqu'à la surface, caractérisé par sa tortuosité. Les pores capillaires vont toutefois progressivement diminuer en diamètre et en volume au fur et à mesure de l'hydratation, due à l'expansion du volume occupé par les hydrates dans les espaces intergranulaires et particulièrement celui du gel de CSH. Outre la taille des pores, cela a également pour effet de bloquer les canaux reliant les pores, réduisant alors la connectivité du réseau capillaire et donc la porosité ouverte de la pâte de ciment [Cook et Hover, 1999]. Cette dernière est définie selon la formule ci-dessous :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_{tot}} \quad 1-1$$

Avec Φ la porosité ouverte (sans unité), V_p le volume de pores connectés et V_{tot} le volume total occupé par la pâte de ciment ou le béton, porosité comprise.

La porosité ouverte d'une pâte de ciment ou d'un béton va être également grandement influencée par le rapport E/C initial et les conditions de cure pendant l'hydratation, notamment l'humidité relative. La diminution du rapport E/C entraîne une diminution du volume d'espace entre les grains anhydres, amenant alors à la formation d'une pâte plus compacte et donc moins poreuse après hydratation, tout particulièrement au niveau des pores capillaire large [Cook et Hover, 1999]. A l'inverse, une diminution de l'humidité relative pendant l'hydratation amène à un retrait d'eau par dessiccation dans la pâte fraîche. Cela entraîne alors à une diminution de la quantité d'eau disponible pour la formation des hydrates, ce qui a pour conséquence d'augmenter la proportion de pores capillaires larges et de diminuer la proportion de pores capillaires étroits [Patel *et al.*, 1988]. Les ajouts cimentaires, par leur effet de filler en comblant les interstices entre les grains et en favorisant la formation des hydrates, influencent la porosité de la pâte vers la formation de pores capillaire plus étroits que pour le ciment portland.

1.1 Matériaux cimentaires

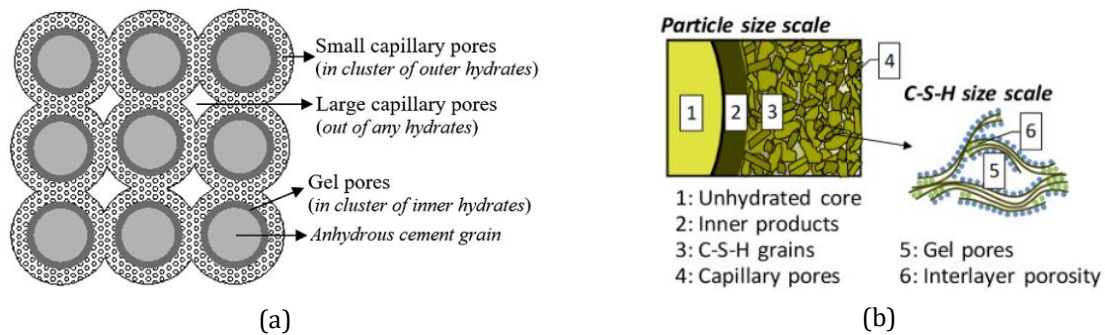


Figure 1-2 : Représentation schématique de la micro et méso-structure du ciment avec les pores capillaires (a) [Zhang *et al.*, 2020] et les pores « gel » contenus dans les C-S-H (b) [Kinomura et Ishida, 2019].

En plus de la porosité capillaire et du gel de CSH, une fraction de la porosité du ciment peut également être induite par la présence d'air dans la pâte, soit entraîné dans la pâte durant le malaxage, soit formé à l'intérieur par réaction chimique avec l'ajout d'adjuvant. Ces volumes d'air mesurent généralement entre 100 et 1000 μm mais restent isolés à l'intérieur de la pâte et ne participent que peu dans la porosité ouverte [Aligizaki, 2006].

Dans le cas des matériaux en béton, la présence d'agrégats ajoutés à la pâte de ciment peut également modifier la porosité ouverte du matériau. Les tailles des grains de ciment anhydre varient généralement entre 1 et 100 μm , de sorte que les gros et les petits grains sont aléatoirement dispersés dans une pâte de ciment, apportant alors une distribution de tailles de pores homogène dans toute la structure de la pâte après hydratation. L'ajout d'agrégats plus gros, avec des tailles de l'ordre du millimètre vient cependant modifier l'arrangement des grains de ciments en favorisant la dispersion des petits grains de ciment à l'interface avec les agrégats et repoussant les gros grains plus loin dans la matrice, par effet de paroi. La formation de ces zones interfaciales de transition ou auréoles de transition, viennent alors modifier les propriétés d'hydratation en accentuant localement la quantité d'eau disponible autour des petits grains de ciment. Cette plus grande quantité d'eau favorise alors la formation des hydrates ainsi que le développement de la porosité capillaire à l'interface en comparaison du reste de la matrice cimentaire (Figure 1-3) [Ollivier *et al.*, 1995 ; Elsharief *et al.*, 2003 ; Scrivener *et al.*, 2004].

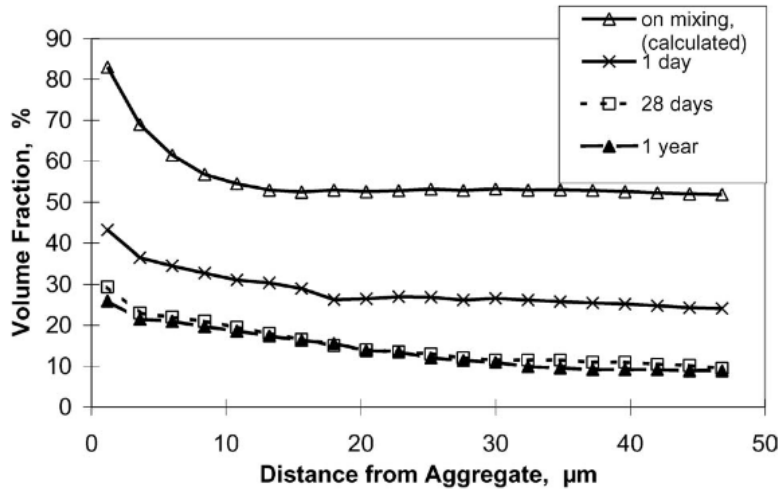


Figure 1-3 : Porosité de la zone interfaciale de transition à différents âges d'hydratation [Scrivener *et al.*, 2004].

1.1.1.2. Transferts gazeux

Les transferts gazeux caractérisent le transport des espèces gazeuses dans un milieu par diffusion, sous l'effet d'un gradient de concentration. Ce mode de transport n'impliquant pas de transfert global de la matière, la diffusion implique toujours un échange de plusieurs espèces en sens opposé au sein d'un mélange, d'une zone plus concentrée vers une zone moins concentrée pour l'espèce considérée, de sorte qu'en chaque point du milieu la concentration totale du mélange reste identique (Figure 1-4). En considérant un mélange composé de deux espèces i et j , la diffusion d'une espèce notée i est représentée par la première loi de Fick, définissant le flux massique s'établissant à travers une section suivant le gradient de concentration ∇C_i :

$$J_i = -D_{ij} \cdot \nabla C_i \quad 1-2$$

Avec :

- J_i le flux massique de l'espèce i considérée ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- D_{ij} le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ou diffusivité, caractéristique des espèces composant le mélange.
- C_i la concentration de l'espèce en un point de l'espace ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Dans la plupart des cas, la diffusion des espèces à travers une section est étudiée suivant un plan de l'espace. Dans un modèle à une dimension (1D), la première loi de Fick devient alors :

$$J_i = -D_{ij} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad 1-3$$

Où x désigne l'axe selon lequel s'établit le gradient.

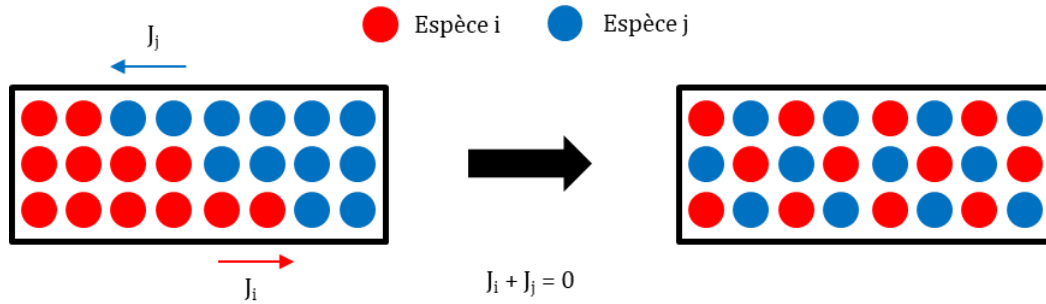


Figure 1-4 : Mécanisme de diffusion d'espèces dans un mélange binaire. La mise en contact des deux espèces entraîne l'apparition de 2 flux opposés mais égaux sous l'impulsion du gradient de concentration, jusqu'à homogénéisation des 2 espèces.

La relation développée jusqu'ici s'applique principalement à la diffusion moléculaire dans un milieu rectiligne suffisamment vaste pour considérer le mouvement brownien des molécules des 2 espèces uniquement par les collisions entre elles. Dans ces conditions le coefficient de diffusion est uniquement dépendant de la nature des espèces composant le mélange et des conditions du milieu (pression, température...) tel que donné par l'équation de Chapman-Enskog :

$$D_{ij} = \frac{3}{8} \lambda \sqrt{\pi k_B T \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)} \frac{1}{\Omega_{ij}(T^*)} \quad 1-4$$

Avec :

- k_B la constante de Boltzman ($J.K^{-1}$)
- T la température (K)
- m la masse moléculaire de l'espèce (kg)
- $\Omega_{ij}(T^*)$ l'intégrale de collision dépendant de la température, qui peut être donnée par le potentiel de Lennard-Jones

Cette relation fait intervenir le libre parcours moyen, noté λ correspondant à la distance parcourue par les molécules des espèces i et j entre deux collisions :

$$\lambda = \frac{k_B T}{P \pi \sigma_{ij}^2} \quad 1-5$$

Avec :

- λ le libre parcours moyen (m)
- P la pression (Pa)
- T la température (K)
- σ_{ij} le diamètre moléculaire moyen (m) pour les 2 espèces soit $\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)$

1.1 Matériaux cimentaires

Dans le cas des milieux poreux, à l'instar des matériaux cimentaires, la diffusion sera également dépendante de la porosité ouverte accessible au gaz Φ_g et de la tortuosité du milieu τ , restreignant et ralentissant le transport dans le milieu :

$$D_{ij}^p = \frac{\Phi_g}{\tau} D_{ij} \quad 1-6$$

Avec D_{ij}^p le coefficient de diffusion moléculaire dans le milieu poreux.

Le mode de diffusion moléculaire tel que défini par l'équation 1-4, est considéré dans le cas où les seules collisions intermoléculaires sont à l'origine du déplacement des espèces, ce qui est alors validé pour des diamètres de pores d_p supérieurs au libre parcours moyen d'un facteur 10 soit : $d_p > \lambda \times 10$ (Figure 1-5).

En milieu micro et nano-poreux, le diamètre de pore est souvent beaucoup plus faible que le libre parcours moyen des espèces considérées. Aussi le mode de diffusion n'est plus régi par les collisions intermoléculaires jugées négligeables, mais par les collisions des molécules avec les parois du milieu (Figure 1-5). Ce mode de diffusion appelé diffusion de Knudsen est alors validé pour $d_p < \frac{\lambda}{10}$ et le coefficient de diffusion sur l'espèce considérée n'est plus dépendant de λ mais du diamètre de pores selon l'équation suivante :

$$D_{i,K}^p = \frac{\Phi_g}{\tau} D_{i,K} = \frac{\Phi_g}{\tau} \cdot \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_i}} \quad 1-7$$

Avec $D_{i,K}$ le coefficient de diffusion de Knudsen et $D_{i,K}^p$ son équivalent en milieu poreux.

Dans le cas où d_p est du même ordre de grandeur que λ , soit : $\frac{\lambda}{10} \leq d_p \leq 10\lambda$, le mode de diffusion peut être considéré comme mixte, pour lequel il y a coexistence de mouvements par collisions intermoléculaires et ainsi qu'avec les parois du milieu (Figure 1-5). Le coefficient de diffusion mixte est alors donné par la relation suivante :

$$D_{i,m}^p = \frac{\Phi_g}{\tau} D_{i,m} = \frac{\Phi_g}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{D_{i,K}} + \frac{1}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad 1-8$$

Avec $D_{i,m}$ le coefficient de diffusion mixte et $D_{i,m}^p$ son équivalent en milieu poreux.

1.1 Matériaux cimentaires

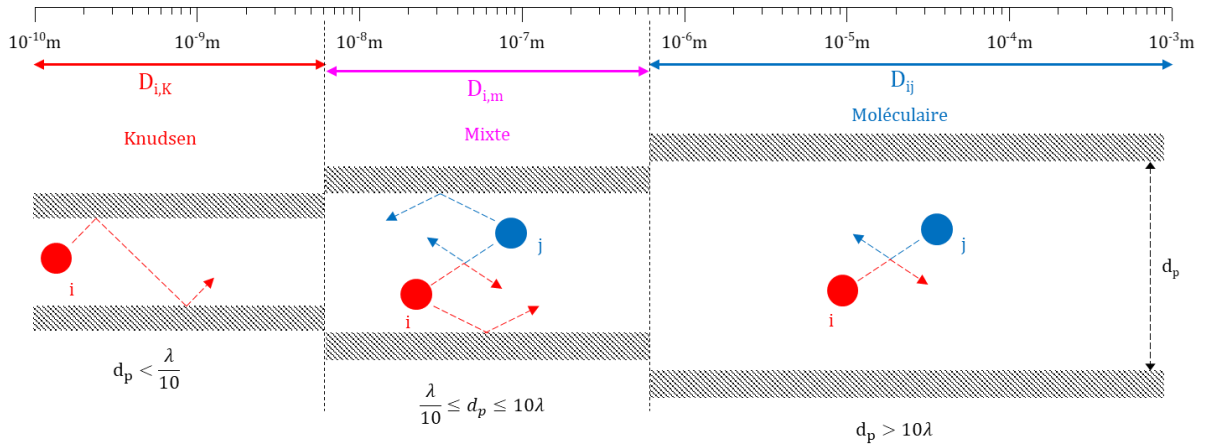


Figure 1-5 : Schéma représentant les différents modes de diffusion pouvant avoir lieu dans un réseau poreux pour une molécule avec $\lambda = 60 \text{ nm}$.

Dans un matériau poreux pour lequel les diamètres des pores engendrent différents modes de diffusion, un coefficient de diffusion effectif est généralement défini pour rendre compte de la diffusion globale d'une espèce dans le matériau. Celui-ci peut être défini selon la relation suivante [Houst et Wittmann, 1994] :

$$D_{i,e}^p = \frac{\Phi_g}{\tau} D_{i,e} = \frac{\Phi_g}{\tau} \cdot (\varepsilon_K D_{i,K} + \varepsilon_m D_{i,m} + \varepsilon_{mol} D_{ij}) \quad 1-9$$

Avec :

- $D_{i,e}$ et $D_{i,e}^p$ respectivement le coefficient de diffusion effectif et son équivalent en milieu poreux.
- ε la fraction volumique de la porosité ouverte du matériau pour lequel le mode de diffusion considéré se produit (-).

1.1.1.3. Transferts hydriques

Les transferts hydriques dans les matériaux cimentaires correspondent aux phénomènes de transferts d'eau libre dans la porosité du matériau cimentaire. L'eau libre est définie comme l'eau non fixée ou liée chimiquement aux hydrates, susceptible d'être totalement évaporée par chauffage au-delà de 105°C. Ces phénomènes de transferts hydriques se produisent aussi bien à l'état liquide que gazeux selon les conditions d'humidité relative du milieu ambiant. L'humidité relative ou degré hygrométrique est décrite selon le rapport de la pression d'eau sous forme vapeur dans l'atmosphère sur la pression de vapeur saturante à température donnée, soit la pression critique à laquelle la vapeur d'eau se condense :

$$HR = \frac{P_{g,H_2O}}{P_{sat,H_2O}(T)} \times 100 \quad 1-10$$

Avec HR l'humidité relative (%), P_{g,H_2O} et P_{sat,H_2O} respectivement la pression de vapeur d'eau et la pression de vapeur d'eau saturante à température donnée (Pa).

Suivant cette définition du degré hygrométrique, un milieu pour lequel l'eau existe sous forme vapeur correspond à $HR < 1$ ($P_{g,H_2O} < P_{sat,H_2O}$) et un milieu pour lequel l'eau existe sous forme liquide correspond à $HR > 1$ ($P_{g,H_2O} > P_{sat,H_2O}$). Dans un milieu pour lequel coexiste une phase vapeur en équilibre avec sa phase liquide, l'équation de Kelvin détermine alors la pression de vapeur d'eau en équilibre en fonction du rayon de courbure du ménisque formé sur la phase liquide :

$$\ln \left(\frac{P_{g,H_2O}}{P_{sat,H_2O}(T)} \right) = \frac{2\gamma_{H_2O}V_{m,H_2O}}{r_{H_2O}RT} \quad 1-11$$

Avec :

- γ_{H_2O} la tension de surface de l'eau en (N.m⁻¹)
- V_{m,H_2O} le volume molaire de l'eau (m³.mol⁻¹) à la température considérée
- R et T respectivement la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹) et la température (K)
- r_{H_2O} le rayon de courbure du ménisque (m), de valeur négative, correspondant à un rayon de courbure convexe pour $HR < 1$.

Suivant le raisonnement inverse, l'équation de Kelvin montre alors que pour une humidité relative donnée, la phase vapeur condense à l'intérieur des pores dont le rayon est inférieur ou égal au rayon de courbure du ménisque, soit $r_p \leq r_m$ (Figure 1-6). Ainsi, pour une humidité relative proche de 100%, la porosité de la pâte de ciment, composée essentiellement de pores « gel » et

1.1 Matériaux cimentaires

capillaires, est complètement saturée en eau liquide. À l'inverse, pour une humidité relative inférieure ou égale 40%, la porosité de la pâte de ciment est essentiellement insaturée en eau [Camuffo, 2014].

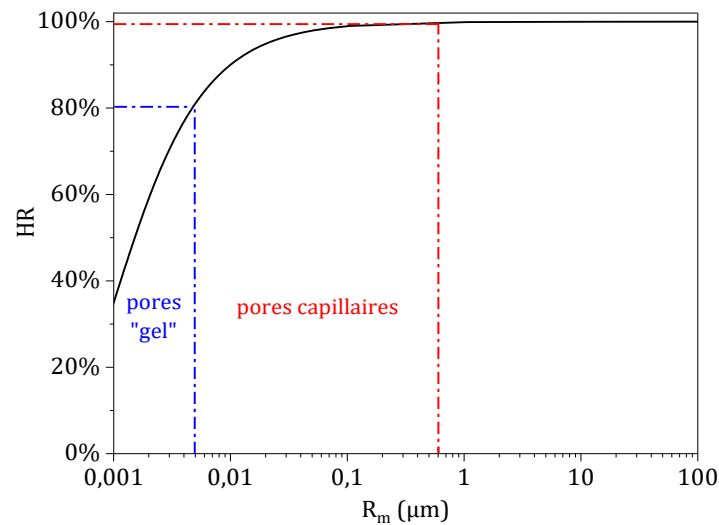


Figure 1-6 : Évolution du rayon de courbure du ménisque de la phase liquide en fonction du degré d'humidité et correspondance avec les types de pore dans une pâte de ciment.

Différentes conditions peuvent alors être distinguées quant aux modes de transferts hydriques dans la porosité des matériaux cimentaires :

- Les conditions saturées ou quasi-saturées pour lesquelles, l'eau condense dans l'ensemble de la porosité du matériau. Les transferts hydriques sont alors réalisés par écoulement d'eau liquide.
- Les conditions de saturation partielle pour lesquelles il y a condensation de l'eau dans les pores les plus fins et en surface des parois pour les pores plus larges. Dans ces conditions, les transferts hydriques coexistent alors par écoulement liquide et diffusion en phase vapeur.
- Les conditions insaturées pour lesquelles la porosité du matériau est très majoritairement libre de toute eau condensée. Les transferts hydriques sont alors exclusivement régis par la diffusion de l'eau en phase vapeur tels que décrit dans la section 1.1.1.2.

1.1 Matériaux cimentaires

Conditions saturées ou quasi-saturées :

Pour des conditions d'humidité égale ou proche de 100%, les transferts hydriques dans la porosité sont décrits par le déplacement d'eau liquide sous l'effet du gradient de pression, selon la loi de Darcy :

$$J_{l,H_2O} = -\rho_{H_2O} \frac{K_l}{\eta_{H_2O}} \frac{\partial P_{l,H_2O}}{\partial x} \quad 1-12$$

Avec :

- J_{l,H_2O} le flux massique d'eau liquide ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- ρ_{H_2O} la masse volumique de l'eau (kg.m^{-3})
- K_l la perméabilité à l'eau liquide du matériau (m^2)
- η_{H_2O} la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s^{-1})
- P_{l,H_2O} la pression d'eau liquide (Pa)

La perméabilité à l'eau liquide K_l du matériau est ici un coefficient décrivant l'aptitude du matériau à être traversé par l'eau liquide. Dans le cas des matériaux cimentaires, celui-ci peut être déterminé expérimentalement en mesurant le débit d'eau liquide traversant le matériau en régime stationnaire par application d'un différentiel de pression entre les surfaces opposées [Nyame et Illston, 1981 ; Ye, 2005].

Conditions de saturation partielle :

En conditions de saturation partielle, il y a coexistence de transferts hydriques liquide et vapeur. La prépondérance de l'un ou de l'autre mode de transfert va alors dépendre du degré de saturation noté S de la porosité du matériau, soit le ratio du volume d'eau condensé sur le volume total des pores. Selon le degré hygrométrique, un degré de saturation élevé va entraîner une prédominance du transfert par écoulement liquide et inversement, un degré de saturation faible entraîne une prédominance des transferts sous phase vapeur. Le flux du mélange liquide-vapeur est alors défini par :

$$J_{l-v} = J_l + J_v \quad 1-13$$

Avec J_{l-v} le flux massique du mélange et J_l et J_v respectivement les flux massiques de la phase liquide et vapeur.

1.1 Matériaux cimentaires

Contrairement aux conditions saturées, le flux liquide est ici décrit pour une perméabilité relative qui va alors dépendre du degré de saturation de la porosité, soit [Baroghel-Bouny, 2007 ; Zhang *et al.*, 2016b] :

$$J_{l,H_2O} = -\rho_{H_2O} \frac{k_{rl}(S)K_l}{\eta_{H_2O}} \frac{\partial P_{l,H_2O}}{\partial x} \quad 1-14$$

Avec k_{rl} la perméabilité relative (-) dont la relation peut être donnée par l'équation de Van Genuchten-Mualem [Van Genuchten, 1980].

Le flux vapeur J_v est défini selon le gradient de pression de vapeur d'eau traversant le milieu poreux, soit [Baroghel-Bouny, 2007]:

$$J_{v,H_2O} = -D_{ve,H_2O} \frac{M_{H_2O}}{RT} \frac{\partial P_{v,H_2O}}{\partial x} \quad 1-15$$

Avec :

- D_{ve,H_2O} la diffusivité effective de la vapeur d'eau ($m^2.s^{-1}$)
- P_{v,H_2O} la pression de vapeur d'eau (Pa)

L'évolution temporelle du degré de saturation dans le matériau en fonction du flux pour le mélange est alors donnée par l'équation de conservation de la masse suivante [Zhang *et al.*, 2016b]:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{\phi \rho_{H_2O}} \frac{\partial}{\partial x} (J_{l-v}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{k_{rl}(S)K_l}{\phi \eta_{H_2O}} \frac{\partial P_{l,H_2O}}{\partial x} - \frac{D_{ve,H_2O}}{\phi \rho_{H_2O}} \frac{M_{H_2O}}{RT} \frac{\partial P_{v,H_2O}}{\partial x} \right) \quad 1-16$$

Avec ϕ la porosité du matériau.

L'équation de conservation de la masse sur le degré de saturation peut aussi être décrite par rapport l'évolution spatiale du degré de saturation suivant un coefficient de diffusion apparent D_a , soit :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_a \frac{\partial S}{\partial x} \right) \quad 1-17$$

1.1 Matériaux cimentaires

Suivant les équations 1-16 et 1-17, le coefficient de diffusion apparent peut alors être décrit en fonction des coefficients de diffusion liquide et vapeur, soit :

$$D_a = D_l(S) + D_v(S) = \left(-k_{rl}(S) \frac{K_l}{\phi \eta_l} - \left(\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} RT} \right)^2 D_{ve,H_2O} \frac{P_{sat,H_2O}(T) \cdot HR}{\phi} \right) \frac{dP_c}{dS} \quad 1-18$$

Avec P_c la pression capillaire définie par : $P_c = -\rho_{H_2O} \frac{RT}{M_{H_2O}} \ln(HR)$.

1.1.2. Phénomène de carbonatation

La carbonatation est un phénomène naturel se produisant sur les matériaux cimentaires correspondant à la minéralisation du CO_2 atmosphérique en carbonate de calcium $CaCO_3$, par réaction avec les hydrates de ciment. Celui-ci peut se produire à n'importe quel stade de l'hydratation du ciment, dès la mise en contact du matériau à l'air libre. Historiquement, la carbonatation a été perçue comme un phénomène affectant la durabilité des bétons armés : l'acidification de la structure par absorption du CO_2 provoque la corrosion des tiges de renforcement, pouvant alors entraîner des fissures et de l'écaillage par expansion du volume autour des tiges avec l'ajout de matière corrodée [Gonzalez *et al.*, 1980 ; Papadakis *et al.*, 1989]. Toutefois, de nombreuses études ont récemment montré que la carbonatation des bétons ordinaires ou des mortiers, présente un potentiel non négligeable pour le captage et le stockage du CO_2 atmosphérique pendant la durée de service de ces derniers [Lagerblad, 2005 ; Pade et Guimaraes, 2007 ; Cao *et al.*, 2020].

1.1.2.1. Diffusion et absorption du CO_2

La première étape du mécanisme de la carbonatation consiste en la pénétration et la diffusion en phase gaz du CO_2 atmosphérique depuis la surface, à travers la structure poreuse du matériau. Le CO_2 diffusant dans la porosité est ensuite absorbé dans la solution interstitielle, formée par l'eau condensée sur les parois des pores (Figure 1-7a)

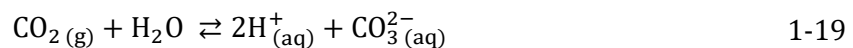
La diffusivité du CO_2 à travers la structure est ainsi dépendante des conditions d'humidité du milieu : l'augmentation du taux d'humidité entraîne une saturation de plus en plus importante de la porosité du ciment par condensation d'eau dans les pores et les canaux, réduisant le passage accessible au CO_2 gazeux. La diffusivité du CO_2 gazeux est alors de plus en plus ralentie pour des taux d'humidité proche de la saturation [Houst et Wittmann, 1994 ; Sang-Hwa *et al.*, 2005]. À l'inverse, pour des taux d'humidité inférieur à 40 %, le peu d'eau condensée dans la porosité améliore la perméabilité au gaz du matériau mais diminue alors la quantité de CO_2 absorbé en phase aqueuse.

1.1 Matériaux cimentaires

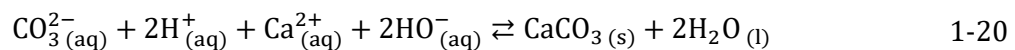
De la même manière, la porosité et la distribution des tailles de pores influent également sur la diffusivité du CO₂. Pour une porosité ouverte élevée dans le matériau, la quantité de pores et la connectivité entre eux est importante, améliorant alors la diffusion du CO₂ dans toute la structure. La diffusivité est également plus importante dans le cas de pores plus larges, comme présenté en 1.1.1.2 [Steiner *et al.*, 2022]. Les matériaux cimentaires avec des rapport E/C élevés, favorisant la connectivité du réseau poreux et la formation de pores larges vont ainsi présenter des diffusivités en CO₂ plus importantes que les matériaux avec des rapports E/C faibles [Namouniara *et al.*, 2016].

1.1.2.2. Réaction avec les hydrates de ciment

Dans la solution interstitielle, le CO₂ gazeux est solvaté par les molécules d'eau pour donner de l'acide carbonique H₂CO₃. Dans les matériaux cimentaires, le pH très alcalin de la solution interstitielle, généralement supérieur à 12, provoque la dissociation quasi complète de l'acide en ions carbonates, libérant des protons H⁺ dans la solution. Ces transformations du CO₂ sont résumées par l'équation bilan suivante :

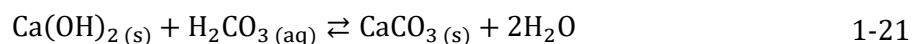


C'est à partir de la formation de ions carbonates que la réaction de carbonatation avec les hydrates de ciment commence (Figure 1-7b). Le processus débute dans un premier temps avec la réaction du CO₃²⁻ et des H⁺ avec les ions Ca²⁺ et HO⁻ dans la solution interstitielle, entraînant la précipitation de carbonate de calcium CaCO₃ et la formation d'eau :



Réaction avec la portlandite :

La consommation des ions Ca²⁺ et HO⁻ en équilibre dans la solution avec les hydrates du ciment va alors entraîner la dissolution dans un second temps de la portlandite Ca(OH)₂ du fait de la solubilité plus faible du CaCO₃ : selon Lagerblad [Lagerblad, 2005], la solubilité du CaCO₃ est de 0,99 x 10⁻⁸ contre 9,95 x 10⁻⁴ pour la portlandite. L'équation bilan de la réaction est alors la suivante :



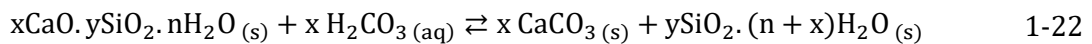
La formation de CaCO₃ et d'eau à partir de la portlandite entraîne alors une diminution de la concentration en ions Ca²⁺ et HO⁻ dans la solution interstitielle. Entre autres, la diminution de la concentration en HO⁻ provoque un abaissement du pH. C'est cette diminution de la concentration en ions calcium couplée à celle du pH qui entraîne par la suite la carbonatation en chaîne des autres hydrates. La réaction se produit ainsi également sur les CSH, l'ettringite (AFt) et les AFm.

1.1 Matériaux cimentaires

Les différents hydrates ne sont cependant pas en équilibre pour les mêmes conditions de pH et de teneurs en ions calcium en solution. Selon Lagerblad [Lagerblad, 2001, 2005] ainsi que Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004], l'évolution de la carbonatation sur les hydrates peut être séparée en différentes zones définissant la dissolution des hydrates en fonction du pH et de la teneur en ions calcium en solution ([Tableau 1-1](#)).

Réaction avec les CSH :

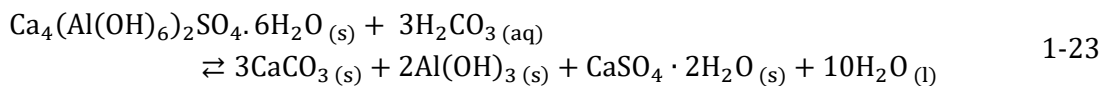
La carbonatation sur les CSH démarre lorsque le Ca(OH)_2 a été consommé. La réaction passe par la décalcification progressive du gel : le ratio Ca/Si autour de 1,65-1,7 pour une pâte non carbonatée décroît vers 1,45 lorsque le pH descend entre 12 et 11, puis à 0,9 lorsque le pH tombe à 10. Pour un pH inférieur à 10, la décalcification donne un gel composé essentiellement de silice dans lequel coexistent encore quelques CaO. Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] estiment un ratio Ca/Si autour de 0,8 dans le gel pour un pH inférieur à 10 tandis que Chen et al [Chen *et al.*, 2004] estiment des ratios Ca/Si à 0,62 et 0,11 pour des pH égaux à 9,97 et 9,53 respectivement. La réaction de carbonatation entraînant la décalcification des CSH donne l'équation bilan :



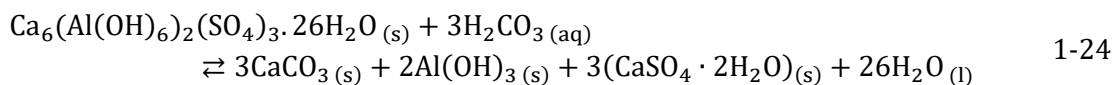
Contrairement à la carbonatation sur le Ca(OH)_2 amenant à la libération d'eau libre dans la solution, le mécanisme sur les CSH passe uniquement par la libération d'ions Ca^{2+} précipitant pour donner le CaCO_3 tandis que l'eau formée reste liée aux silicates dans le gel [Morandeau *et al.*, 2014].

Réaction avec les AFt/AFm :

Lorsque le pH décroît vers 11,6 la décalcification et la carbonatation se produisent dans un premier temps sur les phases AFm, libérant de l'hydroxyde d'aluminium et des ions sulfate précipitant en gypse selon l'équation [Vogler *et al.*, 2022] :



Pour un pH inférieur à 10,5, la dissolution et la précipitation du CaCO_3 se poursuit sur les phases AFt selon l'équation :



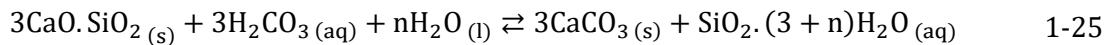
Les phases substituées en fer amènent également à la libération de Fe(OH)_3 en solution.

1.1 Matériaux cimentaires

Selon Lagerblad [Lagerblad, 2001], une partie des ions sulfate libérés durant la décomposition des AFm peuvent également diffuser en solution vers des zones avec un pH plus élevé pour réagir avec les AFm et former de l'ettringite.

Réaction sur les silicates de calcium anhydres :

En plus des hydrates, la carbonatation peut également se produire dans une moindre mesure sur les silicates de calcium anhydre suivant les réactions [Papadakis *et al.*, 1989] :



Polymorphisme du CaCO_3 :

Le CaCO_3 formé dans le ciment existe sous différents polymorphes : la calcite, la vaterite, l'aragonite, ainsi que sous forme amorphe. La calcite est le polymorphe le plus stable thermodynamiquement tandis que la vaterite et l'aragonite sont deux forme métastables qui tendent à se transformer en calcite au fil du temps en milieu aqueux [Ogino *et al.*, 1987]. La formation initiale en calcite est principalement engendrée par la carbonatation sur la portlandite [Vogler *et al.*, 2022]. La réaction sur les CSH entraîne plutôt la formation initialement de CaCO_3 amorphe lorsque le gel commence à être décalcifié et évolue ensuite vers la formation de vaterite pour un Ca/Si inférieur à 0,65 et d'aragonite pour un Ca/Si inférieur à 0,5 [Black *et al.*, 2007]. Sur les phases sulfatées (AFt/AFm), les résultats semblent également montrer que l'aragonite et la vaterite sont les principaux polymorphes formés initialement [Zhou et Glasser, 2000 ; Auroy *et al.*, 2018]. De manière plus générale, l'humidité relative et la concentration en CO_2 vont avoir une influence significative sur les conditions thermodynamiques et sur la prépondérance des polymorphes de CaCO_3 formés initialement [Auroy *et al.*, 2018 ; Steiner *et al.*, 2020].

Tableau 1-1 : Évolution de la carbonatation sur les hydrates de ciment en fonction du pH et de la teneur en Ca^{2+} (d'après [Lagerblad, 2001, 2005] et [Bary et Sellier, 2004]).

	Zone 1 (Non carbonatée)	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5 (Totement carbonatée)
pH	> 12,5	< 12,5	< 11,6	< 10,5	< 10 (≈ 9)
$[\text{Ca}^{2+}]$ (mol.m ⁻³)	> 20	10-20	< 10	< 4	< 2
Phases	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	-	-	-
	CSH (Ca/Si = 1,65)	CSH (Ca/Si = 1,65-1,45)	CSH (Ca/Si = 1,45-0,9)	CSH (Ca/Si = 0,9-0,85)	CSH (Ca/Si = 0,85)
	AFm	AFm	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$
	AFt	AFt	AFt	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$
	-	CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3

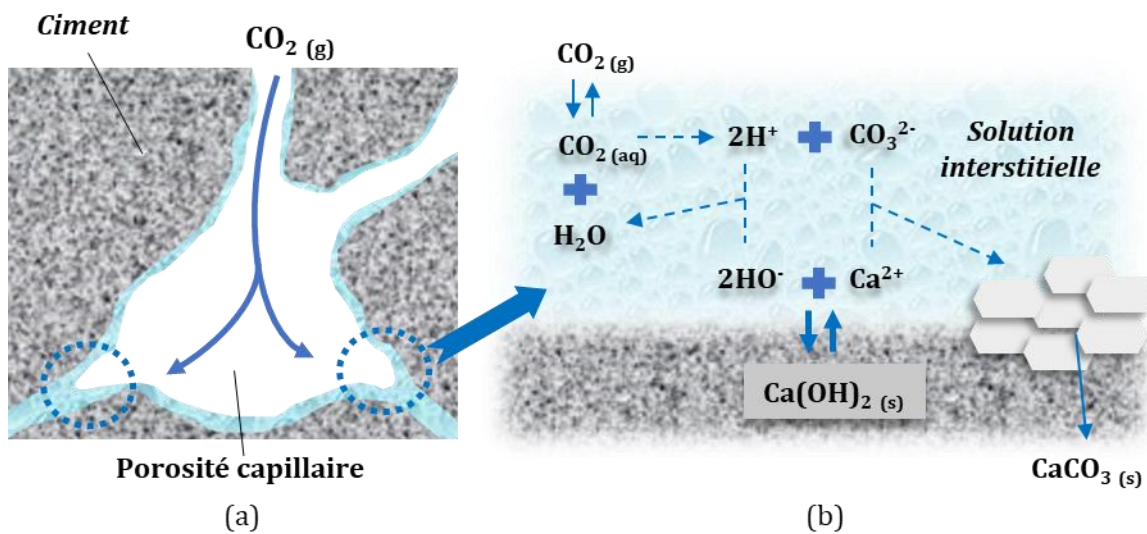


Figure 1-7 : Mécanisme de carbonatation du ciment hydraté : pénétration et diffusion du CO_2 atmosphérique dans la porosité du matériau (a) et absorption et transformation du CO_2 en ions carbonates suivie de la réaction avec les hydrates de ciment (b).

1.1.2.3. Effets de la carbonatation sur la microstructure

La carbonatation des hydrates de ciment entraîne des modifications de la porosité du matériau cimentaire. Initialement, la carbonatation de la portlandite entraîne une expansion du volume total de matière du fait du volume molaire plus important occupé par le CaCO_3 que celui occupé initialement par la portlandite : le volume molaire des Ca(OH)_2 est estimé par Morandea et al [Morandea *et al.*, 2014] à $33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ contre $35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la calcite. L'augmentation du volume de matière entraîne alors une diminution du volume poreux par effet inverse. À l'opposé, la carbonatation sur les CSH entraîne plutôt à une diminution du volume total occupé : la décalcification progressive jusqu'à la formation d'un gel de silice plus poreux que les CSH, entraînant une diminution du volume solide [Chen *et al.*, 2006]. La porosité formée n'est cependant pas entièrement comblée par le CaCO_3 entraînant alors une diminution du volume solide final après carbonatation. Pham et Prince [Pham et Prince, 2014] observent ainsi après carbonatation, une diminution des volumes microporeux, attribuable à la formation de CaCO_3 , conjointement à une augmentation des volumes mésoporeux du fait de l'augmentation de la porosité sur les CSH décalcifiés. De fait, la carbonatation sur le ciment portland contenant une teneur importante en portlandite, tend à provoquer une réduction de la porosité totale observée [Villain et Thiery, 2005 ; Morandea *et al.*, 2014 ; Shah *et al.*, 2018]. En revanche pour les ciments composites, la teneur plus faible en portlandite mais à l'inverse plus riche en CSH avec un Ca/Si faible peut provoquer un accroissement de la porosité totale [Shi *et al.*, 2016 ; Shah *et al.*, 2018]. Il est à noter toutefois que les résultats observés par les auteurs divergent quant aux effets de la carbonatation sur la distribution de la porosité capillaire : certains observent un élargissement des pores capillaires en dépit d'une porosité totale plus faible [Leemann *et al.*, 2015 ; Shah *et al.*,

1.1 Matériaux cimentaires

2018] alors que d'autres observent un rétrécissement [Morandeau *et al.*, 2014 ; Auroy *et al.*, 2018]. Selon Villain et Thiery [Villain et Thiery, 2005], ces différences peuvent s'expliquer par le rapport E/C initial modifiant la tailles des hydrates formés : pour un E/C élevé la taille plus importante des hydrates amène à la formation de pores larges lors de leur dissolution alors que les carbonates précipitent dans des pores plus étroits, amenant alors la distribution porale vers un élargissement après décalcification par carbonatation (Figure 1-8).

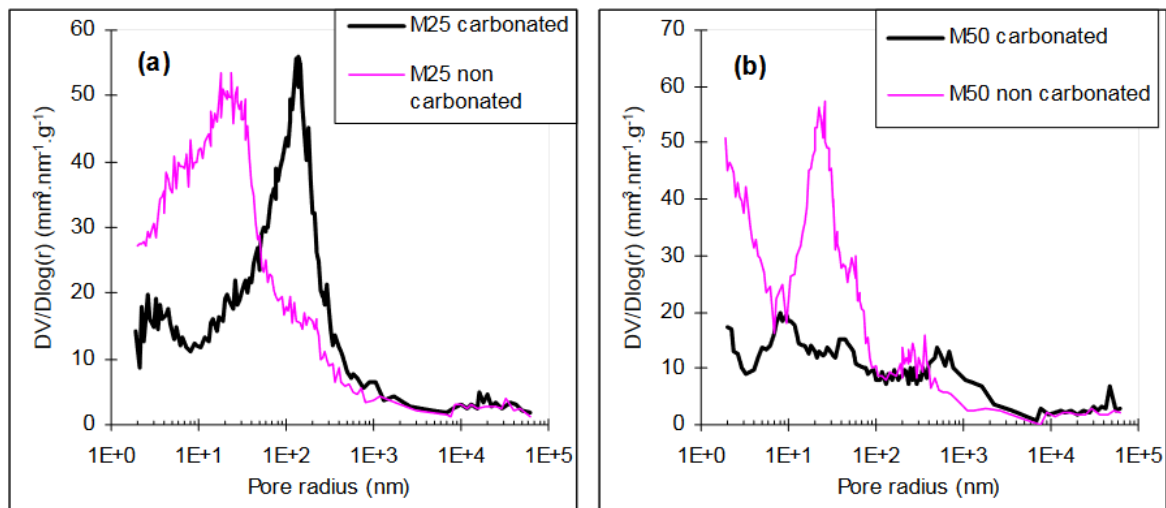


Figure 1-8 : Évolution de la distribution porale après carbonatation dans des bétons préparés avec un E/C de 0,84 (M25) (a) et de 0,48 (M50) (b) [Villain et Thiery, 2005].

1.1.2.4. Cinétique de carbonatation

La cinétique de carbonatation va à la fois dépendre de la diffusion du CO₂ en phase gaz et de la cinétique des réactions de dissolution et de précipitation du CaCO₃ pour les différents hydrates de ciment. Ces réactions sur les hydrates se déroulant à différents pH, l'évolution de celui-ci dans le matériau cimentaire en un point donné permet de pouvoir estimer l'avancement globale de la carbonatation sur le matériau. Pour un pH > 13, la carbonatation sur les hydrates n'a pas encore débutée. A l'inverse une zone du ciment avec un pH autour de 9 est totalement carbonatée. Les zones de transitions avec des pH entre 9 et 12 sont partiellement carbonatées [Chang et Chen, 2006]. Le processus va alors faire apparaître un front de carbonatation depuis la surface évoluant dans le temps vers le cœur du matériau à mesure que la pénétration du CO₂ et les réactions qui s'ensuivent s'accroissent en profondeur. La profondeur de ce front peut être estimée visuellement par l'application de phénolphthaléine, un indicateur coloré de pH, permettant de délimiter la partie non-carbonatée en violet, du front carbonaté, incolore [RILEM, 1988] (Figure 1-9). L'évolution temporelle de ce front de carbonatation permet alors de pouvoir déterminer la cinétique globale de carbonatation du ciment par la relation suivante [Tuutti, 1982] :

$$x_c(t) = k_c \sqrt{t} \quad 1-27$$

1.1 Matériaux cimentaires

Avec x_c désignant le front de carbonatation (m), k_c le coefficient cinétique d'avancement de la carbonatation ($m \cdot \text{jours}^{-1/2}$) et t la durée de la carbonatation (jours).

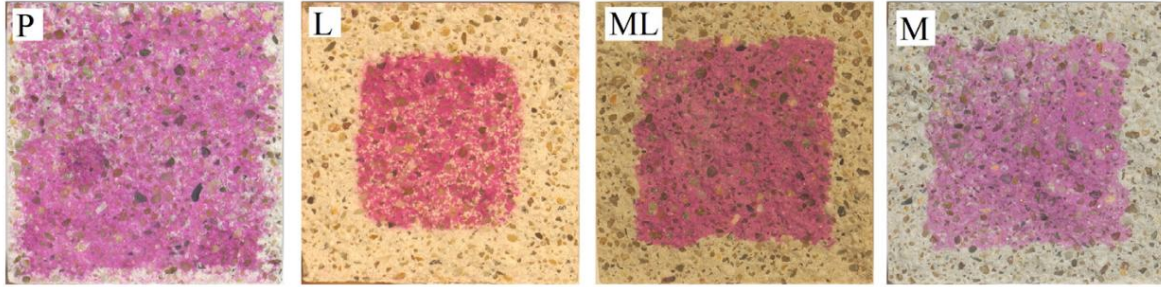


Figure 1-9 : Fronts de carbonatation sur des mortiers carbonatés 91 jours avec une concentration volumique en CO_2 de 1% [Shi *et al.*, 2016].

Cette relation considère que l'avancement du front de carbonatation est proportionnel à la racine carrée du temps en fonction d'un coefficient cinétique dépendant de différents paramètres physico-chimiques intrinsèques au matériau étudié. Historiquement, Uchida et Hamada [Uchida et Hamada, 1928] ont proposé cette relation sur la base d'un coefficient cinétique proportionnel au ratio eau/ciment utilisé. Plus récemment, la modélisation de ce coefficient cinétique a été théorisée par Papadakis et al [Papadakis *et al.*, 1989, 1991a] à partir des équations de conservation de la masse sur le CO_2 et sur les différentes phases carbonatables du ciment.

Pour le CO_2 , l'équation de conservation proposée par les auteurs est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\Phi_g [\text{CO}_{2(g)}]] = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{e,\text{CO}_2}^p \frac{\partial [\text{CO}_{2(g)}]}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial t} [\text{CO}_{2(g)}]_{\text{carbo}} \quad 1-28$$

Avec :

- Φ_g la porosité du béton accessible au gaz
- $[\text{CO}_2]$ la concentration du CO_2 gazeux ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- x désigne la distance du front de carbonatation (m) et t le temps (s)
- D_{e,CO_2} le coefficient de diffusion effectif du CO_2 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Dans cette équation, $\frac{\partial}{\partial t} [\Phi [\text{CO}_{2(g)}]]$ désigne la variation temporelle de la concentration en CO_2 gazeux dans la porosité du ciment, $\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{e,\text{CO}_2}^p \frac{\partial [\text{CO}_{2(g)}]}{\partial x} \right)$ sa variation spatiale suivant le gradient s'établissant depuis la surface vers le cœur du matériau avec la diffusion du CO_2 , et $\frac{\partial}{\partial t} [\text{CO}_{2(g)}]_{\text{carbo}}$ désigne la vitesse de disparition du CO_2 dissous par réaction avec les phases du ciment.

1.1 Matériaux cimentaires

Papadakis et al [Papadakis *et al.*, 1989, 1991a] considèrent les cinétiques de carbonatation uniquement sur les phases Ca(OH)_2 , CSH, C_3S et C_2S selon des équations bilan telles que celles présentées en 1.1.2.2. La vitesse de disparition du CO_2 dissous en fonction des cinétiques de carbonatation sur les phases hydratées peut donc être donnée en fonction des vitesses de disparition de ces dernières :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\text{CO}_{2(g)}]_{\text{carbo}} &= -r_{\text{Ca(OH)}_2} - 3r_{\text{CSH}} - 3r_{\text{C}_3\text{S}} - 2r_{\text{C}_2\text{S}} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} [\text{Ca(OH)}_2] + 3 \frac{\partial}{\partial t} [\text{CSH}] + 3 \frac{\partial}{\partial t} [\text{C}_3\text{S}] + 2 \frac{\partial}{\partial t} [\text{C}_2\text{S}] \end{aligned} \quad 1-29$$

La concentration en CO_2 gazeux dans la porosité du ciment est à tout instant très inférieure aux concentrations des phases du ciment, aussi sa variation dans le temps peut être considérée comme négligeable, ce qui donne alors l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{e,\text{CO}_2}^p \frac{\partial [\text{CO}_{2(g)}]}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial t} ([\text{Ca(OH)}_2] + 3[\text{CSH}] + 3[\text{C}_3\text{S}] + 2[\text{C}_2\text{S}]) = 0 \quad 1-30$$

Selon l'épaisseur du front de carbonatation x_c , plusieurs conditions aux limites s'appliquent :

- Pour $x > x_c$, la carbonatation des phases du ciment n'a pas encore eu lieu aussi les conditions sont :

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2](x_c) &= 0 \\ [\text{CH}] &= [\text{CH}]_0 \\ [\text{CSH}] &= [\text{CSH}]_0 \\ [\text{C}_3\text{S}] &= [\text{C}_3\text{S}]_0 \\ [\text{C}_2\text{S}] &= [\text{C}_2\text{S}]_0 \end{aligned}$$

- Pour $0 \leq x \leq x_c$, la carbonatation s'est produite donnant les conditions :

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2](x) &= [\text{CO}_2]_0 \left(1 - \frac{x}{x_c} \right) \\ [\text{CH}] &= 0 \\ [\text{CSH}] &= 0 \\ [\text{C}_3\text{S}] &= 0 \\ [\text{C}_2\text{S}] &= 0 \end{aligned}$$

En multipliant l'équation de conservation précédente par l'épaisseur du front de carbonatation x_c , on obtient :

$$\frac{dx_c}{dx} \left(D_{e,\text{CO}_2}^p \frac{d[\text{CO}_2]}{dx} \right)_{x_c^-}^{x_c^+} + \frac{dx_c}{dt} ([\text{CH}] + 3[\text{CSH}] + 3[\text{C}_3\text{S}] + 2[\text{C}_2\text{S}])_{t(x_c)^-}^{t(x_c)^+} = 0 \quad 1-31$$

1.1 Matériaux cimentaires

Ce qui peut alors s'écrire en considérant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \frac{dx_c}{dx} \left(D_{e,CO_2}^p \frac{d[CO_2]}{dx} \right)_{x_c^-}^{x_c^+} + \frac{dx_c}{dt} ([CH] + 3[CSH] + 3[C_3S] + 2[C_2S])_{t(x_c)^-}^{t(x_c)^+} &= 0 \\ \Leftrightarrow \\ x_c \frac{dx_c}{dt} &= \frac{D_{e,CO_2}^p [CO_2]_0}{[CH]_0 + 3[CSH]_0 + 3[C_3S]_0 + 2[C_2S]_0} \end{aligned} \quad 1-32$$

Par intégration de l'équation 1-32, les auteurs en déduisent la relation suivante pour l'avancement du front de carbonatation :

$$x_c = k_c \sqrt{t} = \sqrt{\frac{2D_{e,CO_2}^p [CO_2]_0}{[CH]_0 + 3[CSH]_0 + 3[C_3S]_0 + 2[C_2S]_0} t} \quad 1-33$$

En prenant en compte la carbonatation sur l'ensemble des phases du ciment, y compris minoritaire, le coefficient cinétique peut également être résumé par l'équation :

$$k_c = \sqrt{\frac{2D_{e,CO_2}^p [CO_2]_0}{A_{CO_2}}} \quad 1-34$$

Où A_{CO_2} correspond aux concentrations totales en espèces carbonatables dans le matériau (mol.m^{-3}).

Dans le cas du ciment portland, en l'absence de réaction pouzzolanique ou hydraulique latente modifiant la stœchiométrie des réactions d'hydratation, les concentrations totales en espèces carbonatables peuvent être estimés à partir des concentrations en CSH et en CaOH_2 théorique dans le ciment complètement hydraté, soit la relation [Papadakis *et al.*, 1992] :

$$A_{CO_2} = [\text{Ca}(\text{OH})_2] + 3[\text{CSH}] = \frac{33\,000}{1 + \rho_c/\rho_e \cdot E/C + \rho_c/\rho_a \cdot A/C} \quad 1-35$$

Avec :

- ρ_c, ρ_a et ρ_e les masses volumiques du ciment, des agrégats et de l'eau respectivement (kg.m^{-3})
- E/C et A/C les rapports eau/ciment et agrégat/ciment respectivement

La diffusion du CO_2 gazeux est une étape cinétiquement déterminante dans la cinétique de carbonatation, conditionnant la vitesse de dissolution des hydrates et de précipitation du CaCO_3 dans la solution interstitielle. Comme évoqué précédemment, la porosité accessible au gaz, formée initialement dans la matrice cimentaire et la condensation d'eau selon le degré d'humidité, vont

1.1 Matériaux cimentaires

influer sur la perméabilité au gaz du matériau et donc exercer une influence directe sur la diffusion du CO₂ et la cinétique de carbonatation (Figure 1-10). Papadakis et al [Papadakis *et al.*, 1991b] ont donc proposé la relation suivante pour le coefficient de diffusion :

$$D_{e,CO_2}^p = 1,64 \cdot 10^{-6} \Phi_g^{1,8} \left(1 - \frac{HR}{100}\right)^{2,2} \quad 1-36$$

Avec :

- D_{e,CO_2}^p le coefficient de diffusion effectif dans le matériau (m².s⁻¹)
- Φ_g la porosité ouverte accessible au gaz et HR l'humidité relative

Les auteurs estiment la porosité ouverte du matériau accessible au gaz en fonction du rapport eau/ciment, selon la relation [Papadakis *et al.*, 1991b] :

$$\Phi_g = \frac{\rho_c}{\rho_e} \cdot \frac{E/C - 0,3}{1 + \rho_c/\rho_e \cdot E/C} \quad 1-37$$

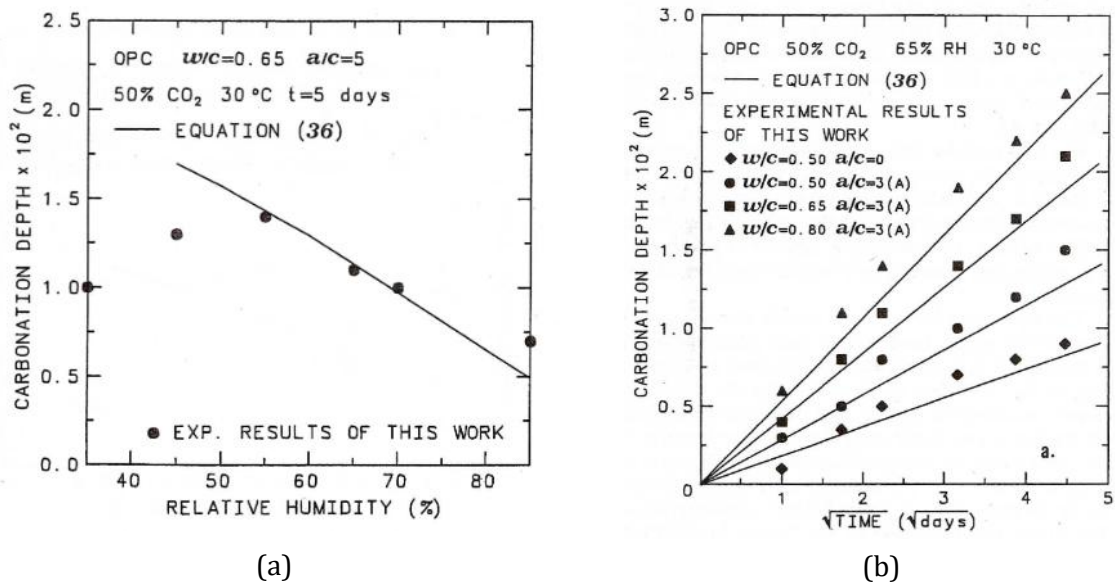


Figure 1-10 : Évolution des fronts de carbonatation en fonction de l'humidité relative du milieu (a) et évolution cinétique en fonction des ratios E/C et A/C dans le matériau (b) [Papadakis *et al.*, 1991a].

L'incorporation des équations 1-35 à 1-37 dans l'équation 1-34 permet donc en principe d'estimer l'évolution de la profondeur du front de carbonatation dans le matériau au cours du temps. Le modèle considère toutefois la cinétique de carbonatation pour une humidité relative fixée, sans saturation des pores, autrement dit pour des conditions où les transferts hydriques au cours de la réaction dans le matériau sont nuls et donc pour lesquelles la diffusivité effective du CO₂ gazeux reste globalement constante. Le modèle proposé par les auteurs reste donc en pratique

1.1 Matériaux cimentaires

uniquement valide pour des environnements « secs ». Pour des conditions environnementales variables, passant par des cycles d'humification et de séchage, comme la carbonatation naturelle en extérieur, le modèle ne s'applique donc pas du fait des transferts hydriques et de la condensation d'eau dans le réseau poreux, entraînant des ralentissements dans la diffusivité du CO_2 gazeux.

De manière générale, l'avancement du front de carbonatation étant proportionnelle à la cinétique de carbonatation, la teneur en CO_2 fixé par la minéralisation en CaCO_3 dans le matériau cimentaire peut être modélisée à partir de la connaissance du front de carbonatation en un temps donné, à partir de la relation suivante :

$$W_{\text{CO}_2}(t) = a_{\text{CO}_2} \cdot x_c(t) \cdot S_{\text{exp}} \quad 1-38$$

Avec :

- $W_{\text{CO}_2}(t)$ la quantité de CO_2 fixé (kg) dans le matériau à un temps donné
- a_{CO_2} la teneur totale en CO_2 fixé théoriquement dans le matériau (kg.m^{-3})
- S_{exp} la surface totale exposée (m^2) du matériau

Suivant une formule similaire, la norme européenne NF EN 16757 [EN 16757, 2016] propose le calcul de la teneur en CO_2 fixé par carbonatation naturelle en kg par m^2 de béton, selon des paramètres tabulés dépendant des conditions d'exposition et de la classe de résistance du béton (Tableau 1-2). La formule générale proposée est la suivante :

$$U_{\text{CO}_2}(t) = \left(\frac{k_c \sqrt{t}}{1000} \right) \cdot U_{\text{CO}_2}^{\text{max,ttc}} \cdot C \cdot DC \quad 1-39$$

Avec :

- $U_{\text{CO}_2}(t)$ donnée ici en kg.m^{-2}
- k_c en $\text{mm.années}^{-1/2}$
- t en année
- $U_{\text{CO}_2}^{\text{max,ttc}}$ la teneur maximale en CO_2 fixé théoriquement dans le ciment totalement carbonaté
- C la teneur en ciment par volume de matériau en kg.m^{-3}
- DC le degré de carbonatation défini comme le taux réel de CaO contenu dans le ciment et converti en CaCO_3 dans la partie carbonatée du béton.

$U_{\text{CO}_2}^{\text{max,ttc}}$ est déterminée en considérant la quantité totale de CaO contenue dans le clinker du ciment (soit 65% en moyenne pour du CEM I) et totalement carbonatée, soit la relation :

1.1 Matériaux cimentaires

$$U_{\text{CO}_2}^{\text{max,ttc}} = \left(0,65 \times \frac{m_{\text{clinker}}}{m_{\text{ciment}}}\right) \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaO}}} \quad 1-40$$

Avec M_{CO_2} et M_{CaO} respectivement les masses molaires du CO_2 et du CaO (kg.mol^{-1}).

Tableau 1-2 : Valeur des coefficients cinétiques (k-factor) et des degrés de carbonatation (DC) suivant les conditions d'exposition du béton et sa classe de résistance, proposée par la NF EN 16757 [EN 16757, 2016].

Concrete strength	≤ 15 MPa	15 to 20 MPa	25 to 35 MPa	≥ 35 MPa	Degree of carbonation
Parameters	Value of k-factor, in mm/year ^{0.5}				Degree of carbonation, in percentage
Civil engineering structures					
Exposed to rain		2,7	1,6	1,1	85
Sheltered from rain		6,6	4,4	2,7	75
In ground ^a		1,1	0,8	0,5	85
Buildings					
<u>Outdoor</u>					
Exposed to rain	5,5	2,7	1,6	1,1	85
Sheltered from rain	11	6,6	4,4	2,7	75
<u>Indoor in dry climate ^c</u>					
With cover ^b	11,6	6,9	4,6	2,7	40
Without	16,5	9,9	6,6	3,8	40
<u>In ground ^a</u>		1,1	0,8	0,5	85
^a Under groundwater level k = 0,2. ^b Paint or wall paper. (Under tiles, parquet and laminate k is considered to be 0.) ^c Indoor in dry climate means that the RH is normally between 45 % and 65 %.					

1.1.3. Granulats de béton recyclé

Les granulats de béton recyclé (GBR) sont issus des différents déchets de béton liés à la construction et à la démolition d'ouvrages. Selon le type d'ouvrage d'origine, ces déchets de béton peuvent représenter entre 20 et 85 % des déchets récupérés [Coelho et De Brito, 2011]. La réutilisation de ces déchets comme granulats dans les formulations de béton est donc un enjeu environnemental et sociétal majeur.

1.1.3.1. Composition et structure

Les granulats recyclés sont préparés par différentes étapes de broyage, concassage et tamisage permettant de récupérer à l'issue du processus, des granulats grossiers (graviers et gravillons) entre 5-40 mm et des granulats fins (sable, fines...) entre 0-5 mm. Ceux-ci forment des matériaux composites de forme angulaire et de surface rugueuse, constitués par les granulats naturels (GN) d'origine, sur lesquels de la pâte de mortier reste adhérente après concassage, broyage et tamisage (Figure 1-11) [de Brito et Saikia, 2013b].

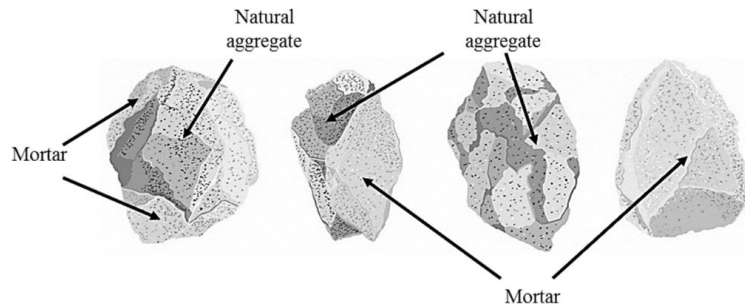


Figure 1-11 : Schéma de granulats de béton recyclé avec le granulat/agrégat naturel et la pâte de mortier adhérente [Sánchez-Cotte *et al.*, 2020].

Les proportions volumiques de cette pâte de mortier adhérente sur les granulats sont généralement comprises entre 30 et 60% et augmentent à mesure que la taille des GBR diminue du fait de la plus grande surface de contact sur le granulat pour un même volume [Padmini *et al.*, 2009] (Figure 1-12). Selon la provenance et la taille des granulats, différents types de matériaux contaminants peuvent également se retrouver dans la composition, tels que des morceaux de briques ou de tuiles, de bois ou de verre [Poon et Chan, 2007]. Limbachiya et al [Limbachiya *et al.*, 2007] observent par exemple dans les GBR, la présence en quantité substantielle de restes de maçonnerie et d'asphalte, bien que le béton représente la fraction majoritaire à plus de 90%. Sani et al [Sani *et al.*, 2005], ont étudié la composition de GBR de coupes 0-5mm et 5-15 mm, et observent des proportions en béton de 35 et 45 % respectivement. Les autres composants principaux étant des restes de maçonnerie, en particulier dans les granulats fins, et des matériaux inertes.

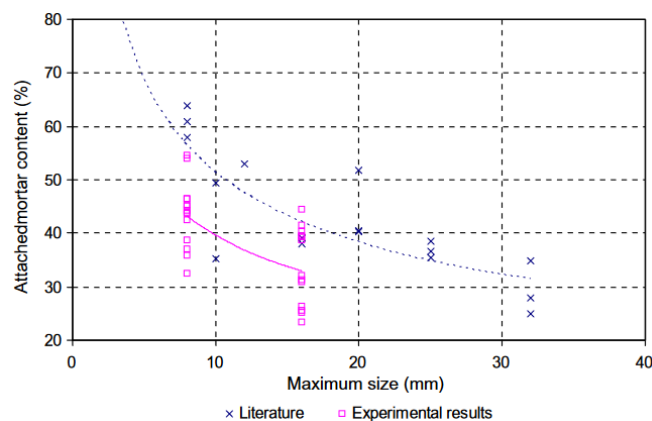


Figure 1-12 : Teneur en pâte de mortier attachée en fonction de la taille des granulats [De Juan et Gutiérrez, 2009].

1.1.3.2. Propriétés physiques

En comparaison des GN, les GBR sont plus hétérogènes et leurs propriétés physiques dépendent essentiellement de la quantité de pâte de mortier adhérente et des propriétés physiques de cette dernière, notamment la porosité de la matrice cimentaire d'origine (Tableau 1-3).

1.1 Matériaux cimentaires

Tableau 1-3 : Propriétés physiques des GN et GBR [González-Fontebao et Martínez-Abella, 2008].

Granulats	GN			GBR		
Granulométrie (mm)	0-4	4-12	10-25	0-5	4-12	10-25
Masse volumique apparente (compactée) (g.cm^{-3})	2,68	2,64	2,64	2,13	2,35	2,37
Masse volumique réelle (imbibé avec surface sèche) (g.cm^{-3})	2,70	2,65	2,64	2,23	2,47	2,48
Adsorption d'eau (%m)	0,88	0,07	0,17	9,30	4,82	4,59
Porosité (%vol)	2,36	0,19	0,45	19,81	11,33	10,88
Fragmentation (essai Los Angeles) (%)	-	32	27	-	32	34

Masses volumiques :

Les masses volumiques observées sur les GBR sont généralement entre 5 et 10% plus faibles que pour les GN du fait de la pâte de mortier attachée dans les granulats recyclés. Elles augmentent cependant avec la taille des granulats à mesure que la quantité de pâte de mortier adhérente diminue [De Juan et Gutiérrez, 2009]. Les propriétés du béton d'origine, ayant également une incidence sur les propriétés de la pâte de mortier, peuvent également influencer les masses volumiques observées des granulats : Padmini et al [Padmini *et al.*, 2009] observent ainsi que l'augmentation de la résistance mécanique du béton d'origine accroît l'adhérence de la pâte de mortier sur le granulat naturel, augmentant sa teneur et diminuant de fait la densité observée pour une granulométrie donnée. Poon et al [Poon *et al.*, 2004] observent des densités légèrement plus faibles sur des granulats préparés à partir de béton haute performance en comparaison de ceux préparés à partir de béton normal, du fait de la présence d'additions minérales pouzzolaniques réduisant la porosité de la matrice cimentaire et augmentant l'adhérence de la pâte avec les granulats naturels d'origine.

Porosité et adsorption d'eau :

La quantité de pâte de mortier adhérente influe sur la porosité et la capacité d'adsorption d'eau liquide observées sur les GBR. L'augmentation de la teneur en pâte de mortier adhérente sur la surface des granulats accroît ainsi les volumes poreux dans les granulats augmentant de fait les capacités d'adsorption en eau. De Juan et Gutiérrez [De Juan et Gutiérrez, 2009] observent que les quantités d'eau absorbées sur les GBR augmentent globalement de manière linéaire avec la teneur en pâte de mortier adhérente : pour des teneurs en mortier autour de 30 %, les quantités d'eau sont de l'ordre de 1 à 6 % et passent à 8-12% pour des teneurs en mortier autour de 60%. En comparaison, les quantités absorbées usuellement observées sur les GN sont inférieures à 1%.

1.1 Matériaux cimentaires

Les études montrent également que la cinétique d'adsorption d'eau sur les granulats est très rapide dans les premières minutes suivant l'immersion des granulats puis décroît ensuite progressivement jusqu'à la saturation [Vieira *et al.*, 2011 ; Belin *et al.*, 2014]. Belin et al [Belin *et al.*, 2014] observent par ailleurs que l'augmentation de la porosité intrinsèque de la pâte de mortier adhérente sur les granulats accroît la cinétique d'adsorption.

Propriétés mécaniques :

La porosité et la quantité de pâte de mortier adhérente sur les granulats modifient les propriétés mécaniques. La plupart des études indiquent une résistance à la fragmentation plus faible sur les GBR en comparaison des GN. Les valeurs obtenues sont en général reliées à la quantité de pâte mortier adhérente, avec une augmentation de la fragmentation avec la teneur en pâte sur le granulat [De Juan et Gutiérrez, 2009]. Les propriétés mécaniques du béton d'origine influent également sur la fragmentation observée sur les granulats : les études montrent que l'augmentation de celle-ci sur le béton d'origine tend à diminuer la fragmentation ensuite sur les granulats produits quel que soit la granulométrie [Topçu, 1997 ; Padmini *et al.*, 2009]. De la même manière, les études observent des résistances à l'écrasement et à l'impact inférieures aux GN [de Brito et Saikia, 2013b]. De fait, les performances mécaniques des bétons fabriqués avec des GBR en substitution des GN pour des granulométries similaires, donnent des résultats généralement plus faibles. Xiao et al [Xiao *et al.*, 2005] ont étudié les performances mécaniques sur des bétons avec des substitutions croissantes en GBR et observent une diminution significative de la résistance en compression du béton au-delà de 50% de substitution. Padmini et al [Padmini *et al.*, 2009] notent toutefois que les résistances mécanique des bétons avec des GBR peuvent être similaires à celles avec des GN en augmentant la teneur en ciment et la taille des granulats recyclés et en diminuant le rapport E/C. Par ailleurs, les observations de la microstructure démontrent que l'adsorption d'eau de gâchage par la pâte de mortier adhérente sur les GBR entraîne l'apparition d'auréoles de transition plus lâches et poreuses à l'interface granulat-ciment dans les bétons en comparaison des GN. Cet effet expliquerait également les performances mécaniques plus faible sur le béton fabriqué à cause d'une adhérence plus faible des granulats (Figure 1-14a) [Poon *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2015a ; Lu *et al.*, 2019]

Effets de la carbonatation :

La carbonatation des GBR est une méthode aujourd'hui envisagée pour améliorer les caractéristiques physiques des GBR en densifiant la pâte de mortier adhérente, permettant alors de réduire la porosité et la quantité d'eau adsorbée [Lu *et al.*, 2018 ; Pu *et al.*, 2021]. Zhang et al [Zhang *et al.*, 2015a] ont étudié l'effet sur les propriétés physiques de la carbonatation des GBR en remplacement des GN dans des mortiers. Les résultats montrent que la carbonatation accroît la densité des GBR et leur résistance mécanique, permettant d'obtenir des performances

1.1 Matériaux cimentaires

mécaniques sur les mortiers proches de celles observées avec l'utilisation de GN (Figure 1-13). Lu et al [Lu et al., 2019] ont étudiés l'impact du taux de substitution à 50 et 100% des GN par des GBR carbonatés et non carbonatés sur les performances mécaniques des mortiers. Les résultats observés démontrent une diminution de la résistance à la compression moins importante avec les GBR carbonatés. Entre autres, pour une substitution de 50% la résistance observée est quasiment équivalente à celle observée avec des GN. Selon les différents auteurs, l'amélioration des performances mécaniques provient à la fois de la densification de la pâte de mortier adhérente sur les granulates ainsi que des auréoles de transition formées avec la pâte de ciment fraîche, offrant une meilleure adhérence des granulates (Figure 1-14b). Les auteurs notent également une meilleure ouvrabilité et une diminution du retrait après carbonatation, en limitant l'adsorption de l'eau de gâchage dans les granulates pendant la mise en œuvre et l'hydratation.

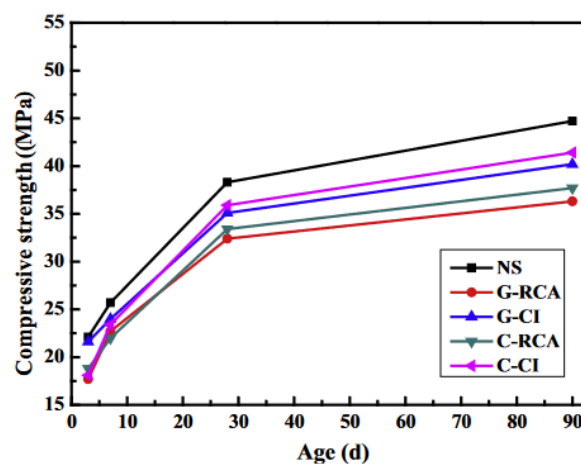


Figure 1-13 : Évolutions des résistances mécaniques en fonction de l'âge sur des mortiers préparés à partir de granulates naturels (NS) et de granulates de béton recyclés non carbonatés (G/C-RCA) et carbonatés (G/C-CI) [Zhang et al., 2015a].

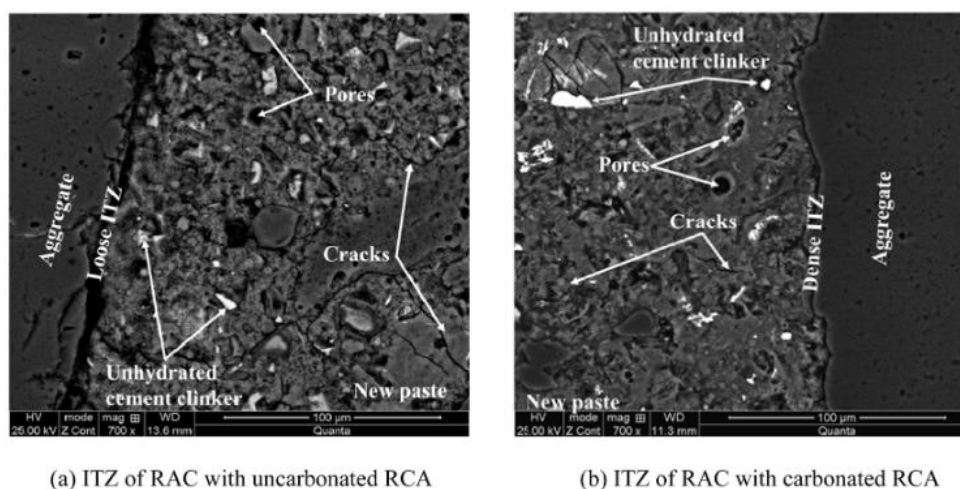


Figure 1-14 : Images MEB de la microstructure au niveau des auréoles de transition formées à l'interface granulat-ciment avec des GBR non carbonatés (a) et carbonatés (b).

1.1.3.3. Utilisation des granulats recyclés et empreinte carbone

En dépit de leur propriétés physiques inférieures aux GN, les granulats recyclés possèdent des résistances mécaniques (fragmentation, écrasement et impact) respectant le plus souvent les normes en vigueur pour la fabrication d'éléments non ou peu structurels, ou encore pour la fabrication d'une couche de base pour les chaussées ou pour des opérations de remblaiement [Tam et Tam, 2007]. Ainsi les différentes normes existantes relatives aux granulats, autorisent pour la plupart désormais l'utilisation des GBR pour la fabrication de bétons, avec des classes de résistance ne dépassant pas 45/50 MPa. Le plus souvent, ceux-ci ne doivent être utilisés qu'en substitution partielle des GN [Tam *et al.*, 2018]. Du fait de la demande croissante en granulats de construction à l'échelle mondiale, le recyclage des déchets du bâtiment et la réutilisation des GBR principalement récupérés, en remplacement total ou partiel des GN, représente donc une alternative abondante et bon marché, de plus en plus courante pour une construction plus durable. À l'échelle mondiale, la production de déchets de démolition pouvait s'estimer à environ 3 milliards de tonnes en 2012 avec des taux de recyclage en granulats variant suivant les états entre 5 et 98% [Akhtar et Sarmah, 2018]. En Europe occidentale, le taux de recyclage des déchets du bâtiment a permis en 2015 de produire environ 189 millions de tonnes de granulats recyclés correspondant à environ 10% de la totalité des granulats produits pour la construction [Tam *et al.*, 2018].

En remplacement total ou partiel des GN, l'utilisation des granulats recyclés apporte alors plusieurs avantages aussi bien énergétiques qu'environnementaux. L'utilisation des granulats recyclés limite l'exploitation des ressources naturelles minérales (calcaire, quartz, granite, grès...) pour la production de nouveaux granulats naturels. Ceci permet entre autres également de limiter l'exploitation et la création de carrières, réduisant l'impact engendré sur l'environnement et la biodiversité ainsi que l'aménagement du territoire. De même, le recyclage des déchets du bâtiment, limite leur enfouissement après démolition et leur impact sur l'environnement [de Brito et Saikia, 2013a ; Tam *et al.*, 2018]. La proximité des usines de recyclage du BTP avec les sites de construction en comparaison des sites d'extraction, permet également de limiter l'impact énergétique et environnemental lié au transport des matières premières [Marinković *et al.*, 2014 ; Estanqueiro *et al.*, 2018]. Pour ces raisons, l'impact environnemental des granulats peut être estimé comme moins important que celui des granulats naturels. Kavitha [Kavitha, 2017] estime les émissions à 24 kg de CO₂ par tonne de granulats recyclés contre 46 kg de CO₂ par tonne de granulats naturels. Hossain et al [Hossain *et al.*, 2016] estiment les émissions pour des gros granulats à seulement 11 kg CO₂ eq/t pour les recyclés contre 32 kg CO₂ eq/t pour les naturels. Les auteurs estiment notamment que la consommation d'énergie est environ deux fois plus faible avec les granulats recyclés.

1.2 Carbones poreux

En parallèle d'une production plus durable, le stockage du CO₂ par carbonatation des granulats rend également les GBR plus attractifs que les GN. Les études menées par le projet Fast Carb [Torrenti *et al.*, 2022] ont notamment montré que les GBR pouvaient stocker en principe entre 10 et 50 kg de CO₂ par tonne de granulats après carbonatation. Entre autres, les études montrent que la capacité de stockage est considérablement accrue pour des diamètres de granulats fins maximisant la surface de contact et un degré de saturation en eau élevé. Zhang et al [Zhang *et al.*, 2015b] ont étudié la carbonatation de granulats recyclés pour différentes coupes granulométriques et observent également un effet de la carbonatation significativement plus important pour des tailles de granulats inférieures à 1,25 mm. Suivant ce principe, Kikuchi et Kuroda [Kikuchi et Kuroda, 2011] estiment que la prise en compte de la quantité de CO₂ stocké par carbonatation dans les granulats recyclés exposés à l'air libre sur une période de 91 jours permet de diminuer d'environ 5,5 % les émissions totales de CO₂ liées à la construction, la démolition et le recyclage du béton d'origine.

1.2. Carbones poreux

Les propriétés particulières des carbones poreux, telles que, leur grande surface spécifique (SSA) et leur grand volume de pores, leur morphologie unique, leur texture poreuse contrôlable, et leur excellente stabilité thermique, chimique et mécanique, offrent des possibilités d'application particulièrement avantageuses dans de nombreux domaines de l'environnement ou de l'énergie, comme la purification de l'eau, l'adsorption et la séparation des composés liquides et gazeux, le stockage et la conversion de l'énergie, etc. Ces dernières années, de plus en plus d'études s'intéressent ainsi à leur incorporation dans les matériaux cimentaires pour en modifier les propriétés.

1.2.1. Méthodes de fabrication

Un grand nombre de méthodes existe pour préparer des carbones poreux. La méthode conventionnelle utilisée pour la production industrielle de ces matériaux consiste en un traitement thermique (ou pyrolyse) à partir d'une matière brute riche en carbone suivi d'une activation physique ou chimique pour développer la porosité.

La fabrication peut ainsi être réalisée à partir de différentes sources dont les principales sont :

- Minérales fossiles riches en carbones telles que la houille bitumineuse [Akash et O'Brien, 1996], le lignite ou l'anhracite [Duggan et Allen, 1997].
- Organiques principalement à partir de biomasse végétale. Celle-ci représente la principale voie aujourd'hui en permettant le recyclage de déchets végétaux bon marché en quantité abondante [Singh *et al.*, 2019].

1.2 Carbones poreux

Pyrolyse :

La première étape de la préparation d'un carbone poreux repose sur une pyrolyse ou carbonisation de la matière brute à des températures comprises généralement entre 300 et 1500°C en atmosphère inerte pour éviter son oxydation par combustion. La carbonisation de la matière brute sous l'effet de la température entraîne la formation de matière solide appelée « char » lorsqu'il est issu de sources minérales, ou « biochar » lorsqu'issu de la biomasse ; et de deux co-produits liquide et gazeux : l'huile pyrolytique composée d'hydrocarbures, et du gaz de synthèses composé principalement de CO₂ et de composés volatils. Les proportions de char et des co-produits formés vont alors fortement dépendre de la température de pyrolyse, de la vitesse et du temps de chauffe. Généralement des conditions dites de « pyrolyse lente » pour des températures entre 300 et 800°C et des vitesses de chauffe de moins de 10°C/min permettent de maximiser la proportion de char formé (Figure 1-15) [Xu *et al.*, 2012 ; Singh *et al.*, 2019].

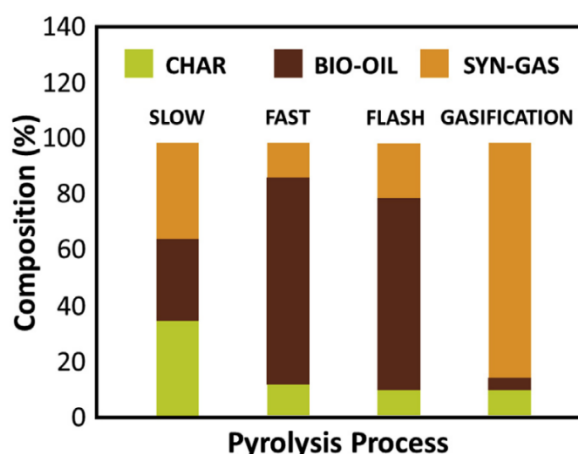


Figure 1-15 : Proportions de char, d'huile pyrolytique (bio-oil) et de gaz de synthèse (syn-gaz) formés selon les conditions de pyrolyse

Dans le cas de la biomasse végétale, la pyrolyse mène dans un premier temps à une déshydratation de la matière brute jusqu'aux alentours de 200°C. La carbonisation se poursuit ensuite avec la décomposition des différents polysaccharides et bio-polymères en hydrocarbures et composés volatils laissant alors des cavités poreuses dans le squelette carboné.

La porosité sur ces carbones après pyrolyse reste généralement limitée à la formation de macropores caractérisés par des surfaces spécifiques relativement faible comprise généralement entre 50 et 100 m².g⁻¹ en conditions de pyrolyse lente [Uzun *et al.*, 2016 ; Akhil *et al.*, 2021]. Pour des applications de filtration, de séparation, de catalyse ou de stockage de composés liquides ou gazeux requérant l'adsorption et la rétention sélective des molécules dans des pores fins, un second traitement consiste en la réalisation d'une activation sur le char ou biochar formé, dans le

1.2 Carbones poreux

but d'accroître la porosité vers la formation de méso et micropores, conférant alors aux carbones des surfaces spécifiques beaucoup plus développées. La dénomination courante du produit final est carbone activé ou carbone poreux [Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006 ; Ania et Raymundo-Piñero, 2019].

Activation physique :

L'activation physique repose sur l'utilisation d'un gaz oxydant à des températures comprises entre 750 et 1100 °C. Les gaz utilisés sont principalement la vapeur d'eau, le CO₂ ainsi que l'O₂. À haute température et pour des débits faibles, le gaz réactif diffusant à travers la macroporosité du carbone formé durant la pyrolyse, oxyde progressivement la surface des pores par gazéification conduisant à la formation et au développement de micropores et de mésopores dans le squelette carboné, après volatilisation des atomes de carbone oxydés. Le processus de gazéification avec la vapeur d'eau et le CO₂, oxyde le carbone en CO selon les équations bilan suivantes :



Activation chimique :

L'activation chimique consiste en l'imprégnation de la matière brute avec une solution contenant un agent chimique avant la carbonisation. Sous l'effet de la température, les molécules de l'agent chimiques incorporées dans la structure vont réagir suivant différents mécanismes passant par la déshydratation de la matière précurseur et l'oxydation de la surface carbonée. La volatilisation du carbone oxydé amène alors à la formation de micropores. Les agents chimiques utilisés peuvent être métalliques, acides ou alcalins. Les plus couramment utilisés sont l'acide phosphorique H₃PO₄, le chlorure de zinc ZnCl₂ et l'hydroxyde de potassium KOH.

Auto-activation :

L'auto-activation est une activation chimique, sans imprégnation préalable, se produisant directement lors de la pyrolyse de la matière brute par réaction chimique du carbone avec un des constituants issus de la matière brute, faisant office d'agent chimique. Ce mode d'activation s'observe particulièrement sur la biomasse végétale combinant des bio-polymères riches en carbone comme les alginates, sulfonates ou gluconates, avec des sels comme le sodium, calcium ou potassium [Raymundo-Piñero *et al.*, 2009]. La dégradation de ces bio-polymères sous l'effet de la température entraîne alors la formation de différents composés chimique avec les sels, opérant ensuite sur le carbone de la même façon que les agents chimiques.

1.2.2. Propriétés physico-chimiques

1.2.2.1. Structure

Les carbones poreux possèdent une structure microcristalline composée de feuillets de graphène, formées à partir d'enchaînements de cycles hexagonaux composés d'atomes de carbone hybridés sp^2 et reliés par des liaisons π . L'assemblage de ces feuillets peut alors se faire par interactions entre les nuages électroniques des liaisons π (π - π stacking) [Inagaki et Kang, 2014]. Si l'assemblage se produit par superposition de ces couches suivant un empilement intercalé, cela donne lieu au graphite avec une structure caractérisée par sa cristallinité et sa densité importante. En revanche, dans le cas des carbones poreux, la carbonisation de la matière et l'activation éventuelle engendrent des défauts dans les enchaînements des atomes de carbone pouvant alors former des heptagones et des hexagones. Aux défauts s'ajoutent également la présence d'hétéroatomes en bordures des couches de graphène et dans les plans basaux reliés à des atomes de carbone hybridés sp^3 . Dans ces conditions, les feuillets de graphène prennent différentes configurations distordues s'enchevêtrant de manières aléatoires par interactions de Van Der Waals faibles, pour former une structure amorphe - dite non-graphitique - caractérisée par une cristallinité et une densité faible [Ania et Raymundo-Piñero, 2019]. Leur structure est proche de celle des carbones vitreux [Martin *et al.*, 2019](Figure 1-16a).

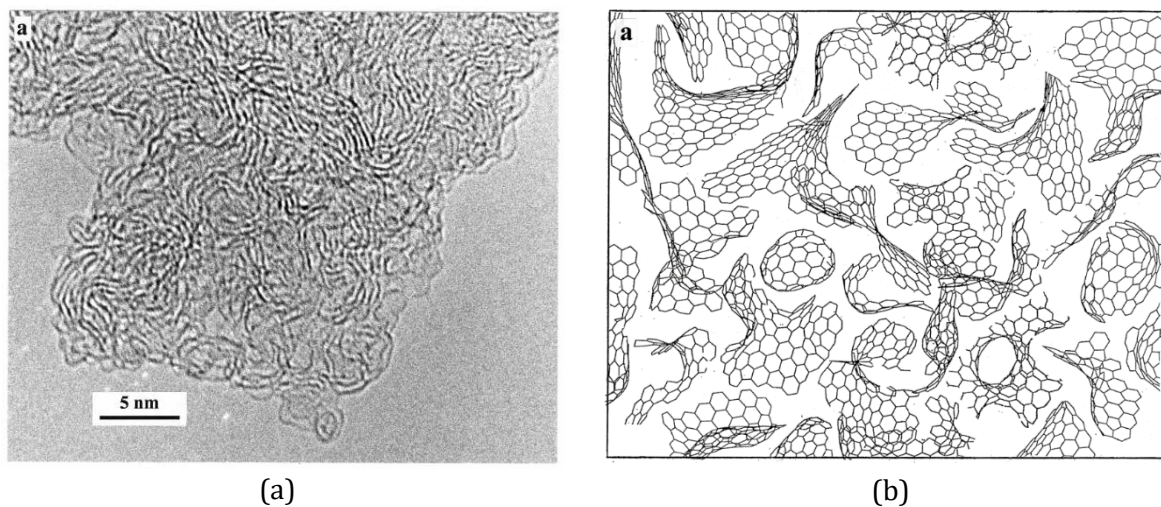


Figure 1-16 : (a) Image MEB d'un carbone vitreux préparé par pyrolyse à 1000°C ; (b) Modèle de structure pour le carbone vitreux proposé par Harris [Harris, 2004].

1.2.2.2. Propriétés texturales

Contrairement au graphite pour lequel l'assemblage compact des feuillets de graphène donne une structure très dense, la configuration aléatoire et désordonnée prise par les feuillets de graphène dans les carbones poreux permet la formation de volumes poreux interconnectés de différentes tailles (Figure 1-16b), illustrés d'une façon très simplifiée dans la Figure 1-17a. Suivant

1.2 Carbones poreux

la nomenclature IUPAC, les macropores sont de tailles supérieures à 50 nm, les mésopores se situent entre 2 et 50 nm et les micropores ont des tailles inférieures à 2 nm. Le terme ultra-micropore existe également pour désigner les pores inférieurs à 0,7 nm. C'est le développement de cette porosité extrêmement développée à l'échelle méso et microporeuse qui confère alors aux carbones activés des capacités d'adsorption pour différents composés liquides ou gazeux. La distribution des tailles de pores est ainsi un facteur important pour la sélectivité des composés adsorbés et leur état physique : le développement des micropores est favorable pour l'adsorption de composés gazeux, tout particulièrement les ultra-micropores pour l'adsorption ciblée de certaines molécules, alors que le développement de mésopores est plus adéquate pour l'adsorption des composés liquide [Inagaki et Kang, 2014] (Figure 1-17b). La présence de groupements fonctionnels en surface des parois des pores influe également sur la sélectivité du type de molécules adsorbées dans les volumes poreux. De manière générale le développement de la texture poreuse et la fonctionnalisation de surface sont directement liés à la nature de l'agent réactif et des conditions d'activation. En particulier, la prépondérance des micropores ou des mésopores dans la distribution des tailles de pores sera dépendante du taux d'imprégnation de la matière brute par l'agent dans le cas de l'activation chimique [Molina-Sabio et Rodríguez-Reinoso, 2004]. Pour l'activation physique, le débit de gaz réactif et le taux de volatilisation du carbone vont définir les volumes de micropores formés durant l'activation [Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006].

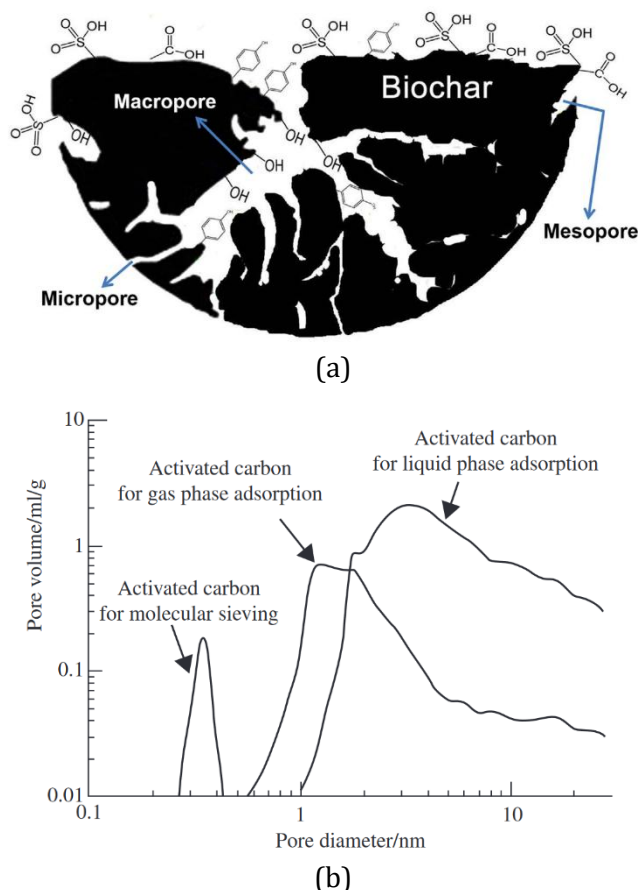


Figure 1-17 : Schéma de la porosité dans un carbone activé et des groupements de surface sur les parois (a) [Lee *et al.*, 2017] ; Distribution des tailles de pores dans les carbones selon leur application (b) [Inagaki et Kang, 2014].

1.2.2.3. Chimie de surface

L'adsorption d'un composé liquide ou gazeux dans un carbone poreux est un processus dans lequel l'adsorbat (le composé) diffuse dans la porosité de l'adsorbant (le carbone) et se fixe sur les parois des pores. La fixation sur les parois est rendue possible par l'étroitesse et la surface très importante des méso et micropores complétée par la présence de sites actifs hauts en énergie, stabilisés par interactions avec l'adsorbat. La fixation sur ces sites actifs peut se produire soit par physisorption impliquant alors des interactions électrostatiques de type Van Der Waals, hydrogène ou π - π , soit par chimisorption, impliquant la formation de liaisons covalentes ou ioniques avec l'adsorbant.

Deux types de sites actifs peuvent être distingués à la surface des pores :

- La forte densité électronique sur les atomes de carbone en surface. Celle-ci est engendrée par les distorsions des feuillets de graphène ainsi que par les défauts dans les cycles aromatiques avec l'absence d'atomes de carbone (carbon vacancy) ou leur réarrangement pour former des pentagones ou des heptagones (stone-wales defects) moins stables. Les

insaturations sur les cycles peuvent également se comporter comme des sites actifs par interactions π - π avec l'adsorbat ou du fait de leur caractère basique (nucléophile).

- La formation de fonctionnalités de surface. Celles-ci sont dérivées d'hétéroatomes incorporés sur les bords des couches de graphène, formant différentes fonctions chimiques. Leur origine peut aussi bien provenir de la matière brute que de l'agent activant. Différentes fonctionnalités sont ainsi dérivées de l'oxygène, de l'azote, du soufre ou du phosphore. Les fonctionnalités les plus courantes se retrouvant ainsi sur les carbones sont dérivées de l'incorporation d'oxygène lors de l'oxydation de la surface à basse température durant l'activation physique ou chimique. Certaines études ont également décrit la fonctionnalisation de surface à partir d'halogènes (chlore, brome, iode) ou de bore [Bandos et Ania, 2006]. Outre les propriétés de physisorption, les fonctionnalités de surface confèrent également des fonctions acides ou basiques permettant la fixation de composés aussi bien électrophiles que nucléophiles. Dans le cas de l'incorporation de l'oxygène, ces fonctions acides sont par exemple apportées par les groupes carboxyle, phénol ou lactone, et chromène, cétone ou pyrone pour les fonctions basiques [Shafeeyan *et al.*, 2010].

De manière générale, la réactivité de surface d'un carbone est directement proportionnelle à sa surface spécifique : plus une surface spécifique est importante et plus le nombre de sites actifs est important. Ainsi le développement des micropores dans un carbone est important pour sa réactivité car le rapport surface/volume très important à cette échelle engendre des surfaces spécifiques particulièrement grandes [Bansal et Goyal, 2005a].

1.2.3. Phénomènes de sorption en phase gaz et liquide

L'adsorption d'un composé dans un carbone dépend à la fois de la taille des pores et de leur réactivité de surface. Quel que soit le type d'interactions, lorsque les molécules du composé sont en contact avec la surface des parois, une partie seulement des molécules est retenue sur la surface (adsorption) alors que les autres sont libérées (désorption). Ce mécanisme perpétuel d'adsorption-désorption de l'adsorbat amène à l'établissement d'un équilibre thermodynamique pour lequel les cinétiques de d'adsorption et de désorption sont égales. Les isothermes d'adsorption permettent pour un système adsorbat-adsorbant de pouvoir déterminer les concentrations en adsorbats à l'équilibre à pression et température fixées, ainsi que le mécanisme d'adsorption dans les pores (volume filling, adsorption monocouche/multicouche...). La cinétique d'adsorption du composé permet de pouvoir obtenir généralement des informations sur le mécanisme d'adsorption et le type d'interactions avec la surface.

1.2 Carbones poreux

1.2.3.1. Adsorption du CO₂

Le développement de carbones poreux pour l'adsorption du CO₂ a déjà fait l'objet de nombreuses études [Zhu *et al.*, 2015 ; Kou et Sun, 2016 ; Zhang *et al.*, 2016a]. La distribution des pores sur les carbones à l'échelle des ultramicropores est considérée comme optimale pour l'adsorption du CO₂ en bénéficiant d'une surface spécifique très importante et de volumes adéquates pour l'immobilisation des molécules de CO₂ [Sevilla et Fuertes, 2011]. Selon Boonpoke et al [Boonpoke *et al.*, 2011], l'adsorption du CO₂ est réalisée dans les ultramicropores de tailles comprises entre 0,26 et 1 nm. Du fait du caractère acide du CO₂, la présence de groupements fonctionnels basiques aide également à améliorer l'adsorption dans les micropores, notamment la fonctionnalisation avec des groupements dérivés de l'azote [Shafeeyan *et al.*, 2010]. Certaines études suggèrent ainsi que les fonctionnalités de surface type pyrrole aident le plus dans la capture du CO₂ parmi les différentes fonctionnalités azotées [Sánchez-Sánchez *et al.*, 2014 ; Chen *et al.*, 2016].

La cinétique d'adsorption du CO₂ sur les sites actifs dans les carbones poreux a été étudiée suivant différents modèles décrits dans la littérature ([Tableau 1-4](#)) :

Les modèles cinétiques de pseudo ordre 1 et 2 décrivant la cinétique d'adsorption proportionnellement au nombre de sites actifs sur la surface [Rashidi *et al.*, 2013 ; Singh et Kumar, 2016].

- Le modèle d'Elovich se basant sur l'hypothèse d'une surface réactive hétérogène sans interactions entre les molécules adsorbées. La cinétique d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la concentration en adsorbat [Rashidi *et al.*, 2013 ; Singh et Kumar, 2016].
- Le modèle cinétique de diffusion intra-particule décrivant la cinétique d'adsorption dans le cas où l'étape de diffusion des molécules dans le carbone est cinétiquement déterminante dans le mécanisme [Rashidi *et al.*, 2013 ; Singh et Kumar, 2016].
- Le modèle d'Avrami décrivant les variations de la cinétique d'adsorption en fonction des modifications sur le mécanisme par la concentration en adsorbat. Ces modifications sur la durée d'adsorption sont décrites par le paramètre n_A [Álvarez-Gutiérrez *et al.*, 2017].
- Le modèle de Bangham décrivant la cinétique d'adsorption en fonction du temps et d'un coefficient n .

Pour l'ensemble de ces modèles, q_t correspond à la masse adsorbée à l'instant t et q_e la masse adsorbée à l'équilibre et k le coefficient cinétique.

1.2 Carbones poreux

Tableau 1-4 : Modèles cinétiques étudiés pour la cinétique d'adsorption du CO₂ et leurs formes linéaires.

Modèle cinétique	Équation	Linéarisation
Pseudo 1 ^{er} ordre	$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$
Pseudo 2 nd ordre	$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$
Elovich	$\frac{dq(t)}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t)$
Diffusion Intra-particule	$q_t = k\sqrt{t}$	$q_t = kt^{0.5} + C$
Avrami	$\frac{dq(t)}{dt} = k_A^{n_A} n_A t^{n_A-1} (q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_A^{n_A} t^{n_A}$
Bangham	$\frac{dq(t)}{dt} = k_B q_e n t^{n-1} \exp(-kt^n)$	$\ln(q_t) = \ln(q_e) + \ln(q_e) kt^n$

1.2.3.2. Adsorption d'eau

Adsorption d'eau vapeur

Les matériaux carbonés possèdent généralement des interactions faibles avec les molécules d'eau, due à la surface apolaire des feuillets de graphène. Celles-ci limitent d'ordinaire l'adsorption d'eau vapeur dans la porosité uniquement par condensation pour des humidités proche de la saturation [Bansal et Goyal, 2005a]. Dans le cas des carbones activés, l'oxydation du carbone par les atomes d'oxygène provenant du précurseur ou de l'agent activant, tend à faire diminuer le caractère hydrophobe du carbone par la formation des fonctionnalités de surface oxygénées sur les parois des pores. Les atomes d'oxygène sont alors capables de fixer les molécules d'eau par l'établissement de liaisons hydrogène fortes permettant l'adsorption d'eau vapeur dans les micropores à faible humidité [Brennan *et al.*, 2001]. Les mesures des isothermes d'adsorption montrent notamment que l'augmentation de la densité des fonctionnalités oxygénées sur les carbones accroît considérablement la quantité d'eau adsorbée pour des humidités inférieures à 20 % ($p/p_0 = 0,2$) [Stoeckli *et al.*, 1983 ; Cossarutto *et al.*, 2001]. À l'inverse, cette quantité diminue fortement à mesure que les fonctionnalités de surface sont désorbées par traitement thermique sur les carbones [Bansal et Goyal, 2005a]. Le mécanisme d'adsorption passe alors par la fixation des molécules d'eau dans les micropores pour des humidités faibles par liaisons hydrogène avec les fonctionnalités de surface, qui facilite ensuite la condensation à plus haute humidité ($0,4 < p/p_0 < 0,5$) par interactions des molécules avec celles déjà adsorbées [Brennan *et al.*, 2001].

Adsorption d'eau liquide

En contact avec de l'eau liquide, l'adsorption passe par un mécanisme de transfert dans la porosité par capillarité depuis la surface. La quantité d'eau liquide adsorbée est alors fortement dépendante également des volumes macro et meso-poreux dans le carbone servant pour le transfert et la rétention jusque dans les micropores. Zhang et You [Zhang et You, 2013] ont

1.2 Carbones poreux

montré que pour des carbones avec des volumes microporeux similaires, la capacité de rétention d'eau était beaucoup plus importante sur ceux possédant des volumes méso et macroporeux développés. Les auteurs ont également reporté une cinétique d'adsorption plus rapide sur ces mêmes carbones. Bikbulatova et al [Bikbulatova *et al.*, 2018] ont obtenu également des capacités de rétention accrues avec l'augmentation du volume poreux total, mais notent toutefois une influence significative du volume de micropores formés sur l'adsorption. Les auteurs constatent malgré tout une cinétique d'adsorption plus rapide sur les carbones avec une mésoporosité plus développée. Aucun des auteurs ne constate toutefois de diminution de la rétention d'eau liquide dans les carbones avec une diminution de la densité des fonctionnalités de surface dans les pores [Zhang et You, 2013 ; Bikbulatova *et al.*, 2018].

1.2.4. Empreinte carbone liée à la fabrication

Grâce à leurs propriétés texturales, les carbones poreux permettent l'adsorption et la rétention du CO₂ dans leur microporosité à pression et température ambiantes. Ces propriétés sont envisagées pour la capture et le stockage du CO₂ atmosphérique au même titre que les matériaux cimentaires. Plusieurs avantages résident alors dans l'utilisation de biomasse comme précurseur pour leur fabrication. D'une part, les émissions de CO₂ sont moins importantes que pour la fabrication à partir de ressources fossiles : Gu et al [Gu *et al.*, 2018] estiment les émissions de CO₂ liées à la fabrication de carbone activé à partir de bois comme deux fois moindre en comparaison de la fabrication à partir de charbon, liées notamment à un coût énergétique plus faible. D'autre part, le carbone biogénique présent dans la biomasse végétale provient du CO₂ incorporé et transformé par photosynthèse durant sa croissance. Là où la décomposition de la biomasse libère à nouveau le carbone biogénique sous forme de CO₂ dans l'atmosphère, la pyrolyse permet de stabiliser chimiquement ce carbone biogénique en carbone minéral dans le biochar formé [Renner, 2007]. Environ 80% du carbone d'un biochar est ainsi considéré comme non-labile permettant de réduire fortement l'empreinte carbone sur les biochars [Roberts *et al.*, 2010 ; Gu *et al.*, 2018]. Roberts et al [Roberts *et al.*, 2010] ont comparé les analyses de cycle de vie de différents biochar préparés à partir de graminée, canne de maïs et de déchets de jardin. En prenant en compte à la fois les émissions de CO₂ pour la fabrication, les teneurs en CO₂ biogénique et les applications dans l'énergie, les auteurs estiment les réductions d'émissions nettes en CO₂ entre 800 et 900 kg de CO₂ par tonne de matière sèche. Woolf et al [Woolf *et al.*, 2010] estiment pour leur part que la production durable de biochar à partir de déchets de biomasse, permettrait de réduire d'environ 12% les émissions actuelles de gaz à effet de serre, en considérant les applications potentielles dans l'énergie et l'amendement des sols, du biochar et des co-produits de pyrolyse. Le biochar a en outre été identifié par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) en 2022 [Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023]

1.2 Carbones poreux

comme une des solutions au service de la lutte contre le dérèglement climatique du fait de son potentiel de séquestration du carbone à long terme et de ses multiples co-bénéfices.

1.2.5. Utilisation des carbones poreux dans les matériaux cimentaires

Du fait du large spectre de composés liquides ou gazeux capable d'être adsorbé dans leur texture poreuse, l'incorporation de matériaux en carbone (biochar et carbones poreux) dans les bétons a déjà fait l'objet de plusieurs études dans le but de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques des bétons [S *et al.*, 2019 ; Akinyemi et Adesina, 2020 ; Aman *et al.*, 2022].

Propriétés thermiques et résistance au feu :

L'utilisation des carbones a été étudiée pour améliorer les propriétés thermiques, notamment de résistance au feu des matériaux en béton. La principale problématique réside dans les phénomènes de déshydratation des hydrates du ciment et du transfert d'eau qui s'ensuit sous l'effet d'une température très élevée, entraînant l'écaillage du béton, la perte d'adhérence avec les granulats, ainsi que l'éclatement de la pâte au sein de la structure sous l'effet de la pression de vapeur d'eau créée. Di Tommaso et Bordonzotti [Di Tommaso et Bordonzotti, 2016] observent une diminution de la profondeur d'écaillage sous l'effet d'une forte température sur des bétons hautes performances, avec des dosages croissant de carbone activé. Gupta *et al.* [Gupta *et al.*, 2019, 2020] ont étudié les propriétés mécaniques de béton incorporant du biochar à 300 et 500 °C et observent une diminution de la résistance mécanique moins importante pour les échantillons incorporant du biochar. Selon les auteurs, l'amélioration de la résistance à la température peut être le résultat de l'adsorption de l'eau issue de la déshydratation du ciment, dans les pores du carbone, limitant l'accroissement de la pression interne dans les pores du ciment. D'autres études montrent également une diminution de la conductivité thermique des bétons avec l'ajout de carbone, s'expliquant par les propriétés isolantes de ces derniers [Mensah *et al.*, 2021].

Microstructure et propriétés mécaniques :

Différentes études montrent que l'incorporation de carbone dans les matériaux en béton modifie la microstructure de la matrice cimentaire durant l'hydratation. Gupta *et al.* [Gupta *et al.*, 2021] observent ainsi une réduction de la porosité formée après hydratation. Les auteurs suggèrent que les propriétés de surface (fonctionnalités de surface, rugosité) des carbones permettent de réduire la porosité de la matrice par effet de filler dans les pores et par un renforcement de l'adhérence de la pâte de ciment autour des carbones grâce aux liaisons de Van Der Waals formées entre les particules de ciment et les fonctionnalités de surface sur les carbones. D'autre part, les capacités de rétention d'eau des carbones du fait de leur porosité, permettent également d'accroître la densité de la matrice en accentuant l'hydratation de la pâte par mécanisme de cure interne (Figure 1-18) [Gupta et Kua, 2018 ; Wang *et al.*, 2020].

1.2 Carbones poreux

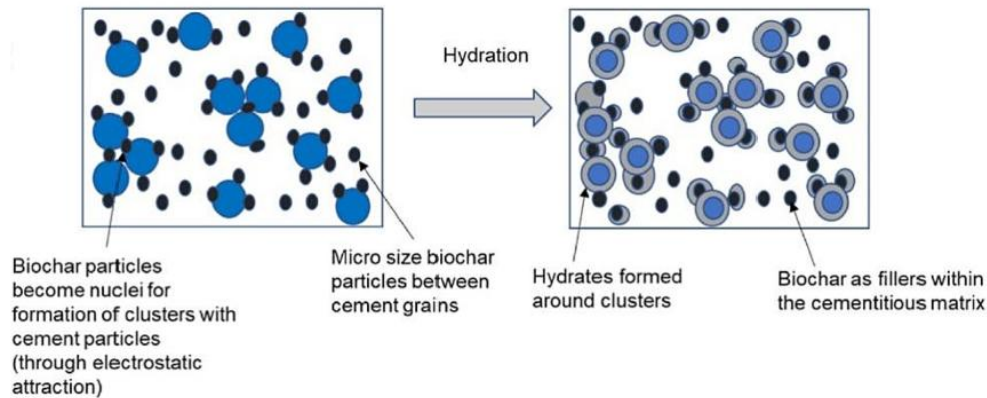


Figure 1-18 : Schéma illustrant l'effet de micro-particules de carbone sur le mécanisme de développement des hydrates pendant l'hydratation du ciment [Gupta *et al.*, 2021].

Les effets de l'ajout de carbone sur la densification de la microstructure renforcent de fait les propriétés mécaniques des matériaux durant l'hydratation. Gupta et al [Gupta et Kua, 2018 ; Gupta *et al.*, 2018, 2019, 2020, 2021] obtiennent un renforcement plus important des résistances mécaniques en compression, tension et flexion avec l'hydratation sur les mortiers contenant du carbone. Ces gains en résistance sont particulièrement importants lorsque les carbones ont été préalablement imbibés [Gupta et Kua, 2018]. Certaines études montrent également des améliorations des propriétés mécaniques des bétons avec du carbone soumis à une carbonatation accélérée pendant leur période de cure, grâce à la densification de la microstructure engendrée par la formation de carbonate de calcium pendant la phase de durcissement [Praneeth *et al.*, 2020 ; Wang *et al.*, 2020 ; Yang et Wang, 2021 ; Chen *et al.*, 2022 ; Kua et Tan, 2023 ; Gunn *et al.*, 2024]. Praneeth et al [Praneeth *et al.*, 2020] ont ainsi étudié les résistances en compression de bétons avec différentes teneurs en carbone, hydratés sous atmosphère saturée en CO_2 . Les auteurs observent une augmentation nette de la résistance avec des dosages en carbone entre 2 et 4% (Figure 1-19). Wang et al [Wang *et al.*, 2020] obtiennent également des résultats comparables avec l'ajout de 1% et 2% de carbone. Les auteurs notent toutefois qu'une teneur en carbone supérieure à 5% entraîne une diminution nette de la résistance mécanique, à cause des faiblesses structurelles engendrées par un trop grand nombre de particules de carbone dans la structure.

1.2 Carbones poreux

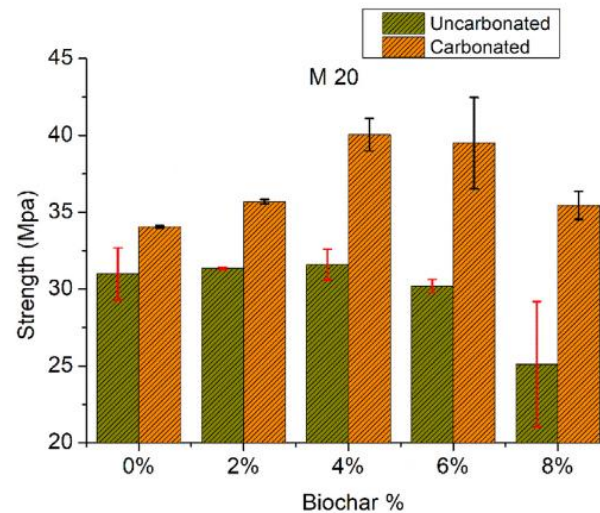


Figure 1-19 : Évolution de la résistance mécanique en compression à 3 jours d'hydratation sur des éprouvettes de mortier carbonaté avec différents dosage en carbone [Praneeth *et al.*, 2020].

Séquestration des gaz polluants :

Praneeth et al [Praneeth *et al.*, 2020] suggèrent que les particules de carbone exercent un effet synergique sur séquestration du CO_2 et la carbonatation de la matrice cimentaire au vu du renforcement plus important des propriétés mécaniques, observé avec l'ajout de carbone. Yang et Wang [Yang et Wang, 2021] ainsi que Flórez et al [Flórez *et al.*, 2019] observent notamment un front de carbonatation évoluant plus rapidement avec une teneur croissante en carbone ajouté dans des échantillons de mortier. De ce fait, l'utilisation de carbone poreux pour permettre à la fois d'améliorer les propriétés des bétons tout en leur conférant des propriétés dépolluantes par séquestration du CO_2 , commencent à susciter un certain intérêt, avec un nombre croissant de publications traitant du sujet depuis ces cinq dernières années dans un contexte de réduction des émissions de GES et de développement de matériaux plus durables [Liu *et al.*, 2022]. Celles-ci s'inscrivent dans la droite lignée d'autres travaux s'étant intéressés par le passé, à utiliser des matériaux en carbone dans les bétons pour accroître la séquestration des NO_x par réaction alcaline avec les hydrates de ciment [Horgnies *et al.*, 2012, 2014, 2015 ; Di Tommaso et Bordonzotti, 2016]. Dans le cas de la séquestration du CO_2 , plusieurs facteurs sont avancés pour expliquer le renforcement de la carbonatation avec l'incorporation du carbone, telle que le degré d'hydratation plus élevé et la teneur en eau libre dans la porosité de la matrice cimentaire ainsi que des effets sur la diffusion du CO_2 dans la structure, amenant à des quantités de CaCO_3 précipité plus importantes [Liu *et al.*, 2022]. Toutefois, la plupart des études réalisées dans ce domaine se sont concentrées jusqu'à présent sur l'ajout du carbone comme filler pour le renforcement des propriétés mécaniques par carbonatation accélérée pendant la cure ; la séquestration du CO_2 n'étant étudiée que comme un aspect secondaire pour réduire l'empreinte carbone des matériaux cimentaires et valoriser les déchets de biomasse comme addition minérale. Aussi l'utilisation des

1.3 Analyse de cycle de vie

matériaux cimentaires incorporant du carbone, en tant que matériaux « dépolluants » comme fonction première doivent encore faire l'objets d'études approfondies, notamment en considérant les effets de la carbonatation sur les teneurs séquestrées en CO₂ pendant la durée de vie des matériaux et par l'ajout de particules de carbone plus grosses pour accroître les propriétés d'adsorption du CO₂ à l'intérieur.

1.3. Analyse de cycle de vie

L'industrie du BTP fait partie des secteurs les plus polluants au monde : celle-ci représente environ 10% des émissions de gaz à effet de serre (GES) à l'échelle mondiale et la fabrication des matériaux en béton en est responsable pour plus de la moitié. Le ciment qui ne représente en moyenne que 10 à 20% de la composition d'un béton en est la principale cause : la décarbonatation des roches pendant la calcination du cru à très haute température pour obtenir le clinker et la demande en énergie liée à l'ensemble du processus de fabrication entraînent des émissions de GES particulièrement importantes. Environ 700 kg de CO₂ sont émis par tonne de ciment fabriqué [Cao *et al.*, 2020]. En parallèle, la prise en compte du CO₂ adsorbé par carbonatation du ciment pendant la durée de service du béton, et sur les granulats après démolition, permet de limiter en partie l'empreinte carbone liée à la fabrication [Pade et Guimaraes, 2007 ; Cao *et al.*, 2020]. Dans ce contexte, la réalisation d'analyses de cycle de vie (ACV) s'avère donc nécessaire pour pouvoir estimer l'impact environnemental global des matériaux en béton en prenant en compte les émissions liées à leur fabrication et les atténuations liées à l'adsorption du CO₂.

1.3.1. Définition et méthodologie

L'analyse de cycle de vie (ACV) est une méthode permettant d'évaluer les impacts énergétique et environnementaux consécutifs au cycle de vie d'un bien matériel ou d'un service. Pour se faire, l'analyse se base sur les impacts générés par les étapes clés de la vie d'un produit, depuis sa création à son utilisation (*cradle-to-gate*) ou jusqu'à mise hors service et sa mise en décharge ou son recyclage (*cradle-to-grave*). Le principe méthodologique d'une étude d'ACV est issu de la norme ISO 14040:2006 et repose sur 4 étapes importantes :

- La définition des objectifs et du champ de l'étude. Cette étape regroupe les buts recherchés par l'étude, le public visé, la définition de la fonction et l'unité fonctionnelle du produit et des flux de références (quantité du produit et consommables utilisés par le produit) associés, ainsi que les paramètres environnementaux. À cela s'ajoute également la définition du système étudié et ses frontières dans lequel évolue le produit ainsi que les différents processus élémentaires qui composent le système.

1.3 Analyse de cycle de vie

- L'inventaire du cycle de vie, consistant à collecter, répertorier et quantifier l'ensemble des sources d'impact constituant les flux élémentaires entrants et sortants (ressources énergétiques et matérielles consommées, émissions et déchets rejetés...) au sein d'une étape du cycle appelée processus élémentaire. Pour chaque source d'impact, les données recueillies pour les différentes étapes sont ensuite agrégées pour obtenir l'impact total (émissions totales de CO₂, énergie cumulée pour chaque source...)
- L'évaluation de l'impact du cycle de vie. Le but est d'évaluer suivant différentes catégories d'impact les effets sur l'environnement des différentes sources répertoriées et quantifiées dans l'inventaire du cycle de vie. De nombreuses catégories existent dont les plus courantes sont le changement climatique, l'appauvrissement de la couche d'ozone, l'appauvrissement des ressources biotiques et abiotiques, l'impact écotoxicologique, l'acidification et l'eutrophisation.
- L'interprétation du cycle de vie combinant les résultats obtenus sur l'inventaire et l'évaluation des impacts environnementaux. L'interprétation permet alors de vérifier si les résultats obtenus sont en accord avec les objectifs et le champ de l'étude.

1.3.2. Analyses sur les matériaux en béton

1.3.2.1. Analyse sur la fabrication des Ciments

L'analyse sur la fabrication des ciments est généralement réalisée en considérant les impacts produits par l'extraction et la collecte des matières premières, leur transport jusqu'en cimenterie et les processus de fabrication des différents constituants (clinker, ajouts cimentaires, gypse...) jusqu'à la préparation finale du ciment. Josa et al [Josa *et al.*, 2004, 2007] ont comparé les résultats des ACV réalisées sur différents ciments fabriqués en Europe. L'ATILH réalise régulièrement les déclarations environnementales de produit (DEP) des ciments produits en France selon la norme NF EN 15804. Les études montrent que les impacts environnementaux sont plus faibles pour la production des ciments composites en comparaison du ciment portland. Les effets sur le réchauffement climatique sont particulièrement atténués du fait de la teneur plus faible en clinker limitant les émissions de CO₂ libérées liées à la calcination du cru et aux énergies fossiles utilisées pour le fonctionnement des fourneaux ([Tableau 1-5](#)). Les ajouts cimentaires tels que les laitiers ont des empreintes considérablement plus faibles, étant issus du recyclage de co-produits industriels. Quelle que soit le lieu de fabrication du ciment, les résultats donnent généralement un impact climatique sur le CEM I autour de 800-1000 kg CO₂ eq/t contre 200-400 kg CO₂ eq/t pour les ciments aux laitiers à différents niveaux de substitution [Josa *et al.*, 2007 ; Salas *et al.*, 2016]. En plus des gaz à effets de serre, les ciments composites limitent également les effets sur

1.3 Analyse de cycle de vie

l'acidification et l'eutrophisation des sols et de l'eau en diminuant principalement les émissions de NO_x libérées par les carburants utilisés pour le fonctionnement des fourneaux.

Tableau 1-5 : Impacts environnementaux et énergie non renouvelable consommée pour la production des ciments.

Ciment	Clinker (%)	Changement climatique (kg CO ₂ eq/t)	Acidification (kg SO ₂ eq/t)	Eutrophisation (kg PO ₄ eq/t)	Energie conso. (MJ/t)	Origine/ Source
CEM I	95-100	881	1,53	0,21	4385	France/ATILH (2022)
CEM III/A	35-64	494	0,93	0,128	3098	
CEM III/B	20-34	361	0,722	0,0997	2742	
CEM I	95-100	853	1,89	0,335	-	Pays-Bas/ [Josa <i>et al.</i> , 2007]
CEM III/B	20-34	212-134	0,71-0,63	0,111-0,052	-	

1.3.2.2. Analyse sur la production des granulats naturels et recyclés

Les analyses de cycle de vie pour la production des granulats englobent généralement l'extraction depuis la carrière pour les granulats naturels ou la collecte et le tri sur chantier pour les granulats recyclés, le transport en usine pour concassage et tamisage suivis du transport sur le site de construction. L'UNPG réalise les DEP sur les granulats naturels et recyclés produits en France. Contrairement aux ciments, les impacts de production des granulats sont beaucoup plus faibles mais sont néanmoins très différents d'une étude à l'autre (Tableau 1-6). La principale origine dans la différence d'impact environnemental des granulats réside dans la consommation d'énergie liées aux phases de transport et de transformation des granulats en usine : suivant l'aire géographique et le mix énergétique utilisé, les impacts peuvent être considérablement modifiés. Hossain et al [Hossain *et al.*, 2016] estiment ainsi que les phases de transport sont responsable à environ 70% des impacts répertoriés pour les granulats naturels et recyclés. Dans le cas des granulats recyclés, Les auteurs estiment que les impacts calculés pour le transport et à la transformation lors de la production sont un peu plus élevés que les granulats naturels, mais sont toutefois globalement atténués par les impacts évités avec le recyclage des déchets du bâtiment d'origine en granulats recyclés, au lieu de leur enfouissement. Blengini et Garbarino [Blengini et Garbarino, 2010] considèrent pour leur part que les émissions évitées par le recyclage des granulats au lieu de l'enfouissement permettent d'obtenir des impacts environnementaux négatifs pour la plupart des catégories d'impact, notamment sur le changement climatique.

1.3 Analyse de cycle de vie

Tableau 1-6 : Impacts environnementaux et énergie non-renouvelable consommée pour la production des granulats naturels et recyclés.

Granulats	Changement climatique (kg CO ₂ eq/t)	Acidification (kg SO ₂ eq/t)	Eutrophisation (kg PO ₄ eq/t)	Energie conso. (MJ/t)	Origine/ Source
Naturels (roches massive - meubles)	2,60 – 2,75	0,0147 – 0,0158	0,00308 – 0,00571	71,4 – 77,3	France/ UNPG
Recyclés	1,50	0,00968	0,00208	31,9	
Naturels (fins - gros)	33 - 32	1,12 – 1,46	0,0007	341-496	Hong Kong / [Hossain <i>et al.</i> , 2016]
Recyclés (fins - gros)	12 - 11	1,11 – 1,08	0,0003	235-211	

1.3.2.3. Analyses sur la fabrication des bétons ordinaire et à contenu recyclé

Les analyses sur la fabrication des bétons est réalisée en considérant les impacts pour la production et le transport des différents composants (sable, gravier, ciment, eau) ainsi que leurs proportions dans la formulation. Serres *et al.* [Serres *et al.*, 2014] ont étudié l'analyse de cycle de vie pour la fabrication de béton traditionnel et à contenu recyclé. Les auteurs ont considéré les fabrications à partir de ciment CEM I et l'ajout d'adjuvant pour la formulation avec des granulats recyclés. Les granulats naturels et recyclés ont été ajoutés dans des proportions permettant d'obtenir la même classe de résistance pour les bétons ordinaires et à contenu recyclé. Les résultats obtenus montrent une diminution nette des impacts et de l'énergie consommée pour les bétons à contenu recyclé (Tableau 1-7). Les auteurs notent toutefois que l'utilisation d'adjuvant pour compenser l'adsorption d'eau par les granulats augmentent les effets sur l'acidification.

Tableau 1-7 : Impacts environnementaux et énergie non renouvelable consommée pour la production des granulats [Serres *et al.*, 2014].

Béton avec CEM I	Changement climatique (kg CO ₂ eq/m ³)	Acidification (kg SO ₂ eq/m ³)	Eutrophisation (kg PO ₄ eq/m ³)	Energie conso. (MJ/m ³)
Ordinaire (granulats fins et grossiers)	444	0,86	0,22	2140
Recyclé (granulats fins et grossiers)	335	1,22	0,13	1390

1.3.3. Analyse sur la fabrication des carbones

Les analyses de cycle de vie sur la fabrication des carbones (carbone activé et biochar) ont fait l'objet de nombreuses études dont les résultats varient considérablement suivant le type de précurseur employé, le type d'activation réalisé, les différentes phases considérées pour la fabrication (transport et transformation de la matière précurseur, pyrolyse, activation...) et les

1.4 Objectifs de la thèse

différents impacts potentiellement évités. Dans le cas de la biomasse, la comparaison des résultats pour la fabrication entre le biochar et les carbones activés montrent que les impacts environnementaux et l'énergie consommée sur les carbones activés sont beaucoup plus importants [Hjaila *et al.*, 2013 ; Arena *et al.*, 2016 ; Gu *et al.*, 2018] avec notamment des émissions totales de GES positives en comparaison des biochars, dont les émissions de GES sont majoritairement négatives [Roberts *et al.*, 2010 ; Hammond *et al.*, 2011 ; Bartocci *et al.*, 2016]. Alhash et Aktas [Alhashimi et Aktas, 2017] ont répertorié les résultats de différentes études pour la demande en énergie et l'impact sur le changement climatique : en moyenne la demande en énergie et l'impact sur le changement climatique avec le biochar sont respectivement de 6,1 MJ/kg et -0,9 kgCO₂eq/kg alors qu'ils sont en moyenne de 97MJ/kg et 6,6kgCO₂eq/CO₂. Dans le cas des biochars, les émissions de GES liées à la fabrication sont largement compensées par les émissions évitées par les applications dans l'amendement des sols ou comme combustible, et par le carbone biogénique contenu dans la biomasse stabilisé par la pyrolyse dans le biochar. A l'inverse, les émissions liées à l'activation pour la formation du carbone activé donnent des émissions totales en GES beaucoup plus importantes dépassant les émissions évitées (Tableau 1-8). Hjaila et al [Hjaila *et al.*, 2013] estiment ainsi que l'imprégnation avec l'agent activant représente une majorité des impacts observés dans plusieurs catégories, notamment l'acidification, l'eutrophisation et l'écotoxicité. L'impact additionnel de l'activation sur le changement climatique est estimé comparable à celui occasionné par la pyrolyse de la biomasse.

Tableau 1-8 : Impacts environnementaux sur différents biochars et comparaison avec le carbone activé [Moreira *et al.*, 2017].

Carbone	Changement climatique (kg CO ₂ eq/kg)	Acidification (kg SO ₂ eq/kg)	Eutrophisation (kg PO ₄ eq/kg)	Conso. Énergies fossiles (kg pétrole eq/kg)
Biochar (déchets de jardin)	-1,34	-0,0242	0,00114	-0,53
Biochar (canne de maïs)	-3,42	-0,0444	0,000721	-1,19
Biochar (copeaux de bois)	-3,57	-0,0685	0,0000132	-2,01
Carbone activé	1,44	0,0025	0,0000999	0,17

1.4. Objectifs de la thèse

En résumé, l'étude bibliographique a montré que la carbonatation des matériaux cimentaires est un procédé permettant la séquestration du CO₂ atmosphérique, en dépit d'une réduction de la perméabilité des matériaux et d'une cinétique ralentissant au cours du temps. Outre l'effet bénéfique sur l'environnement, la minéralisation du CO₂ par carbonatation permet un renforcement notable des propriétés mécaniques, notamment pour l'utilisation de granulats

1.4 Objectifs de la thèse

recyclés. L'incorporation de matériaux en carbone a également fait l'objet de plusieurs études démontrant leur impact positif pour les transferts liquide et gazeux dans la matrice cimentaire, améliorant différentes propriétés physiques (mécanique, thermique...) des matériaux cimentaires durant l'hydratation.

Dans le cadre de cette thèse, les travaux ont donc étudié la possibilité d'accroître la séquestration du CO₂ atmosphérique par carbonatation pendant la durée de services des matériaux cimentaires via l'incorporation de différents carbones poreux. Suivant les caractéristiques physiques des carbones poreux étudiés, différents aspects relatifs à leur incorporation dans les matériaux cimentaires ont été investigués :

- Le développement de la matrice cimentaire et des propriétés physiques des matériaux après hydratation et leur évolution pendant la carbonatation.
- L'avancement de la carbonatation et des quantités de CO₂ fixé au cours du temps par précipitation du CaCO₃ dans les matériaux.
- L'influence du type de ciment employé dans les matériaux et des quantités de carbone poreux incorporées.
- L'influence des conditions environnementales (température, humidité relative, concentrations ambiantes en CO₂) sur la carbonatation naturelle des matériaux.
- L'impact environnemental pour la fabrication des matériaux et l'incidence des quantités de CO₂ fixé par carbonatation pendant la durée de service sur leur empreinte carbone globale.

Chapitre 2. Matériaux et méthodes

2.1. Présentation des matériaux composites

Pour ces travaux de thèse, plusieurs familles de matériaux composites ont été préparées et réparties en différentes séries : une première servant de matériaux « preuve de concept », comprenant du ciment avec des GBR de 5 à 7 mm ; une deuxième de type mortier incluant les GBR sous forme de sable (0-4mm) ainsi qu'une troisième de type béton mélangeant des GBR sous forme de sable et de gravier (0-4 et 4-12mm) avec le ciment. Enfin une dernière famille comprenait des pâtes de ciment. Pour chaque famille, les formulations préparées ont consisté en une formulation de référence sans carbone et différentes formulations avec les carbones poreux.

2.1.1. Constituants des matériaux

2.1.1.1. Ciment

Les matériaux composites ont été préparés à partir d'un ciment CEM I fabriqué à Saint-Pierre La Cour, composé à 98% en clinker ou d'un ciment CEM III/C, fabriqué à Lumbres, composé à 15% de clinker et à 82% de laitier de haut-fourneau. Leurs fiches techniques respectives sont données en Annexe A. Les caractéristiques et la composition chimique sur ces deux ciments sont reportées le [Tableau 2-1](#).

2.1 Présentation des matériaux composites

Tableau 2-1 : Caractéristiques physiques et composition chimique des ciments CEM I et CEM III/C utilisés.

Caractéristiques physiques		CEM I	CEM III/C
Masse volumique (g.cm ⁻³)		3,14	2,92
Surface spécifique (blaine) (cm ² .g ⁻¹)		4735	4500
Constituants/Oxydes ¹		CEM I (%)	CEM III/C (%)
Sodium	Na ₂ O	1,6	1,5
Magnésium	MgO	1,7	6,7
Aluminium	Al ₂ O ₃	4,33	8,61
Silice	SiO ₂	15,74	25,8
Phosphore	P ₂ O ₅	0,08	-
Chlore	Cl ⁻	-	0,06
Potassium	K ₂ O	1,01	0,89
Calcium	CaO	67,3	49,54
Titane	TiO ₂	0,32	0,71
Manganèse	MnO	0,05	0,2
Fer	Fe ₂ O ₃	4,01	0,94
Soufre	SO ₃	3,58	4,74
Strontium	SrO	0,08	0,08
Baryum	BaO	-	0,08
Phase anhydre		CEM I (%)	CEM III/C (%)
C ₃ S		64	60,5
C ₂ S		13	-
C ₃ A		9	9,4
C ₄ AF		9	10,4

¹ Obtenue par Fluorescence X

2.1.1.2. GBR

Les matériaux composites étudiés ont été fabriqués avec différents granulats de béton recyclés (GBR) : des granulats notés GBR1 utilisés en fraction 5-7 mm pour les matériaux « preuve de concept », des granulats recyclés notés GBR2 en fraction 0-4mm pour les mortiers, et enfin des granulats notés GBR3 utilisés en fraction 0-4 et 4-12mm pour les bétons (Figure 2-1). Les GBR1 et 2 sont issus de centres de valorisation régionaux et fournis respectivement par les entreprises CONSOLIS et Lafarge. Les GBR3 ont été fabriqués en laboratoire à partir d'anciennes éprouvettes de béton fabriquées avec du ciment CEM I, CEM II et CEM III. Celles-ci ont été concassées et broyées aux granulométries désirées avant d'être mélangées ensemble pour chaque coupe, de manière homogène.

2.1 Présentation des matériaux composites

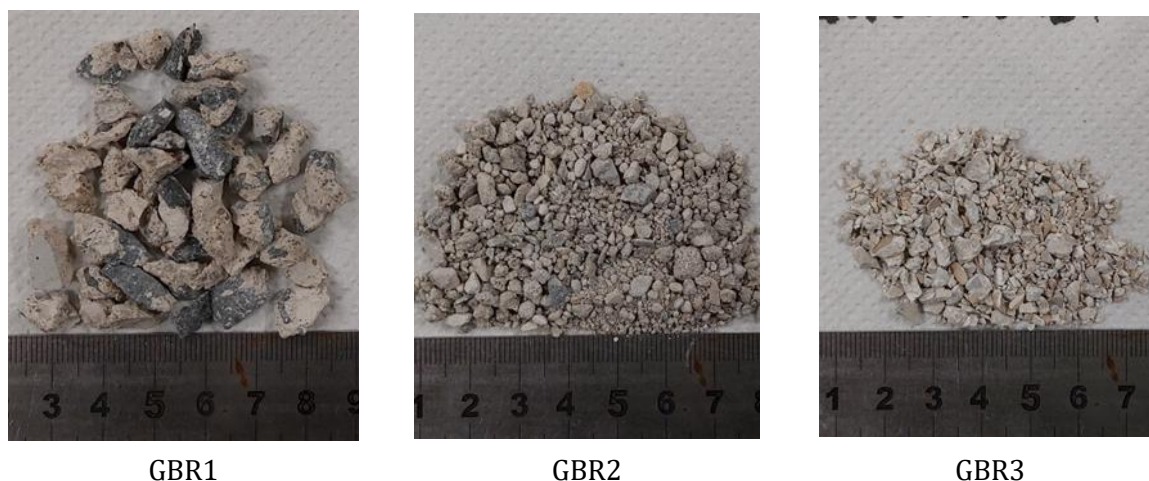


Figure 2-1 : GBR utilisés dans les formulations des matériaux.

2.1.1.3. Carbones poreux

Pour la fabrication des matériaux composites, différents carbones poreux, notés BC, CA1 et CA2, ont été étudiés (Tableau 2-2) :

Carbone BC

Le carbone BC est un carbone poreux assimilable à du biochar car il est préparé au laboratoire, à partir de tiges d'algues brunes « *Lessonia Negriscens* » pyrolysées à 750°C pendant 3h sans étape d'activation, puis lavées à l'eau distillée. La principale spécificité avec ce précurseur végétal réside dans sa capacité à s'auto-activer à haute température, grâce à sa composition riche en métaux alcalino-terreux, notamment le sodium contenu dans les alginates de sodium, entraînant l'oxydation du carbone à haute température, accroissant la micro et méso-porosité du biochar [Raymundo-Piñero *et al.*, 2009 ; Bichat *et al.*, 2010]. Le biochar poreux ainsi fabriqué a été utilisé en morceaux de tailles comprises entre 5 et 7 mm (Figure 2-2).

Carbone CA1

Le carbone poreux CA1 est un carbone activé commercial (gamme Envirocarb®, Chemviron A Kuraray Company) fabriqué à partir de houille bitumineuse, se présentant sous forme de pellets d'environ 3 mm de diamètre (Figure 2-2).

Carbone CA2

Le carbone poreux CA2 est un carbone activé commercial (gamme Envirocarb®, Chemviron A Kuraray Company) fabriqué à partir d'écorce de noix de coco, se présentant sous forme de particules grossières de 3,5 mm en moyenne (Figure 2-2).

2.1 Présentation des matériaux composites

Tableau 2-2 : Type et morphologie des carbones poreux utilisés dans les formulations des matériaux.

	BC	CA1	CA2
Précurseur	Algues	Houille bitumineuse	Noix de coco
Morphologie	Morceaux 5-7 mm	Pellets 3 mm	Particules 3,5 mm



BC



CA1



CA2

Figure 2-2 : Carbones poreux utilisés dans les formulations des matériaux.

2.1.2. Formulations des matériaux composites

2.1.2.1. Formulations des différentes séries de matériaux

Les formulations ont été développées à partir des 3 constituants indiqués plus haut : les ciments CEM I et CEM III/C, les granulats de béton recyclés et les carbones poreux. Plusieurs séries de matériaux composites ont été fabriquées selon le type de ciment, de GBR, du carbone étudié et des proportions employées ([Tableau 2-3](#)).

Tableau 2-3 : Composition des formulations pour chaque série fabriquée.

	Série CI	Série MI	Série MIII	Série BIII	Série PC
Formulation	Composite	Mortier	Mortier	Béton	Pâte de ciment
Ciment	CEM I	CEM I	CEM III/C	CEM III/C	CEM I & III/C
GBR	GBR1 (5-7 mm)	GBR2 (0-4 mm)	GBR2 (0-4 mm)	GBR3 (0-4mm et 4-12 mm)	-
Carbone poreux	BC	CA1 CA2	CA1 CA2	CA1 CA2	CA1 CA2

Pour l'ensemble des séries, les formulations employées intègrent un matériau sans carbone poreux, servant comme référence pour la comparaison avec les matériaux contenant du carbone. Dans toutes les formulations, la quantité de carbone poreux a été ajoutée en substitution d'une quantité équivalente de GBR.

2.1 Présentation des matériaux composites

Série CI

La série CI correspond aux matériaux « preuve de concept ». La formulation utilisée se base sur l'utilisation de 508 kg.m^{-3} CEM I et de 623 kg.m^{-3} de GBR1, pour un rapport E/C de 0,4. Le biochar poreux BC a été étudié ici. Pour cette formulation, la teneur en carbone ajoutée a été fixée à hauteur d'environ 20% du volume de ciment et le volume de carbone a été ajouté en substitution d'un volume équivalent de GBR. Du fait de la masse volumique très faible du biochar (voir 3.2.1) les proportions ajoutées ne représentent dans ces conditions que 13 kg.m^{-3} de matériau (Figure 2-3).

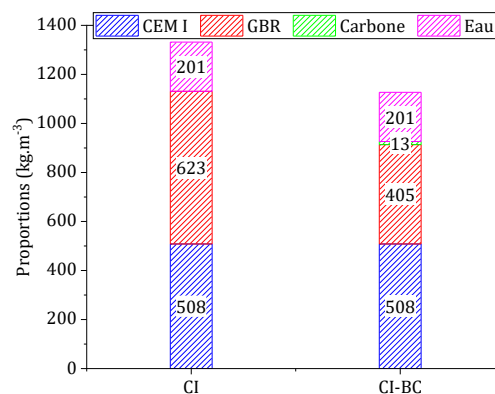


Figure 2-3 : Proportions des constituants (en kg.m^{-3} de matériau) utilisés pour la série CI.

Séries MI et MIII

Les formulations sur les séries MI et MIII ont été réalisées à partir des proportions prescrites pour la fabrication de mortiers normalisés (NF EN 196-1), soit 3 mesures de sable pour 1 mesure de ciment et un rapport E/C de 0,5. Pour la série MI, les formulations ont utilisé le ciment CEM I et les formulations pour la série MIII ont utilisé le CEM III/C, toutes les deux à hauteur de 418 kg.m^{-3} . Pour les deux formulations, les GBR2 en fraction 0-4 mm ont été utilisés à hauteur de 1229 kg.m^{-3} . Les carbones activés CA1 et CA2 ont été étudiés avec les deux séries, ainsi que le biochar BC pour la série MIII. De manière à garder un ratio sable/ciment proche de celui de la référence avec ces formulations, les quantités de carbone ont été ajoutées en substitution d'une masse équivalente de GBR, soit 5 kg.m^{-3} avec le BC et 21 kg.m^{-3} avec les CA1 et CA2 (Figure 2-4). Les carbones activés ayant des masses volumiques plus élevées que le biochar (voir 4.2.1), les volumes équivalents aux masses ajoutées restent toutefois similaires avec le biochar dans ces conditions : les volumes ajoutés correspondent ici à environ 14% du volume de ciment avec le BC et CA1, et 16% du volume de ciment avec le CA2.

2.1 Présentation des matériaux composites

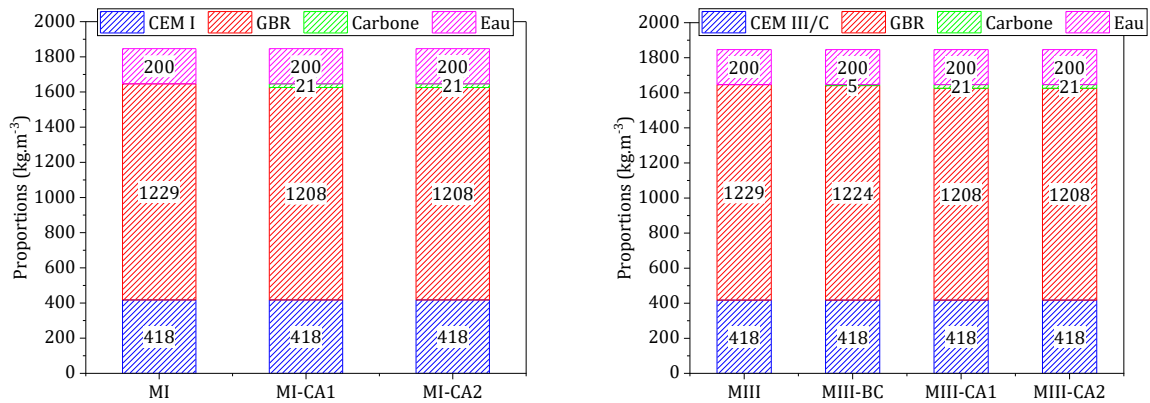


Figure 2-4 : Proportions des constituants (en kg.m⁻³ de matériau) utilisés pour les séries de mortier MI et MIII.

Série BIII

Les formulations sur la série BIII se sont basées sur une formulation classique de béton. 345 kg.m⁻³ de CEM III/C ont été utilisés avec 1770 kg.m⁻³ de GBR3 constitués à 52% avec la fraction 0-4 mm et 48% avec la fraction 4-12 mm. Le rapport E/C a été fixé à 0,53. Les carbones CA1 et CA2 ont été étudiés sur cette série. Comme pour les séries de mortier, les teneurs en carbone ajoutées ont été fixées à environ 5% de la masse de ciment (14-16% en volume), substituées à une masse équivalente de GBR en fraction 0-4 mm, soit 17 kg.m⁻³ de carbone ajouté (Figure 2-5).

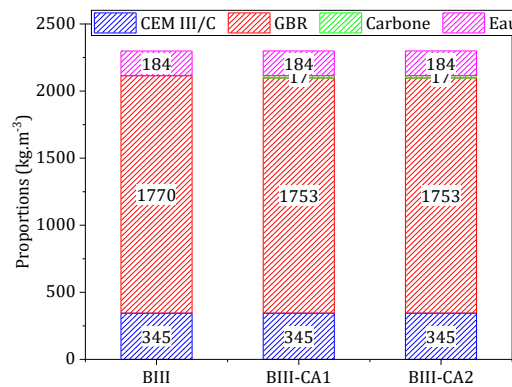


Figure 2-5 : Proportions des constituants (en kg.m⁻³ de matériau) utilisés pour la série béton BIII.

Série PC

La série PC désigne les formulations de pâte de ciment. Celles-ci ont été réalisées avec du CEM I (PCI) et du CEM III/C (PCIII) et un rapport E/C fixé à 0,35. Pour chaque ciment, les carbones CA1 et CA2 ont été étudiés avec une teneur fixée à 5% de la masse de ciment.

2.1 Présentation des matériaux composites

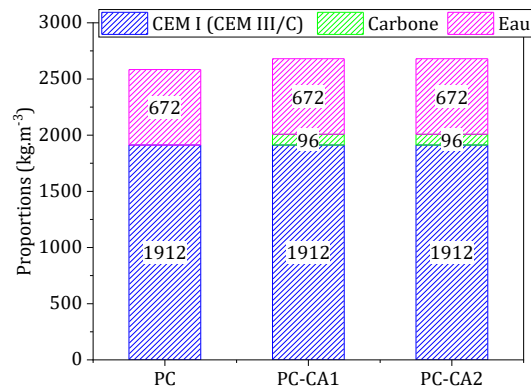


Figure 2-6 : Proportions des constituants (en kg.m⁻³ de matériau) utilisés pour les pâtes de ciment.

2.1.2.2. Fabrication et conservation

Pour la fabrication des matériaux incorporant les carbones poreux, du fait de leur caractère hydrophile et de leur pouvoir absorbant en eau important, ces derniers ont été préalablement immergés dans de l'eau jusqu'à saturation (~1 h) de manière à éviter l'adsorption d'eau de gâchage durant la préparation, faussant le rapport E/C. Les carbones imbibés d'eau ont ensuite été superficiellement séchés à l'aide d'un tissu adsorbant avant d'être ajoutés à la préparation. De la même manière, de l'eau de correction a été ajoutée progressivement dans la préparation pour compenser l'adsorption par les GBR.

La confection des matériaux pour la série CI a été réalisée en laboratoire dans des proportions relativement restreintes, aussi la préparation a été réalisée dans une cuve et malaxée manuellement à l'aide d'une cuillère. Le ciment et les GBR ont été mélangés à sec pendant 1 min puis l'eau de gâchage a été ajoutée et le tout a été malaxé pendant 1 à 2 min supplémentaire. Enfin les carbones imbibés ont été ajoutés et la pâte a été malaxée pendant environ 2 min supplémentaire. La préparation a ensuite été mise en place dans des moules en silicones 7 x 3 x 2,5 cm³ et tassée entre 50 et 60 coups. Les matériaux ont ensuite été laissés à hydrater 28 jours dans un dessiccateur avec 95% d'humidité relative.

Pour la confection des mortiers, le protocole s'est basé sur celui fourni par la norme NF EN 196-1 [EN 196-1, 2016]. Pour la confection des pâtes de ciment, le protocole suivi a été le même sans l'ajout des GBR. Le protocole suivi pour la confection des bétons se base sur la norme NF P 18-404 [NF P18-404, 1981] (Tableau 2-4).

2.1 Présentation des matériaux composites

Tableau 2-4 : Protocoles suivis pour la préparation des séries MI, MIII, PC et BIII

Séries MI, MIII et PC	Série BIII
Préparation de la pâte	
Introduction de l'eau et du ciment	Introduction successive du gravier, des granulats fins et du ciment
Malaxage à vitesse lente pendant 30 s	Mélangeage à sec pendant 1 min à vitesse lente
Ajout des granulats avec malaxage pendant 30s	Ajout de l'eau de gâchage progressivement tout en malaxant pendant 1 min à vitesse lente
Ajout des carbones imbibés, malaxage pendant 30 s supplémentaire	Malaxage à vitesse rapide pendant 2 min
Malaxage à grande vitesse pendant 30 s	Ajout des carbones imbibés et malaxage pendant 1 min à vitesse lente
Arrêt pendant 90 s et raclage des parois	Malaxage à vitesse rapide pendant 2 min
Reprise à grande vitesse pendant 60 s	Ajout progressif d'eau de correction et malaxage à vitesse lente selon la consistance
Ajout d'eau de correction et malaxage à vitesse lente selon consistance	
Moulage et conservation	
Mise en place de la pâte dans des moules carrés 4 x 4 x 16 cm ³	Mis en place de la pâte dans des moules cylindriques 11 x 28 cm ³
Ajout d'une première couche dans les moules et passage à la table à choc → 30 coups	Ajout de plusieurs couches successives dans les moules avec vibration de la pâte à l'aide d'une tige vibrante
Ajout d'une seconde couche et second passage à la table à choc → 30 coups	
Cure dans des armoires humides pendant 28 jours	Cure par immersion dans des bacs à eau pendant 28 jours

Pour l'ensemble des travaux, les temps de cure pour l'hydratation des matériaux ont été de 28 jours, aussi bien pour les préparations avec le CEM I qu'avec le CEM III/C. Des travaux s'étant intéressés à l'hydratation des ciments au laitier ont montré que ces derniers présentaient un degré d'hydratation inférieur au ciment portland au bout de 28 jours de cure, du fait de la dissolution limitée du laitier entraînant la formation de moins d'hydrates [Gruyaert, 2011 ; Stephant, 2015]. Toutefois, les résultats montrent également que le degré d'hydratation sur les ciments au laitier après 28 jours de cure est très proche du degré d'hydratation maximal atteignable avec ces derniers pour des temps de cure plus longs, à l'instar de ce qui est observé avec du ciment portland. Aussi, pour ces travaux de thèse, un temps de cure de 28 jours a été jugé satisfaisant pour considérer une hydratation quasi-complète des matériaux avec ces deux types de ciment, et un développement de la microstructure et de la texture poreuse proche de la maturité. Après 28 jours d'hydratation, les matériaux confectionnés ont été stockés enrobés dans du film alimentaire et du papier aluminium pour limiter au maximum leur contact à l'air et leur carbonatation précoce avant les essais.

2.2. Caractérisations des matériaux et des constituants

2.2.1. Analyses texturales

Les analyses texturales ont été menées pour étudier les différents niveaux de porosité ainsi que la taille et la distribution des pores dans les matériaux étudiés. Ces analyses ont été menées sur les matériaux composites ainsi que sur les carbones poreux et les GBR, avant et après carbonatation. Avant chaque analyse, les échantillons des matériaux ont été préalablement séchés à l'étuve pendant une durée minimum de 24h. Dans le cas des matériaux cimentaires, il a déjà été observé qu'une température de séchage trop élevée entraîne un début de déshydratation de l'eau liée dans les phases du ciment, pouvant alors fausser les mesures. Aussi pour ces matériaux, les échantillons ont été séchés à 70°C. Pour les échantillons de carbones poreux, le séchage s'est opéré à 100°C.

2.2.1.1. Pesée hydrostatique

La pesée hydrostatique est une méthode permettant de déterminer la porosité ouverte accessible à l'eau et les masses volumiques d'un échantillon à partir du volume d'eau déplacé par celui-ci après immersion. La mesure s'effectue à l'aide d'un montage constitué d'une balance de précision sur laquelle est suspendue une nacelle dont le panier est immergé dans un récipient rempli d'eau (Figure 2-7a). Le principe de la méthode consiste à relever successivement les masses de l'échantillon suivant 3 états :

- La masse à l'état sec (m_s) après séchage à l'étuve.
- La masse immergée (m_i), correspondant à la masse d'eau déplacée par l'échantillon immergé. Cette mesure s'effectue pour l'échantillon saturé en eau. Dans le cas des matériaux poreux, l'imbibition de l'échantillon jusqu'à saturation des pores est nécessaire au préalable pour éviter l'adsorption d'eau durant la pesée de la masse immergée. Pour s'assurer une saturation complète, la démarche suivie a consisté à imbiber l'échantillon sous vide. L'échantillon est placé dans un dessiccateur hermétique, puis dégazé pendant une vingtaine de minutes, en utilisant une pompe à vide (Figure 2-7b). L'imbibition est ensuite réalisée en faisant couler l'eau progressivement sur l'échantillon jusqu'à immersion totale, puis le dégazage est prolongé pendant encore 20 min. Après imbibition, l'échantillon est ensuite pesé avec le dispositif hydrostatique pour obtenir la masse immergée.
- La masse humide (m_h), correspondant à la masse de l'échantillon saturé en eau, superficiellement sec. Le séchage superficiel a été ici réalisé à l'aide d'un tissu absorbant.

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

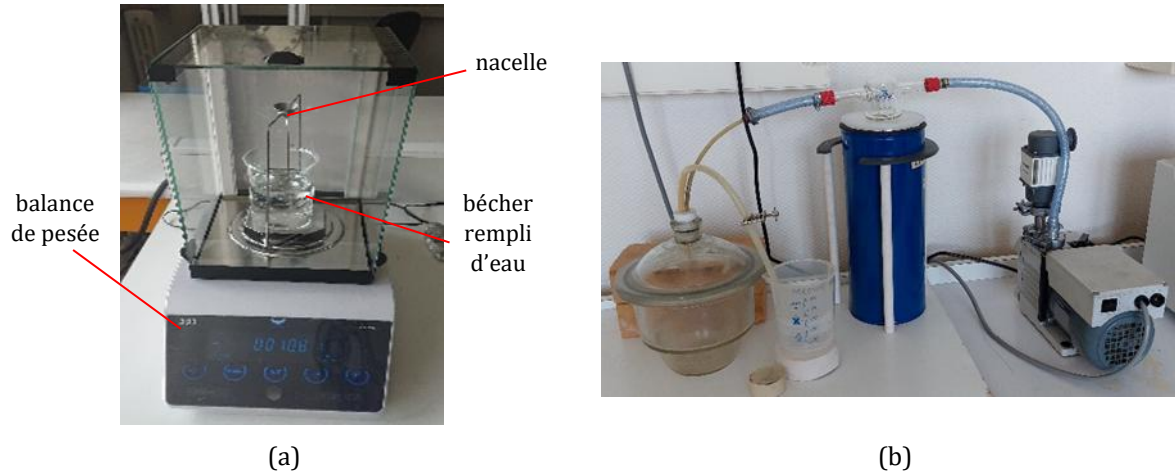


Figure 2-7 : Dispositif de pesée hydrostatique (a) et dessiccateur à vide utilisé pour le dégazage et l'immersion des éprouvettes dans l'eau à basse pression (b).

Suivant le protocole, les propriétés physiques suivantes peuvent être déterminées :

- La porosité ouverte Φ , définissant le volume de pores ouverts sur le volume total de l'échantillon, et donnée en % :

$$\Phi = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} \times 100 \quad 2-1$$

- La masse volumique réelle notée $\rho_{\text{réel}}$, correspondant à la masse de l'échantillon sur son volume total (matière solide + pores inclus), donnée en g.cm^{-3} :

$$\rho_{\text{réel}} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \quad 2-2$$

- La masse volumique absolue notée ρ_{abs} , correspondant à la masse de l'échantillon sur son volume de matière solide (pores exclus) et donnée en g.cm^{-3} :

$$\rho_{\text{abs}} = \frac{m_s}{\left(1 - \frac{\pi_0}{100}\right) \cdot (m_h - m_i)} \quad 2-3$$

- La capacité de rétention d'eau, notée WA, correspondant au ratio de la masse d'eau adsorbée dans la porosité de l'échantillon sur sa masse sèche, et donnée en % :

$$WA = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad 2-4$$

Avec m_s , m_i et m_h en g, correspondant respectivement aux masses sèche, immergée et humide (superficiellement sec) de l'échantillon.

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

Dans ces travaux, les mesures par pesée hydrostatique pour les différents matériaux étudiés (carbones poreux, GBR et matériaux composites) ont été réalisées sur deux échantillons au minimum pour obtenir les valeurs moyennes des propriétés physiques.

2.2.1.2. Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure, est une méthode permettant d'avoir une plus grande connaissance de la texture poreuse à l'échelle micrométrique d'un matériau poreux. L'ensemble des mesures ont été conduites à l'aide d'un porosimètre Micromeritics Autopore IV. Le principe repose sur l'injection de mercure dans le réseau poreux de l'échantillon suivant un gradient de pression. Le mercure étant un métal à l'état liquide dans les conditions standards de température et de pression, il n'y a aucun effet de mouillage entre le mercure et la surface de contact à la différence de l'eau, empêchant alors tout effet de capillarité. Dans ces conditions, l'avancement du mercure dans les pores de l'échantillon va uniquement dépendre de la pression appliquée. Cette pression appliquée va être alors corrélée avec la taille des pores : plus ceux-ci sont petits et plus l'intrusion du mercure va demander une pression importante. La relation reliant la pression et la taille des pores est décrite par l'équation de Washburn [Giesche, 2006]:

$$d_p = - \frac{4 \gamma \cos \theta}{P} \quad 2-5$$

Avec d_p le diamètre de pore en m, γ la tension de surface en $N.m^{-1}$, θ l'angle de contact des gouttes de mercure en ° et P la pression injectée en Pa. Dans le cas du mercure, la tension de surface et l'angle de contact pour les essais ont été paramétrés de la manière suivante :

$$\theta_{\text{mercure}} = 130^\circ$$

$$\gamma_{\text{mercure}} = 0,485 \text{ N.m}^{-1}$$

En connaissant la pression introduite à chaque instant, il est alors possible de déterminer le diamètre des pores dans l'échantillon à partir de l'équation 2-5. En parallèle de la pression, le volume de mercure introduit est également continuellement enregistré par l'appareil et normalisé sur la masse de l'échantillon. L'obtention du volume introduit en fonction du diamètre des pores permet alors de mettre en évidence plusieurs informations propres au matériau étudié [Ma, 2014] (Figure 2-8) :

- La courbe de distribution des tailles de pore, généralement exprimée sous forme logarithmique, correspondant au volume introduit pour chaque diamètre selon l'équation :

$$dV/\log d_p = \frac{dV}{d\log(d_p)} \quad 2-6$$

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

- Le volume poreux total $V_{p,tot}$ en prenant la valeur maximale du volume cumulé pour le plus petit diamètre de pore mesuré, permettant ensuite de pouvoir en déduire la porosité totale du matériau.
- Le diamètre du seuil de percolation des pores ou « threshold pore entry diameter » ($d_{p,th}$) correspondant au diamètre de pore le plus large en dessous duquel un volume de mercure significatif est enregistré. Celui-ci est généralement considéré comme le diamètre à partir duquel les pores forment un réseau tortueux et interconnecté tel que le réseau de pore capillaire pour les matériaux cimentaires. Il correspond à l'inflexion observée sur la courbe du volume cumulé et peut-être aisément identifié par la méthode des tangentes.
- Le diamètre de pore critique « critical pore entry diameter » ($d_{p,c}$) correspondant au diamètre de pore le plus fréquemment rencontré pour un volume de pore interconnecté. Celui correspond au pic du volume de mercure, observé sur la courbe de distribution.

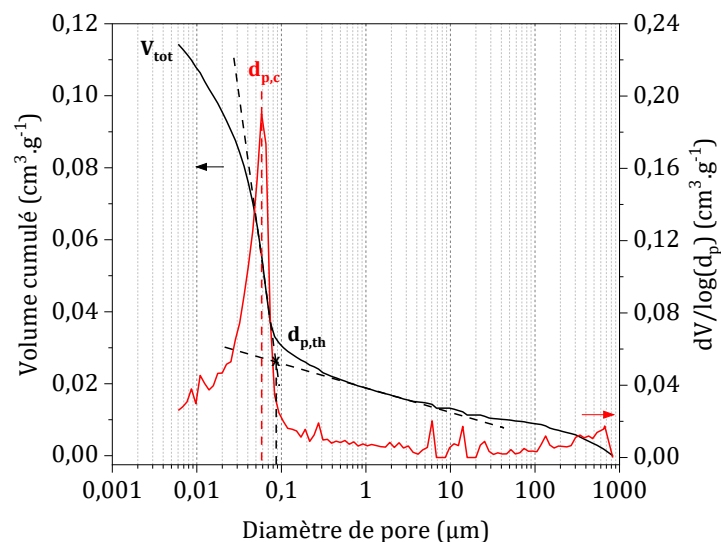


Figure 2-8 : Volume de pore cumulé et distribution des tailles de pore associée, obtenue par intrusion de mercure.

En plus des informations sur les volumes introduits et la distribution des tailles de pore, la méthode permet également de déterminer la masse volumique apparente ρ_{app} du matériau (exprimée en g.cm^{-3}). Dans le cas d'échantillons sous forme de granulats et de particules comme les carbones poreux ou les GBR, celle-ci correspond à la masse sur le volume en vrac (matière solide + pores + espaces intergranulaires) occupé par l'échantillon. Dans le cas des matériaux composites, l'utilisation d'échantillons monobloc donne une masse volumique apparente assimilable à la masse volumique réelle, en l'absence d'espaces intergranulaires.

Bien que la technique permette de pouvoir efficacement accéder à la microstructure des échantillons, celle-ci ne donne pas réellement accès aux diamètres des pores mais plus exactement

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

aux diamètres du goulot des pores : la méthode mesurant les diamètres à partir des pressions appliquées pour l'insertion dans les pores, celles-ci sont donc mesurées à partir du goulot et non du diamètre maximum dans les pores (effet ink-bottle).

Les mesures sur les matériaux étudiés ont été réalisées sur trois échantillons au minimum pour obtenir les valeurs moyennes des différents paramètres.

2.2.1.3. Adsorption gaz

L'analyse de la porosité des carbones poreux en dessous de 10 nm a nécessité le recours à des mesures d'adsorption de gaz à température constante. Ces isothermes d'adsorption sont obtenues par adsorption sous N₂ à 77K et par adsorption de CO₂ à 273K. Le protocole suivi pour les analyses a consisté à dégazer au préalable les échantillons de carbone à 120 °C pendant 24h puis les analyses ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Quadrasorb Evo. Les mesures à 77K ont été effectuées à l'aide de Dewar remplis d'azote liquide. Pour les mesures à 273 K, les Dewar ont été remplis d'un mélange eau-glace.

La méthode a ensuite consisté à mesurer les volumes de gaz adsorbés à l'équilibre sur l'échantillon pour des pressions partielles de gaz croissantes comprise entre 0 et la pression de vapeur saturante notée p_0 à la température définie. À partir des isothermes avec N₂, la surface spécifique ainsi que la distribution des tailles de pore dans les carbones poreux entre 0,8-20 nm ont été modélisées selon le modèle Brunauer-Emmet-Teller (BET) et la théorie de la fonctionnelle de la densité non locale (NLDFT) respectivement. À partir des isothermes avec CO₂, la surface spécifique des carbones poreux en dessous de 0,8 nm a été déterminée selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR).

Modèle BET

À température donnée, le modèle BET suppose l'adsorption des molécules de gaz en plusieurs couches sur la surface des parois des micropores et des mésopores, suivant l'augmentation de la pression partielle de gaz dans le milieu. Seule la première couche de molécules est en interaction directe avec la surface, les couches supérieures viennent se former par interactions avec les molécules de la couche directement inférieure amenant alors à la condensation du gaz sur les parois. L'isotherme d'adsorption rendant compte de ce mécanisme est défini par l'équation suivante :

$$V_{ads} = \frac{V_m C \frac{p}{p_0}}{(1 - \frac{p}{p_0})(1 + (C - 1) \frac{p}{p_0})} \quad 2-7$$

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

Avec :

- V_{ads} le volume d'adsorbat (cm^3).
- V_m le volume de la monocouche (cm^3).
- c une constante dépendant des énergies d'adsorption des différentes couches.
- p/p_0 la pression relative de gaz à l'équilibre..

Ce modèle est couramment utilisé aujourd'hui pour déterminer par adsorption de N_2 , la surface spécifique des matériaux poreux. Suivant le modèle le volume de la monocouche adsorbée peut être déterminé par régression linéaire :

$$\frac{p/p_0}{V_{ads}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot p/p_0 \quad 2-8$$

Modèle DR

L'espace à l'intérieur des pores au niveau de la microporosité est considéré comme suffisamment faible pour que les potentiels d'adsorption de la surface du carbone se recouvrent. Dans ses conditions, l'adsorption des molécules se fait alors suivant la théorie des potentiels d'adsorption, pour laquelle un gradient de champs de potentiel décroissant depuis la surface entraîne la compression des molécules de gaz en plusieurs couches jusqu'à un niveau pour lequel le potentiel d'adsorption est égal à zéro. Pour chaque ligne de champ équipotentiel, il va donc exister un certain volume de gaz adsorbé W dépendant du potentiel d'adsorption ε .

Pour des températures inférieures à la température critique du gaz, les molécules de gaz adsorbées se condensent alors pour former une phase liquide. Les potentiels d'adsorption et les volumes adsorbés sont alors respectivement définis suivant la pression partielle de gaz appliquée et la masse de gaz condensé sur la surface selon les relations suivantes :

$$\varepsilon = -RT \ln \frac{p}{p_0} \quad 2-9$$

$$W = \frac{m}{\rho} \quad 2-10$$

Avec :

- ε le coefficient d'adsorption.
- R et T , respectivement la constante des gaz parfaits et la température (K).
- W , m et ρ respectivement le volume de gaz condensé (cm^3), sa masse correspondante (g) et sa densité (g.cm^{-3}).

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

Le volume adsorbé correspond dans ces conditions à une fonction gaussienne dépendant du potentiel d'adsorption suivant la relation :

$$W = W_0 \exp \left(-\frac{K}{\beta^2} \left(-RT \ln \frac{p}{p_0} \right)^2 \right) \quad 2-11$$

Avec :

- W_0 le volume total de gaz adsorbé dans les micropores (cm^3)
- K et β des constantes caractérisant respectivement la distribution des tailles de pores et l'affinité propre au gaz pour la surface.

Surface spécifique

À partir des volumes adsorbés sur les parois définis par ces deux modèles, il est possible de pouvoir déterminer la surface spécifique de l'ultra-microporosité et de la micro et mésoporosité. Celle-ci correspond à la surface totale des pores accessible au gaz, soit la formule ci-dessous :

$$S_{\text{spe}} = \frac{V}{V_n} \cdot N_a \cdot a_m \cdot \frac{1}{m_{\text{carbone}}} \quad 2-12$$

Avec :

- S_{spe} la surface spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- V le volume de gaz adsorbé (cm^3) correspondant à la formation de la monocouche V_m pour le modèle BET et le volume total de remplissage des ultra-micropores W_0 pour le modèle DR.
- N_a la constante d'Avogadro.
- V_n le volume molaire du gaz considéré. Les volumes adsorbés étant généralement donnés à température et pression standard (273 K, 1 atm), celui est égal à $22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- a_m la surface occupée par une molécule du gaz considéré (m^2).
- m_{carbone} la masse de carbone (g).

Pour les mesures avec N_2 , la surface spécifique déterminée est notée S_{BET} et pour CO_2 , celle-ci est notée S_{DR} .

Distribution des tailles de pores

À partir des isothermes avec N_2 , la distribution des tailles de pore a pu être modélisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité non locale (NLDFT). La méthode consiste à calculer la densité du N_2 en fonction de la pression partielle à température fixée et pour différentes tailles de pores avec une architecture spécifique. Les isothermes obtenus (kernels) sont alors comparés

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

mathématiquement avec les isothermes expérimentaux permettant d'obtenir la distribution des volumes adsorbés en fonction des tailles de pores (Figure 2-9). La modélisation est réalisée par le logiciel QuadraWin partir d'un modèle de calcul configuré pour l'adsorption/désorption à l'équilibre de N_2 à 77K dans des pores en fente (*slit pores*).

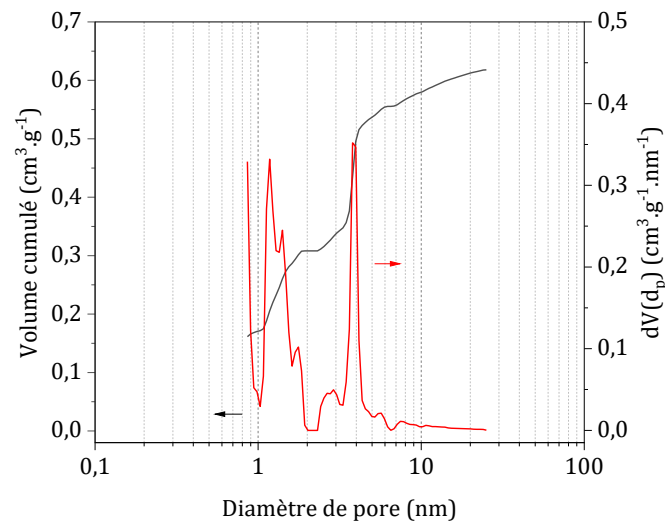


Figure 2-9 : Volume de gaz cumulé et distribution des tailles de pore $dV(d)$ associée, obtenue par NLDFT sur l'isotherme d'adsorption de N_2 .

2.2.2. Composition et changement de phases

2.2.2.1. Mesure du front de carbonatation

La mesure des fronts de carbonatation consiste à étudier l'avancement en profondeur de la réaction de carbonatation dans l'échantillon à une durée d'exposition donnée. Suivant les recommandations de la norme RILEM CPC-18 [RILEM, 1988], la profondeur du front de carbonatation est estimée par application d'une solution contenant 1% de phénolphtaléine dans 70% d'éthanol sur une coupe interne transversale de l'échantillon. L'application de l'indicateur coloré permet alors de distinguer la partie carbonatée - incolore (car $pH < 9$) - s'étendant depuis la surface, de la zone non carbonatée apparaissant en violet (car $pH > 12,5$). La méthode de mesure est notamment validée sur des fronts « raides », correspondant à un marquage parfaitement délimité du front sans nuance de violet. Ces conditions se retrouvent généralement pour des profondeurs ne dépassant pas 1 cm environ [Ko *et al.*, 2023]. La mesure du front depuis la surface sur chaque côté de la coupe permet alors d'estimer l'avancement moyen du front de carbonatation (Figure 2-10). Il est cependant à noter que le côté à la base de l'échantillon est négligé pour les mesures, la pénétration du CO_2 y étant gênée par le contact avec le support. Pour ces travaux, les profondeurs des fronts de carbonatation sur les coupes des échantillons ont été mesurées à l'aide du logiciel open-source ImageJ v1.53 [Rita Damasceno Costa et Pereira Gonçalves, 2021]. À partir

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

des mesures effectuées sur les côtés exposés des différentes coupes, les profondeurs moyennes de carbonatation dans les échantillons ont alors été déduites.

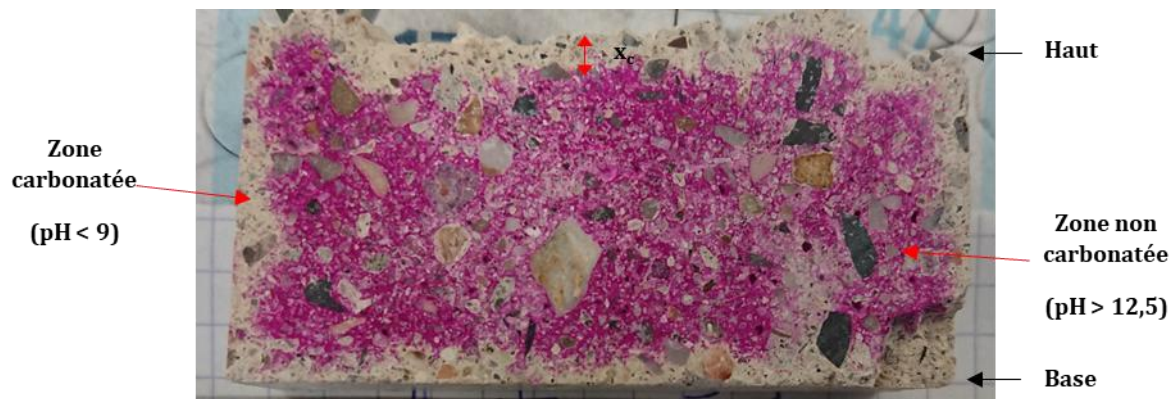


Figure 2-10 : Front de carbonatation d'un échantillon, avec x_c le front de carbonatation moyen.

2.2.2.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste ici à mesurer les pertes de masse sur une éprouvette suivant une rampe de température, entraînée par la décomposition thermique des constituants et leur désorption en espèces volatiles. Suivant cette technique, les pertes de masses obtenues permettent de pouvoir déterminer et quantifier les différents constituants présents dans l'éprouvette. Les plages de température caractéristiques sur lesquelles se produisent les pertes de masses sont déterminées en traçant la dérivée de la courbe de perte de masse en fonction du gradient de température (DTG). Les essais ont été menés ici sur des échantillons broyés finement et les analyses ont été réalisées suivant une rampe de température allant de 25 à 1000 °C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les analyses se sont déroulées sous flux de N_2 avec un débit de 40 mL.min⁻¹, utilisé comme gaz protecteur pour éviter l'oxydation des composés.

Pour les mesures sur les matériaux composites, l'analyse donne un thermogramme faisant apparaître plusieurs pertes de masses successives correspondant aux décompositions sur les phases hydratées du ciment et sur le carbonate de calcium formé (Figure 2-11).

Désorptions d'eau libre et liée aux phases hydratées

En premier lieu, l'eau libre présente dans les pores du ciment est désorbée jusqu'à 105°C. Simultanément, les phases hydratées commencent à se déshydrater entraînant la désorption d'eau à partir de 75°C. L'ettringite et les phases AFm se déshydratent entre 75 et 200°C environ [Torréns-Martín *et al.*, 2015 ; Vogler *et al.*, 2022]. Les C-S-H se déshydratent principalement entre environ 75-400°C. Entre 100 et 140°C, la déshydratation se produit sur le gypse entraînant la formation intermédiaire d'hémihydrate se décomposant ensuite complètement entre 140 et

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

160°C [Lothenbach *et al.*, 2018] . Entre 420-500°C environ, la perte d'eau enregistrée correspond à la déshydratation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Désorption de CO_2 sur les carbonates de calcium

La décarbonatation du carbonate de calcium se produit ensuite entre 500 et 900 °C. Plusieurs pertes de masse peuvent être identifiées avec la DTG selon le type de polymorphe formé. Entre 500 et 700°C environ, les pertes de masses observées sont principalement attribuables aux décompositions sur du carbonate de calcium amorphe, ou peu cristallisé ainsi que sur la vaterite et l'aragonite. Les pertes de masses observées entre 700 et 900°C correspondent à la décomposition sur la calcite [Collier, 2016 ; Vogler *et al.*, 2022].

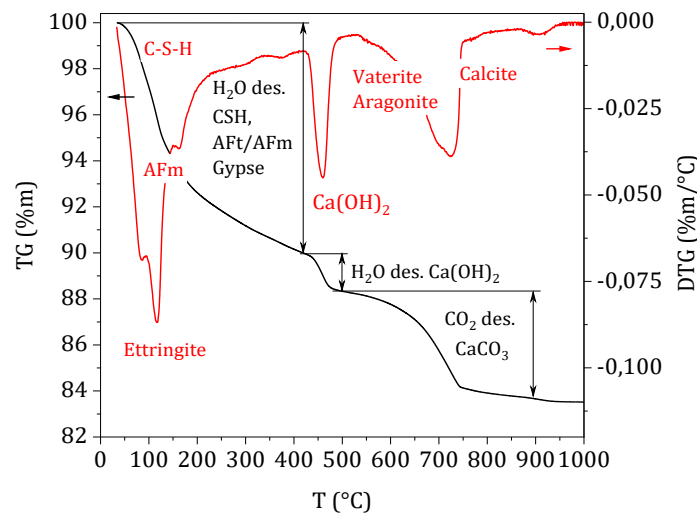


Figure 2-11 : Thermogramme un échantillon carbonaté, $dT/dt = 10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 40 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

Les plages de température sur les CSH, AFt, AFm et le gypse se superposant, l'analyse ne permet pas une quantification précise de ces constituants dans le ciment. En revanche, les pertes de masse enregistrées pour la décomposition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du CaCO_3 sont suffisamment séparées pour permettre de quantifier la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et en CO_2 fixé par carbonatation, soit :

$$\text{WL}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{m(420^\circ\text{C}) - m(500^\circ\text{C})}{m(25^\circ\text{C})} \times \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 \quad 2-13$$

$$\text{WL}_{\text{CO}_2} = \frac{m(500^\circ\text{C}) - m(900^\circ\text{C})}{m(25^\circ\text{C})} \times 100 \quad 2-14$$

Avec :

- $\text{WL}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ et WL_{CO_2} les teneurs massiques en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et en CO_2 (%m) respectivement.
- $M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ et $M_{\text{H}_2\text{O}}$ respectivement les masses molaires du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de l'eau ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$).
- m la masse de l'échantillon aux températures indiquées (g).

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

Pour les matériaux composites, les quantifications en CO₂ fixé et en Ca(OH)₂ ont été réalisées sur la base de 2 mesures ATG au minimum afin d'obtenir les valeurs moyennes.

TPD-MS:

En parallèle des mesures thermogravimétriques, des analyses ont également été réalisées par thermodésorption programmée couplée à un spectromètre de masse (TPD-MS) sur les carbones poreux pour étudier leur chimie de surface. La méthode informe en effet sur la quantité et la nature des groupements de surface présents en périphérie des couches de graphènes dans le carbone. Pendant le traitement thermique du carbone, les groupements acides type carboxyle évoluent sous forme de CO₂ gazeux tandis que des groupements basiques type quinone, éther, anhydride et carbonyle se décomposent thermiquement pour dégager du CO gazeux. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'argon avec un débit de 100 mL.min⁻¹ suivant une rampe de température entre 25 et 1000°C, à la vitesse de 10°C .min⁻¹. Suivant la rampe de température, les espèces désorbées ont ensuite été analysées par le spectromètre de masse, permettant leur identification et leur quantification.

2.2.2.3. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour l'identification des phases sur les matériaux composites et les constituants, notamment les carbones poreux, avant et après carbonatation. Les analyses sont menées sur poudre avec un diffractomètre de type Bruker D8 Advance utilisant la raie K α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les scans sont effectués dans une plage angulaire (2θ) entre 5 et 70° avec un pas de 0,04° et une vitesse de scan de 2,0°.min⁻¹.

2.2.3. Mesures des phénomènes de transfert

2.2.3.1. Mesures d'adsorption d'eau liquide dans les carbones poreux

Pour étudier les vitesses d'adsorption d'eau liquide dans les carbones poreux, des mesures d'adsorption d'eau liquide au cours du temps d'immersion ont été réalisées. Celles-ci ont été réalisées sur des échantillons contenant environ 0,5 g de carbone préalablement séché à l'étuve à 100°C jusqu'à l'obtention d'une masse sèche (~24h). Les différents échantillons de carbone secs ont ensuite été immergés dans de l'eau distillée. À intervalle de temps régulier, les échantillons ont été prélevés et leurs masses humides (surface sèche) ont été pesées, afin de déterminer la teneur en eau absorbée au cours du temps suivant l'équation :

$$w_{\text{H}_2\text{O}}(t) = \frac{m_h(t) - m_s}{m_s} \times 100 \quad 2-15$$

Avec :

- $w_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ la teneur massique en eau liquide adsorbée à l'instant t (%m).
- $m_h(t)$ la masse humide de l'échantillon superficiellement sec (g) à l'instant t .

- m_s la masse initiale de l'échantillon après séchage (g).

2.2.3.2. Mesures des transferts hydriques dans les matériaux composites

Dans le but d'étudier les effets des carbones poreux sur les transferts hydriques dans la porosité de la matrice cimentaire, des mesures d'adsorption d'eau vapeur à différentes humidités relatives ont été menées sur les matériaux composites après hydratation. La mesure se base ici sur la méthode des solutions salines saturées : les échantillons de matériaux sont conditionnés dans un dessiccateur à température constante, contenant une solution saline saturée, permettant l'obtention d'une humidité spécifique dans le dessiccateur. Les échantillons sont ensuite pesés régulièrement au cours du temps jusqu'à l'obtention d'une masse quasi-constante (1 mois minimum) correspondant à la teneur en eau condensée dans les éprouvettes, en équilibre avec l'humidité du milieu (Figure 2-12). Cette teneur en eau à l'équilibre est alors déterminée par la formule suivante :

$$w_{H_2O,eq} = \frac{m_{h,eq} - m_s}{m_s} \times 100 \quad 2-16$$

Avec :

- w_{H_2O} la teneur massique en eau à l'équilibre dans les échantillons (%m).
- $m_{h,eq}$ la masse de l'échantillon humide à l'équilibre (g).
- m_s la masse initiale de l'échantillon après séchage (g).

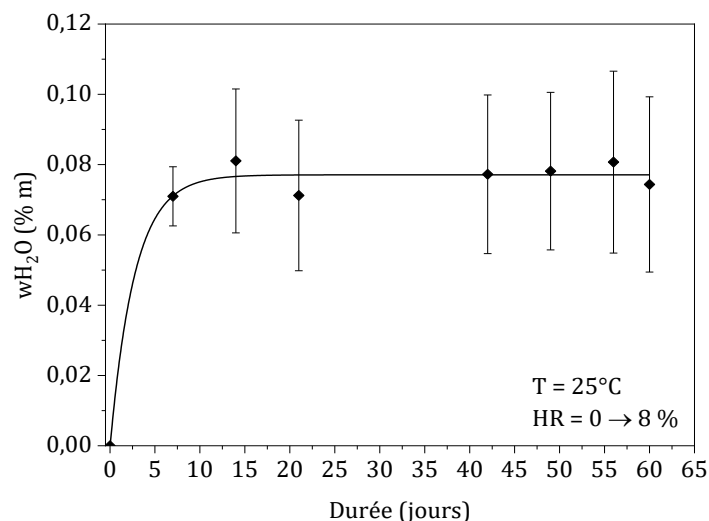


Figure 2-12 : Cinétique d'adsorption d'eau des matériaux pour un passage de 0 à 8% d'humidité.

En répétant la méthode pour des humidités croissantes dans le dessiccateur, il est alors possible de pouvoir tracer les isothermes d'adsorption d'eau vapeur sur les matériaux composites.

Les échantillons utilisés ont été préparés ici avec des dimensions d'environ 4,2 x 3,8 x 0,5 cm et préalablement séchées à l'étuve à 70°C. Trois éprouvettes ont été préparées par matériau

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

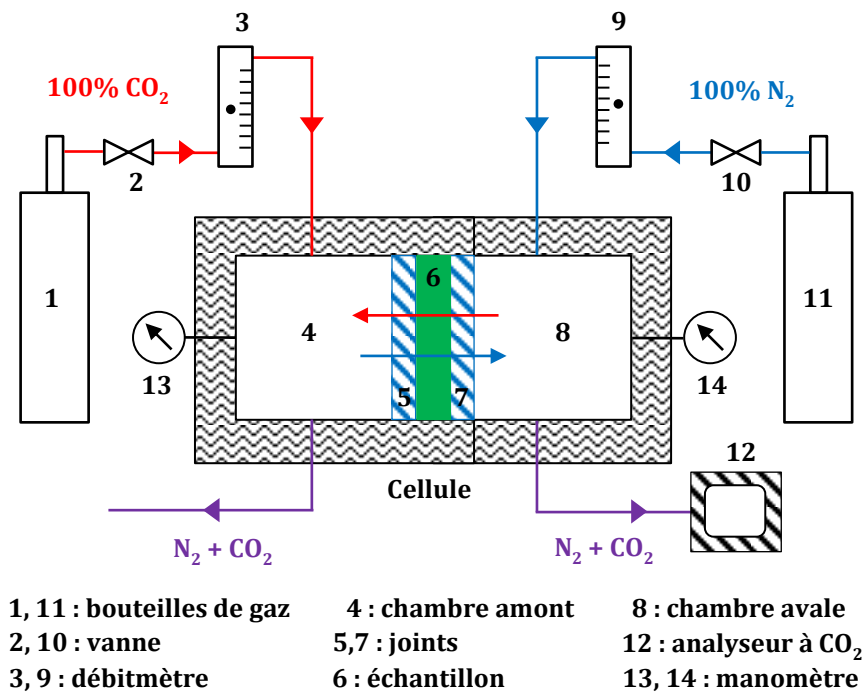
composite étudié. Les mesures ont été réalisées à une température constante d'environ 25°C pour des humidités égales à 8, 22, 43, 53, 64 et 84%. Celles-ci ont été obtenues à l'aide de différentes solutions salines reportées dans le [Tableau 2-5](#). Les mesures ont été également réalisées à saturation (HR~100%) en utilisant de l'eau pure dans le dessiccateur.

Tableau 2-5 : Sels utilisés pour obtenir les différentes humidités relatives à 25°C.

Sels	KOH	CH ₃ COOK	K ₂ CO ₃	MgNO ₃	NaNO ₂	KCl
HR – 25°C	8 %	22%	43%	53%	64%	84%

2.2.3.3. Mesures de diffusion du CO₂ gazeux dans les matériaux composites

Les mesures de diffusion ont été réalisées pour étudier l'effets de l'ajout des carbones sur la diffusion du CO₂ gazeux dans les matériaux composites. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un montage de diffusion en double flux ([Figure 2-13a](#)). Celui se compose d'une cellule de diffusion conçue spécifiquement au laboratoire pour ces essais ([Figure 2-13b](#)), constituée en deux chambres cylindriques, amont et aval. Les chambres amont et aval sont respectivement munies d'un taraudage et d'un filetage, permettant d'insérer par vissage, l'échantillon entre deux joints au centre de la cellule. Les compartiments dans les deux chambres ont le même volume égal à 31,4 cm³ et deux manomètres sont également montés pour contrôler la pression de gaz injectée dans les compartiments. En entrée de la cellule, les chambres sont raccordées à des débitmètres à bille reliés aux bouteilles de gaz. En sortie de la cellule, la chambre amont est reliée à une hotte aspirante et la chambre aval est reliée à un analyseur à CO₂.



(a)



(b)

Figure 2-13 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures de diffusion du CO_2 (a) et photo de la cellule de diffusion (b).

Le principe des mesures a consisté à faire passer du CO_2 et du N_2 pure (100%) respectivement dans les chambres amont et aval de la cellule, avec un débit constant de $0,8 \text{ L.s}^{-1}$ à la pression atmosphérique. Dans cette configuration, une fraction des gaz passant dans la cellule traverse l'échantillon par diffusion. L'analyseur à CO_2 permet alors de mesurer la teneur en CO_2 passant dans la chambre aval au cours du temps. Celle-ci augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante correspondant à l'obtention du régime stationnaire.

En régime stationnaire, le coefficient de diffusion du CO_2 de l'échantillon est obtenu à partir de la première loi de Fick. Le flux de CO_2 passant à travers l'échantillon est égal au rapport du débit de

2.2 Caractérisations des matériaux et des constituants

gaz entrant sur la surface de la section de l'échantillon traversé. Sachant que la pression gaz dans les 2 compartiments est identique et égale à la pression atmosphérique, le coefficient de CO_2 est alors donné par l'équation suivante [Sang-Hwa *et al.*, 2005] :

$$D_{e,\text{CO}_2}^p = \frac{Q_v \cdot x_{\text{CO}_2} \cdot L}{(1 - x_{\text{CO}_2}) \cdot S} \quad 2-17$$

Avec :

- D_{e,CO_2}^p le coefficient de diffusion effectif ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
- Q_v le débit volumique en entrée ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- x_{CO_2} la fraction molaire du CO_2 dans le N_2 (ppm)
- L l'épaisseur de l'échantillon (m)
- S la surface de la section d'échantillon (m^2)

Additionnellement, le coefficient de diffusion peut être également obtenu graphiquement à partir de la mesure de la fraction molaire de CO_2 passant dans la chambre au cours du temps, en régime transitoire. La mesure sur des intervalles rapprochées et pour des temps longs, permet d'estimer la quantité de CO_2 par unité de surface traversant l'échantillon selon la formule [Crank, 1976] :

$$Q_t = \frac{Q_v \cdot \frac{P_{atm}}{RT} \cdot t \cdot x_{\text{CO}_2}}{S} = \frac{D_{e,\text{CO}_2}^p \cdot \frac{P_{atm}}{RT}}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D_{e,\text{CO}_2}^p} \right) \quad 2-18$$

Avec Q_t la quantité de CO_2 cumulée par unité de surface ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) traversant l'échantillon au cours du temps.

Aux temps longs, D_{CO_2} peut alors être estimé par régression linéaire en traçant la fonction suivante :

$$\frac{Q_v \cdot t \cdot x_{\text{CO}_2} \cdot L}{S} + \frac{L^2}{6} = D_{e,\text{CO}_2}^p \cdot t \quad 2-19$$

2.3 Essais de carbonatation

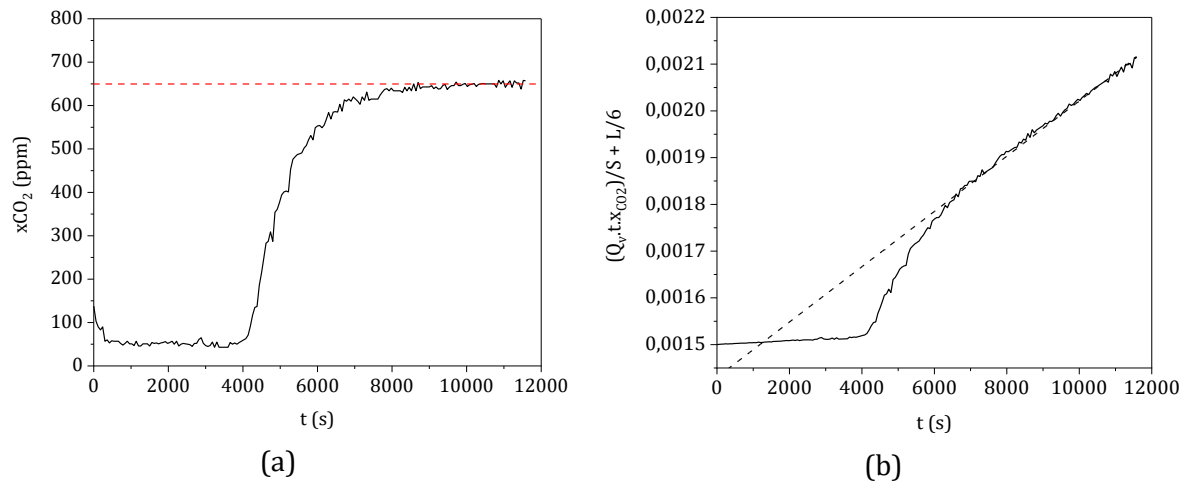


Figure 2-14 : Obtention de D_{CO_2} en régime stationnaire (a) et en régime transitoire (b).

Les essais de diffusion ont été réalisés sur des coupes transversales des matériaux composites, avec des dimensions comprises entre 3 et 4 cm de côté et des épaisseurs d'environ 7 mm. Les éprouvettes ont ensuite été préparées en moulant les sections de matériaux dans de la résine époxy. Le résultat final donne un disque de 7 cm de diamètre (Figure 2-15). Du fait de l'utilisation de gaz pur pour les mesures, les éprouvettes avec la résine ont été séchées à l'étuve à 70°C pendant au moins 24h avant chaque essai, pour éviter la carbonatation de la matrice cimentaire au contact avec le CO₂. Pour l'ensemble des essais, l'humidité relative du flux sortant n'a jamais dépassé 10%.

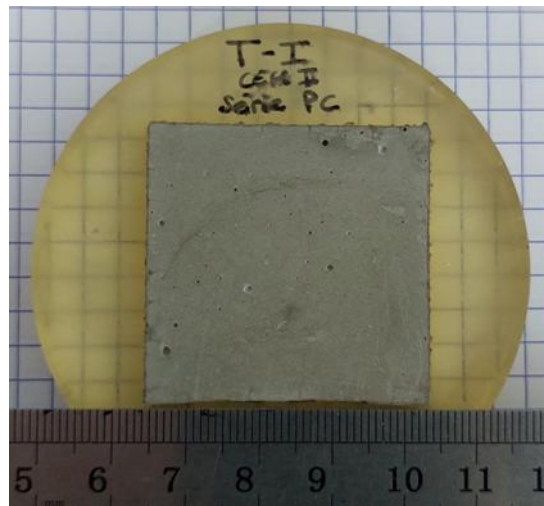


Figure 2-15 : Éprouvette pour les mesures de diffusion.

2.3. Essais de carbonatation

Pour étudier l'évolution de la carbonatation dans les matériaux composites, différents essais de carbonatation ont été réalisés. Des essais en condition accélérée ont été menés dans un premier temps pour évaluer les effets des carbones poreux sur la cinétique et les quantités de CO₂ fixé par carbonatation ainsi que les modifications engendrées sur la microstructure de la matrice

2.3 Essais de carbonatation

cimentaire. Dans un second temps, des essais en condition naturelle ont été menés pour étudier les effets des conditions variables de l'environnement (concentration en CO_2 , température, humidité relative) sur la cinétique de carbonatation en présence des carbones poreux.

2.3.1. Carbonatation accélérée

2.3.1.1. Préparation & conditionnement

Avant les essais de carbonatation accélérée, les échantillons ont été préalablement placés dans un dessiccateur contenant du sel de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , permettant de conditionner les échantillons à 63% d'humidité relative. L'humidité a été ici choisie telle que recommandée par la norme RILEM CPC-18, permettant une teneur en eau condensée considérée comme optimale pour la carbonatation de la matrice cimentaire. Les échantillons ont été conditionnés suivant cette méthode pendant une à deux semaines.

2.3.1.2. Incubation et prélèvements

Les essais de carbonatation accélérée ont été réalisés à 25°C et 63 % d'humidité relative, à l'aide d'une enceinte climatique diffusant du CO_2 avec une concentration constante de 1% (10 000 ppm) (Figure 2-16). Les séries et les caractéristiques des échantillons carbonatés sont donnés dans le Tableau 2-6.



Incubateur à CO_2



Intérieur de l'incubateur

Figure 2-16 : Incubateur à CO_2 utilisé pour les essais de carbonatation accélérée.

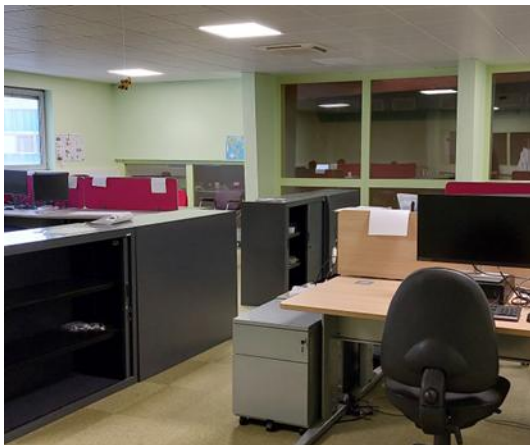
Tableau 2-6 : Concentrations en CO_2 , prélèvements et caractéristiques des échantillons carbonatés.

Série	Concentration en CO_2 (%)	Masse (g)	Dimensions (cm)	Surface exposée/Volume total (m^{-1})	Prélèvements (jours)
Série CI	1	52	3,2 x 3,1 x 2,5	166	5, 14, 21, 35
Série MIII	1	31	2,8 x 1,8 x 3,5	214	7, 14, 22

2.3.2. Carbonatation naturelle

2.3.2.1. Mesures environnementales (T, HR, CO₂)

La carbonatation naturelle des matériaux composites a été étudiée suivant deux types d'environnements différents. Contrairement aux essais de carbonatation accélérée dont la forte concentration en CO₂ permet de pouvoir simuler la carbonatation sur des échelles de temps réduites, les carbonatations naturelles ont cherché ici à étudier les conditions variables de l'environnement (concentration en CO₂, température, humidité) sur la cinétique de carbonatation et si dans ces conditions, l'ajout des carbones poreux a également un impact quantifiable. Pour ce faire, deux environnements ont été choisis pour conduire les essais : un environnement intérieur représenté par une salle de bureaux, relativement fréquentée et un environnement extérieur représenté par un espace ouvert, non protégé des intempéries ([Figure 2-17](#)). Sur toute la durée des essais des mesures régulières de la concentration en CO₂, de la température et de l'humidité relative ont été menées dans les deux environnements.



Salle de bureaux



Milieu extérieur non couvert

[Figure 2-17](#) : Environnements choisis pour les essais de carbonatation naturelle

2.3.2.2. Présentation des composites et mesures

Les essais ont été réalisés sur les séries MI, MIII et BIII. Pour les deux premières séries, les essais se sont déroulés sur une durée totale de 3 mois avec un prélèvement d'échantillon chaque mois. Les essais sur la série BIII se sont déroulés sur une durée totale de 12 mois avec un prélèvement réalisé tous les 3 mois. Pour chaque échantillon prélevé, le front de carbonatation a été mesuré. Le type d'environnement considéré pour chaque série, les dimensions des échantillons et les prélèvements effectués sont résumés dans le [Tableau 2-7](#).

2.3 Essais de carbonatation

Tableau 2-7 : Environnements, prélèvements et caractéristiques des échantillons carbonatés naturellement

Série	Environnement	Masse (g)	Dimension (cm)	Surface exposée/Volume total (m ⁻¹)	Prélèvements (mois)
MI	Intérieur	202	5,9 x 5,6 x 3	103	1, 2, 3
MIII	Intérieur	103	5,1 x 4 x 3,7	116	1, 2, 3
BIII	Intérieur	128	4,5 x 3,8 x 3,7	125	3, 6, 9, 12
	Extérieur	137	4,6 x 3,8 x 3,8	123	

Chapitre 3. Biochar poreux pour améliorer les capacités et la cinétique de séquestration du CO₂ d'un matériau cimentaire

3.1. Introduction

Les travaux se sont intéressés en premier lieu à étudier les effets liés à l'incorporation du carbone poreux sur les caractéristiques physiques des matériaux cimentaires hydratés et les quantités de CO₂ fixé par carbonatation. Pour ce faire, les investigations ont débutées sur les matériaux composites de la série CI conçues comme « preuve de concept ». Le carbone employé est ici le biochar poreux BC et les GBR utilisés dans la formulation sont les GBR1. Les propriétés physiques et texturales de ces deux constituants ont été caractérisées dans un premier temps. Les matériaux composites préparés ont été caractérisés dans un second temps au niveau de la texture poreuse après hydratation et de la composition des phases hydratées. Les matériaux hydratés ont finalement été carbonatés en conditions accélérées. Le suivi qualitatif et quantitatif du CO₂ minéralisé a été réalisé au cours de la carbonatation pour accéder à la cinétique de carbonatation et aux quantités de CO₂ fixé. En parallèle pour étudier l'incidence de la carbonatation sur la structure en présence des particules de biochar, les propriétés physiques et structurales des matériaux ainsi que la composition des particules incorporées du biochar sont étudiées après carbonatation. Les investigations se sont également appuyées sur des simulations numériques de la diffusion du CO₂ dans les matériaux.

3.2. Caractérisation des matériaux avant carbonatation

3.2.1. Propriétés physiques du biochar poreux

La texture micro et mésoporeuse du BC a été étudiée dans un premier temps par mesure d'adsorption de N₂ et CO₂. La [Figure 3-1a](#) montre l'isotherme d'adsorption obtenu avec N₂. Il s'agit d'un isotherme de type IV, caractéristique des carbones micro et mésoporeux, présentant une adsorption par remplissage des volumes micro-poreux (*volume filling*) à basse pression ($p/p_0 < 0,1$) et d'une adsorption par condensation capillaire à plus haute pression dans les mésopores avec notamment la formation d'une hystérésis pendant la désorption [Bansal et Goyal, 2005b ; Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006]. À partir de l'isotherme, le calcul DFT représenté sur la [Figure 3-1b](#), donne effectivement une distribution des volumes de pore principalement

3.2 Caractérisation des matériaux avant carbonatation

localisée dans les micropores entre 1 et 2 nm suivie d'une distribution plus faible dans les mésopores entre 3 et 5 nm. La surface spécifique calculée à cette échelle de porosité sur le carbone est de $797 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Tableau 3-1).

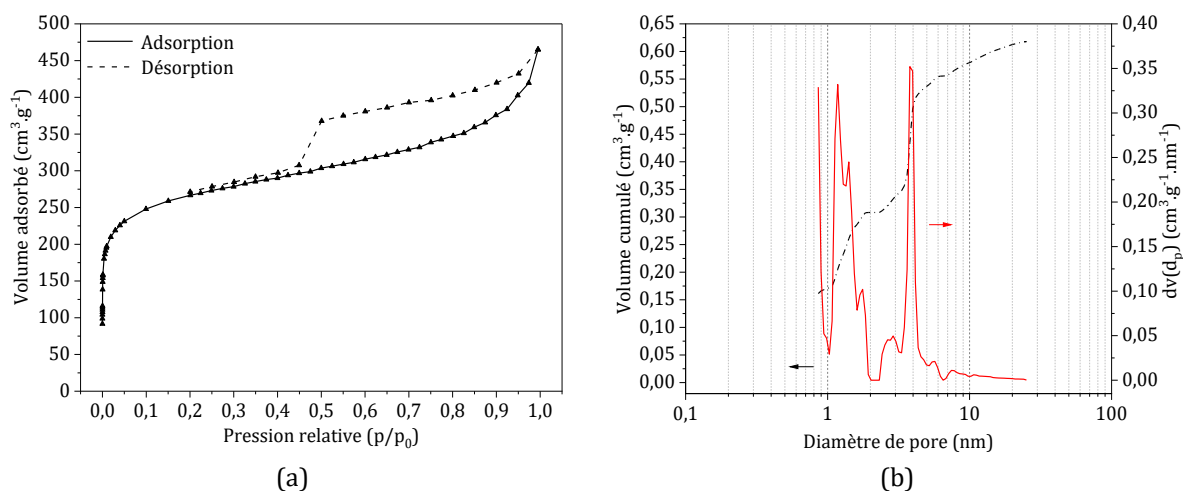


Figure 3-1 : Isotherme avec N_2 sur le BC à 77K (a) et distribution des tailles de pore associées (b).

L'isotherme d'adsorption du CO_2 sur le biochar poreux représenté sur la Figure 3-2, est caractéristique d'une adsorption dans les micropores de taille inférieure à 1 nm. La surface spécifique obtenue à cette échelle est en moyenne de $931 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour un volume poreux de $0,35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. L'obtention d'une surface et d'un volume plus important à cette échelle est le résultat du développement de la texture poreuse par auto-activation chimique de la biomasse durant la pyrolyse. Comme évoqué en 2.1.1.3, la particularité des algues brunes utilisées comme précurseur réside dans la présence naturelle d'agents chimiques auto-activants dans la structure cellulaire, oxydant et volatilissant les atomes de carbone sous l'action de la température [Ania et Raymundo-Piñero, 2019]. Raymundo et al [Raymundo-Piñero *et al.*, 2009] évoquent le sodium contenu dans les alginates de sodium de l'algue (40-45% de la composition de l'algue), comme le principal agent auto-activant dans la biomasse durant la décomposition thermique. Ici, le développement des pores de diamètre inférieur à 1 nm grâce aux proportions adéquates en agent auto-activant, permettent d'obtenir naturellement après pyrolyse des conditions optimales pour la diffusion et la séquestration du CO_2 dans le carbone [Ania et Raymundo-Piñero, 2019].

3.2 Caractérisation des matériaux avant carbonatation

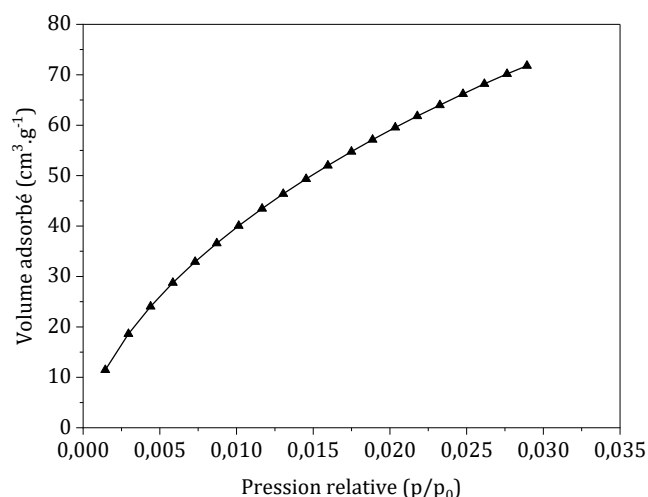


Figure 3-2 : Isotherme d'adsorption avec CO_2 obtenue sur le BC à 273K.

Tableau 3-1 : Volumes poreux et surfaces spécifiques sur le BC obtenus avec N_2 et CO_2

CO_2 ads (273 K)		N_2 ads (77 K)		
S_{DR} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ($d_p < 0,0007 \mu\text{m}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ($0,001 \leq d_p \leq 0,002 \mu\text{m}$)	$V_{\text{mésos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ($d_p > 0,002 \mu\text{m}$)
931	0,35	797	0,28	0,29

La caractérisation des pores plus larges dans le squelette carboné a été menée par intrusion de mercure. La courbe sur la Figure 3-3 donne la distribution caractéristique obtenue sur le carbone entre 0,006 et 100 μm : un seul pic est observé montrant que les pores sont presque uniquement distribués dans la macroporosité entre 0,3 et 2 μm environ sur l'échelle caractérisée, avec un volume dans cet intervalle de l'ordre de 2,42 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. À la différence des volumes micro et mésoporeux, cette macroporosité s'apparente vraisemblablement à la structure cellulaire résiduelle de la biomasse d'origine [Wildman et Derbyshire, 1991]. Ce volume très important au regard de sa masse donne ainsi au carbone une masse volumique extrêmement faible de l'ordre de 0,15 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour une porosité totale de l'ordre de 42% (Tableau 3-2).

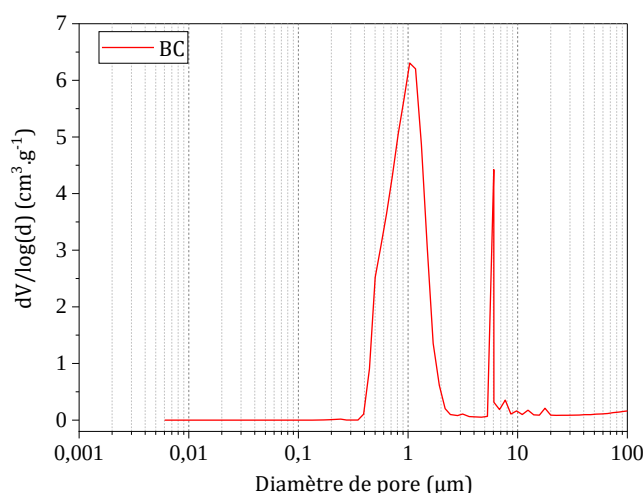


Figure 3-3 : Distribution des tailles de pore dans le BC obtenue par intrusion de mercure.

En parallèle des essais au mercure, les caractérisations sur le carbone ont été également menées par pesée hydrostatique. La pénétration d'eau liquide par capillarité permet d'accéder à des échelles de pore légèrement plus petites que celles accessibles par intrusion de mercure, et d'évaluer également sa capacité d'adsorption en eau. Les résultats reportés dans le [Tableau 3-2](#) donnent une masse volumique réelle très faible du même ordre que celle obtenue au mercure. En revanche, les masses volumiques absolues et la porosité ouverte sont significativement différentes. Cette différence s'explique par la quantité considérable d'eau absorbée donnant 746 %m après imbibition sous vide. La cinétique d'adsorption a été évaluée pour différents temps d'immersion. Comme le montre la [Figure 3-4](#), le profil montre une cinétique d'adsorption très rapide dans les 50 premières minutes suivant l'immersion des particules, jusqu'à un point d'inflexion à partir duquel l'adsorption se poursuit beaucoup plus lentement avec le prolongement de la durée d'immersion. La régression opérée montre que les données expérimentales suivent une fonction puissance de type $y = at^n$. Zhang et You [Zhang et You, 2013] obtiennent des profils cinétiques similaires pour des biochars de bois présentant différents niveaux de macroporosité. Selon les auteurs, l'accélération de la cinétique d'adsorption observée est corrélée à l'augmentation de la macroporosité et de la taille des pores dans le biochar, facilitant l'écoulement et la rétention d'eau dans les mésopores et les micropores. Le résultat obtenu confirme donc que la forte adsorption d'eau dans le biochar est liée à son large volume de macropores. Entre autres, la cinétique observée semble clairement indiquer que l'adsorption d'eau se fait très rapidement en début d'immersion grâce à la rétention dans les macropores larges, et diminue ensuite avec l'écoulement par capillarité de l'eau absorbée dans les mésopores fins entre 2 et 10 nm. L'inflexion très nette semble ainsi corrélée avec un volume très faible de pores de taille intermédiaire, comme montrée par la porosimétrie au mercure. Les mesures cinétiques donnent par ailleurs une quantité d'eau absorbée après plus de 5 h d'immersion

3.2 Caractérisation des matériaux avant carbonatation

inférieure aux mesures par pesées hydrostatique. Ceci s'explique vraisemblablement par les conditions d'immersion sous vide pour la pesée hydrostatique accélérant la vitesse d'adsorption jusqu'à saturation du carbone en l'absence d'air dans les pores.

Tableau 3-2 : Propriétés physiques du BC obtenues par intrusion de mercure et pesée hydrostatique.

Porosimétrie au mercure				Pesée hydrostatique			
$V_{\text{més}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ ($d_p < 0,05 \mu\text{m}$)	$V_{\text{macro}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ ($d_p > 0,05 \mu\text{m}$)	$\Phi (\%)$	$\rho_{\text{app}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\Phi (\%)$	$\rho_{\text{réel}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{abs}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	WA (%)
0	2,72	41,55	0,15	92,6	0,12	1,69	746

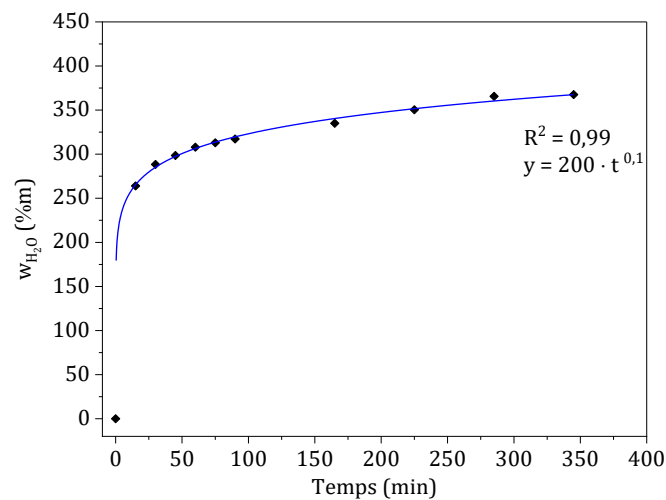


Figure 3-4 : Cinétique d'adsorption d'eau liquide sur le BC.

3.2.2. Propriétés physiques des GBR1

La formulation des matériaux composites CI utilise les granulats recyclés GBR1. Leur texture poreuse et leur caractéristiques physiques ont été étudiées par intrusion de mercure et pesée hydrostatique. La **Figure 3-5** montre la distribution des volumes poreux dans les granulats en fonction du diamètre. Le réseau poreux est principalement distribué entre 0,01-1 μm correspondant à la porosité capillaire dans l'ancienne pâte de mortier adhérente aux granulats naturels d'origine.

3.2 Caractérisation des matériaux avant carbonatation

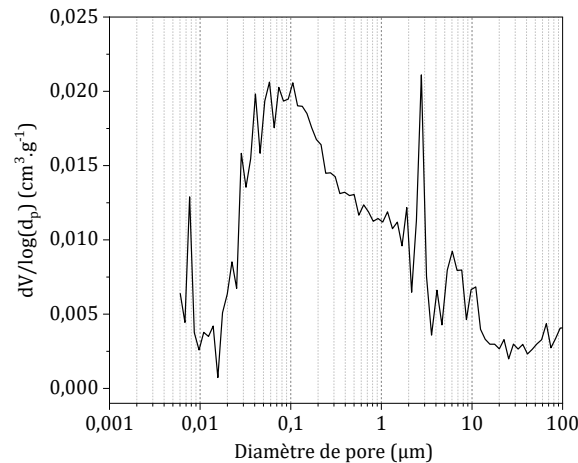


Figure 3-5 : Distribution des tailles de pore dans les GBR1 obtenue par intrusion de mercure.

Dans [Tableau 3-3](#), les mesures au mercure et par pesée hydrostatiques donnent une porosité ouverte de l'ordre de 11% avec à l'inverse une masse volumique réelle très élevée, de l'ordre de 2,4 g.cm⁻³. Dans l'ensemble ces résultats sont consistants avec les données dans la littérature pour des GBR avec des granulométries du même ordre de grandeur [de Brito et Saikia, 2013b].

Tableau 3-3 : Propriétés physiques des GBR obtenues par pesée hydrostatique.

Φ (%)	$\rho_{\text{réel}}$ (g.cm ⁻³)	ρ_{abs} (g.cm ⁻³)	WA (%)
10,9	2,41	2,7	4,5

3.2.3. Matériaux composites

Les matériaux composites ont été préparés suivant la formulation de la série CI récapitulée dans le [Tableau 3-4](#). Pour cette formulation la quantité de carbone ajoutée est de 13 kg .m⁻³ de matériau donnant un ratio volumique carbone/ciment de 0,21. L'ajout du volume de carbone en substitution d'un volume équivalent de GBR pour le CI-BC donne un ratio massique agrégat/ciment de 0,8 contre 1,22 pour le matériau de référence. Les matériaux fabriqués ont été hydratés pendant 28 jours sous atmosphère saturée en eau vapeur (HR~100%).

Tableau 3-4 : Formulation des matériaux composites de la série CI.

	CEM I (kg.m ⁻³)	GBR (kg.m ⁻³)	¹ C.P (kg.m ⁻³)	Eau (kg.m ⁻³)	² E/C (masse)	³ A/C (masse)	⁴ C.P/C (volume)
CI	508	623	-	201	0,4	1,22	-
CI-BC	508	405	13	201	0,4	0,80	0,21

1 : Carbone poreux ; 2 : ratio eau/ciment ; 3 : ratio agrégat/ciment ; 4 : ratio carbone/ciment

3.2.3.1. Propriétés physico-chimiques et texturales

Suite à leur hydratation pendant 28 jours la texture poreuse des matériaux composites a été analysée par intrusion de mercure. Sur la [Figure 3-6a](#), la comparaison entre les CI et CI-BC montre une différence nette dans les volumes introduits entre 0,006 et 4 μm . Pour le CI, les volumes introduits donnent une distribution caractéristique du développement de la porosité dans la matrice cimentaire, faisant principalement apparaître les pores « gel » et les pores capillaires étroits entre environ 0,006 et 0,3 μm , suivis des pores capillaires plus larges entre 0,3 et 4 μm environ [Aligizaki, 2006 ; Zhang *et al.*, 2020]. Dans le cas de CI-BC, le pic beaucoup plus intense autour de 1 μm correspond indiscutablement à l'addition des macropores du biochar, connectés au réseau de pore dans la matrice cimentaire, comme le montre la superposition avec la distribution sur le biochar. La masse volumique plus faible est notamment cohérente avec la présence d'une structure plus légère dans la matrice cimentaire ([Tableau 3-5](#)). Sur la [Figure 3-6a](#), le volume introduit beaucoup plus important entre 0,006-0,3 μm sur CI-BC, indique une porosité capillaire beaucoup plus développée en comparaison du CI. Celle-ci est environ 5% plus importante sur le CI-BC ([Figure 3-6b](#)).

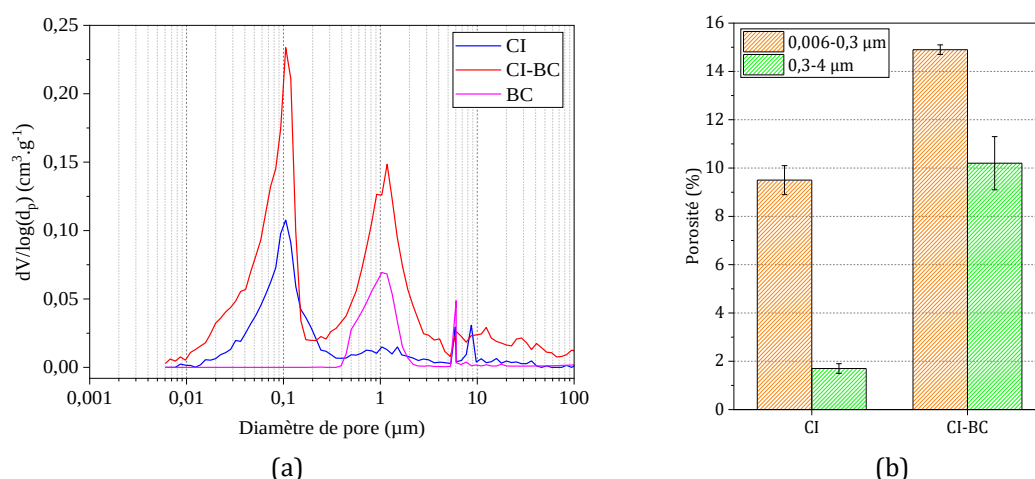


Figure 3-6 : Distributions des tailles de pore (a) et de la porosité (b) dans les matériaux CI, obtenues par intrusion de mercure.

Les propriétés physico-chimiques déterminées par pesée hydrostatique sont reportées dans le [Tableau 3-5](#). Les résultats obtenus sont comparables aux mesures au mercure confirmant bien un effet du carbone sur la porosité totale et la masse volumique du CI-BC. La connectivité entre les macropores du carbone et la porosité du matériau se traduit également par une augmentation importante de la perméabilité à l'eau, comme le montre le coefficient d'adsorption d'eau presque trois fois supérieur au CI.

3.2 Caractérisation des matériaux avant carbonatation

Tableau 3-5 : Propriétés physiques sur les matériaux composites de la série CI.

	Porosimétrie au mercure			Pesée hydrostatique			
	Φ (%)	ρ_{app} (g.cm ⁻³)	ρ_{abs} (g.cm ⁻³)	Φ (%)	$\rho_{réel}$ (g.cm ⁻³)	ρ_{abs} (g.cm ⁻³)	WA (%)
CI	13,3	1,96	2,26	18,2	2,15	2,63	8,5
CI-BC	30,5	1,56	2,25	35,5	1,65	2,56	21,5

La porosité capillaire plus importante sur le CI-BC indique clairement un effet lié à l'incorporation du carbone sur le développement de la porosité capillaire. Comme l'a montré le coefficient d'adsorption d'eau les propriétés hydrophiles du carbone peuvent expliquer ce phénomène. Les propriétés absorbantes ayant obligé l'imbibition des particules jusqu'à saturation avant leur ajout dans la préparation, une fraction de l'eau absorbée dans la porosité du carbone est vraisemblablement désorbée dans la matrice cimentaire du fait de la dessiccation dans la matrice cimentaire liée à la consommation d'eau par les particules de ciment pour la formation des hydrates pendant la cure [Gupta et Kua, 2018]. La libération d'eau dans la matrice augmente localement le rapport E/C engendrant une porosité plus importante autour du carbone. Par analogie avec les granulats, les dimensions importantes des particules de carbone peuvent également modifier localement le ratio E/C par effet de parois sur les particules de ciment les plus grosses et par une accumulation de l'eau de gâchage (*microbleeding*) aux interfaces [Elsharief *et al.*, 2003 ; Scrivener *et al.*, 2004 ; Muslim, 2020].

3.2.3.2. Caractérisation des phases dans les matériaux hydratés

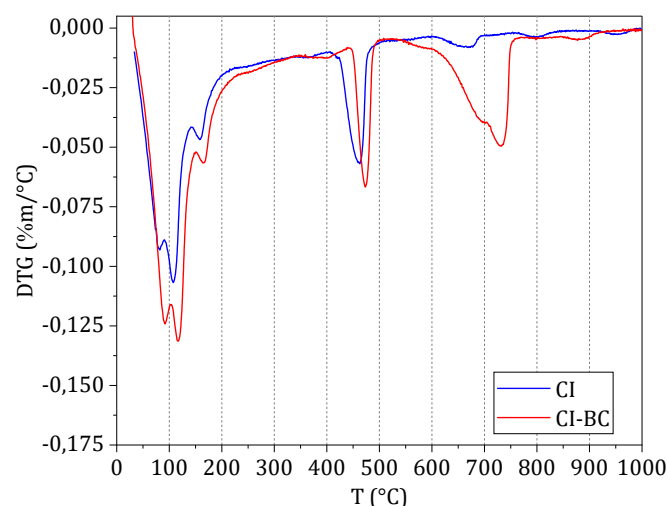


Figure 3-7 : Comparaison des DTG sur les composites CI et CI-BC non carbonatés.

Avant les essais de carbonatation, la composition chimique initiale des matériaux a été caractérisée par mesures thermogravimétriques. La Figure 3-7 montre les profils des DTG obtenus sur les composites broyés en poudre. La comparaison montre une désorption d'eau plus

3.2 Caractérisation des matériaux avant carbonatation

importante entre 25 et 350 °C sur le CI-BC par rapport au CI. Cette différence s'explique principalement par la quantité d'eau importante contenue dans les particules de carbone, accentuant la perte de d'eau libre enregistrée entre 70 et 105°C, en parallèle de la décomposition des hydrates. Des teneurs un peu plus importantes des phases CSH, AFm et AFt dans le CI-BC sont par ailleurs probables. Sur la plage de température correspondant à la décomposition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 420-500°C, la DTG sur le CI donne un pic plus large que le CI-BC. À partir de l'équation 2-13, la perte de masse enregistrée sur cette plage de température donne en effet une teneur en portlandite d'environ 9,39 %m pour CI contre 8,19 %m pour le CI-BC. À l'inverse, les pics montrent que la teneur en CO_2 désorbé pour la décarbonatation du CaCO_3 entre 500 et 900 °C est beaucoup plus importante avec CI-BC en comparaison du CI. À partir de l'équation 2-14, la quantité de CO_2 est environ égale à 1,5 %m pour la référence contre 4,9 %m pour le matériau avec le biochar. Pour le CI, la teneur en CO_2 observé est vraisemblablement liée aux carbonates de calcium présents dans la pâte de mortier adhéree sur les GBR. En présence du biochar, la teneur en granulats recyclés dans la formulation est plus faible, aussi, une carbonatation précoce de la matrice cimentaire semble également possible comme le suggère notamment la teneur légèrement plus faible d'hydroxyde de calcium par rapport au CI.

La composition du biochar après fabrication et lavage, a été analysée par DRX et ATG. Le diffractogramme sur la Figure 3-8a permet d'identifier plusieurs pics de diffraction attribuables à du carbonate de calcium sous forme de calcite et de vatérite, et de l'hydroxyde de magnésium sous forme de brucite contenus dans les pores du biochar, également confirmées par la DTG sur la Figure 3-8b. Ces composés vraisemblablement issus des minéraux dans la biomasse et à la décomposition des biopolymères durant la pyrolyse [Salgado *et al.*, 2011] peuvent expliquer dans une certaine mesure la quantité plus importante de CaCO_3 dans le matériau hydraté.

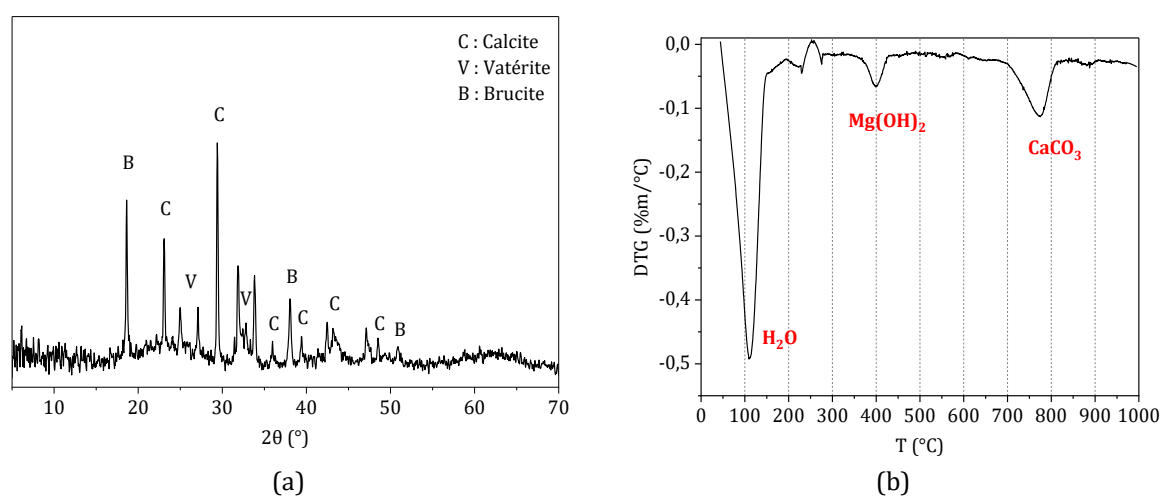


Figure 3-8 : Analyses DRX (a) et ATG (b) sur le BC après fabrication.

3.3. Essais de carbonatation sur les matériaux composites

Les essais de carbonatation ont été effectués en conditions accélérées sur une durée totale de 35 jours avec des prélèvements réalisés entre temps à 5, 14 et 22 jours pour accéder à l'avancement du front carbonaté ainsi qu'à la quantité de CO_2 adsorbé sur les matériaux. Pour étudier les modifications texturales après carbonatation, des échantillons ont également été caractérisés par intrusion de mercure après 30 jours. Les essais sont effectués en incubateur avec une concentration de 1%vol de CO_2 à 25 °C et 63 % d'humidité relative. L'ensemble des essais se sont déroulés sur des échantillons de dimensions d'environ 3,2 x 3,1 x 2,5 cm.

3.3.1. Évaluation de la profondeur du front de carbonatation

À la suite des essais de carbonatation sur 35 jours, les fronts de carbonatation ont été étudiés dans un premier temps pour les différents prélèvements par application de phénolphthaléine. La [Figure 3-9](#) montre l'évolution des fronts carbonatés sur les matériaux depuis leur état initial puis après 22 et 35 jours de carbonatation. En comparaison du CI, la surface est presque totalement carbonatée après 35 jours avec l'ajout du biochar.

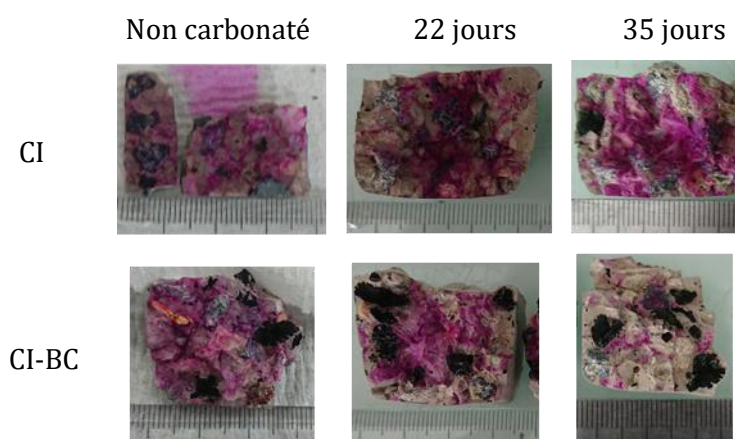


Figure 3-9 : Fronts de carbonatation dans les échantillons CI et CI-BC non carbonatés et après 35 jours de carbonatation.

La profondeur du front carbonaté à partir de la surface, est mesurée sur chaque côté des échantillons, permettant d'obtenir la valeur moyenne de l'avancement du front en fonction de la durée de carbonatation. La [Figure 3-10](#) représente les valeurs moyennes tracées en fonction de la racine carrée du temps. Les profils montrent ainsi que l'avancement du front sur chaque matériau suit une progression linéaire, en accord avec la relation 1-27. Les mesures montrent notamment que la profondeur moyenne du front sur le CI-BC à 35 jours est de 1,17 cm contre 0,69 cm sur le CI, confirmant les observations visuelles. Les résultats montrent en particulier que l'avancement du front sur le CI-BC diverge de plus en plus du CI avec la durée de carbonatation. Cette

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

observation suggère que le CO₂ pénètre plus en profondeur et plus rapidement, entraînant une acidification de la matrice cimentaire sur une surface plus étendue.

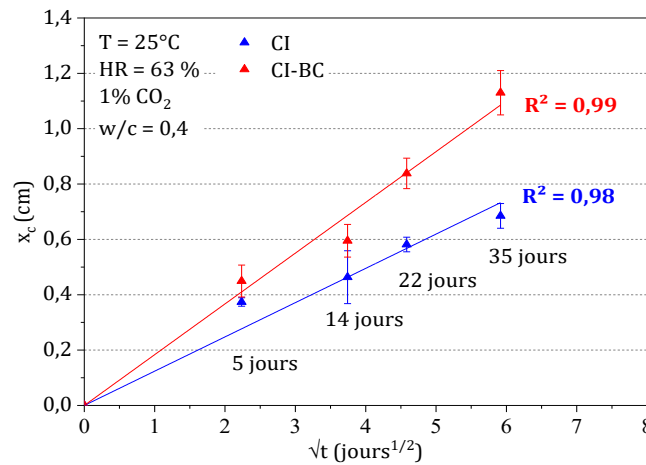


Figure 3-10 : Avancements des fronts de carbonatation sur le CI et CI-BC aux différents prélèvements.

3.3.2. Évolution des phases et quantification du CO₂ fixé durant la carbonatation

Sur les Figure 3-11a et b sont tracées les DTG obtenues respectivement sur les échantillons CI et CI-BC, après 5, 14 et 22 jours de carbonatation. Pour les deux matériaux, l'évolution des DTG montre globalement une diminution croissante d'eau libérée entre 100 et 500°C, conjointement à une augmentation du CO₂ libéré entre 500 et 900°C, correspondant à des quantités d'hydrates carbonatés en CaCO₃ de plus en plus importantes, au fur et à mesure de la durée d'exposition et de la pénétration en profondeur du CO₂ dans les matériaux. Dans l'ensemble, l'évolution des DTG pour les deux matériaux après carbonatation concorde avec celle des fronts de carbonatation sur la Figure 3-10. À 5 jours de carbonatation, les profils obtenus sur les deux matériaux pour la décarbonatation montre une décomposition du CaCO₃ entre 600 et 800°C avec un pic à 720°C environ, ce qui semble correspondre à une précipitation en calcite, caractéristique d'un processus de carbonatation ayant lieu essentiellement sur la portlandite (Ca(OH)₂) à ce stade dans la matrice cimentaire. Au-delà, à 14 et 22 jours, la plage de décarbonatation s'élargit graduellement entre 500 et 600°C, indiquant que la précipitation du CaCO₃ s'est également accentuée sous forme peu cristallisée et sous forme d'aragonite et de vaterite. Cela peut alors être attribuable au processus de carbonatation s'étendant progressivement sur les CSH et les phases AFt/AFm, en plus de la portlandite, avec l'acidification du milieu et la consommation des ions calcium [Vogler *et al.*, 2022].

Sur la Figure 3-11c, l'évolution des DTG après 5 et 14 jours de carbonatation est comparée entre le CI et le CI-BC. Par rapport au CI, les DTGs montrent qu'à durée de carbonatation équivalente, la décomposition de CaCO₃ est beaucoup plus conséquente dans le CI-BC. À 22 jours notamment, la comparaison montre que celle-ci est à fois due à une teneur plus élevée en calcite ainsi que sous

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

forme moins cristallisée compte tenu du pic beaucoup plus intense et large autour de 720-750°C et de la bosse nettement plus marquée entre 500 et 600°C sur le CI-BC. Cette différence avec le CI indique vraisemblablement une carbonatation plus importante aussi bien du Ca(OH)_2 que des autres hydrates du ciment dans le CI-BC.

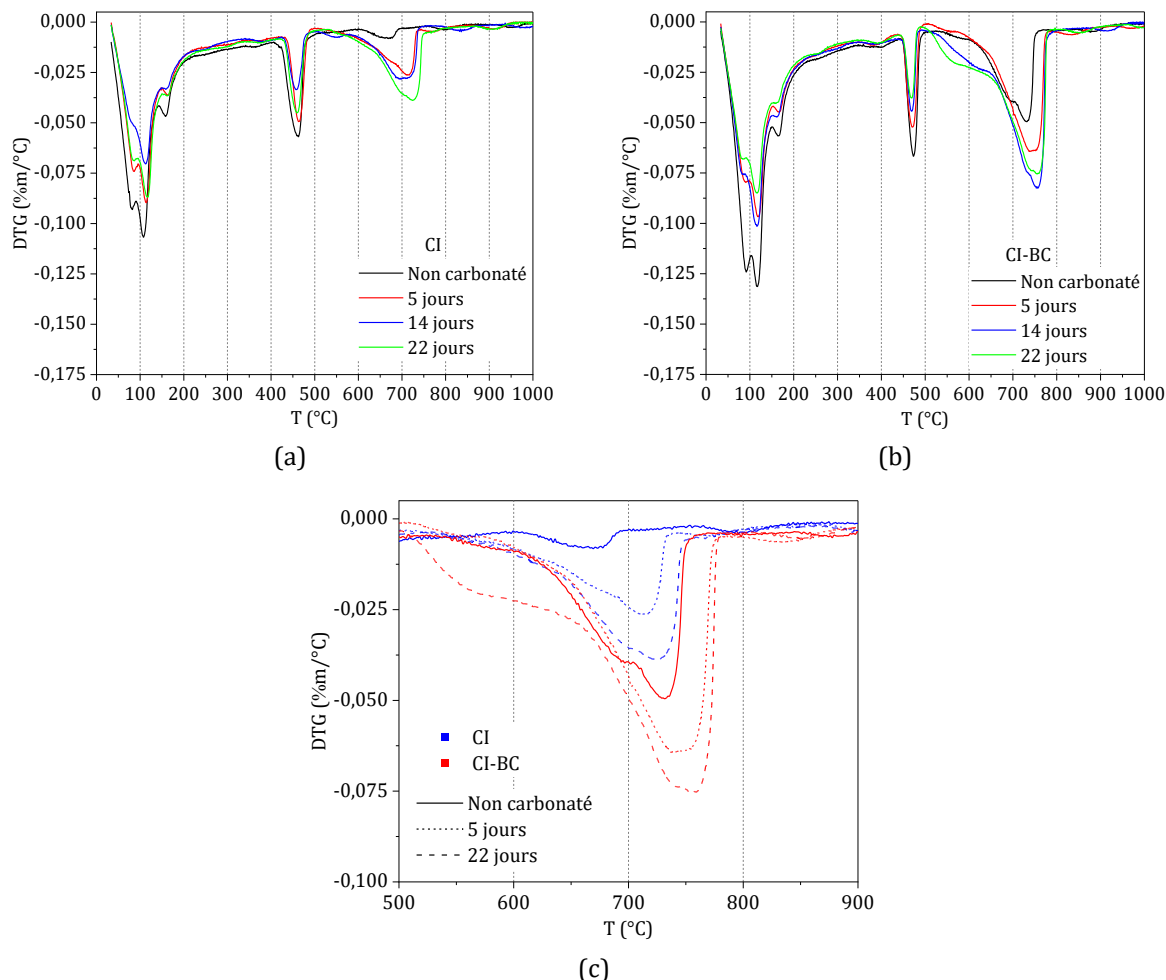


Figure 3-11 : Évolution des DTG sur le CI (a) et CI-BC (b) après 5, 14 et 22 jours de carbonatation ; Comparaison des DTG entre 500-900°C sur les CI et CI-BC à 14 et 22 jours.

Sur la Figure 3-12 sont tracées les teneurs en CO_2 mesurées entre 500-700°C et 700-900°C pour 5, 14 et 22 jours de carbonatation. Les teneurs entre 700-900°C quantifient principalement la calcite formée alors que celles entre 500-700°C quantifient essentiellement le CaCO_3 peu ou moins cristallisé. Entre 500-700°C, les quantifications montrent qu'en dépit des teneurs plus élevées dans le CI-BC, l'augmentation reste globalement similaire pour les deux matériaux au fur et à mesure de la carbonatation. À l'inverse, entre 700-900°C, l'évolution montre une augmentation croissante de la teneur en calcite dans le CI-BC là où celle dans le CI reste plus modérée. De fait, les résultats tendent à montrer que la carbonatation en présence du biochar poreux BC dans la matrice cimentaire, amène à la formation de CaCO_3 mieux cristallisé au fur de la carbonatation.

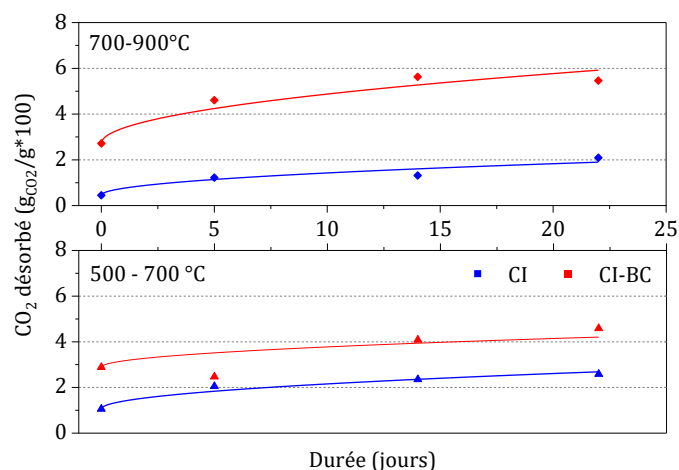


Figure 3-12 : Évolution des teneurs en CO_2 libéré sur la plage de décarbonatation entre 500-700°C et 700-900°C.

3.3.3. Cinétique de carbonatation

À partir des mesures thermogravimétriques pour le CaCO_3 , les teneurs en CO_2 fixé au cours du temps dans les matériaux carbonatés sont tracées sur la Figure 3-13a. Les profils obtenus montrent que la teneur fixée dans le CI-BC évolue plus rapidement par rapport au CI, en dépit de la teneur initiale plus importante (détail des valeurs en Annexe B). Pour vérifier que l'évolution des quantités fixées soient cohérentes avec la surface exposée à la carbonatation et le volume des échantillons, les quantités mesurées sont également normalisées suivant la surface totale exposée et le volume total des échantillons, respectivement en Figure 3-13b et c. L'évolution plus importante sur le CI-BC se vérifie également dans ces conditions. Les régressions obtenues après linéarisation en fonction de la raciné carré du temps montrent bien que les cinétiques de carbonatation suivent une fonction puissance en accord avec la littérature et les résultats des mesures des fronts de carbonatation. Aussi l'augmentation plus rapide du CO_2 fixé dans le CI-BC est liée à une cinétique de carbonatation plus rapide que sur le CI.

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

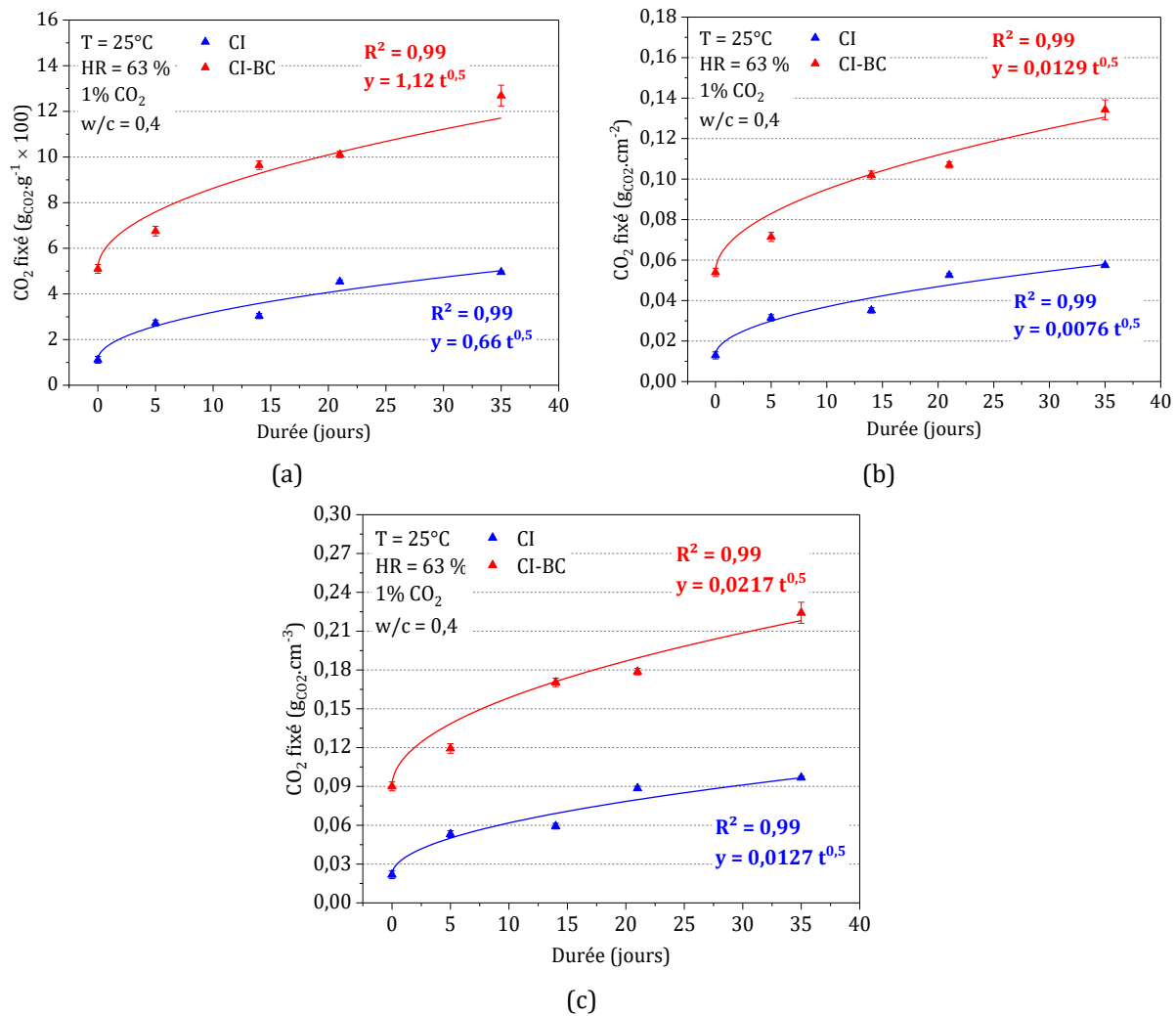


Figure 3-13 : Évolution du CO₂ fixé par carbonatation accélérée dans les matériaux CI et CI-BC : teneurs massiques dans les échantillons (a) ; masses totales de CO₂ fixés suivant les surfaces totales exposées (b) et les volumes des échantillons (c).

Pour vérifier que le gain cinétique observé est lié avec l'incorporation du carbone, la cinétique expérimentale a été comparée à la cinétique théorique, modélisée à partir de l'équation suivante :

$$U_{CO_2}(t) = a_{CO_2} \cdot x_c(t) \quad 3-1$$

Avec :

- U_{CO_2} la quantité de CO₂ adsorbé dans le matériau (g.cm⁻²)
- a_{CO_2} la teneur totale en CO₂ fixé dans le matériau (g.cm⁻³)
- x_c le front de carbonatation (cm)

Pour le calcul, les données théoriques se basent sur les formules proposées par Papadakis et al, introduites en 1.1.2.4. La teneur théorique totale en CO₂ fixé dans le matériau est notamment calculée à partir des concentrations théoriques en hydrates carbonatables (équation 1-35)

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

multipliée par la masse molaire du CO₂. Le calcul de x_c se base sur les équations 1-35 à 1-37, incorporée dans l'équation 1-34. L'équation globale est alors la suivante :

$$U_{CO_2} = \frac{0,033}{1+E/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_{H_2O}} + A/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_A}} \cdot M_{CO_2} \cdot \sqrt{\frac{2[CO_2] \cdot 1,64 \cdot 10^{-6} \cdot \left[\left(\frac{\rho_C}{\rho_{H_2O}} \right) \left(\frac{E/C-0,3}{1+E/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_{H_2O}}} \right) \right]^{1,8} \times \left[1 - \frac{RH}{100} \right]^{2,2} \cdot 10^4}{\frac{0,033}{1+E/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_{H_2O}} + A/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_A}}}} \cdot t \quad 3-2$$

Avec :

- [CO₂] la concentration molaire du CO₂ ambiant (mol.cm⁻³)
- ρ_C, ρ_{H₂O} et ρ_A les masses volumiques du ciment, de l'eau et des granulats utilisés respectivement (g.m⁻³)
- E/C et A/C les ratio massiques eau/ciment et granulats/ciment respectivement

L'ensemble des paramètres physiques utilisés pour la modélisation sont donnés dans le [Tableau 3-6](#). U_{CO₂}^{max,ttc} se base sur la teneur en CaO dans le CEM I déterminée par Fluorescence X dans le [Tableau 2-1](#).

Tableau 3-6 : Paramètres physiques utilisés pour la modélisation de la cinétique théorique dans les matériaux.

	M _{CO₂} (g.mol ⁻¹)	[CO ₂] (mol.cm ⁻³)	E/C	A/C	ρ _C (g.cm ⁻³)	ρ _A (g.cm ⁻³)	ρ _{H₂O} (g.cm ⁻³)	RH (%)
CI	44,01	4,1 x 10 ⁻⁷	0,4	1,2	3,14	2,41	1,0	63
CI-BC				0,8				

Sur la [Figure 3-14](#), la cinétique théorique obtenue est très proche de la cinétique expérimentale pour le CI. Cela confirme bien que l'évolution du CO₂ fixé dans le CI, est cohérente avec la composition et les propriétés physiques du matériau préparé. En revanche, la cinétique théorique pour le CI-BC sous-estime les résultats expérimentaux.

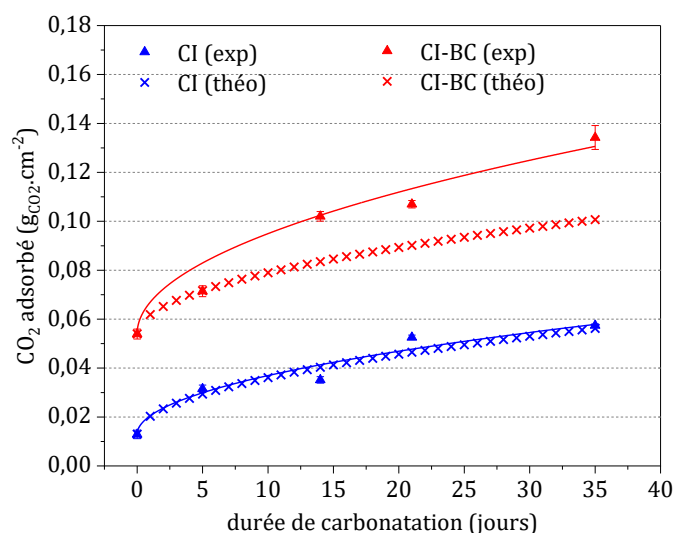


Figure 3-14 : Comparaison des cinétiques expérimentale et théorique sur les matériaux composites.

3.3.3.1. Incidence de la porosité de la matrice cimentaire

Compte tenu du modèle théorique appliqué, la différence théorique s'explique par la porosité ouverte théorique déterminée pour le calcul du coefficient de diffusion effectif dans les matériaux. Pour CI, le calcul donne une porosité du matériau de 12,7 %, ce qui est relativement proches des porosités obtenues expérimentalement par intrusion de mercure et par pesée hydrostatique. Pour CI-BC, la porosité observée expérimentalement est nettement supérieure au calcul théorique, en étant de l'ordre de 30%. La cinétique de carbonatation repose principalement sur la diffusivité du CO_2 et donc sur le degré de porosité de la matrice cimentaire. Le CO_2 diffuse dans les pores suivant différents régimes (Knudsen, moléculaire et mixte) en fonction de la taille des pores dont la prépondérance sur la diffusivité effective va être proportionnelle à la fraction de porosité associée. Pour le CI-BC, la distribution de la porosité a montré que l'augmentation de la porosité par rapport au CI provient à la fois d'une porosité capillaire plus élevée à laquelle vient s'ajouter également la macroporosité du biochar (Figure 3-6). À ces échelles, l'augmentation des volumes poreux et l'agrandissement des tailles de pore vont augmenter la contribution des régimes mixte et moléculaire, amenant alors à une diffusivité effective plus importante en comparaison du matériau de référence avec une porosité capillaire plus faible et des proportions moindres en volumes poreux au-delà de $0,4\ \mu\text{m}$. De fait, la cinétique d'adsorption du CO_2 plus importante avec CI-BC est liée à la porosité capillaire et la macroporosité plus développée du matériau avec l'ajout du carbone, augmentant la diffusivité effective du CO_2 dans la matrice cimentaire.

3.3.3.2. Effet synergique du carbone sur la diffusion du CO_2

Les observations visuelles des fronts de carbonatation sur le CI-BC carbonaté ont montré une surface carbonatée s'étendant plus en profondeur depuis la surface comparativement au CI. Sur la Figure 3-15, l'extension de la surface passe par la formation d'auréoles carbonatées autour des

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

particules du biochar, reprenant grossièrement le contour de la surface des particules. Cette observation semble indiquer une diffusion du CO_2 depuis la porosité du carbone vers la matrice cimentaire.

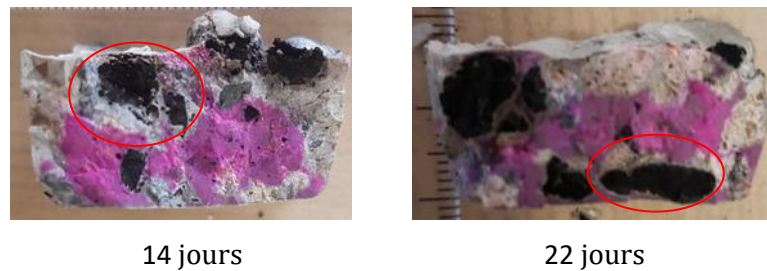
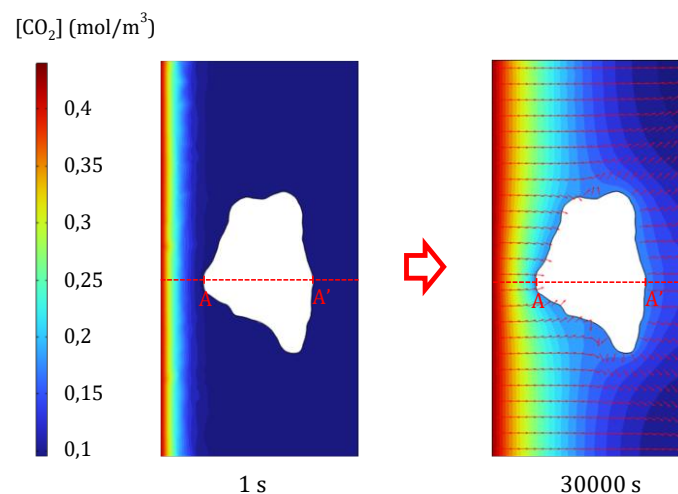


Figure 3-15 : Évolution du front de carbonatation autour des particules de carbone.

Pour étudier le phénomène observé, la diffusion du CO_2 à travers le matériau composite a été simulée à l'échelle macroscopique à partir d'un modèle numérique formé par la matrice cimentaire incorporant une particule de biochar (voir Annexe C). La Figure 3-16 montre la distribution du gradient de concentration en CO_2 dans l'échantillon à 1s et 5000s (~ 8 h). L'évolution montre que le flux la concentration CO_2 diminue plus rapidement à l'approche de la surface du carbone du fait de son adsorption dans la porosité du carbone, augmentant la densité du flux entrant. Du fait de la propagation très rapide dans la porosité du carbone, le CO_2 émerge ensuite du côté opposé du carbone avec une concentration plus importante en comparaison du reste de la matrice cimentaire, établissant un nouveau gradient de concentration s'étirant vers le côté opposé de l'échantillon. Les vecteurs directions montrent que la densité du flux entrant est dirigée vers le carbone de manière unidirectionnelle et ressortent perpendiculairement à la surface de la particule, entraînant une diffusion radiale du CO_2 dans la matrice cimentaire.



3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

Figure 3-16 : Évolution du gradient de concentration de CO₂ dans l'échantillon au cours du temps. Les flèches indiquent les vecteurs direction du flux.

En comparaison de la matrice sans carbone, l'effet sur la propagation du CO₂ se traduit par une concentration en CO₂ accrue dans l'épaisseur du matériau, comme le montre la Figure 3-17.

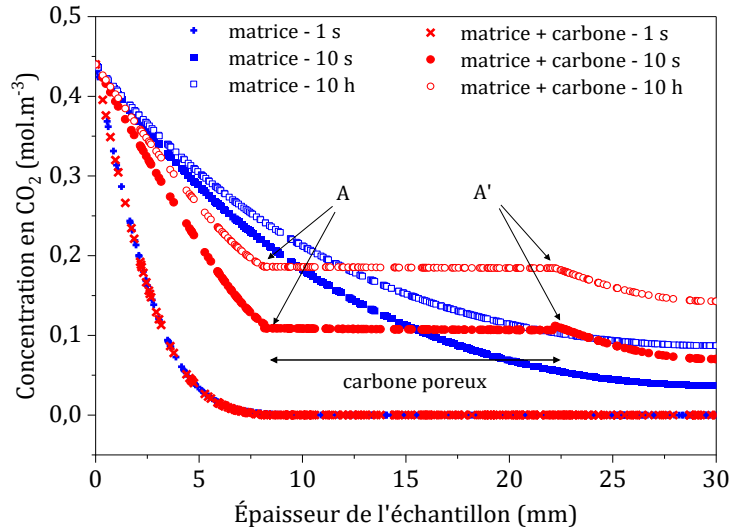


Figure 3-17 : Concentration en CO₂ dans l'échantillon en fonction de l'épaisseur pour une densité de flux passant par le centre de la particule.

Sur la Figure 3-13b, les courbes de tendances pour les résultats expérimentaux donnent respectivement des coefficients directeurs de 0,0076 g.cm⁻².jours^{-0,5} pour CI et de 0,0129 g.cm⁻².jours^{-0,5} pour CI-BC. À partir de ces coefficients directeurs et l'équation 3-2, le coefficient de diffusion effectif expérimental peut être déterminé, soit l'équation 3-3 :

$$D_{CO_2,e} = \left(\frac{A}{\frac{0,033}{1+E/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_{H_2O}}} + A/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_A}} \cdot M_{CO_2} \right)^2 \cdot \frac{\frac{0,033}{1+E/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_{H_2O}}} + A/C \cdot \frac{\rho_C}{\rho_A}}{2[CO_2]} \quad 3-3$$

Avec $D_{CO_2,e}$ le coefficient de diffusion effectif expérimental (m².s⁻¹) et A le coefficient directeur pour les courbes de tendance sur CI et CI-BC. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux inclus dans le Tableau 3-6.

Le calcul donne ainsi un $D_{CO_2,e}$ égal à 4,9x10⁻⁹ m².s⁻¹ pour le CI, ce qui est relativement cohérent dans les conditions de carbonatation considérées et pour un matériau préparé avec un E/C de 0,4, présentant une porosité de l'ordre de 13% [Steiner *et al.*, 2022]. Dans le cas du CI-BC, $D_{CO_2,e}$ est égal à 1,2x10⁻⁸ m².s⁻¹. Ce résultat plus élevé est ainsi cohérent avec l'effet synergique du carbone sur l'accroissement du flux de CO₂ diffusant dans la matrice cimentaire ainsi qu'à son incidence sur l'élargissement et l'augmentation de la porosité du matériau après hydratation. Cette

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

rediffusion radiale, combinée à une matrice plus poreuse autour des particules permet la pénétration du CO_2 plus profondément dans le matériau en un temps plus court, donnant une diffusivité effective plus élevée.

3.3.4. Effet de la carbonatation sur la texture poreuse

En parallèle de la mesure cinétique, l'effet de la carbonatation sur la porosité des matériaux a été étudiée. La distribution des tailles de pore sur les matériaux carbonatés est reportée sur la [Figure 3-18a](#).

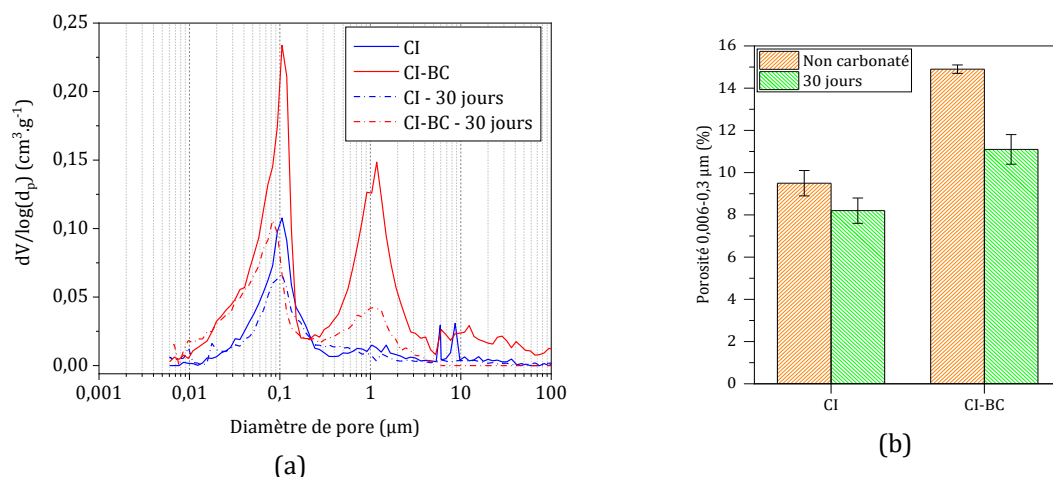


Figure 3-18 : Évolution des distributions des tailles de pore (a) et de la porosité capillaire (b) dans les matériaux CI et CI-BC après 30 jours de carbonatation, obtenues par intrusion de mercure.

Pour les deux matériaux, une diminution significative des tailles de pore entre 0,03 et 0,1 μm est observée alors que celle-ci augmente entre 0,01 et 0,03 μm . Ce déplacement est clairement engendré par la teneur importante en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le ciment dont la carbonatation entraîne un rétrécissement de l'espace dans les pores lié au volume molaire plus important occupé par le CaCO_3 précipité sur la surface des parois [Morandeau *et al.*, 2014]. La réduction des espaces poreux déplace alors la distribution vers des tailles de pore plus faibles. Sur le CI-BC, la réduction des pores capillaire est beaucoup plus marquée par rapport au CI, ce qui indique une plus grande précipitation du CaCO_3 : sur la [Figure 3-18b](#) la porosité capillaire passe de 9,5 à 8,2 % sur CI alors que sur CI-BC, celle-ci passe de 14,9 à 11,1 % en moyenne, soit une diminution 3 fois supérieure au CI. Ce résultat est cohérent avec les mesures des fronts de carbonatation et les teneurs plus élevées en CO_2 fixé et semble par ailleurs indiquer une amélioration du degré de carbonatation de la matrice cimentaire en présence du carbone, en plus des effets sur la diffusion du CO_2 . Après carbonatation, la porosité sur le CI-BC reste toutefois plus élevée ([Tableau 3-7](#)) malgré la réduction plus importante, permettant de garder une diffusion du CO_2 plus grande, limitant la décélération de la cinétique de carbonatation comme observé sur la [Figure 3-13](#). Le pic attribué aux macropores du carbone entre 0,4 et 2 μm est également fortement atténué après

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

carbonatation du CI-BC, ce qui suggère une obstruction d'une fraction des entrées des macropores du biochar.

Tableau 3-7 : Propriétés physiques des matériaux carbonatés 30 jours déterminées par intrusion de mercure.

	Φ (%) $0,006 < d < 0,3 \mu\text{m}$	Φ (%) $0,3 < d < 4 \mu\text{m}$	Φ tot (%)	ρ_{app} (g.cm ⁻³)	ρ_{abs} (g.cm ⁻³)
CI	8,2	1,8	12,0	1,97	2,94
CI-BC	11,1	3,8	17,7	1,81	2,19

3.3.5. Comportement à l'interface carbone-ciment

L'interface entre les particules de carbone et la matrice cimentaire est examinée plus précisément par microscopie optique. La [Figure 3-19a](#) montre l'interface carbone-ciment initial : les particules de carbone sont intégrées dans la structure sans provoquer de microfissures, offrant une bonne adhésion dans la pâte, renforcée notamment par les interactions électrostatiques entre les hydrates et les groupements de surface polaires du carbone [Gupta *et al.*, 2021]. Après 30 jours de carbonatation, l'interface sur la [Figure 3-19b](#) s'accompagne de la formation d'une couche fortement carbonatée autour du carbone, aisément distinguable du reste de la matrice carbonatée. La présence de petites particules blanches dans le carbone proche de la surface semble également indiquer la précipitation du carbonate de calcium jusque dans la porosité du carbone.

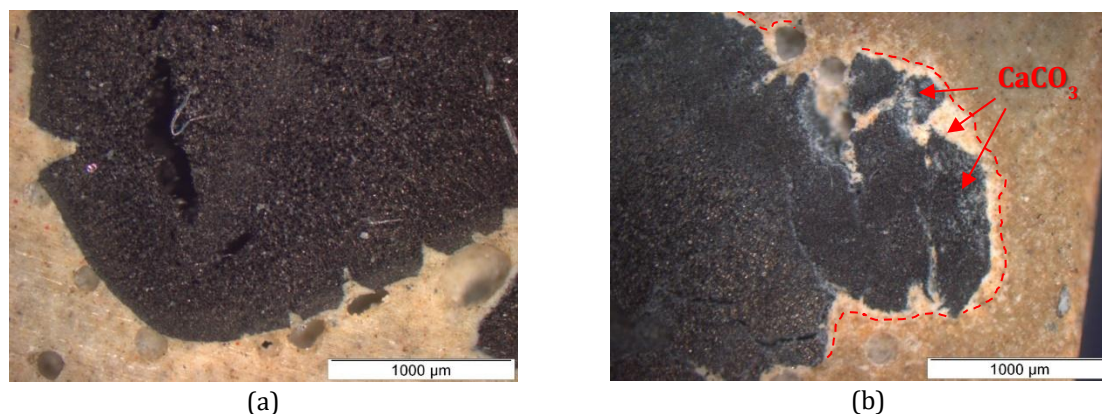


Figure 3-19 : Interfaces carbone-ciment dans le CI-BC initialement (a) et après 30 jours de carbonatation (b) observés par microscopie optique.

Suite à ces observations, les particules de carbone ont été analysées par ATG et DRX après leur extraction du matériau carbonaté. Sur la [Figure 3-20a](#), l'analyse ATG montre une teneur en eau plus faible dans le biochar incorporé en comparaison du biochar analysé à l'état brut. Étant donné que le carbone a été préalablement imbibé lors de son incorporation dans la préparation du matériau, la teneur plus faible en eau adsorbée tend à confirmer qu'une fraction importante de l'eau d'imbibition s'est désorbée par dessiccation dans la matrice cimentaire durant l'hydratation. L'observation entre 700 et 800 °C ainsi que l'intensité des pics de diffraction sur la [Figure 3-20b](#)

3.3 Essais de carbonatation sur les matériaux composites

mettent aussi clairement en évidence une teneur significativement plus importante en CaCO_3 sous forme de calcite dans la porosité du carbone après carbonatation du matériau. Aussi, la diminution de la macroporosité du carbone observée par intrusion de mercure entre 0,4 et 2 μm (Figure 3-18) résulte de la diffusion et de la précipitation d'espèces carbonatées jusque dans les macropores du carbone bloquant les interstices et diminuant la connectivité des pores avec le reste de la matrice cimentaire.

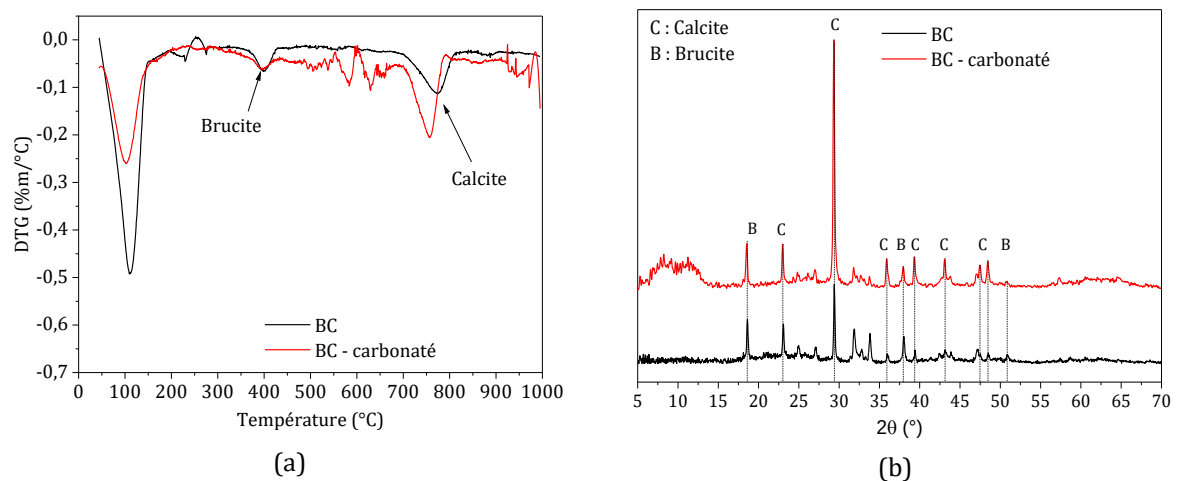
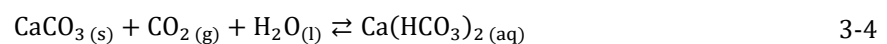


Figure 3-20 : Identification des phases par DTG (a) et DRX (b) dans la porosité du BC à l'état brut et extrait du CI-BC après 30 jours de carbonatation (BC – carbonaté).

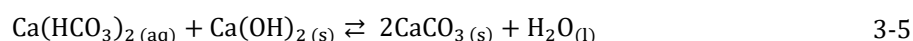
Les résultats obtenus montrent que les effets du biochar poreux sur le transfert d'eau et la diffusion du CO_2 induisent à la fois des teneurs en eau et en CO_2 dissous plus importantes dans la matrice cimentaire à proximité de l'interface. Ce dernier point vérifie notamment les résultats des simulations numériques, démontrant que la rediffusion radiale du CO_2 depuis le carbone entraîne une concentration plus élevée de CO_2 à l'interface avec le ciment par rapport au reste de la matrice cimentaire. Ces conditions entraînent la formation de cette couche carbonatée plus dense observée au microscope, en accentuant vraisemblablement le degré de carbonatation sur les hydrates du ciment. Dans des conditions humides modérées, la précipitation CaCO_3 génère la formation d'une couche passivante à la surface des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ inhibant la carbonatation plus en profondeur [Galan *et al.*, 2015 ; Steiner *et al.*, 2020]. Dans les conditions présentes, l'humidité et la teneur en CO_2 beaucoup plus importante apportée par le carbone, améliorent le degré carbonatation sur la portlandite en passant vraisemblablement par un mécanisme similaire à l'érosion chimique observée sur les roches calcaires [Berner *et al.*, 1983 ; Rau et Caldeira, 1999 ; Rau, 2011 ; Pontiga *et al.*, 2013]. Le CaCO_3 réagit en présence d'eau et d'une forte concentration en CO_2 dissous pour donner du bicarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ selon la réaction suivante :



3.4 Conclusion du chapitre

La solubilité très importante du $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ entraîne sa migration dans la phase aqueuse et sa re-précipitation en calcite lorsque la concentration en CO_2 diminue. C'est notamment par ce mécanisme que se forment les concrétions (stalagmites, stalactites, spéléothème...) par migration et accumulation progressive du calcaire en un point précis [Dreybrodt *et al.*, 1996]. Pour les matériaux composites, la réaction ci-dessous peut alors également se produire avec le CaCO_3

précipité initialement à proximité du carbone. La réaction est ici favorisée uniquement dans le sens de la dissolution du CaCO_3 du fait de la réaction dans un second temps du $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ précipitant de nouveau en calcite suivant l'équation 3-5 [Kalinkin *et al.*, 2005] :



Cette réaction particulièrement favorisée par la forte concentration en CO_2 et la phase aqueuse dans la matrice cimentaire à proximité immédiate du carbone entraîne alors une précipitation plus abondante de calcite autour et à l'intérieur des pores du carbone à l'interface. En consommant la couche carbonatée initiale, la formation intermédiaire du $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ et sa migration à l'échelle locale dans la phase aqueuse accroît notamment le degré de carbonatation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en favorisant sa dissolution et sa carbonatation une nouvelle fois plus en profondeur. La Figure 3-21 schématise dans son ensemble le mécanisme de double carbonatation autour des particules de carbone, accentuant la consommation d'hydrates et la minéralisation du CaCO_3 .

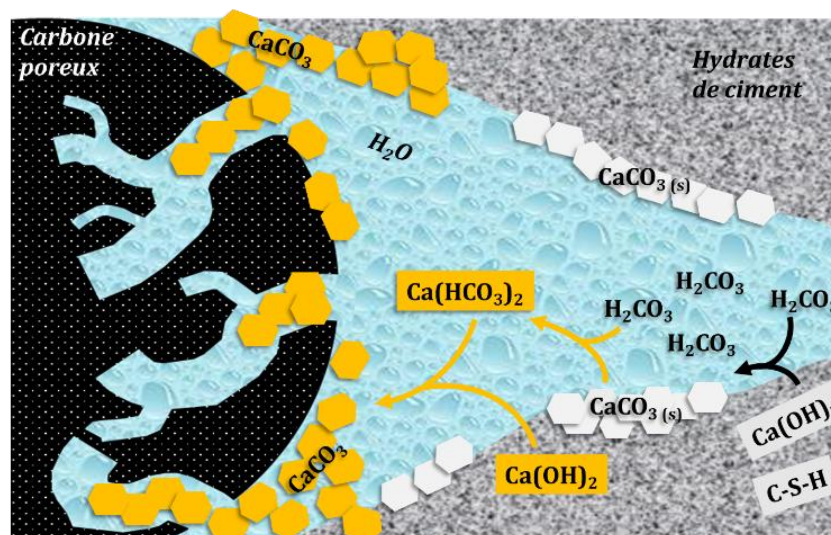


Figure 3-21 : Représentation schématique de la double réaction de carbonatation se produisant dans les pores de la matrice cimentaire à proximité de l'interface avec le carbone.

3.4. Conclusion du chapitre

Le biochar BC présente des propriétés texturales intéressantes avec une combinaison de micro et d'ultra-micropores ainsi que de méso et de macro-pores offrant à la fois des surfaces spécifiques extrêmement développées pour l'adsorption du CO_2 et des volumes suffisamment larges pour

3.4 Conclusion du chapitre

l'entraîner l'adsorption et la rétention d'eau liquide en quantité importante. Par conséquent les particules de biochar distribuées dans la matrice cimentaire avec les GBR jouent le rôle de réservoirs pour l'eau et le CO_2 ayant un impact synergique aussi bien sur l'hydratation et le développement de la structure capillaire que sur la carbonatation de la matrice cimentaire.

Le développement de la porosité capillaire améliorée durant l'hydratation est principalement lié à l'eau absorbée par les carbones, ensuite désorbée à l'interface carbone-ciment affectant le développement des pores capillaires par augmentation locale du rapport E/C. La caractérisation montre notamment que la porosité ouverte est plus que doublée dans les matériaux hydratés avec les carbones grâce à cette augmentation de la porosité capillaire et des macropores des particules de biochar incorporées.

Les modifications physico-chimiques apportées par l'introduction du biochar s'accompagnent également d'un effet positif sur la cinétique de carbonatation et la quantité de CO_2 fixée. La cinétique améliorée est attribuable d'une part à la plus grande connectivité du réseau capillaire de la matrice cimentaire augmentant la diffusion du CO_2 en régime de Knudsen et moléculaire. D'autre part les particules de biochar elles-mêmes agissent sur la propagation du CO_2 en accélérant la diffusivité à proximité de leur surface.

En plus de la cinétique de carbonatation améliorée, la plus grande quantité de CO_2 fixé également est liée à la formation de couches carbonatées denses aux interfaces carbone-ciment et la présence de CaCO_3 précipitant jusque dans les pores du biochar. L'environnement particulièrement riche en CO_2 et eau dans les pores du ciment au contact du biochar entraîne la redissolution du CaCO_3 initialement précipité en $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ hautement soluble diffusant en solution et reprécipitant ensuite par réaction additionnelle avec du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à proximité et à l'intérieur du carbone. Le déplacement de l'équilibre de la réaction de carbonatation en faveur de la dissolution du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ améliore la carbonatation en profondeurs dans les couches d'hydrates augmentant le degré de carbonatation de la matrice cimentaire.

Chapitre 4. Carbonatation accélérée des mortiers en présence de carbones activés commerciaux

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les essais ont été réalisés pour une formulation riche en ciment et en carbone. Cette formulation a été utile pour réaliser une étude préliminaire de la carbonatation en présence de carbone poreux mais s'avère en revanche peu adaptée aux normes de construction actuelles, notamment du point de vue environnemental à cause de l'utilisation de CEM I comme liant, particulièrement émetteur en CO_2 pour sa fabrication, et des proportions ajoutées. Dans ce chapitre, les travaux ont donc exploré l'utilisation d'un ciment moins polluant, le ciment au laitier CEM III/C. En parallèle, les formulations ont été étudiées ici avec des quantités de carbones réduites, pour ne pas affecter les propriétés mécaniques du mortier. Par ailleurs, l'incidence d'autres types de carbone sur l'hydratation et la carbonatation du ciment a été investiguée en utilisant les carbones CA1 et CA2. L'idée a été alors d'évaluer dans une formulation type mortier, la possibilité d'utiliser des carbones poreux d'origine commerciale plus facilement accessible en grande quantité, à la différence du biochar poreux BC synthétisé à petite échelle en laboratoire. Cela a notamment permis par la suite de pouvoir augmenter les volumes d'échantillons de matériaux fabriqués et ainsi élargir l'étude à des essais de carbonatation en condition naturelle selon différents environnements (voir Chapitre 5). Pour ce chapitre, les propriétés texturales et les capacités d'adsorption d'eau de ces deux carbones poreux ont été caractérisées au préalable de la même manière que le biochar dans le Chapitre 3. Leurs effets sur la matrice cimentaire ont été étudiés avec une formulation de mortier avec CEM III/C (MIII) ainsi que deux formulations de pâte de ciment avec CEM I et CEM III/C (PCI et PCIII respectivement). Les formulations MIII avec les carbones activés ont été comparées avec la même formulation utilisant le biochar poreux BC. Les propriétés physico-chimiques et la texture poreuse des matériaux avec ces formulations ont été caractérisées après hydratation. Des essais de carbonatation ont ensuite été réalisées en conditions accélérées pour accéder à l'avancement des fronts carbonatés, aux quantités de CO_2 fixé en présence des carbones. L'évolution de la texture poreuse des mortiers a également été étudiée après carbonatation. Sur les pâtes de ciment, des mesures de diffusion ont été réalisées pour obtenir expérimentalement le coefficient de diffusion effectif de CO_2 dans la matrice cimentaire, en présence ou non des carbones poreux.

4.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux

4.2.1. Carbones activés

4.2.1.1. Texture poreuse

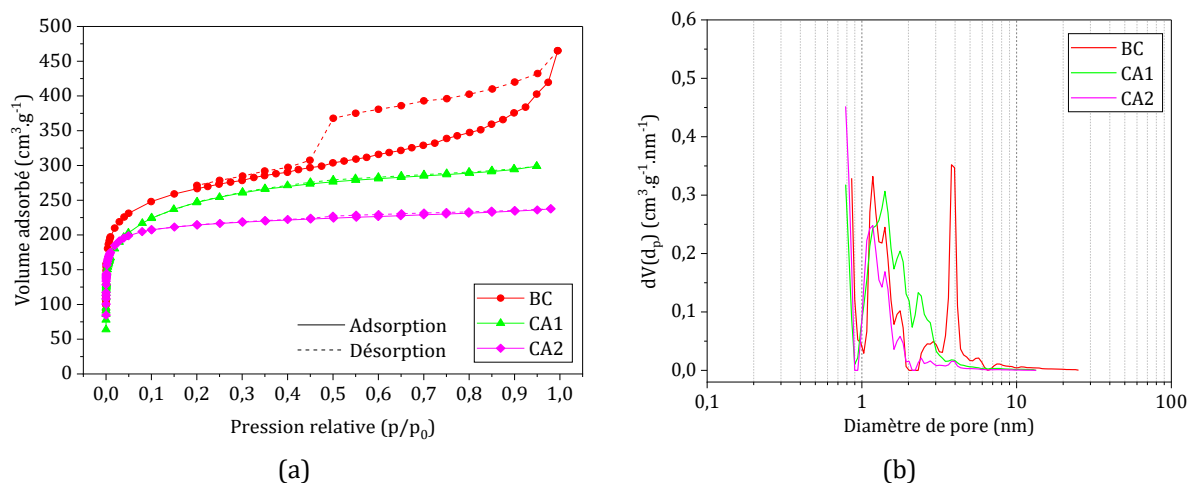


Figure 4-1 : Isothermes d'adsorption avec N_2 (a) et distribution de taille des pores obtenus par NLDFT (b) sur les carbones activés CA1 et CA2.

Les propriétés texturales des carbones activés ont été caractérisées dans un premier temps par adsorption de gaz. L'isotherme d'adsorption de N_2 du CA2 sur la Figure 4-1a montre une adsorption presque exclusivement localisée à basse pression, l'adsorption au-delà de $p/p_0 = 0,3$ étant relativement faible. En outre, la désorption est presque indistincte de l'adsorption à haute pression, ce qui rapproche l'isotherme d'un profil de type I, caractéristique d'une texture presque exclusivement microporeuse avec une adsorption par remplissage des pores à basse pression [Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006]. Sur la Figure 4-1b, la DFT montre ainsi que les pores des carbones sont très majoritairement distribués dans la microporosité en dessous de 2 nm. Pour le carbone CA1, l'isotherme donne une adsorption plus importante pour des pressions relatives entre 0,1 et 0,3 amenant à une distribution plus large et des volumes de pores un peu plus élevés que le CA2 à l'échelle des mésopores (Tableau 4-1). Les mesures donnent des surfaces spécifiques de l'ordre de $750\text{--}800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les deux carbones activés. La comparaison de la distribution de taille de pores avec le biochar poreux BC montre assez distinctement que les carbones activés sont majoritairement développés à l'échelle des micropores quand le biochar est plutôt caractérisé par une distribution homogène entre les micro- et les mésopores (Tableau 4-1).

Dans le Tableau 4-1 sont reportés aussi les volumes des pores pour des diamètres inférieurs à 7-8 nm et les surfaces spécifiques à cette échelle, caractérisés par adsorption de CO_2 à 273 K. Suivant les résultats, le carbone CA1 présente des volumes de micropores de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec des surfaces spécifiques autour de $850\text{--}860 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour le carbone CA2, le volume et la surface spécifique sont un peu plus importants, de l'ordre de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement.

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tableau 4-1 : Volumes poreux et surfaces spécifiques avec N₂ et CO₂ sur les carbones activés ; comparaison avec le LN 750.

	CO ₂ ads (273 K)		N ₂ ads (77 K)		
	S _{DR} (m ² .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹) (d _p < 0,0007 μm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹) (d _p ≤ 0,002 μm)	V _{méso} (cm ³ .g ⁻¹) (0,002 < d _p < 0,02 μm)
CA1	862	0,32	755	0,31	0,11
CA2	1039	0,39	795	0,3	0,03
BC	931	0,35	797	0,28	0,29

La distribution des tailles de pores et la porosité à l'échelle méso et macroporeuse sur les carbones activés ont été caractérisées par intrusion de mercure. Les distributions de taille de pores présentées sur la [Figure 4-2](#) montrent des macropores dans les carbones localisés entre 0,3 et 10 μm. Ces macropores sont liés au processus d'assemblage et d'extrusion des pellets pour le carbone CA1, et à la porosité résiduelle issue de la biomasse de départ pour le CA2. Le [Tableau 4-2](#) montre que le volume de macropores est plus important que le CA2 de l'ordre d'un facteur 2, donnant une porosité ouverte plus élevée. Avec une masse volumique de l'ordre de 0,9 g.cm⁻³ contre 0,7 g.cm⁻³, le CA2 présente à l'inverse une structure beaucoup plus dense. Comparés au BC étudié dans le Chapitre 3, les résultats sur les deux carbones activés démontrent toutefois que leurs caractéristiques texturales restent largement moins développées au-delà des micropores, comme en témoignent leurs volumes de macropores et leur porosités considérablement inférieurs et leur masse volumique beaucoup plus élevées dans le [Tableau 4-2](#).

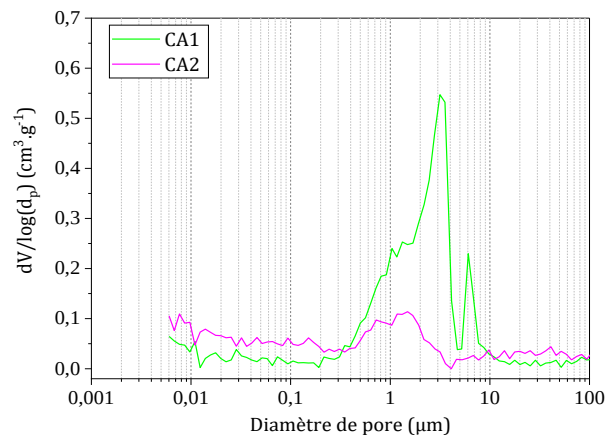


Figure 4-2 : Distribution des tailles de pore dans les carbones activés obtenue par intrusion de mercure.

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tableau 4-2 : Volumes de pore, porosité, masses volumiques sur les carbones activés CA1 et CA2 obtenus par intrusion de mercure et comparaison avec le BC.

	$V_{\text{mésop}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1}) (d < 0,05 \mu\text{m})$	$V_{\text{macro}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1}) (d > 0,05 \mu\text{m})$	$\Phi (\%)$	$\rho_{\text{app}} (\text{g}.\text{cm}^{-3})$
CA1	0,03	0,33	24,3	0,68
CA2	0,06	0,14	13,2	0,86
BC	0	2,72	41,6	0,15

Par pesée hydrostatique, les porosités et les masses volumiques obtenues suivent notamment la même tendance que les résultats au mercure avec le carbone CA1 plus poreux que le CA2 qui est à l'inverse plus dense (Tableau 4-3). Les deux carbones activés présentent ici des porosités ouvertes de 30 à 60% inférieures au BC en moyenne. Les coefficients d'adsorption reportés dans le tableau démontrent ici que la macroporosité plus faible combinée à la structure plus dense des carbones activés réduit considérablement les capacités d'adsorption en eau liquide par rapport au celle observée sur le BC.

Tableau 4-3 : Porosité ouverte, masses volumiques réelle et absolue, et coefficient d'adsorption d'eau sur les carbones obtenues par pesée hydrostatique.

	$\Phi (\%)$	$\rho_{\text{réel}} (\text{g}.\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{abs}} (\text{g}.\text{cm}^{-3})$	WA (%)
CA1	57,2	0,82	1,90	70
CA2	43,7	0,97	1,72	45
BC	92,6	0,12	1,69	746

4.2.1.2. Chimie de surface

La chimie de surface des carbones a été étudiée par thermodésorption programmée (TPD) pour investiguer les différences importantes observées dans l'adsorption d'eau. Pour les mesures sur le biochar, le carbone fabriqué a été lavé au préalable à l'acide puis à l'eau distillée, suivant le protocole proposé par [Bichat *et al.*, 2010], pour éliminer l'ensemble des composés inorganiques (notamment le CaCO_3) détectés à l'intérieur et éviter leur interférence avec la décomposition des fonctionnalités de surface.

La Figure 4-3 montre les profils de gaz en fonction de la température pour les carbones activés CA1 et CA2 en comparaison avec le biochar poreux BC. Les désorptions montrent ici que le biochar BC présente des quantités importantes de CO et CO_2 désorbés, démontrant une forte densité en fonctionnalités oxygénés acides et basiques sur sa surface. En comparaison, les quantités de CO_2 et CO s'avèrent moins importantes sur les carbones activés indiquant des surfaces clairement moins fonctionnalisées. Dans l'ensemble, ces profils montrent par ailleurs une prédominance très nette des fonctionnalités basiques sur les fonctionnalités acides dans les carbones. Celle-ci doit probablement son origine à la température de pyrolyse de 750°C sur le biochar et sans doute au-

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

dessus de 400-500°C pour les carbones activés, favorisant la décomposition des composés acides formés initialement durant l'oxydation et laissant des sites vacants à la surface des carbones. Ces derniers forment alors des fonctionnalités basiques par chimisorption avec l'oxygène de l'air après refroidissement [Bansal et Goyal, 2005a ; Bandosz et Ania, 2006].

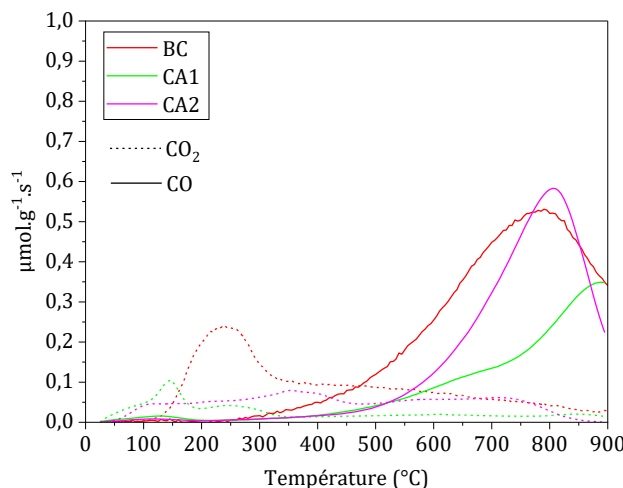


Figure 4-3 : Profils des gaz désorbés par TPD-MS sur les carbones BC, CA1 et CA2.

Dans le [Tableau 4-4](#) sont reportés les quantifications en CO et CO₂ désorbés sur la plage de température, ainsi que le pourcentage massique en oxygène dans les carbones. Les quantités en CO et CO₂ dans le BC sont environ 2 à 5 fois plus élevées que dans les carbones activés, donnant au total, une teneur en oxygène de l'ordre de 5%m contre 1 et 2%m sur les CA1 et CA2 respectivement. Il apparaît alors clairement que le biochar doit présenter un caractère indéniablement plus hydrophile que les carbones activés.

Bien que les volumes de pore restent les principaux vecteurs pour le transport et la rétention d'eau liquide, l'hydrophilie moindre de la surface des CA peut sans doute expliquer également leur capacité d'adsorption d'eau moins élevées mesurées par pesée hydrostatique : les surfaces plus hydrophobes des particules de CA permettent un séchage superficiel plus efficace pour l'obtention de la masse humide, là où le BC retient toujours de l'eau en surface après séchage, notamment au niveau des aspérités.

Tableau 4-4 : Teneurs totales en CO, CO₂ désorbés et en oxygène dans les carbones CA1, CA2 et BC.

	CO (μmol.g ⁻¹)	CO (%m)	CO ₂ (μmol.g ⁻¹)	CO ₂ (%m)	O (%m)
CA1	357	1,0	117	0,5	1,0
CA2	729	2,0	240	1,0	1,9
BC	1713	4,8	582	2,6	4,6

4.2.1.3. Cinétique d'adsorption d'eau dans les carbones

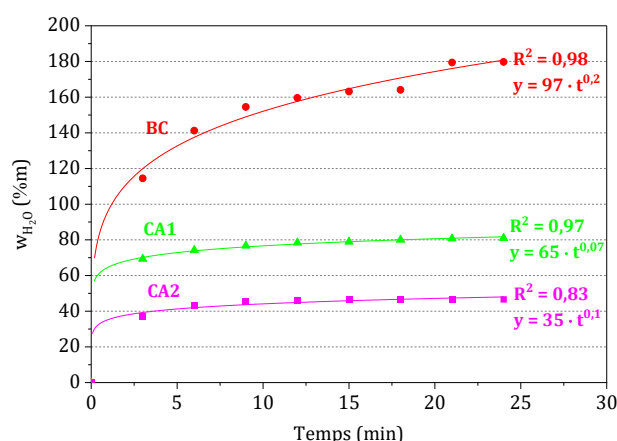


Figure 4-4 : Cinétiques d'adsorption d'eau liquide sur les carbones activés CA1 et CA2, comparaison avec le biochar BC.

Les cinétiques d'adsorption d'eau sur les carbones ont été obtenues à partir des mesures d'adsorption effectuées sur une durée totale de 24 min. Les résultats sont reportés sur la Figure 4-4. La comparaison des deux carbones activés montre qu'en dépit de la quantité plus faible de groupement oxygénés sur le CA1 par rapport au CA2, le rendant moins hydrophile (Tableau 4-4), sa cinétique d'adsorption d'eau reste un peu plus rapide que le CA2, en plus de la quantité adsorbée initialement plus élevée. Le résultat est donc consistant avec une adsorption d'eau liée principalement à l'écoulement par capillarité dans les pores : le CA2 est un carbone essentiellement microporeux tandis que le CA1 est un peu plus mésoporeux (Tableau 4-1) et s'accompagne d'un volume de macropores plus important que le CA2 (Tableau 4-2). Dans cette configuration, le plus grand nombre de macropores et de mésopores, accroît non seulement la quantité d'eau absorbée initialement et mais également la vitesse d'adsorption en facilitant l'écoulement d'eau par capillarité jusque dans les micropores.

Les profils cinétiques des carbones activés sur la Figure 4-4 montrent que les teneurs en eau adsorbées sont largement inférieures au BC et s'approchent beaucoup plus rapidement de la saturation dans les premières minutes d'immersion. Passé ce point d'inflexion, la comparaison montre clairement que les quantités d'eau absorbées évoluent beaucoup plus lentement.

Comme discuté dans le paragraphe précédent, la texture poreuse exerce une influence plus importante sur la cinétique et la capacité d'adsorption d'eau que la chimie de surface. Les carbones activés présentent des quantités considérablement inférieures de macropores (Tableau 4-1) et de mésopores (Tableau 4-2) que le BC. Il semble alors logique que l'adsorption initiale dans les carbones activés soit plus rapide du fait que leurs volumes de macropores sont plus rapidement remplis que le BC. Les vitesses d'adsorption sont ensuite plus lentes du fait que l'écoulement soit ralenti jusque dans les micropores à cause des volumes plus faibles de mésopores. Pour le BC, les

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

volumes plus importants de macropores et de mésopores sur une échelle de taille plus large offrent une meilleure continuité dans le réseau poreux, accélérant l'écoulement jusque dans les micropores [Zhang et You, 2013 ; Bikkulatova *et al.*, 2018].

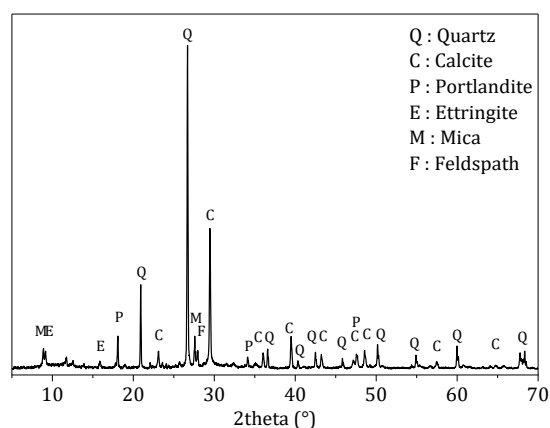
4.2.2. Granulats de béton recyclé GBR2

Les granulats recyclés utilisés dans les mortiers sont les GBR2. Leurs propriétés physiques ont été caractérisées par pesée hydrostatique. Dans le [Tableau 4-5](#), la pesée hydrostatique donne une porosité ouverte moyenne de 13,82 % pour une masse volumique réelle de 2,26 g.cm⁻³ et un coefficient d'adsorption d'eau de 6,1% dans les granulats. Comme attendu, la porosité et les quantités d'eau adsorbée sont plus importantes que celle usuellement obtenues pour du sable naturel dans la même coupe granulométrique [González-Fontebo et Martínez-Abella, 2008 ; Zhang *et al.*, 2015a].

[Tableau 4-5](#) : Propriétés physiques des GBR2 obtenues par pesée hydrostatique.

Π_o (%)	$\rho_{\text{réel}}$ (g.cm ⁻³)	ρ_{abs} (g.cm ⁻³)	WA (%)
13,8	2,26	2,62	6,1

La composition des granulats a été caractérisée par DRX ([Figure 4-5](#)) et ATG ([Figure 4-6](#)) après broyage en poudre. Sur la [Figure 4-5](#), les pics de diffraction obtenus montrent la présence de différents minéraux siliceux (quartz, mica, feldspath) constituant vraisemblablement les granulats naturels, ainsi que de la portlandite et de l'ettringite correspondant aux hydrates contenus dans la vieille pâte de ciment. Les pics de diffractions montrent également la présence de calcite.



[Figure 4-5](#) : Analyse DRX sur les GBR2.

Sur la [Figure 4-6](#), le pic observé en DTG entre 500-900°C atteste effectivement d'une teneur élevée de CaCO₃ sous forme de calcite dans les granulats. La perte de masse en CO₂ associée est en moyenne de 13,9 %m. Pour le Ca(OH)₂, les mesures donnent une teneur moyenne de l'ordre de

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

3,5 %m. De manière générale, les mesures montrent que les pertes de masse en eau liée dans les hydrates sont relativement faibles par rapport aux proportions de CO_2 relatifs aux carbonates, ce qui indique que la pâte de ciment est déjà significativement carbonatée.

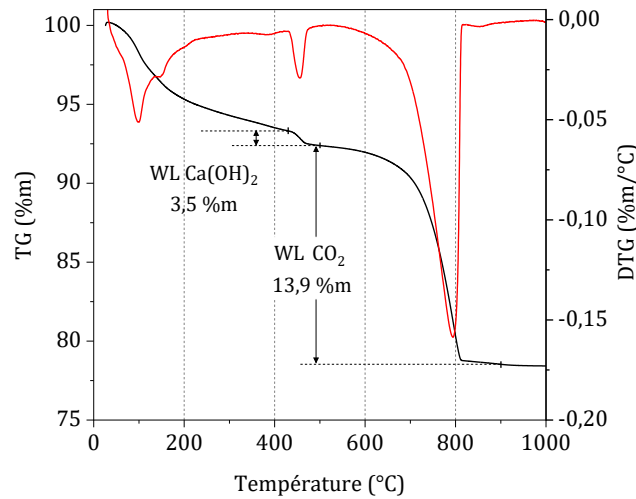


Figure 4-6 : Thermogramme et DTG associée sur les GBR2.

4.2.3. Mortiers et pâtes de ciment

Des mortiers ont été préparés avec le ciment CEM III/C suivant la formulation de la série MIII récapitulée dans le [Tableau 4-6](#). Dans cette formulation la quantité de carbone ajoutée est environ de 5 kg.m^{-3} pour le biochar et 21 kg.m^{-3} pour les carbones activés donnant un ratio volumique carbone/ciment semblable, de l'ordre 0,14-0,16. L'ajout de proportions plutôt faible de carbone n'entraîne pas de substitution importante des proportions en GBR : le ratio massique agrégat/ciment étant équivalent à 2,9. Pour explorer l'effet des carbones directement sur la matrice cimentaire, des pâtes de ciment ont été également préparées avec du ciment CEM I et CEM III/C, un ratio E/C de 0,35 et les carbones CA1 et CA2 ([Tableau 4-7](#)). Pour ces matériaux, même si les quantités de carbone ajoutées sont plus importantes que dans les mortiers, de l'ordre de 96 kg.m^{-3} , le ratio volumique carbone/ciment reste toutefois identique, entre 0,14-0,16.

L'ensemble des matériaux fabriqués a été hydraté pendant 28 jours sous atmosphère saturée en eau (HR~100%).

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tableau 4-6 : Formulation des mortiers de la série MIII avec CEM III/C.

	CEM III/C (kg.m ⁻³)	GBR (kg.m ⁻³)	¹ C.P (kg.m ⁻³)	Eau (kg.m ⁻³)	² E/C (masse)	³ A/C (masse)	⁴ C.P/C (volume)
MIII	418	1229	-	200	0,48	2,94	-
MIII-BC	418	1208	5	200	0,48	2,9	0,14
MIII-CA1	418	1208	21	200	0,48	2,9	0,16
MIII-CA2	418	1208	21	200	0,48	2,9	0,14

1 : carbone poreux ; 2 : ratio eau/ciment ; 3 : ratio agrégat/ciment ; 4 : ratio carbone/ciment

Tableau 4-7 : Formulation des pâtes de ciment des séries PCI et PCIII, avec CEM I et CEM III/C.

	CEM I (CEM III/C) (kg.m ⁻³)	¹ C.P (kg.m ⁻³)	Eau (kg.m ⁻³)	² E/C (masse)	³ C.P/C (volume)
PCI (PCIII)	1912	-	672	0,48	-
PCI (PCIII)-CA1	1912	96	672	0,48	0,16
PCI (CPIII)-CA2	1912	96	672	0,48	0,14

1 : carbone poreux ; 2 : ratio eau/ciment ; 3 : ratio carbone/ciment

4.2.3.1. Analyse de la texture poreuse

La texture poreuse des mortiers préparés avec CEM III/C a été caractérisée par intrusion de mercure après hydratation. La Figure 4-9 montre les courbes de distribution des tailles de pore obtenue pour le MIII en l'absence de carbone comparée à celle obtenue sur le CI en l'absence de carbone. Sur le MIII, la distribution se compose d'un premier pic de faible intensité s'étendant entre 0,1-10 µm environ, correspondant aux pores capillaires larges entre les couches d'hydrates, suivis d'un second pic beaucoup plus intense entre 0,01-0,1 µm correspondant aux pores capillaires fins entre les hydrates suivis des pores « gel » entre les CSH en dessous de 0,01 µm. Comparativement au CI, la distribution sur le MIII donne des volumes de pores capillaires entre les hydrates et de pores « gel » plus importants, accentuant la porosité totale du MIII à hauteur de 23,3% contre 13,3% sur le CI. Les ratio eau/ciment et agrégat/ciment plus élevés pour le mortier peuvent expliquer les volumes de pores capillaires plus grand du fait de la plus grande disponibilité en eau ainsi que la formation d'un plus grand nombre d'auréoles de transition interconnectés avec les proportions plus importantes en granulats fins dans le matériau. Le réseau capillaire est toutefois formé pour des tailles de pore plus étroites et le volume de pores « gel » sensiblement plus élevé semble indiquer une hydratation différente de la matrice cimentaire avec l'utilisation du CEM III/C.

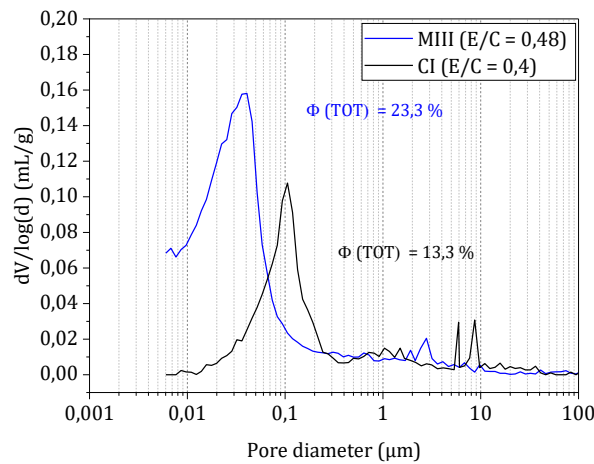


Figure 4-7 : Distributions des tailles de pore dans les matériaux MIII et CI en l'absence de carbone, obtenues par intrusion de mercure.

Pour investiguer les différences dans l'hydratation des deux ciments employés, les distributions des tailles de pore dans les pâtes de ciment avec CEM I (PCI) et CEM III/C (PCIII) ont été comparées sur la Figure 4-8. Les deux pâtes ont été préparées sans carbone avec un E/C de 0,35. Sur la figure, la courbe sur la pâte PCIII montre une distribution des pores capillaires un peu plus grossière que la pâte PCI. Sur la PCIII, une large fraction du volume du réseau capillaire est formée par des pores répartis entre 0,01 et 0,04 μm tandis que le volume capillaire sur la PCI est essentiellement formé par des pores compris entre 0,04 et 0,1 μm . Sur la PCIII, la distribution montre aussi distinctement un volume de pores « gel » plus grand par rapport à la PCI. Le profil de la distribution sur la PCIII se rapproche ainsi étroitement de celui observé sur le MIII, alors que la distribution sur la PCI donne un profil semblable au CI. L'hydratation avec le CEMIII/C semble donc bien entraîner un affinement de la porosité capillaire en plus d'accentuer les proportions de pores « gel ». Les réactions hydrauliques latentes en présence de laitier dans le ciment l'explique vraisemblablement en accentuant la formation des CSH au détriment du Ca(OH)_2 , donnant alors une microstructure plus dense dans les couches d'hydrates et un plus grand nombre de pores « gel » et de pores capillaires étroits [Panesar et Francis, 2014 ; Berodier et Scrivener, 2015].

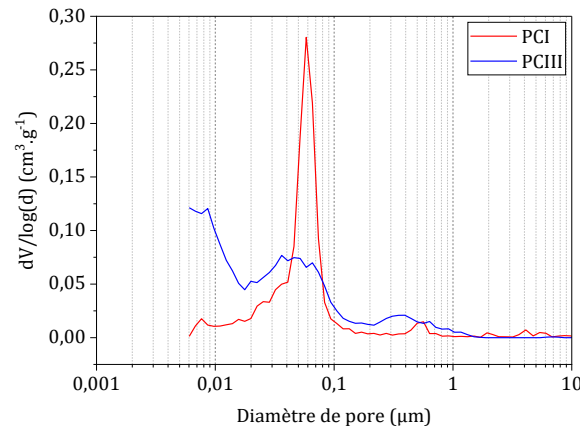


Figure 4-8 : Distributions des tailles de pores dans les pâtes de ciment PCI et PCIII sans carbone, obtenues par intrusion de mercure.

La Figure 4-9 montre l'effet de l'ajout du biochar et des carbones activés commerciaux sur le développement de la texture poreuse des mortiers de la série MIII. À la différence de ce qui a été observé avec la série CI (voir Figure 3-6), la signature de la macroporosité des carbones activés est nettement moins visible sur les courbes de distribution des tailles de pore des mortiers. La macroporosité des carbones moins visible s'explique par les proportions plus faibles de carbones employées dans les formulations de la série MIII (~4-4,5% vol), à la différence de la série CI (~11 %vol). Malgré les quantités plus faibles de carbone, un effet sur le développement de la texture poreuse dans la matrice cimentaire peut être constaté. Sur la Figure 4-9, une distribution plus importante du réseau capillaire pour des tailles de pores plus larges peut être observée sur les mortiers avec les carbones : comme le montre le Tableau 4-8, les diamètres critique et du seuil de percolation ($d_{p,c}$ et $d_{p,th}$) dans les mortiers MIII-BC, -CA1 et -CA2 sont en effet plus large de 5 à plus d'une dizaine de nanomètre par rapport à ceux sur le mortier de référence. En plus de l'élargissement des pores, le réseau des pores capillaires semble être également formé d'un plus grand nombre de pores avec les carbones BC et CA2, comme le montre les pics plus intenses sur la Figure 4-9. Au total, l'élargissement des pores du réseau capillaires et leur plus grand nombre, accentuent les volumes de pore capillaire entre 0,01 et 0,1 μm mesurés dans les mortiers sur la Figure 4-10.

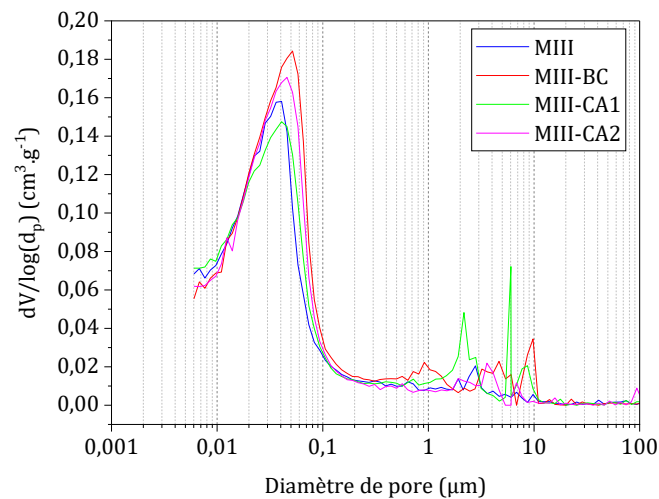


Figure 4-9 : Distributions des tailles de pore dans les mortiers de la série MIII, obtenues par intrusion de mercure.

Avec le biochar, l'augmentation de la porosité capillaire est cohérente avec les résultats précédemment observés sur les matériaux CI : les résultats avaient en effet permis d'en déduire que la quantité d'eau très importante apportée par les particules de biochar imbibées augmentent localement la teneur en eau disponible dans la matrice cimentaire pendant l'hydratation, accentuant de fait développement des pores capillaires autour de leur surface. Les effets dans le cas des mortiers de la série MIII sont toutefois plus modestes mais s'expliquent par les proportions plus faibles en biochar dans le mortier.

Avec les carbones activés, les effets sont moins marqués qu'avec le BC, tout particulièrement avec le CA1 (Figure 4-9). Leur capacité d'adsorption d'eau moins élevée (Tableau 4-3), peut expliquer cette différence, en entraînant une désorption d'eau moins importante au cours de l'hydratation de la matrice cimentaire. Le fait que l'emploi du CA1 n'accentue pas plus le développement de la porosité capillaire alors que sa capacité d'adsorption est plus grande que le CA2 peut éventuellement s'expliquer par un plus faible nombre de particules de carbone ou bien par une dispersion moins homogène dans la section de matériau utilisé pour les mesures.

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

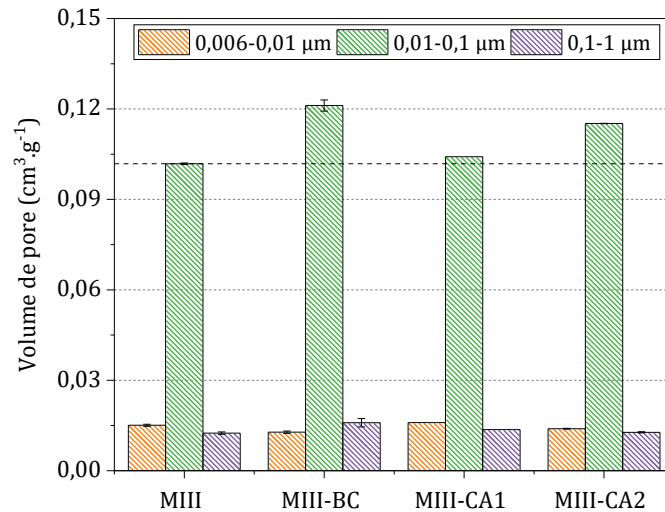


Figure 4-10 : Répartition des volumes de pore entre 0,006 et 1 μm dans les mortiers de la série MIII.

Tableau 4-8 : Porosité ouverte, masse volumique apparente et diamètres de pores dans les mortiers de la série MIII.

	Φ_{tot} (%)	ρ_{app} (g.cm ⁻³)	$d_{p,c}$ (μm)	$d_{p,th}$ (μm)
MIII	23,3	1,69	0,036	0,062
MIII-BC	27	1,62	0,051	0,085
MIII-CA1	24,3	1,67	0,041	0,073
MIII-CA2	25,3	1,63	0,046	0,079

Les résultats sur la Figure 4-9 ont été obtenus par masse totale de mortier, contenant une grande quantité de GBR ($\sim 65\%$ m) et une masse totale de carbone relativement faible ($\sim 1,1\%$ m). De fait les pâtes de ciment ont été préparées avec une plus grande proportion de carbone activé ($3,6\%$ m) pour évaluer leurs effets sur le développement de la texture poreuse à l'échelle capillaire dans la matrice cimentaire par intrusion de mercure. Les pâtes de ciment ayant été préparées avec un ratio E/C plus faible que les mortiers et en l'absence de GBR formant des auréoles de transition au contact du ciment (Tableau 4-7), les modifications éventuelles des carbones sur l'hydratation et le développement de la porosité sont supposément mieux distinguables.

Sur les Figure 4-11, la distribution des tailles de pore montre des pics plus intenses autour de 0,05-0,06 μm pour les pâtes avec les carbones activés. Dans le Tableau 4-9, les masses volumiques sur les pâtes avec les carbones sont inférieures aux matériaux de référence avec une valeur de 1,54 g/cm³ avec les carbones contre 1,63 g/cm³ dans la pâte de référence. Ces valeurs sont ainsi cohérentes avec la présence de plusieurs particules de carbone plus légères dans la matrice réduisant la densité. Les courbes de distribution sur la Figure 4-11 montrent notamment assez distinctement les macropores du CA1 dans la pâte PCIII-CA1 entre 1 et 10 μm . Sur la Figure 4-12, les volumes capillaires mesurés dans les pâtes entre 0,01-0,1 μm sont un peu plus grands avec les

4.2 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

carbones, avec une augmentation d'environ 10% par rapport au volume dans la pâte de référence. Cette augmentation en l'absence d'aucun autre éléments que les carbones activés dans la matrice cimentaire, confirme que l'incorporation des carbones a entraîné une libération d'eau additionnelle dans la pâte de ciment autour de leur surface, augmentant localement le rapport E/C et la quantité de pores capillaires formés au cours de l'hydratation.

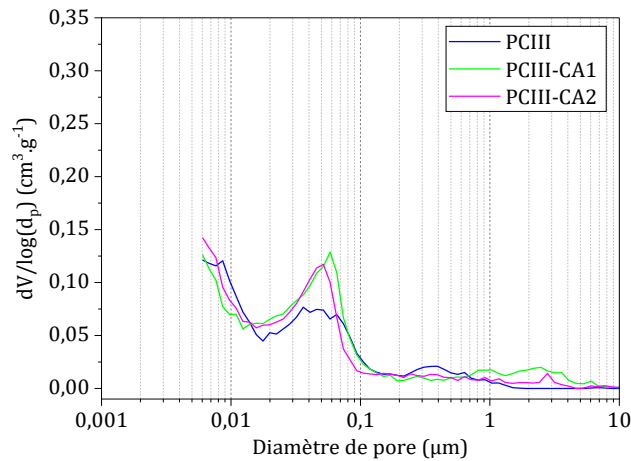


Figure 4-11 : Distributions des tailles de pore dans les pâtes de ciment PCIII, obtenues par intrusion de mercure.

Tableau 4-9 : Porosité totale et masse volumique déterminées par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment PCIII.

	PCIII	PCIII-CA1	PCIII-CA2
$\Phi_{\text{tot}} (\%)$	17,1	17,9	17,9
$\rho_{\text{app}} (\text{g.cm}^{-3})$	1,63	1,54	1,54

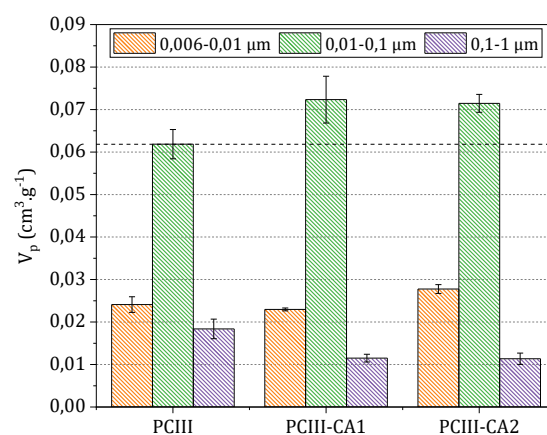


Figure 4-12 : Répartition des volumes de pore entre 0,006 et 1 µm dans les pâtes de ciment PCIII.

4.2.3.2. Caractérisation des phases sur les mortiers hydratés

La caractérisation des phases par ATG sur les mortiers hydratés est reportée sur la [Figure 4-13a](#). La [Figure 4-13b](#) donne les teneurs massiques correspondantes en Ca(OH)_2 et en CO_2 minéralisé en CaCO_3 dans les mortiers. Les proportions en CaOH_2 dans les mortiers sont très faibles. Ceci est cohérent avec l'hydratation du CEM III/C riche en silice apportée par un dosage important en laitier, limitant la formation du CaOH_2 au profit des C(A)SH (CSH contenant des teneurs importantes d'aluminates dans le gel, du fait des proportions élevées en Al_2O_3 apportées par le laitier) [Lothenbach *et al.*, 2011]. Les profils DRX sur la [Figure 4-14](#) [Stephant *et al.*, 2015] l'illustrent bien, avec une faible présence du pic caractéristique de la portlandite à $2\theta \sim 17^\circ$ sur le CEM III/C, en comparaison du CEM I.

Les quantités de CO_2 mesurées dans les mortiers sont à l'inverse très élevées : le profil des DTG montre par ailleurs qu'il s'agit essentiellement de la décomposition de calcite entre 700 et 900°C. Les mesures sur les GBR2 ont donné une teneur en CO_2 de 13,9 %m pour la calcite ([Figure 4-6](#)). Sachant que les proportions de granulats utilisés dans les formulations des mortiers MIII sont de l'ordre de 64 %m, la teneur en CO_2 apportée par les granulats est donc de l'ordre de 8,9 %m, ce qui est très proche des quantités mesurées dans le mortier de référence. Compte tenu des disparités probables dans les proportions réelles de granulats recyclés contenus dans les échantillons broyés, cela confirme que les teneurs mesurées ici proviennent essentiellement des granulats recyclés. Dans les échantillons de mortiers contenant les carbones, les teneurs massiques en CO_2 de l'ordre de 1 à 2 %m plus élevées, peuvent toutefois indiquer un début de carbonatation de la matrice cimentaire pendant l'hydratation.

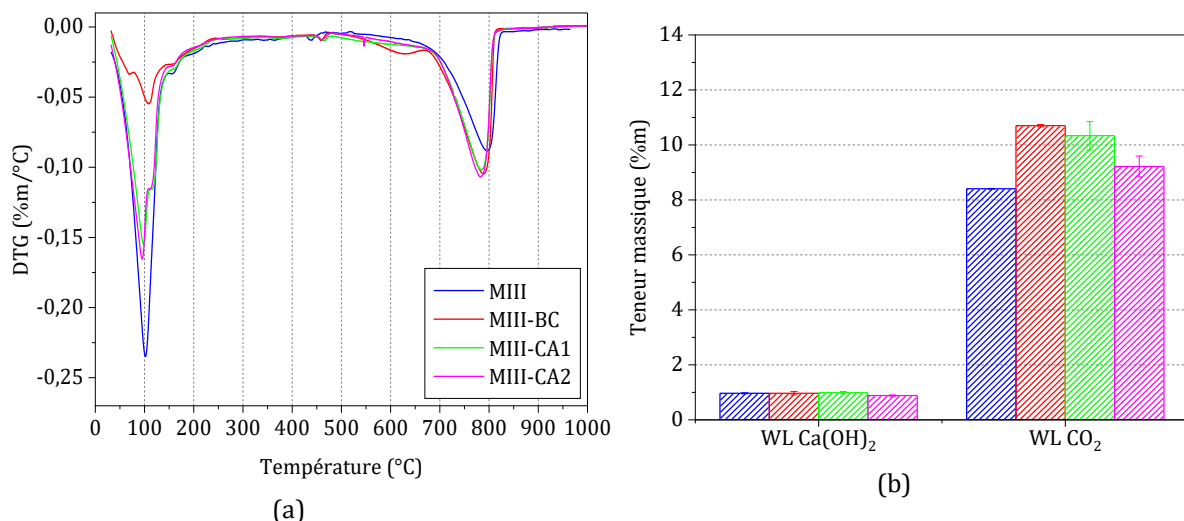


Figure 4-13 : Comparaison des DTGs sur les mortiers hydratés (a) et teneurs massiques en Ca(OH)_2 et en CO_2 pour le CaCO_3 (b).

4.3 Carbonatation accélérée des mortiers

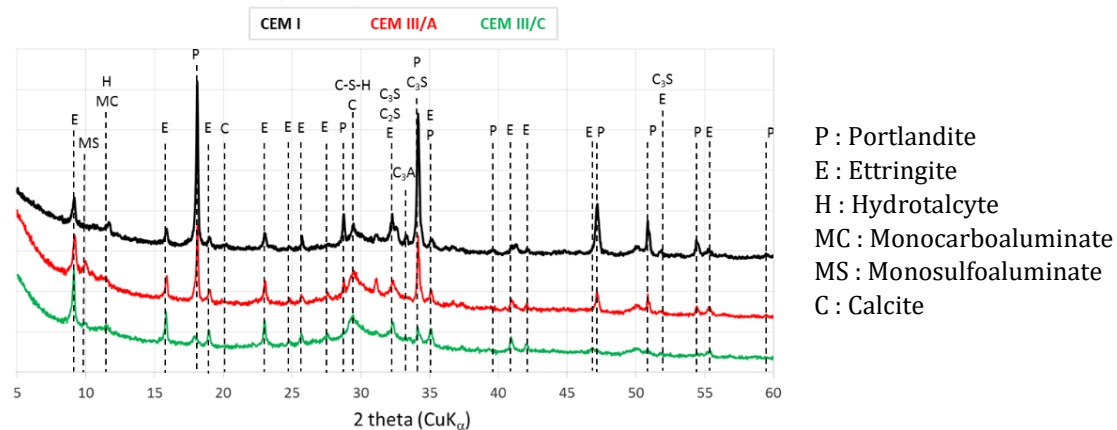


Figure 4-14 : Diffractogrammes de pâtes de ciment hydratées avec CEM I, CEM III/A et CEM III/C [Stephant *et al.*, 2015].

4.3. Carbonatation accélérée des mortiers

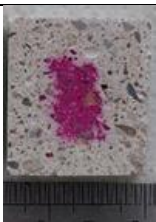
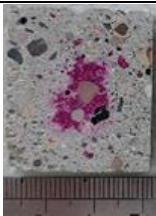
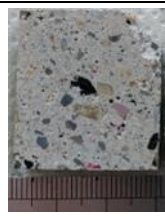
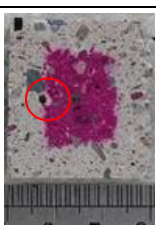
Les essais de carbonatation se sont déroulés en conditions accélérées sur un total de 22 jours avec des prélèvements intermédiaires effectués à 7 et 14 jours pour caractériser l'avancement des fronts carbonatés et les quantités de CO₂ fixé dans les matériaux. Comme pour l'étude précédente, les essais sont réalisés avec une concentration de 1% de CO₂ à 25°C et 63% d'humidité relative. Les échantillons utilisés sont préparés avec des dimensions d'environ 2,8 x 1,8 x 3,5 cm.

4.3.1. Évolution des fronts de carbonatation dans les mortiers

Après carbonatation, l'avancement des fronts de carbonatation dans les matériaux a été étudié qualitativement après application de phénolphthaléine. Le [Tableau 4-10](#) montre les résultats à 7, 14 et 22 jours de carbonatation. Les fronts sont révélés à partir de sections découpées au niveau du centre des échantillons. Pour 7 jours de carbonatation, la délimitation fait apparaître des profondeurs de fronts similaires pour l'ensemble des mortiers, de l'ordre de 3 à 4 mm. À partir de 14 jours, des différences commencent à apparaître : sur les mortiers avec les carbones, les fronts montrent clairement une pénétration du CO₂ plus en profondeur que sur la référence. Ceux-ci sont notamment plus avancés à proximité des particules de carbone, comme le montre les auréoles autour des particules (entourées en rouge) sur le MIII-CA1 et MIII-CA2. Ce résultat met en évidence que les carbones activés influent également sur la diffusion du CO₂ dans la structure capillaire du ciment. À 22 jours de carbonatation, l'ensemble des échantillons présente des surfaces carbonatées jusqu'au centre.

4.3 Carbonatation accélérée des mortiers

Tableau 4-10 : Fronts de carbonatation des mortiers de la série MIII carbonatés pendant 7, 14 et 22 jours.

Mortiers	7 jours	14 jours	22 jours
MIII			
MIII-BC			
MIII-CA1			
MIII-CA2			

4.3.2. Évolution des phases et quantification du CO₂ fixé dans les mortiers

L'évolution des phases dans les mortiers carbonatés a été caractérisée par ATG après broyage des échantillons carbonatés. La Figure 4-15 montre les DTG obtenues respectivement sur les échantillons après 7, 14 et 22 jours de carbonatation. Par rapport aux profils sur les mortiers hydratés, les DTG après 7 jours de carbonatation montrent que la décarbonatation s'accroît très nettement sur une plage s'étalant de 440 à 700 °C, alors que le faible pic de portlandite entre 440-480°C disparaît complètement. En parallèle, la décarbonatation entre 700 et 900°C augmente également. L'élargissement de la plage de décomposition vers des températures plus basses est assimilable à la décomposition de CaCO₃ amorphe (440-500°C) suivie de la décomposition de vaterite (500-600°C) et d'aragonite (600-700°C), parallèlement à la décomposition de la calcite (700-900°C). Sur la Figure 4-16, les teneurs en CO₂ libérées avant et après 700°C à partir des mesures ATG, sont reportées en fonction de la durée de carbonatation. Par rapport aux teneurs initiales après hydratation, l'évolution en début de carbonatation montre une forte augmentation du CO₂ libéré avant 700°C alors que l'augmentation est beaucoup plus faible au-delà de 700°C. L'augmentation avant 700°C est donc cohérente avec un processus de carbonatation sur du

4.3 Carbonatation accélérée des mortiers

ciment au laitier : la forte proportion en CSH avec un ratio Ca/Si faible amène à une précipitation importante du CaCO_3 principalement amorphe et sous forme de vaterite et d'aragonite [Black *et al.*, 2007 ; Wu et Ye, 2017 ; Vogler *et al.*, 2022]. En l'absence d'une teneur élevée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ exerçant un effet tampon sur le pH, la formation d'aragonite et de vaterite est également accrue par la carbonatation des phases AFm et Aft [Zhou et Glasser, 2000 ; Auroy *et al.*, 2018]. La diminution progressive de la quantité d'eau désorbée entre 25-300°C, avec l'allongement du temps d'exposition sur les échantillons carbonatés peut s'apparenter à cette consommation progressive des phases CSH et AFm/Aft. L'augmentation plus faible du CO_2 désorbé après 700°C, pourrait alors être principalement attribuable à la carbonatation de la portlandite en calcite, étant donné la disparition du pic de déshydroxylation à 7 jours de carbonatation sur les mortiers (Figure 4-15).

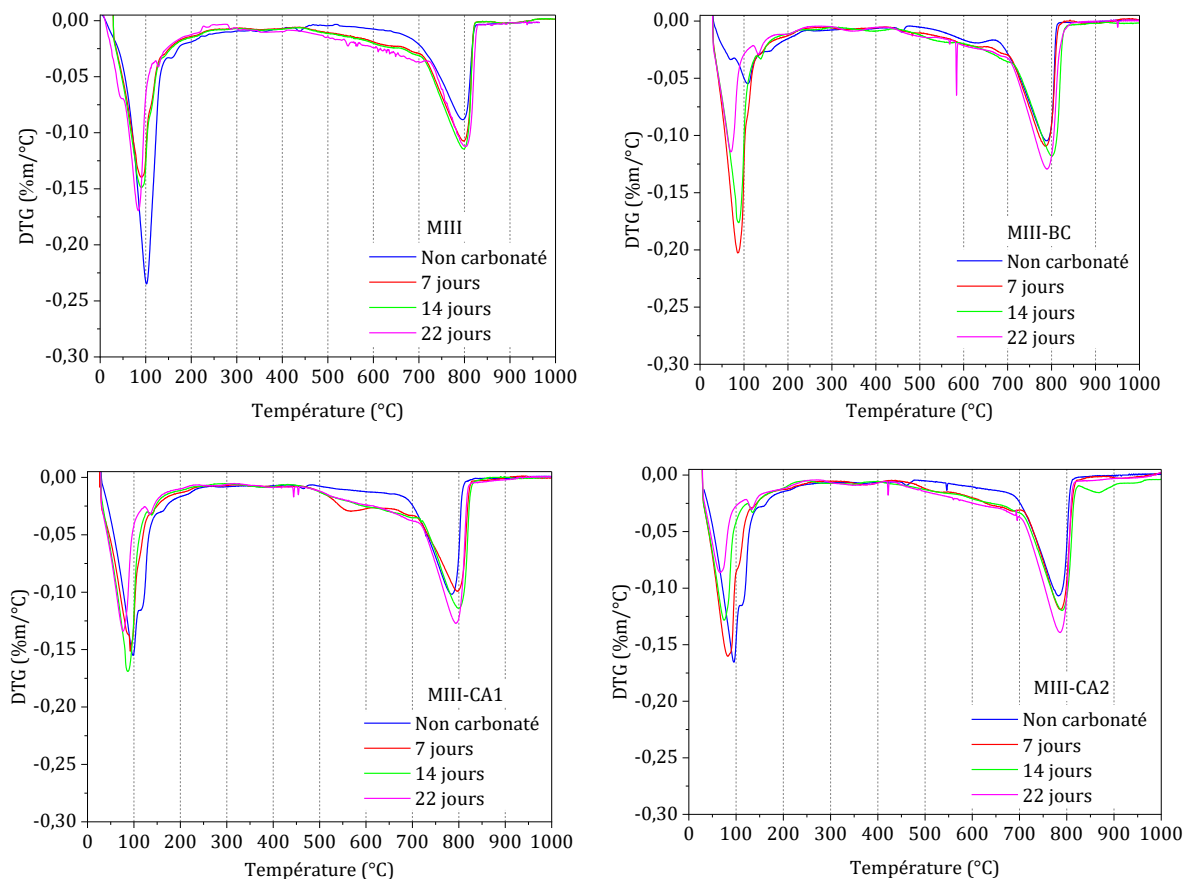


Figure 4-15 : Évolution des DTG sur les mortiers de la série MIII après 7, 14 et 22 jours de carbonatation.

Au-delà de 7 jours de carbonatation, l'évolution sur la Figure 4-16 semble montrer un développement différent de la carbonatation dans les mortiers avec les carbones par rapport au mortier de référence. Sur ce dernier les quantités de CO_2 libérées avant 700°C continuent de croître dans le temps, alors qu'elles restent constantes après 700°C. Sur les mortiers avec les

4.3 Carbonatation accélérée des mortiers

carbones, l'inverse est observé : les teneurs libérées restent globalement constantes à 14 et 22 jours alors qu'elles continuent d'augmenter après 700°C.

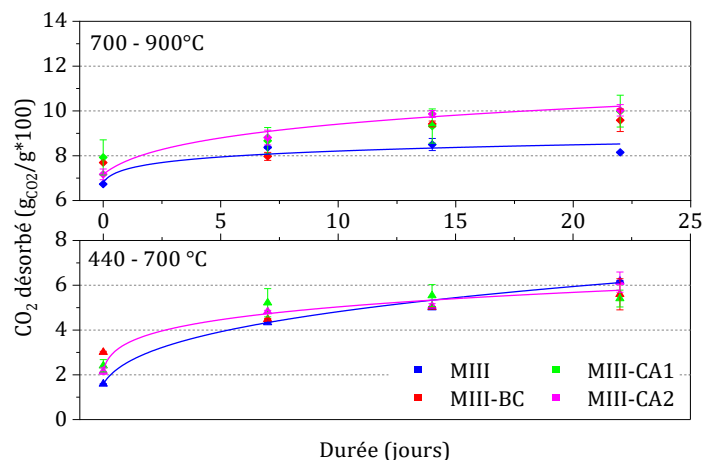


Figure 4-16 : Évolution des teneurs en CO₂ libéré sur la plage de décarbonatation entre 440-700°C et 700-900°C pour les mortiers de la série MIII.

La Figure 4-17 montre distinctement que le pic autour de 800°C correspondant à la calcite est plus intense sur les mortiers contenant les carbones par rapport au mortier de référence. Cette différence pourrait alors signifier que la présence des carbones a également une influence sur les conditions thermodynamiques de la réaction en favorisant la précipitation du CaCO₃ en calcite, ou bien en accélérant la transformation de l'aragonite et de la vaterite métastables en calcite, à des stades ultérieurs de carbonatation.

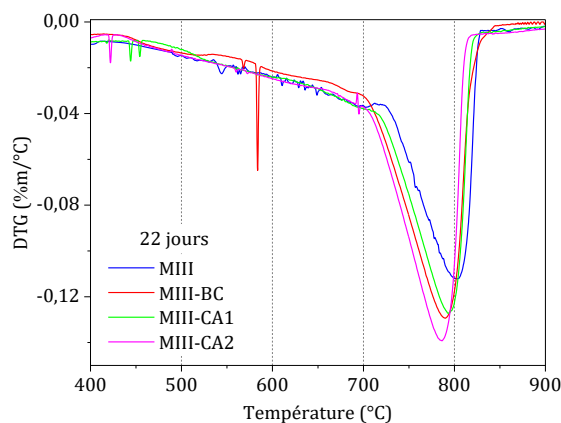


Figure 4-17 : Comparaison des DTG entre 500-1000°C sur les mortiers de la série MIII à 22 jours de carbonatation.

Les teneurs massiques totales en CO₂ fixé dans les échantillons sont reportées sur la Figure 4-18, les résultats donnent des teneurs massiques en CO₂ globalement plus importantes dans les mortiers avec les carbones comparés au mortier de référence pour les différents temps de carbonatation. De manière générale, les profils montrent que la carbonatation des mortiers avec

4.3 Carbonatation accélérée des mortiers

ou sans carbone évolue rapidement dans les premiers jours, comme le montre le gain en CO_2 conséquent à 7 jours. L'évolution au-delà est ensuite plus lente pour le MIII sans carbone en comparaison de mortiers avec les carbones. Le fait que les formulations des mortiers emploient des GBR en grande proportions (Tableau 4-6) contenant des teneurs importantes de calcite et que les dimensions des échantillons utilisés soient relativement restreintes (3,5 x 3 x 1,8 cm) pourrait engendrer une certaine incertitude sur les quantités réelles de CO_2 induites par la carbonatation du ciment car les quantités de GBR peuvent être potentiellement variables dans les différents échantillons. Pour ces raisons, une étude cinétique détaillée à partir des quantifications par ATG n'a pu être réalisée.

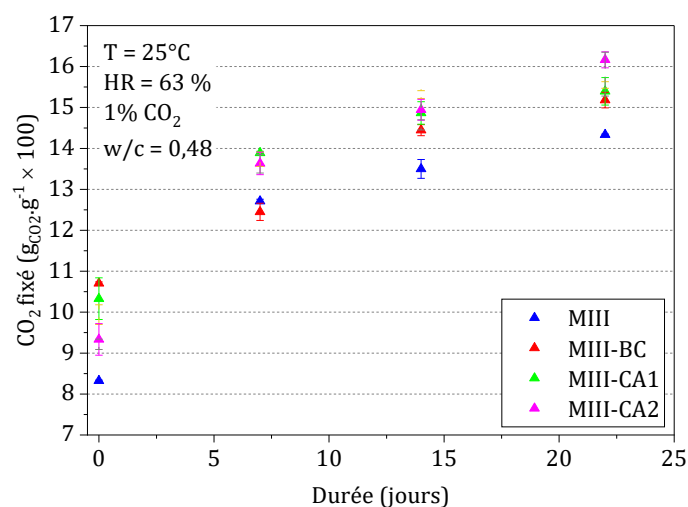


Figure 4-18 : Évolution du CO_2 fixé par carbonatation accélérée dans les mortiers de la série MIII.

4.3.3. Évolution de la texture poreuse

Malgré l'absence d'étude cinétique, l'évolution de la texture poreuse aux différents jours de carbonatation a cependant permis d'apporter plus d'informations sur l'effet synergiques des carbones sur la carbonatation de la matrice cimentaire dans les mortiers. Les échantillons carbonatés ont été caractérisés par intrusion de mercure pour suivre les modifications texturales et physiques provoquées par la carbonatation. Sur la Figure 4-19 sont reportés les distributions des tailles de pore sur les mortiers à 7 et 22 jours de carbonatation. Par rapport aux distributions initiales après hydratation, la carbonatation après 7 jours sur les mortiers avec et sans carbone entraîne clairement un élargissement des diamètres de pore du réseau capillaire entre 0,01 et 0,1 μm . Les courbes montrent en effet que les diamètres critiques de pore et le seuil de percolation du réseau capillaire sont décalés vers des tailles plus grandes. Ces résultats sont ainsi cohérent avec une décalcification des CSH, majoritairement présent dans la matrice cimentaire, sous l'effet de l'acidification du milieu entraînée par la carbonatation. Comme reportés par plusieurs auteurs [Morandeau *et al.*, 2015 ; Wu et Ye, 2017 ; Shah *et al.*, 2018], la décalcification des CSH, en

4.3 Carbonatation accélérée des mortiers

particulier ceux avec un faible ratio Ca/Si dans les ciments composites, entraîne un rétrécissement du volume solide, élargissant les tailles de pore dans les phases hydratées et formant alors un réseau plus grossier.

En parallèle de l'élargissement, les courbes montrent une nette réduction des volumes formés par les pores capillaires pour des diamètres inférieurs à environ 0,05 μm . La diminution du volume de pore avec la carbonatation est ici corrélée avec la précipitation préférentielle du CaCO_3 dans les pores capillaires plus fins obstruant les canaux et diminuant la connectivité du réseau capillaire à cette échelle. D'après les porosités totales et les masses volumiques des échantillons carbonatés reportées dans le [Tableau 4-11](#), la carbonatation n'a pas entraînée de densification particulière de la structure pour l'ensemble des mortiers. Cela s'explique par le fait que l'obstruction des pores capillaires fins avec la précipitation du CaCO_3 est manifestement compensée par l'élargissement des pores capillaires avec la décalcification des CSH.

Bien que la porosité totale reste globalement constante, la carbonatation au bout 22 jours fait apparaître une différence notable dans l'évolution du réseau capillaire dans le mortier sans carbone et dans ceux avec les carbones. Sur la [Figure 4-20](#), la porosité capillaire mesurée entre 0,01-0,1 μm dans les échantillons carbonatés diminue clairement par rapport aux niveaux mesurés après hydratation. Toutefois, comparée au mortier de référence, la réduction est sensiblement plus accentuée sur les mortiers avec les carbones : les réductions des volumes capillaires après 22 jours de carbonatation sont respectivement de l'ordre de 7%, 4% et 5% pour les mortiers MIII-BC, MIII-CA1 et MIII-CA2, contre 2-3% sur le mortier de référence. En outre, la réduction de la porosité sur le mortier de référence à 22 jours reste très proche du niveau observé à 7 jours, à la différence des mortiers avec les carbones. Cette réduction plus importante de la porosité capillaire pourrait alors s'apparenter à un degré de carbonatation accru de la matrice cimentaire dans les mortiers en présence des carbones. Ces résultats confirment donc que les carbones activés CA1 et CA2 ont également eu un effet synergique sur la carbonatation des mortiers. Ces effets sont peut-être moins marqués que pour le biochar BC, mais restent toutefois de bons candidats pour la poursuite des recherches. Ces résultats confirment également les tendances observées sur les ATG ([Figure 4-13b](#)) et l'observation des fronts de carbonatation ([Tableau 4-10](#)) ayant montré que la propagation du CO_2 semblait améliorée dans les mortiers en présence des carbones activés.

4.3 Carbonatation accélérée des mortiers

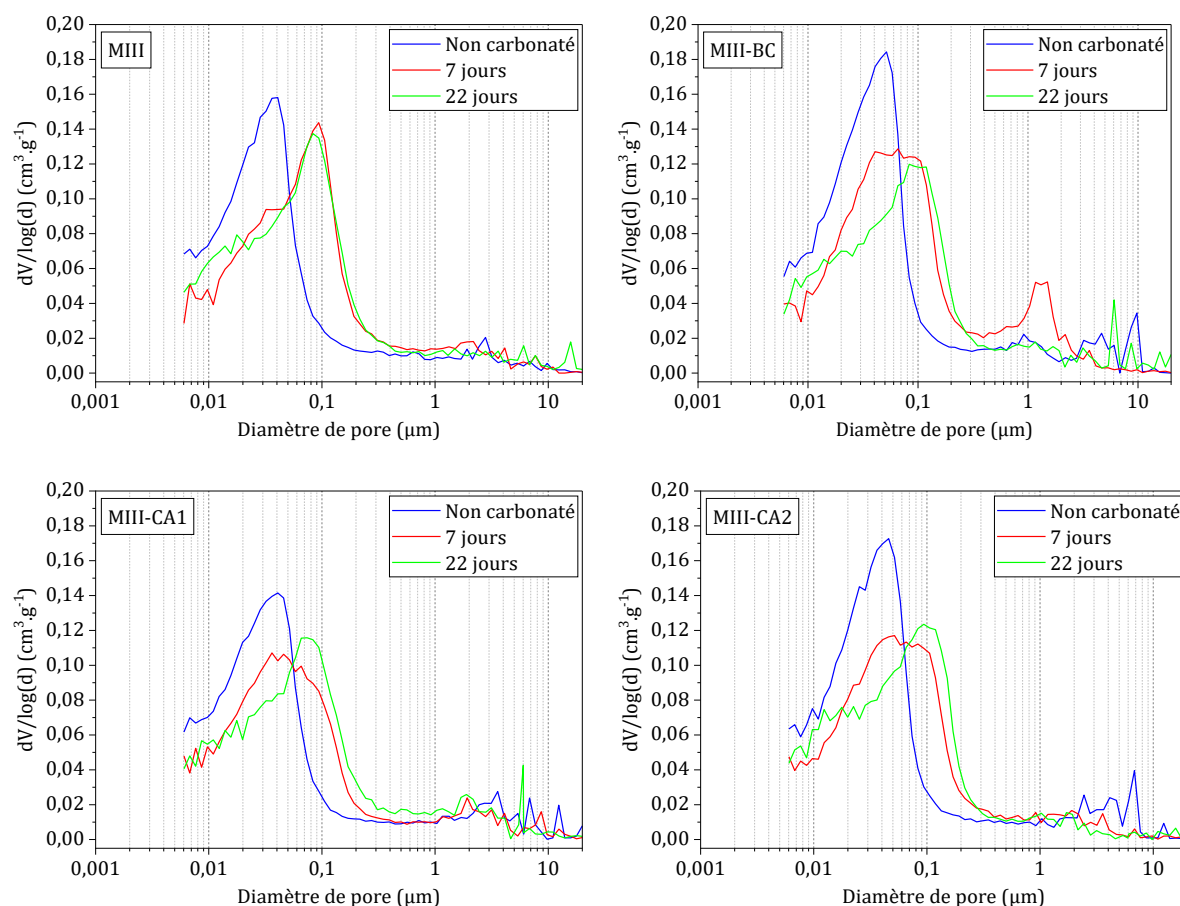


Figure 4-19 : Évolution des distributions des tailles de pore sur les mortiers MIII carbonatés à 7 et 22 jours, obtenues par intrusion de mercure.

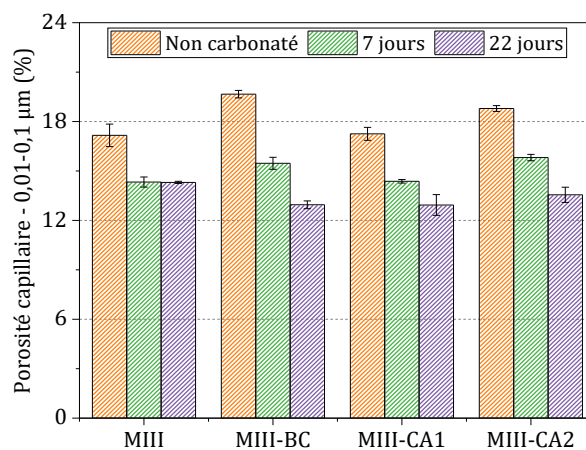


Figure 4-20 : Évolution de la porosité capillaire entre 0,01-0,1 μm dans les mortiers MIII après 7 et 22 jours de carbonatation.

4.4 Diffusivité effective du CO₂ en présence des carbones activés

Tableau 4-11 : Porosité totale et masse volumique apparente des mortiers carbonatés à 7 et 22 jours, déterminées par intrusion de mercure.

	Φ tot (%)			ρ_{app} (g.cm ⁻³)		
	Non carbonaté	7 jours	22 jours	Non carbonaté	7 jours	22 jours
MIII	23,3	23,9	24,6	1,69	1,64	1,61
MIII-BC	27	26,7	24,9	1,62	1,64	1,62
MIII-CA1	24,3	22,8	23,1	1,67	1,69	1,67
MIII-CA2	25,3	24,9	24,8	1,63	1,69	1,64

4.4. Diffusivité effective du CO₂ en présence des carbones activés

Dans cette dernière section, l'étude s'est intéressée à évaluer expérimentalement l'effet des carbones sur la diffusion du CO₂ porosité des matériaux en mesurant le coefficient de diffusion effectif du CO₂ à l'aide du dispositif expérimental de diffusion fabriqué sur mesure (voir 2.2.3.3). Pour les essais, les pâtes de ciment préparées avec CEM III/C et les carbones CA1 et CA2 ([Tableau 4-7](#)) ont été utilisées. Pour chaque pâte, un échantillon cylindrique a été fabriqué avec la résine époxy et 2 mesures de diffusion ont été successivement réalisés dessus. Les résultats présentés correspondent à la moyenne sur ces 2 mesures.

Les coefficients de diffusion effectifs calculés en régime transitoire à partir de l'équation 2-19, sont reportés sur la [Figure 4-21](#). Ceux-ci sont de l'ordre de 10⁻⁸ m².s⁻¹, ce qui semble cohérent avec les résultats reportés dans la littérature pour des pâtes de ciment avec des compositions et des rapports E/C proches ainsi que des conditions humides inférieures à 10% [Houst et Wittmann, 1994 ; Namouniara *et al.*, 2016]. En comparaison de la diffusivité obtenue sur la pâte de référence, les diffusivités sur les pâtes avec les deux carbones sont de l'ordre de 5 à 6 fois plus élevées, ce qui confirme à travers cette approche expérimentale, que la diffusivité effective du CO₂ est accrue dans la matrice cimentaire en présence des carbones.

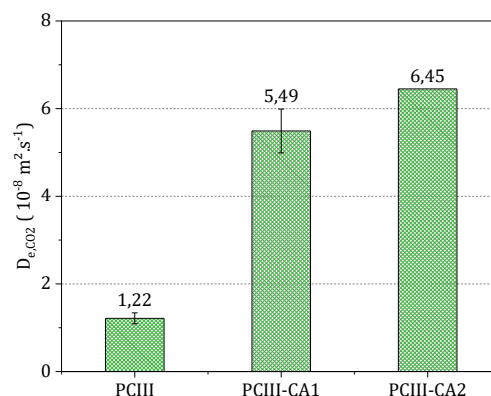


Figure 4-21 : Coefficients de diffusion effectifs de CO₂ mesurés dans les pâtes de ciment hydratées.

Comme évoqué dans le chapitre précédent (voir 3.3.3), la diffusivité effective du CO₂ dépend des différents modes de diffusion régissant la propagation des molécules de gaz, dont l'incidence va être proportionnelle au degré de porosité de la matrice cimentaire à l'échelle de pore considérée. Comme l'ont montrées les distributions par intrusion de mercure, la majeure partie de la porosité des pâtes PCIII est formée par le réseau des pores capillaires entre 0,01-0,1 μm (Figure 4-12). Dans une moindre mesure les volumes de pore dans le gel CSH représente une fraction non négligeable de la porosité dans les pâtes de ciment. En considérant que les diamètres moléculaires sont respectivement de 0,33 nm pour le CO₂ et 0,36 nm pour le N₂ [Kentish *et al.*, 2010], l'équation 1-5 donne un libre parcours moyen de l'ordre de 0,076 μm pour le mélange CO₂-N₂. Avec la porosité principalement répartie entre 0,01-0,1 μm , la diffusion effective du CO₂ dans la pâte est donc principalement régie par un mode de diffusion mixte, mêlant diffusion de Knudsen et moléculaire (voir 1.1.1.2). Sur la Figure 4-12, l'addition des carbones activés a augmenté les volumes de pores capillaires d'environ 17% entre 0,01 et 0,1 μm . La diffusivité mixte étant proportionnelle à la porosité à cette échelle, l'augmentation de la diffusivité effective de CO₂ dans les pâtes PCIII-CA1 et PCIII-CA2 semble être ainsi corrélée à la formation d'une matrice plus poreuse à l'échelle capillaire.

Pour approfondir la corrélation entre le développement de la porosité capillaire de la matrice cimentaire et les diffusivités effectives de CO₂ mesurées expérimentalement, les investigations ont été menées sur les pâtes de ciment PCI avec le CEM I (Tableau 4-7). Les distributions des tailles de pore dans les pâtes PCI sont reportées sur la Figure 4-22a. À l'instar des pâtes PCIII, la distribution sur les pâtes avec les carbones activés PCI-CA1 et PCI-CA2 présente un plus grand volume de pore entre 0,01-0,1 μm , en comparaison de la pâte de référence, caractéristique de la formation d'un plus grand nombre de pores dans le réseau capillaire. La répartition des volumes sur la Figure 4-22b montre que l'augmentation du volume des pores dans l'intervalle 0,01-0,1 est d'environ 17%, comme pour les pâtes PCIII-CA1 et PCIII-CA2 (Figure 4-12). Les volumes de pores entre 0,1-1 μm restent inchangés avec l'addition des carbones et sont globalement comparables à ceux sur les pâtes PCIII dans le même intervalle. Suivant cette répartition, la diffusion effective du CO₂ dans les pores est donc ici aussi vraisemblablement régie par un mode de diffusion mixte.

4.4 Diffusivité effective du CO₂ en présence des carbones activés

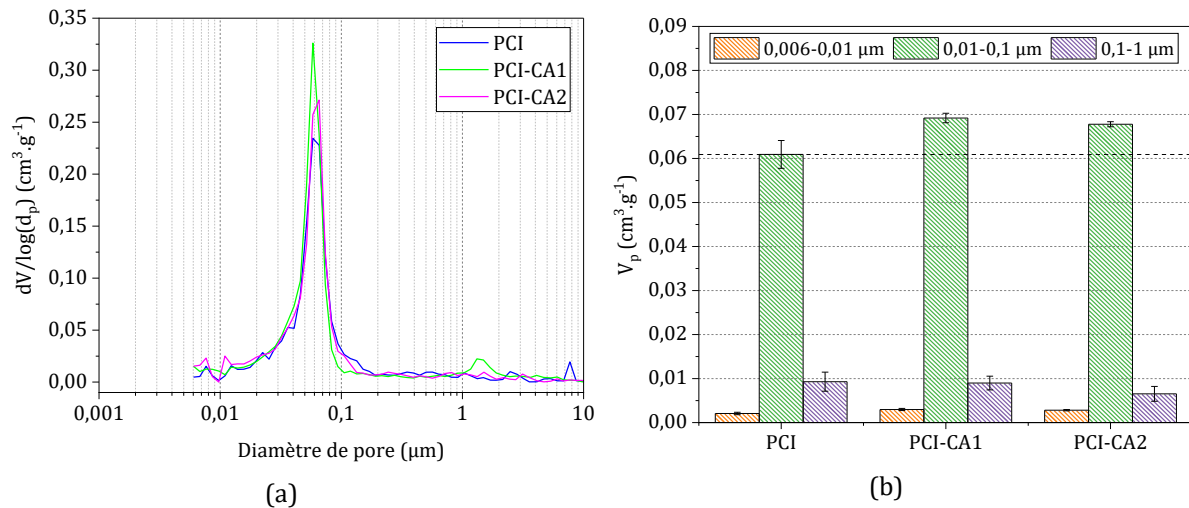


Figure 4-22 : Distribution des tailles de pore (a) et répartition des volumes dans les pâtes de ciment PCI, obtenues par intrusion de mercure.

À partir des essais de diffusion, les coefficients de diffusion effectifs de CO₂ calculés sont reportés sur la Figure 4-23. Par rapport au résultat sur la pâte de référence PCIII, la diffusivité sur la pâte de référence PCI est environ 5 fois plus élevée. Namouniara et al [Namouniara *et al.*, 2016], ainsi que Boumaaza et al [Boumaaza *et al.*, 2018] ont également observé des diffusivités effectives plus grandes dans du ciment portland quand du ciment au laitier. La diffusivité plus faible avec les ciments au laitier a été principalement attribuée à la texture plus fine des pores dans ces derniers. Comme l'a montré la Figure 4-8, la distribution du volume entre 0,01-0,1 μm sur la PCI donne principalement des pores plus larges que pour la PCIII dont la distribution plus grossière amène à une large fraction des pores distribuée en dessous de 0,04 μm. La diffusivité plus grande avec PCI est donc vraisemblablement liée au plus grand nombre de pores capillaires larges, favorisant le transport gazeux par collisions intermoléculaires au détriment des collisions sur les parois. Sur la Figure 4-23, les diffusivités sur PCI-CA1 et PCI-CA2 s'avèrent là aussi plus élevées par rapport à la pâte de référence. L'addition des carbones dans les pâtes ayant également augmentée le volume des pores entre 0,01-0,1 μm, les résultats permettent donc de confirmer expérimentalement que l'addition des carbones augmente la diffusion du CO₂ dans les matériaux grâce à leur effet sur le développement de la porosité capillaire de la matrice cimentaire. En plus de l'influence de la porosité de la matrice cimentaire, la simulation numérique de la diffusion du CO₂ en présence d'une particule de carbone dans le chapitre 3 (3.3.3.2) suggère également d'un effet synergique du carbone sur la diffusion du CO₂, en accentuant le gradient de concentration autour de sa surface. Or les résultats expérimentaux sur les pâtes PCIII montrent distinctement que la diffusivité effective du CO₂ est plus élevée avec la PCIII-CA2 que la PCIII-CA1, alors même que la porosité capillaire sur cette dernière est plus importante. À l'inverse, la diffusivité effective est plus élevée avec la PCI-CA1 que la PC-CA2. Au vu de ces différences, il est donc également possible que les quantités de particules de carbone et leur dispersion dans les échantillons utilisés,

4.5 Conclusion du chapitre

aient exercé une influence sur la diffusivité effective du CO_2 , en accélérant l'établissement du flux de CO_2 passant à travers les échantillons. L'apparition d'auréoles carbonatées observées autour des carbones dans les matériaux carbonatés (Figure 3-9 et Tableau 4-10) tendent à confirmer cette hypothèse.

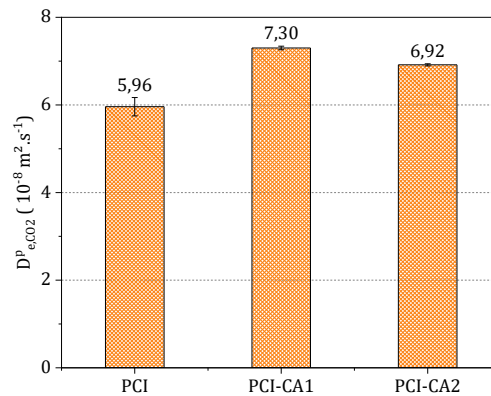


Figure 4-23 : Coefficients de diffusion effectifs de CO_2 mesurés dans les pâtes de ciment hydratées avec CEM I.

4.5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les carbones activés CA1 et CA2 ont été caractérisés pour comparer leurs propriétés physico-chimiques vis-à-vis du biochar poreux BC. Les carbones activés étudiés ont des textures poreuses principalement développées à l'échelle des micropores leur conférant des propriétés adsorbantes pour le CO_2 comparables au biochar. En revanche leur textures poreuses sont nettement moins développées à l'échelle méso et macroporeuse, leur conférant des capacités d'adsorption d'eau considérablement inférieures au biochar.

Leur incorporation dans les mortiers après immersion dans l'eau entraîne donc un développement plus faible de la porosité capillaire, par rapport au biochar BC, étant donné les quantités d'eau moins importantes relarguées dans la matrice cimentaire. Ce développement limité de la texture poreuse est d'autant plus renforcé par les teneurs relativement faibles en carbone poreux ajoutées dans les mortiers. En comparaison, les pâtes de ciments donnent une augmentation plus conséquente de la porosité capillaire, grâce aux teneurs plus importantes en carbone activé dans le volume de matériau.

Les essais de carbonatation réalisés sur les mortiers montrent que les carbones activés exercent également une incidence sur les propriétés de carbonatation. Les avancements du front de carbonatation sont plus profonds que dans le mortier de référence, avec la formation d'auréoles carbonatées autour des particules de carbone, et les analyses ATG montrent également que la précipitation de CaCO_3 est nettement accrue en présence des carbones. La présence des carbones

4.5 Conclusion du chapitre

semble par ailleurs favoriser la formation de CaCO_3 plus stable, au vu de la précipitation plus abondante sous forme de calcite, comparée au mortier de référence.

Bien que les proportions élevées de CaCO_3 dans les GBR ne permette pas une quantification précise du CO_2 fixé dans les mortiers après carbonatation, l'étude de la texture poreuse après 7 et 22 jours de carbonatation atteste bien d'une précipitation plus abondante du CaCO_3 dans les mortiers avec les carbones poreux, au vu de la réduction plus forte des volumes de pores fins dans le réseau capillaire après carbonatation.

Avec les pâtes de ciment, les essais de diffusion de CO_2 réalisés donnent des diffusivités effectives plus importantes en présence des carbones activés. En comparant les diffusivités obtenues avec le développement textural observé dans les pâtes des séries PCI et PCIII, l'augmentation de la diffusivité en présence des carbones est principalement liée au développement plus important de la porosité capillaire ainsi qu'à la présence des carbones activés dans la matrice cimentaire.

Plus généralement, malgré une quantité réduite de carbone et l'utilisation de GBR carbonatés dans les formulations, les résultats présentés dans ce chapitre montrent indéniablement un effet positif des carbones activés CA1 et CA2 sur la cinétique de carbonatation et la précipitation du CO_2 dans la matrice cimentaire. Ces résultats permettent donc de valider leur emploi dans les formulations pour les essais de carbonatation naturelle dans le chapitre suivant.

Chapitre 5. Effet des carbones sur la carbonatation naturelle des mortiers et des bétons

5.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la carbonatation des matériaux cimentaires en conditions naturelles. L'objectif des recherches a été d'étudier l'effet de la présence des carbones poreux sur la carbonatation des matériaux dans des conditions environnementales réelles, c'est-à-dire pour des environnements présentant des températures, des humidités et des concentrations en CO_2 variables, susceptibles d'impacter la cinétique de carbonatation. Durant la thèse, deux campagnes de mesures ont été menées. Une première campagne a été réalisée pendant 3 mois dans un environnement intérieur avec les mortiers de la série MIII (préparés le CEM III/C) et les carbones BC, CA1 et CA2, déjà étudiés en carbonatation accélérée dans le Chapitre 4. Les résultats de la carbonatation naturelle sur cette série ont alors été comparés à ceux obtenus sur des mortiers préparés selon la même formulation mais utilisant du ciment CEM I et les carbones activés CA1 et CA2 (série MI). L'étude a ainsi permis d'étudier l'impact des carbones sur la vitesse de carbonatation de la matrice cimentaire selon le type de ciment employé et valider dans ces conditions l'utilisation du ciment CEM III/C, considéré comme plus propre que le CEM I, grâce à son empreinte carbone réduite. Une seconde campagne de mesures a été réalisée cette fois-ci sur une période de 12 mois, avec des formulations de type béton utilisant du CEM III/C et les carbones activés CA1 et CA2 (série BIII). Avec cette formulation, des essais simultanés en environnement intérieur et extérieur ont été réalisés de manière à comparer l'incidence des variations climatiques au cours des saisons entre les deux environnements. Pour l'ensemble des matériaux, les cinétiques de carbonatation ont été évaluées à partir des mesures des fronts de carbonatation.

5.2. Carbonatation naturelle des mortiers

Les essais de carbonatation naturelle pendant 3 mois sur les mortiers ont été réalisés en environnement intérieur (voir 2.3.2) avec deux formulations MI et MIII, utilisant respectivement le CEM I et le CEM III/C. Pour la série MI, les carbones activés CA1 et CA2 ont été étudiés sur des échantillons de dimensions de 5,9 x 5,6 x 3 cm environ. Avec la série MIII, l'étude a été réalisée avec ces mêmes carbones activés ainsi qu'avec le biochar BC, sur des échantillons de 5,1 x 4 x 3,7 cm en moyenne. Pour chaque série, le suivi de la température, de l'humidité relative et de la

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

concentration en CO₂ a été réalisé sur toute la durée des essais. Les valeurs présentées correspondent aux moyennes journalières sur la base de 3 relevés (matin, midi et soir). Les prélèvements des échantillons pour mesurer l'avancement de la carbonatation ont été réalisés après 1, 2 et 3 mois d'exposition.

5.2.1. Préparation et caractérisation physico-chimique des mortiers

Le [Tableau 5-1](#) montre en détail la formulation des mortiers de la série MIII (déjà présenté dans le chapitre précédent) à côté de celle des mortiers de la série MI, préparée spécifiquement pour étudier l'effet du ciment sur l'évolution de la carbonatation naturelle du mortier. Celle-ci est par conséquent identique en tout point à la série MIII quant aux proportions des constituants ajoutés, le rapport E/C employé et le type de GBR utilisés (GBR 2). Seule la nature du ciment en diffère, avec l'utilisation de CEM I et sur les types de carbone étudié, restreint aux CA1 et CA2 avec cette série.

Tableau 5-1 : Formulation des mortiers des séries MI et MIII, avec CEM I et CEM III/C respectivement.

Série MI	CEM I (kg.m ⁻³)	GBR (kg.m ⁻³)	¹ C.P (kg.m ⁻³)	Eau (kg.m ⁻³)	² E/C (masse)	³ A/C (masse)	⁴ C.P/C (volume)
MI	418	1229	-	200	0,48	2,94	-
MI-CA1	418	1208	21	200	0,48	2,9	0,16
MI-CA2	418	1208	21	200	0,48	2,9	0,14
Série MIII	CEM III/C (kg.m ⁻³)	GBR (kg.m ⁻³)	¹ C.P (kg.m ⁻³)	Eau (kg.m ⁻³)	² E/C (masse)	³ A/C (masse)	⁴ C.P/C (volume)
MIII	418	1229	-	200	0,48	2,94	-
MIII-BC	418	1208	5	200	0,48	2,9	0,14
MIII-CA1	418	1208	21	200	0,48	2,9	0,16
MIII-CA2	418	1208	21	200	0,48	2,9	0,14

1 : carbone poreux ; 2 : ratio eau/ciment ; 3 : ratio agrégat/ciment ; 4 : ratio carbone/ciment

La texture poreuse et les propriétés physiques des mortiers après 28 jours d'hydratation ont été caractérisées par intrusion de mercure. Les distributions des tailles de pores obtenues sur les mortiers MIII et MI sont reportées sur la [Figure 5-1](#). Les distributions sur les mortiers MIII ont déjà été discutées dans le chapitre précédent (voir 4.2.3.1). En comparaison de celles-ci, les distributions sur les mortiers MI avec et sans carbones sont plus étroites et plus fortes entre 0,04-0,1 µm, indiquant que le réseau de pores capillaires dans les couches d'hydrates est formé par des pores majoritairement distribués sur des diamètres plus larges que les mortiers MIII, avec une proportion relativement faible de pores capillaires en dessous 0,04 µm. La comparaison dans les profils obtenus pour les deux séries de mortier montre de fait des développements de la

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

microstructure similaires à ceux observés avec les pâtes de ciment PCIII et PCI (Figure 4-8), indiquant une précipitation plus abondante de portlandite et de moins de CSH dans la matrice cimentaire des mortiers MI avec le ciment portland, amenant ainsi au développement de pores capillaires plus larges dans les couches d'hydrates après 28 jours d'hydratation. Les distributions en dessous de 0,01 μm dans les mortiers MI montrent notamment un volume bien moindre de pores « gel » en comparaison des mortiers MIII.

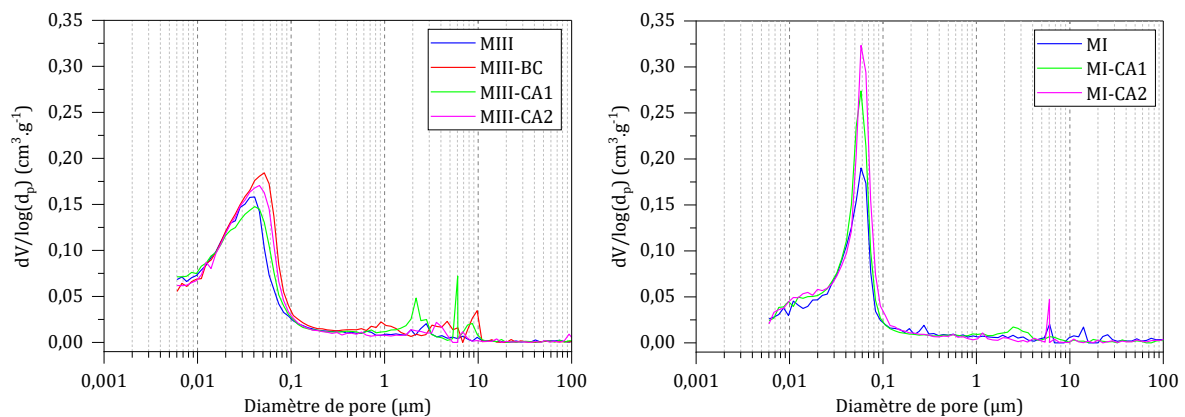


Figure 5-1 : Distributions des tailles de pore dans les mortiers des séries MIII et MI, obtenues par intrusion de mercure.

Avec l'ajout des carbones, les distributions sur les mortiers MI-CA1 et MI-CA2 montrent également une augmentation significative des volumes de pores capillaires en comparaison du mortier de référence MI, démontrant un plus grand nombre de pores dans le réseau capillaire. Les répartitions des volumes poreux dans les mortiers MIII et MI sont reportées sur la Figure 5-2. Sur la figure les volumes poreux entre 0,01-0,1 μm dans les mortiers MI-CA1 et MI-CA2 sont environ 20 à 30% plus grands que dans le mortier de référence. Toutefois, en comparaison des mortiers MIII, les volumes obtenus à cette échelle sont nettement plus faibles du fait que les pores capillaires sur les mortiers MI, bien que plus nombreux entre 0,04-0,1 μm , sont distribués sur une plage nettement plus restreinte que dans les mortiers MIII, avec notamment très peu de pores capillaires en dessous de 0,04 μm . De la même manière, les volumes de pores « gel » dans les mortiers MI avec et sans carbone sont moitié moins élevés que sur les mortiers MIII. Les volumes de pore plus larges entre 0,1-1 μm formés par les pores capillaires entre les couches d'hydrates et les macropores des carbones connectés avec la matrice cimentaire sont quant à eux comparables entre les deux séries de mortier. Comme le montre le Tableau 5-2, avec des volumes de pores « gel » et capillaires inférieurs aux mortiers MIII, les mortiers MI présentent des porosités totales significativement inférieures et des masses volumiques inversement plus élevées.

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

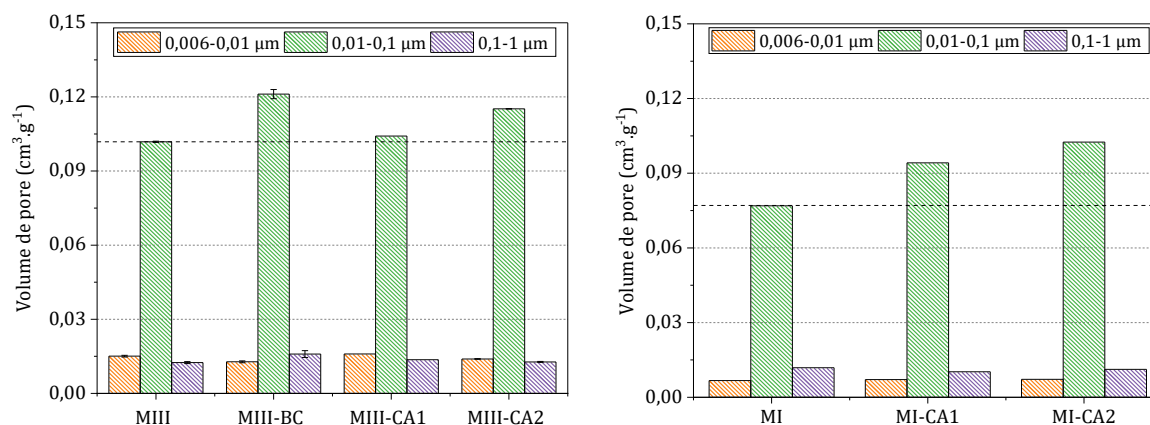


Figure 5-2 : Répartitions des volumes de pores dans les mortiers MIII et MI après 28 jours d'hydratation.

Tableau 5-2 : Porosité totale et masse volumique apparente des mortiers des séries MIII et MI, déterminées par intrusion de mercure.

	MIII	MIII-BC	MIII-CA1	MIII-CA2	MI	MI-CA1	MI-CA2
$\Phi \text{ tot } (\%)$	23,3	27	24,3	25,3	17,9	21,1	21,8
$\rho_{\text{app}} (\text{g.cm}^{-3})$	1,69	1,62	1,67	1,63	1,77	1,73	1,73

5.2.2. Essais de carbonatation naturelle des mortiers

5.2.2.1. Conditions environnementales

Sur les Figure 5-3a, b et c sont reportées respectivement les évolutions de la température, de l'humidité relative et des concentrations en CO_2 durant toute la période d'expositions des mortiers des séries MI et MIII en environnement intérieur (salle de bureaux, Figure 2-17). Les essais sur la série MI se sont déroulés entre de fin juillet à fin octobre, et les essais sur la série MIII de début octobre à fin décembre.

Sur toute la période d'exposition, les températures enregistrées dans la salle de bureaux sur la Figure 5-3a restent globalement stables oscillant autour de 25°C , seule une légère baisse est constatée à partir de milieu octobre. Sur les Figure 5-3b et c, les variations d'humidités relatives et des concentrations en CO_2 enregistrées montrent en revanche des oscillations beaucoup plus marquées, en opposition de phase l'une par rapport à l'autre. Les humidités montrent en effet une légère augmentation d'août à septembre entre 60-70%, avant de décroître sur la période d'octobre pour se stabiliser entre 30-50% de novembre à fin décembre. À l'inverse les concentrations en CO_2 sont à l'origine entre 500-750 ppm sur le mois d'août, et augmentent ensuite significativement de septembre à milieu octobre, pour être ensuite en moyenne entre 1250-1750 ppm sur la période de milieu octobre à fin décembre. Les variations obtenues sur ces périodes sont ici influencées par les conditions climatiques extérieures. Les humidités entre 50 et 60% et les concentrations en CO_2 inférieures à 1000 ppm en début de mesures correspondent en

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

effet à une pièce fréquemment aérée durant l'été. Avec l'automne, les aérations moins fréquentes entraînent une augmentation de l'humidité et des niveaux de CO_2 du fait de l'activité humaine, et l'hiver entraîne ensuite une diminution l'humidité ambiante alors que les concentrations en CO_2 continuent d'augmenter avec l'utilisation du chauffage. Du fait de ces variations, les mortiers MI ont donc été globalement exposés à des conditions un peu plus humides que les mortiers MIII, alors que ces derniers ont été exposés à un environnement plus riche en CO_2 que les mortiers MI sur toute leur durée d'exposition.

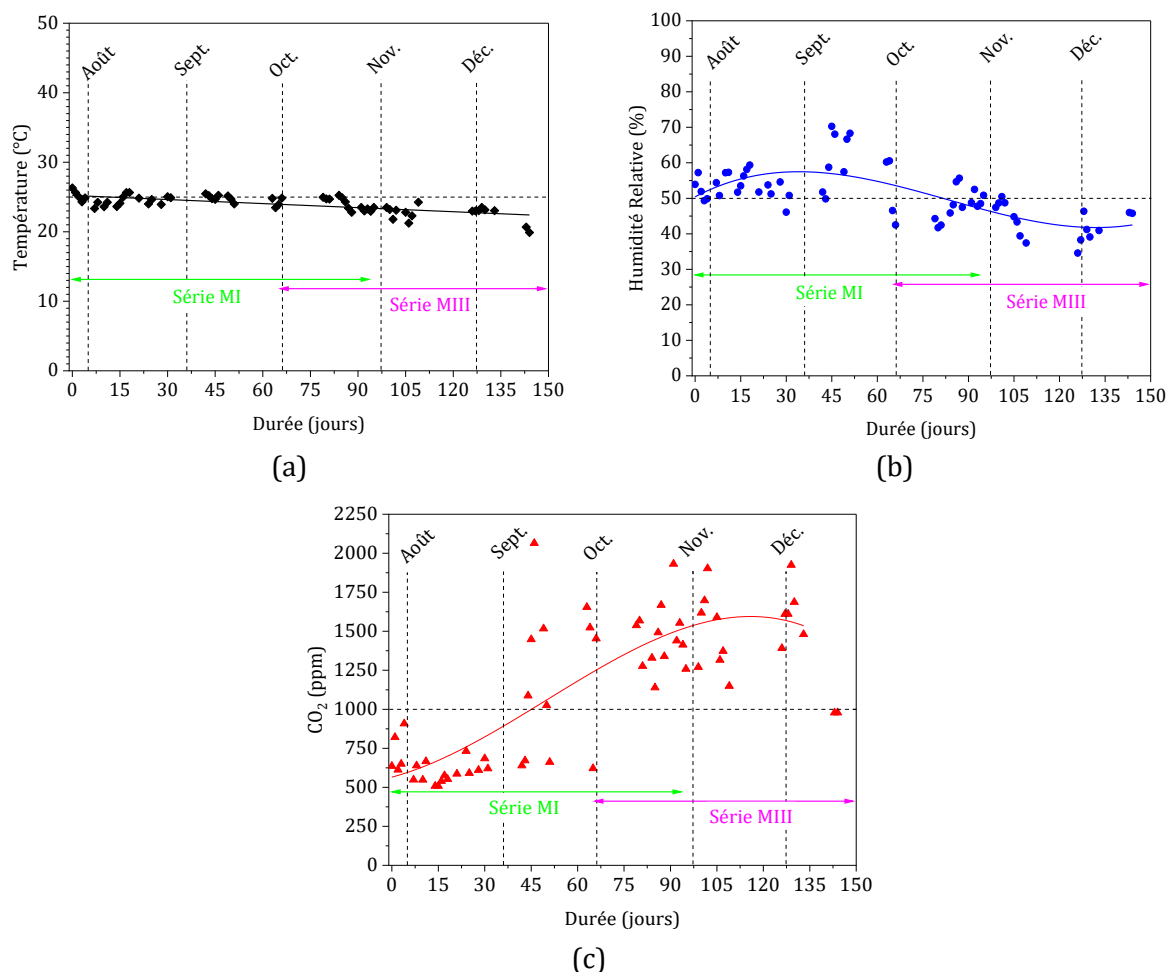


Figure 5-3 : Évolutions des température (a), des humidités relatives (b) et des concentrations en CO_2 (c) dans la salle de bureaux sur toute la période d'exposition des mortiers MI et MIII.

5.2.2.2. Fronts de carbonatation

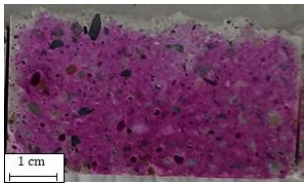
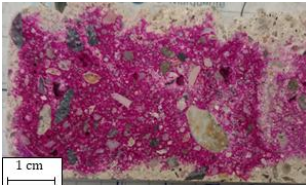
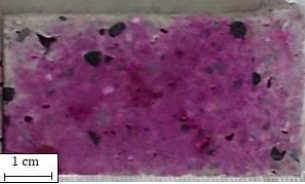
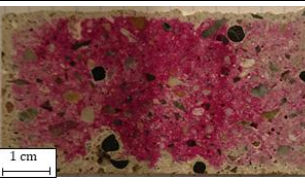
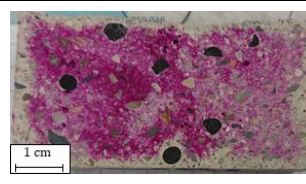
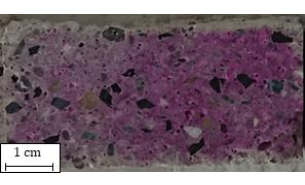
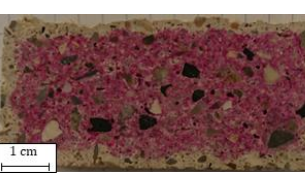
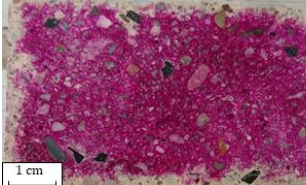
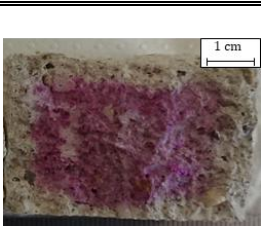
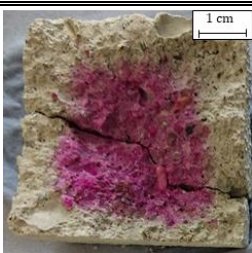
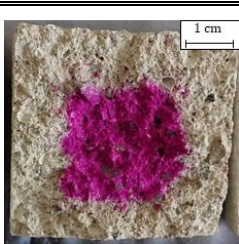
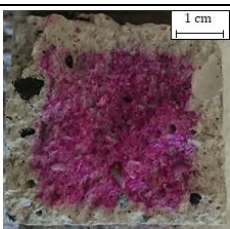
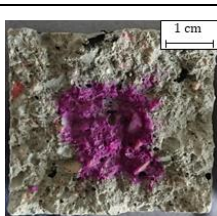
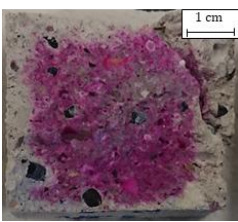
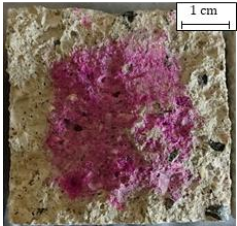
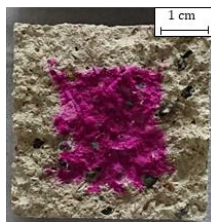
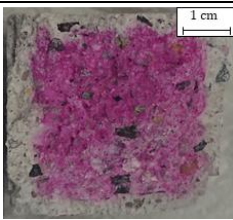
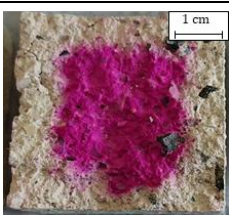
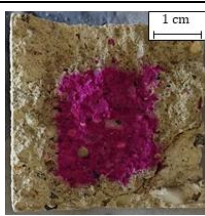
Après exposition à 1, 2 et 3 mois de carbonatation, les profondeurs des fronts de carbonatation dans les mortiers ont été déterminés par application de phénolphthaléine. Les résultats sur les deux séries de mortiers sont présentés dans le [Tableau 5-3](#). Sur les photos, la formation d'auréoles carbonatées autour des particules de carbone dans mortiers est observable à partir du 2^{ème} mois d'exposition avec la série MI et dès le 1^{er} mois avec la série MIII. Dans les 2 séries l'apparition de ces auréoles carbonatées montre assez distinctement une incidence des carbones sur la vitesse de

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

diffusion du CO_2 dans les mortiers y compris dans des conditions naturelles moins riches en CO_2 et des humidités ambiantes plus variables que celles utilisées pour les carbonatations accélérées. En l'occurrence, les photos montrent des fronts de carbonatation nettement plus profonds sur les mortiers MIII avec et sans carbone en comparaison des MI, et ce, dès le premier mois d'exposition. Les [Figure 5-4a](#) et [b](#) présentent respectivement les profondeurs des fronts mesurées aux différents mois dans les séries MI et MIII : le front atteint une profondeur d'environ 0,3 cm sur le MI de référence contre un peu plus de 1 cm sur le MIII de référence au bout des 3 mois d'exposition. Aussi, malgré un degré d'hydratation vraisemblablement plus faible et donc une quantité totale d'hydrates moindre dans le MIII par rapport au MI, les résultats montrent clairement que l'avancement des fronts et de fait la cinétique de carbonatation, sont grandement influencés par la composition chimique des ciments utilisés dans les mortiers. Les analyses de fluorescence X dans le [Tableau 2-1](#) donnent en effet des teneurs en CaO d'environ 67% dans le CEM I contre 50% dans le CEM III/C, dont une fraction importante provient du laitier.

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

Tableau 5-3 : Fronts de carbonatation dans les mortiers des séries MI et MIII après 1, 2 et 3 mois d'exposition dans la salle de bureaux.

	1 mois	2 mois	3 mois
MI			
MI-CA1			
MI-CA2			
MIII			
MIII-BC			
MIII-CA1			
MIII-CA2			

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

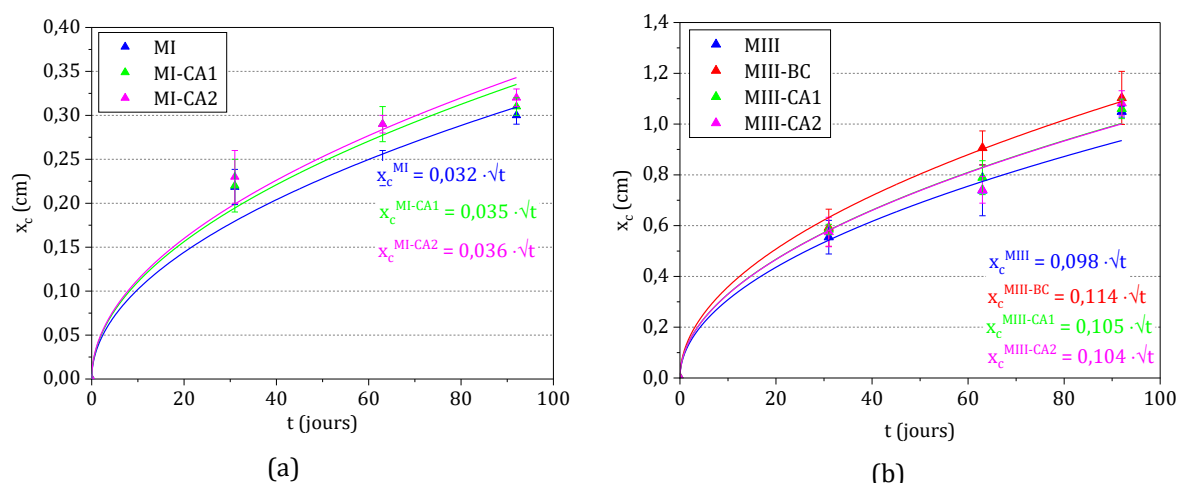


Figure 5-4 : Avancements des fronts de carbonatation dans les mortiers MI (a) et MIII (b) sur la période d'exposition dans la salle de bureaux.

Avec des teneurs croissantes en laitier dans le ciment, l'hydratation entraîne des proportions de plus en plus faibles en Ca(OH)_2 due à la consommation plus forte des ions hydroxyde formés par la dissolutions des phases anhydres pour l'activation du laitier, réduisant l'alcalinité de la solution interstitielle des pores [Lothenbach *et al.*, 2011 ; Stephant, 2015]. Sur la Figure 5-5, les DTG des mortiers MI et MIII sans carbone sont comparées après 28 jours d'hydratation. La différence considérable dans l'intensité des pics entre 420-500°C confirme une quantité de portlandite plus de 5 fois supérieure avec le CEM I par rapport au CEM III/C, ce qui est cohérent avec la littérature et les différences dans le développement de la texture poreuse des deux mortiers sur la Figure 5-1. Sur la Figure 5-5, le profil de la DTG du MIII par rapport au MI, laisse également apparaître une bosse plus faible entre 140-160°C et un pic intense mais non dédoublé entre 100-120°C, indiquant respectivement des proportions sans doute moindre en phases AFm et AFt, et à l'inverse plus importantes en CSH, ce qui serait également concordant avec les différents résultats reportés dans la littérature sur l'hydratation des ciments composites [Lothenbach *et al.*, 2011 ; Stephant *et al.*, 2015] et les différences observées dans les quantités de pores « gel » entre les deux mortiers sur la Figure 5-2. Avec un pH de départ moins alcalin dans la solution interstitielle et les proportions très faibles en Ca(OH)_2 limitant l'effet tampon sur l'alcalinité, l'acidification résultant de la dissolution du CO_2 et de la carbonatation des hydrates est alors plus forte sur le MIII que sur le MI [Lee et Lee, 2008], faisant apparaître un front carbonaté évoluant plus rapidement, avec la diffusion progressive du CO_2 dans la structure. Sur ce dernier point, la diffusion du CO_2 dans les couches carbonatées est possiblement favorisée dans le MIII par rapport au MI avec la décalcification plus forte des CSH, agrandissant d'autant plus la taille des pores capillaires formés dans les couches d'hydrates, comme l'a notamment montrée la Figure 4-19.

5.2 Carbonatation naturelle des mortiers

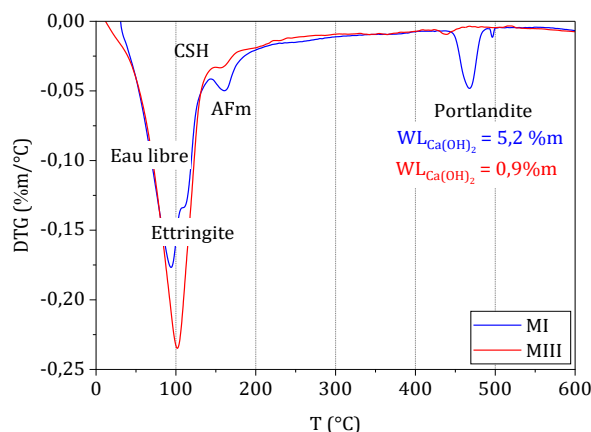


Figure 5-5 : DTG entre 25-600°C sur les mortiers MI et MIII sans carbone après 28 jours d'hydratation.

Dans une moindre mesure, les avancements plus rapides avec les mortiers de la série MIII peuvent aussi s'expliquer par les concentrations en CO_2 en moyenne plus élevées sur toute la durée d'exposition qu'avec les mortiers de la série MI. Comme l'a montrée la Figure 5-3b, du fait que l'expérience a débuté en été pour les mortiers MI et début automne sur les mortiers MIII, ces derniers ont été exposés initialement à des concentrations en CO_2 environ deux fois supérieures aux concentrations enregistrées initialement dans la salle de bureaux pour les mortiers MI.

Plus généralement, les cinétiques d'avancement des fronts sur les Figure 5-4a et b, s'accordent assez bien avec l'équation 1-27, démontrant que l'avancement des fronts est proportionnel à la racine carrée du temps de carbonatation sur les deux séries de mortiers. Suivant cette loi, les coefficients cinétiques des mortiers MIII sont plus de trois fois supérieurs à ceux des mortiers MI avec ou sans carbone. La conversion en $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1/2}$ donne en effet des coefficients cinétiques égaux à $6,1 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1/2}$ sur le MI de référence et $18,7 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1/2}$ sur le MIII de référence, par ailleurs comparables aux coefficients cinétiques obtenus par Andrade [Andrade, 2020] sur des bétons avec CEM I et CEM III/C carbonatés également en environnement intérieur.

Sur les Figure 5-4a et b, l'addition des carbones poreux dans les mortiers montre une augmentation notable de la cinétique de carbonatation, aussi bien avec le CEM I qu'avec le CEM III/C. Par rapport aux mortiers de références respectifs, l'addition du biochar poreux dans le MIII-BC augmente la cinétique d'un facteur 1,2 environ, alors que l'addition des carbones activés CA1 et CA2 dans les mortiers MI-CA1/CA2 et MIII-CA1/CA2 augmentent la cinétique d'un facteur 1,1 environ. Les résultats obtenus permettent donc de confirmer que l'ajout des carbones dans les formulations exercent également un impact visible sur la carbonatation du ciment en condition naturelle, en dépit des faibles proportions ajoutées. Pour ces essais, les mesures cinétiques de la carbonatation et les effets des carbones sur celle-ci au travers des mesure des fronts carbonatés s'est se sont notamment révélées satisfaisantes avec un dimensionnement plus grand des

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

échantillons en comparaison des essais accélérés (voir [Tableau 2-6](#) et [Tableau 2-7](#)) et des concentrations ambiantes en CO₂ moins importantes. En particulier, les rapports S_{exp}/V_{tot} relativement proches pour les échantillons des deux séries (103 m⁻¹ pour les MI et 116 m⁻¹ pour les MIII) ont assuré des conditions d'exposition relativement similaires.

Des résultats obtenus, la combinaison de ciment au laitier avec les carbones poreux s'avère incontestablement la plus avantageuse pour la carbonatation des matériaux cimentaires. Le MIII-BC donne ainsi la meilleure cinétique de carbonatation, ce qui est cohérent avec les propriétés physico-chimiques du BC et les résultats de carbonatation accélérée discutés dans le Chapitre 4. Les carbones CA1 et CA2 montrent un impact légèrement moins élevé mais restent malgré tout non négligeable. Étant par ailleurs disponible en plus grande quantité que le BC, et les formulations avec le CEMIII/C ayant données les cinétiques de carbonatation les plus élevées, il a donc été décidé de poursuivre l'étude sur la carbonatation des bétons, à partir de formulations utilisant les carbones activés CA1 et CA2 avec le ciment CEM III/C.

5.3. Carbonatation naturelle des bétons

Suite aux résultats précédents, l'étude de la carbonatation naturelle s'est poursuivie sur des formulations de béton. Bien que l'utilisation de formulations de mortier sont généralement plus simple à mettre en œuvre pour des études expérimentales à l'échelle laboratoire, leur emploi dans le domaine de la construction reste limité à la fabrication d'éléments de maçonnerie. C'est pourquoi dans cette dernière partie, les travaux se sont déroulés dans des conditions réalistes d'exposition, en étudiant les phénomènes de carbonatation en milieux naturels sur des formulations de béton plus représentatives d'une utilisation pour la construction d'ouvrages. L'effet des carbones sur la carbonatation a été ici investigué en utilisant les carbones commerciaux CA1 et CA2. Les GBR2 utilisés dans les mortiers étant uniquement disponible en granulats fins (0/4 mm), les formulations ont été fabriquées ici avec les GBR3 disponibles en granulats fins (0/4 mm) et grossiers (4/12 mm). Pour approfondir l'influence des conditions environnementales sur la carbonatation dans les matériaux préparés, les essais se sont déroulés cette fois sur une durée totale de 12 mois en environnements intérieur (salle de bureaux) et extérieur non couvert, avec des prélèvements d'échantillons après 3, 6, 9 et 12 mois d'exposition. Les dimensions des échantillons étaient de 4,6 x 3,8 x 3,8 cm.

5.3.1. Préparation et caractérisation physico-chimiques des bétons

La formulation utilisée est détaillée dans le [Tableau 5-4](#). Le rapport E/C utilisé est de 0,53. Les teneurs en granulats recyclés ajoutés sont de 851 kg.m⁻³ en fraction 4/12 mm auxquels s'ajoutent 919 kg.m⁻³ en fractions 0/4 mm pour la référence et 902 kg.m⁻³ en fraction 0/4 mm avec les carbones CA1 et CA2. Les quantités de carbone ont été ajoutées selon les mêmes ratios volumiques

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

carbone/ciment que ceux utilisés dans les mortiers. En revanche les teneurs massiques en ciment étant plus faibles dans les bétons, les teneurs massiques totales en carbone sont 20% inférieures à celles dans les mortiers.

Tableau 5-4 : Formulation des bétons de la série BIII avec CEM III/C.

Série BIII	CEM III/C (kg.m ⁻³)	GBR (kg.m ⁻³)	¹ C.P (kg.m ⁻³)	Eau (kg.m ⁻³)	² E/C (masse)	³ A/C (masse)	⁴ C.P/C (volume)
BIII	345	1770	-	184	0,53	5,14	-
BIII-CA1	345	1753	17	184	0,53	5,09	0,16
BIII-CA2	345	1753	17	184	0,53	5,09	0,14

1 : carbone poreux ; 2 : ratio eau/ciment ; 3 : ratio agrégat/ciment ; 4 : ratio carbone/ciment

Les granulats recyclés utilisés dans les bétons sont les GBR3. Contrairement aux GBR1 et 2, utilisés précédemment, les GBR3 ont été fabriqués en laboratoire à partir du mélange homogène de vieilles éprouvettes de béton concassées préparés à l'origine à partir de CEM I, CEM II/A et CEM III/A. Leurs propriétés physiques et leurs compositions ont été caractérisées dans un premier temps.

5.3.1.1. Caractérisation des GBR

Les propriétés physiques des granulats de bétons mélangés ont été obtenues par pesée hydrostatique (**Tableau 5-5**). Ceux-ci ont une porosité ouverte de 13% pour une masse volumique de 2,27 g.cm⁻³ et une capacité d'adsorption d'eau à hauteur de 6%. Leurs propriétés physiques sont donc relativement proches de celles mesurées sur les GBR 2.

Tableau 5-5 : Propriétés physiques des GBR3 obtenues par pesée hydrostatique.

Φ (%)	ρ _{réel} (g.cm ⁻³)	ρ _{abs} (g.cm ⁻³)	WA (%)
13	2,27	2,61	5,7

La composition minéralogique des granulats recyclés a été caractérisée par DRX et ATG. Sur la **Figure 5-6** sont superposés les diffractogrammes obtenus sur les bétons concassés constituant les granulats. Les pics obtenus montrent principalement la présence de calcite dans les granulats. De la silice sous forme de quartz est également présente ainsi que de la portlandite dans les bétons avec CEM I et CEM II/A.

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

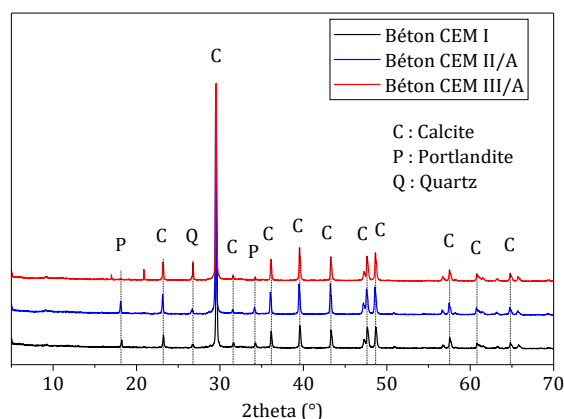


Figure 5-6 : Analyse DRX des bétons concassés constituant les GBR3.

Le Figure 5-6 donne les teneurs massiques en eau et en CO_2 déterminées par ATG à partir des pertes de masses en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 dans les granulats de béton concassés. Les résultats montrent des proportions équivalentes en CaCO_3 dans les 3 bétons et des proportions beaucoup plus élevées en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec les CEM I et CEM II/A en comparaison du CEM III/A. À partir de ces mesures, le mélange homogène réalisé pour les deux coupes granulométriques comporte vraisemblablement des teneurs moyennes en portlandite et en CO_2 de l'ordre de 2,5% et 33 %m respectivement. Comparés aux GBR2, les GBR3 ont donc des quantités un peu plus faibles en portlandite avec l'addition des granulats de béton préparé avec du CEM III/C, et des quantités de CO_2 provenant du CaCO_3 très supérieures. L'origine de cette quantité très importante, est sans doute liée à un degré de carbonatation déjà très élevé de la pâte de ciment attachée, mais il est également possible qu'une partie de cette calcite mesurée puisse également provenir de l'utilisation de roche calcaire comme granulats dans les bétons d'origine.

Tableau 5-6 : Quantifications du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du CaCO_3 (en teneur massique équivalente en eau et CO_2 respectivement) dans les bétons concassés utilisés pour la préparation des GBR3.

	Béton CEM I	Béton CEM II/A	Béton CEM III/A
WL ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (%m)	3,5	3,4	0,8
WL _{CO2} (CaCO_3) (%m)	32,7	34,4	32,3

5.3.1.2. Caractérisation des bétons

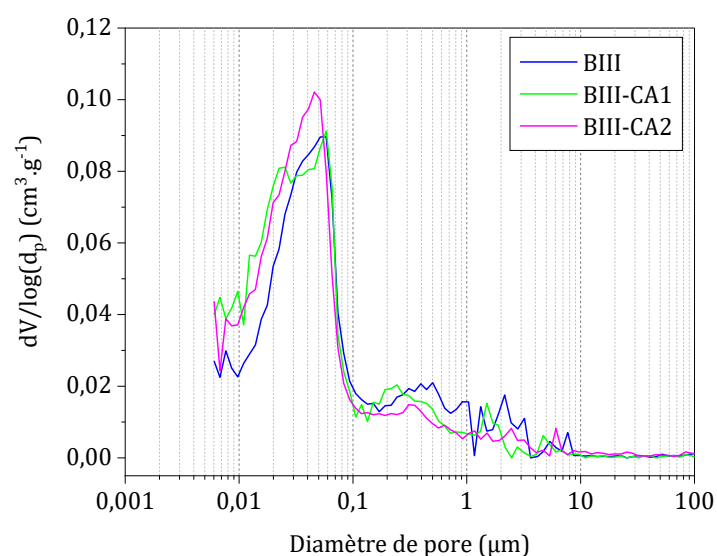


Figure 5-7 : Distributions des tailles de pore dans les bétons série BIII.

Après hydratation, la structure poreuse des bétons a été caractérisée par intrusion de mercure. En comparaison des mortiers MIII, les bétons présentent des structures plus denses et moins poreuses (Tableau 5-7). Tandis que le mortier MIII présentait une porosité de 23,3 % et une densité de $1,69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (voir Tableau 4-8), le BIII présente une porosité de 16,4% et une densité $1,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les distributions des tailles de pore sur la Figure 5-7, montrent un plus grand nombre de pores capillaires entre 0,01-0,1 μm et de pores « gel » entre 0,001-0,1 μm sur les BIII-CA1 et BIII-CA2 par rapport au béton de référence. En comparaison, les volumes des pores « gel » sont environ deux fois plus grand dans les BIII-CA1 et BIII-CA2, et les volumes des pores capillaires sont augmentés d'environ 7% et 15 % sur le BIII-CA1 et BIII-CA2 respectivement (Figure 5-8). Ainsi malgré la faible teneur en carbone dans la formulation du béton et les quantités réduites de ciment par rapport aux mortiers, l'effet du carbone sur le développement de la texture poreuse est visible.

En comparaison de ce qui a été observé sur les mortiers MIII avec les carbones poreux, l'addition des carbones activés dans les bétons montre ici un développement textural un peu différent. En effet, les distributions des tailles de pores sur les mortiers MIII avec les carbones ont montré des volumes plus élevés de pores que le mortier de référence entre 0,01-0,1 μm , à cause d'une formation plus importante de pores larges dans le réseau capillaire (Figure 4-9), donnant des diamètres critiques et de seuil de percolation des pores plus grands que le mortier de référence (Tableau 4-8). En parallèle, les quantités des pores « gel » (0,006-0,01 μm) liés au développement des CSH dans la matrice cimentaire, ont donné des volumes similaires dans les différents mortiers (Figure 4-10). Dans les bétons, l'augmentation des volumes de pores «gel » dans les BIII-CA1 et BIII-CA2 par rapport au BIII de référence, indique vraisemblablement une plus grande quantité

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

de CSH formés dans la matrice cimentaire (Figure 5-8), et les distributions sur la Figure 5-7 montrent distinctement que l'augmentation des volumes de pores entre 0,01-0,1 μm avec les carbones sont dues une formation accrue de pores étroits entre 0,01-0,04 μm environ dans le réseau capillaire, sans modification importante des diamètres critiques et de seuil de percolation des pores.

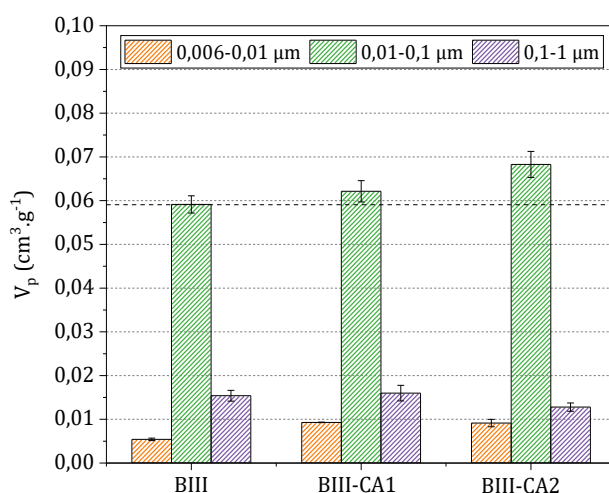


Figure 5-8 : Répartition des volumes de pore entre 0,006 et 1 μm dans les bétons série BIII.

Tableau 5-7 : Porosité ouverte et masse volumique apparente dans les bétons série BIII, obtenues par intrusion de mercure après 28 jours d'hydratation.

	Φ tot (%)	ρ_{app} (g.cm ⁻³)
BIII	16,4	1,91
BIII-CA1	17,6	1,85
BIII-CA2	17,9	1,87

Aussi, comparé aux mortiers MIII où les distributions donnent des profils caractéristiques d'un rapport E/C plus grand avec la libération d'eau additionnelle provenant des carbones, les profils sur les bétons sont ici plutôt caractéristiques d'une meilleure hydratation de la matrice cimentaire avec la libération d'eau additionnelle des carbones, amenant à une plus grande quantité d'hydrates formés (CSH entre autres), dont le développement a entraîné un plus grand nombre de pores fins dans le réseau capillaire. Sur la Figure 5-9, sont reportées les DTG obtenues sur les bétons après 28 jours d'hydratation. Les profils obtenus sur les BIII-CA1 et BIII-CA2 montrent une désorption d'eau plus importante que le BIII de référence entre 75-400°C environ. En considérant les pertes de masses uniquement entre 105 et 400°C pour négliger les quantités d'eau libres dans les échantillons, les mesures ATG donnent des quantités d'eau liée dans les hydrates légèrement supérieures sur les BIII-CA1 et BIII-CA2, indiquant que les proportions d'hydrates, vraisemblablement les CSH, sont plus élevées que dans le béton de référence, ce qui

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

semble cohérent avec les quantités de pores « gel » plus importantes (Figure 5-8) et tendent à confirmer une meilleure hydratation du mélange ciment et laitier en présence des carbones activés dans la matrice cimentaire.

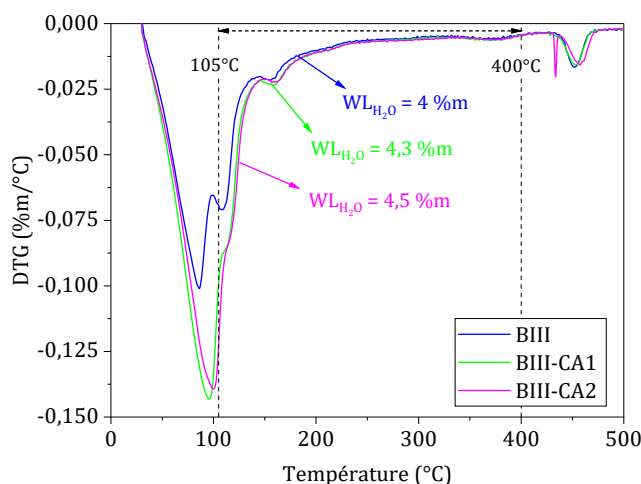


Figure 5-9 : DTG sur les bétons de la série BIII après 28 jours d'hydratation.

Pour déterminer si le développement de la microstructure et l'hydratation en présence des carbones activés a eu une incidence sur les propriétés mécaniques des bétons, des essais de résistance en compression ont été réalisés pour chaque matériau à partir de 2 éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre par 22 cm de hauteur, conservées et hydratées à cette fin pendant 12 mois. Sur la Figure 5-10 sont reportées les résistances moyennes obtenues sur chaque matériau.

Après 12 mois d'hydratation sous atmosphère saturée en eau, le béton de référence BIII donne une résistance mécanique moyenne d'environ 30 MPa. Sur des formulations classiques de mortier et de béton composées aux 2/3 par des granulats naturels et utilisant du ciment type CEM III/C substitué à 80%_m en laitier, les résistances à la compression reportées dans la littérature sont généralement comprises entre 35 et 45 MPa pour un rapport eau/ciment de 0,5 [Gruyaert, 2011 ; Osmanovic *et al.*, 2018]. La nomenclature du ciment CEM III/C utilisé indique d'autre part une classe de résistance mécanique minimum de 32,5 MPa à 28 jours d'hydratation (voir Annexe A). De fait, en considérant qu'une formulation similaire à la série BIII, utilisant des granulats naturels au lieu des GBR, puisse donner une résistance à la compression théoriquement entre 40 à 45 MPa après 12 mois d'hydratation, la résistance obtenue sur le béton BIII de référence signifie une diminution de l'ordre de 25 à 30% ce qui est alors relativement cohérent avec la formulation de la série BIII utilisant des GBR à la place des GN. L'utilisation de GBR dans les bétons en substitution des GN donnent en effet généralement des diminutions des résistances en compression de l'ordre de 10% à 20% pour une substitution totale des granulats grossiers et de l'ordre de 40% pour une substitution totale des granulats fins et grossiers par des GBR [de Brito et Saikia, 2013c ; Safiuddin

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

et al., 2013]. La diminution de la résistance relativement limitée observée ici malgré l'utilisation exclusive de GBR en granulométrie fine et grossière peut probablement s'expliquer par les propriétés physiques des GBR3 (Tableau 5-5) relativement proches de celles communément trouvées sur des granulats naturels (Tableau 1-3). L'état de carbonatation déjà bien avancé des bétons d'origine (Tableau 5-6) donne une pâte de ciment attachée sur les granulats après concassage relativement peu poreuse et bien adhérente.

Sur la Figure 5-10, les résultats sur les éprouvettes des bétons BIII-CA1 et BIII-CA2 donnent des résistances à la compression respectivement de 34 MPa et 32 MPa, soit des augmentations par rapport au BIII de référence respectivement de 13% et 7%. Ces résultats montrent que les performances mécaniques ne sont pas altérées en présence des carbones activés malgré leur résistance mécanique moindre de ces derniers par rapport aux granulats ou au ciment hydraté. Cela confirme que les faibles quantités ajoutées dans les formulations en substitution des GBR n'ont pas d'incidence sur la résistance mécanique. L'effet inverse est même constaté du fait probablement de l'influence des carbones activés sur l'hydratation de la matrice cimentaire accroissant les quantités de CSH formés durant la cure, ce qui renforce l'adhérence de la pâte de ciment avec les granulats et les propriétés mécaniques. Au vu des résultats bénéfiques sur les performances mécaniques, l'ajout des carbones activés à hauteur de 0,8%_m est donc tout à fait envisageable pour fabriquer des bétons traditionnels utilisables en construction civile, pour accroître la capture et le stockage du CO₂ atmosphérique.

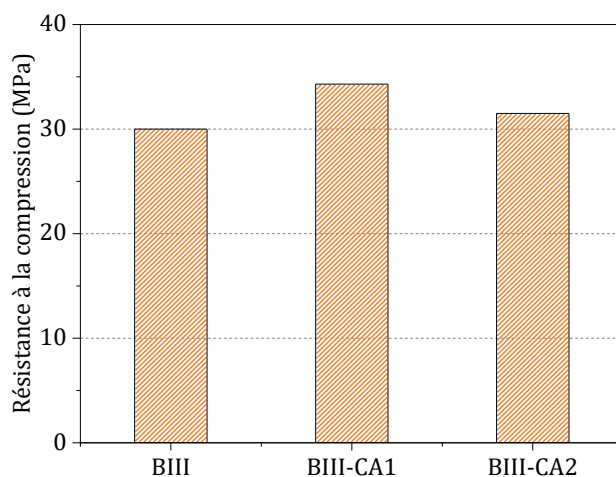


Figure 5-10 : Résistance à la compression des éprouvettes de béton de la série BIII après 12 mois d'hydratation.

5.3.2. Essais de carbonatation en milieu intérieur

5.3.2.1. Conditions environnementales

L'évolution de la température, de l'humidité relative et de la concentration en CO₂ dans la salle de bureau sur les 12 mois d'exposition des bétons BIII sont reportées respectivement sur les Figure

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

5-11a, b et c. Sur la [Figure 5-11a](#), les températures durant l'année restent assez stables avec seulement une légère baisse observée d'octobre à janvier revenant ensuite progressivement jusqu'aux valeurs enregistrées initialement entre mars et mai. Pour l'humidité relative, les variations sur la [Figure 5-11b](#) montrent des oscillations un peu plus prononcées avec des pics observés autour de 60-70% de septembre à novembre et de mai à juin, et des creux de 25-35% de juillet à août et de décembre à mars. Les variations en CO₂ sur la [Figure 5-11c](#) montrent une augmentation progressive de septembre à décembre passant d'environ 500-750 ppm à 1000 ppm en moyenne, avant de décroître de nouveau autour de 750 ppm sur toute la période allant de mars à mai. Ces variations coïncident avec une atmosphère plus confinée en automne du fait des aérations de la salle moins fréquentes augmentant l'humidité et la concentration en CO₂, suivie d'une période plus sèche avec l'activation du chauffage durant l'hiver, laissant ensuite place à une période à la fois plus humide et progressivement moins riches en CO₂ au printemps avec l'arrêt du chauffage et à mesure que les aérations de la pièce se font de nouveau plus fréquentes. Les tendances obtenues sur la période de juin à décembre sont par ailleurs similaires à celles observées pendant les essais avec les mortiers, avec toutefois des amplitudes dans les variations d'humidité un peu plus marquées et une augmentation en CO₂ à l'inverse un peu moins conséquente ([Figure 5-3](#)).

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

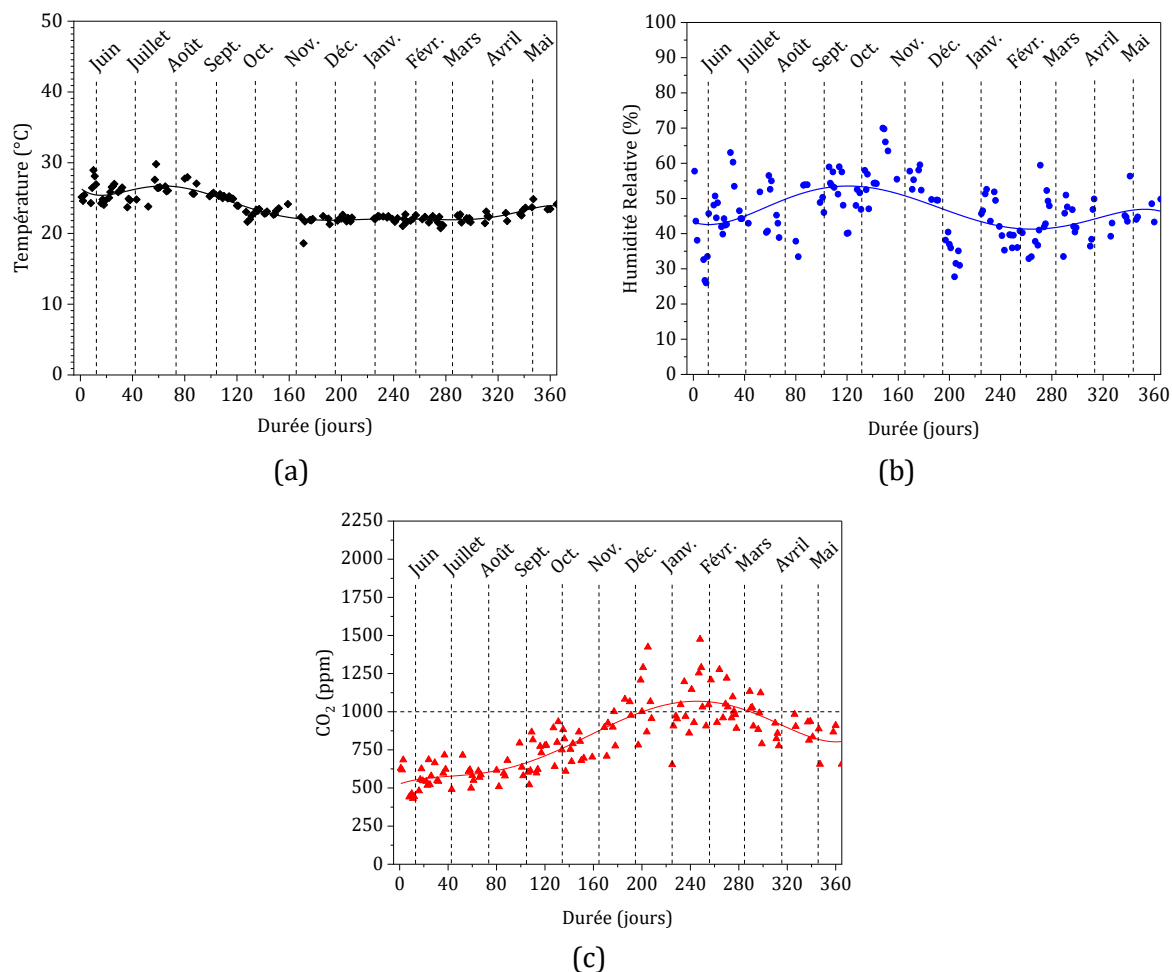


Figure 5-11 : Évolutions des température (a), des humidités relatives (b) et des concentrations en CO₂ (c) dans la salle de bureaux durant les 12 mois d'exposition des bétons de la série BIII.

5.3.2.2. Avancement des fronts de carbonatation

Les photos des fronts de carbonatation sur les bétons à 3, 6, 9 et 12 mois de carbonatation sont reportés dans le [Tableau 5-8](#). L'évolution des profondeurs avec la durée d'exposition montre que l'avancement de la carbonatation dans les bétons est sensiblement moins rapide que celle précédemment observée sur les mortiers série MIII ([Figure 5-4](#)). Sur la [Figure 5-12](#), les profondeurs de fronts mesurées dans les bétons donnent en effet des profondeurs de l'ordre de 0,6 cm après 3 mois d'exposition, contre plus de 1 cm mesurés après 3 mois pour les mortiers de la série MIII ([Figure 5-4](#)). De fait les cinétiques obtenues donnent un coefficient cinétique égal à 0,034 cm.jour^{-1/2} pour le béton de référence alors qu'il était de 0,098 cm.jour^{-1/2} pour le mortier MIII de référence.

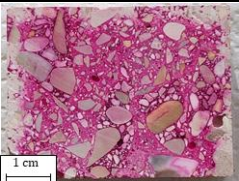
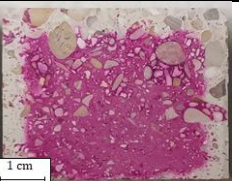
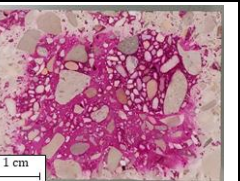
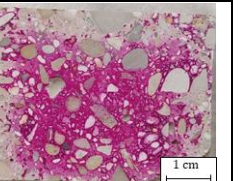
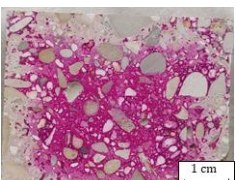
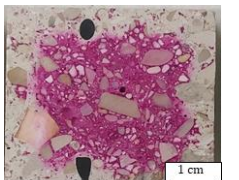
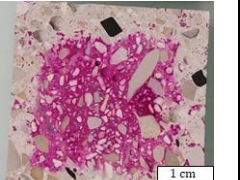
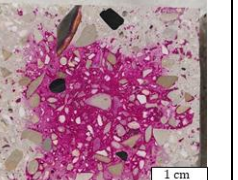
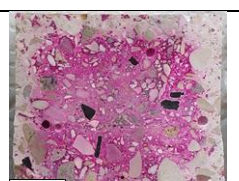
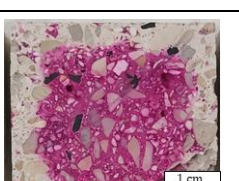
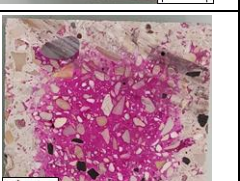
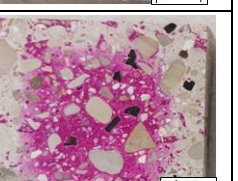
Malgré l'utilisation du ciment CEM III/C, la cinétique moins rapide que sur les mortiers peut s'expliquer par plusieurs facteurs. D'une part, la porosité plus faible dans les bétons, de l'ordre de 16-17% ([Tableau 5-7](#)) contre 23-27% dans les mortiers MIII ([Tableau 5-2](#)), en est l'une des causes. Le réseau de pores entre 0,01-0,1 μ m moins développé dans les bétons donnant des volumes

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

autour de $0,06-0,07 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ (Figure 5-8) contre $0,11-0,12 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ dans les mortiers MIII (Figure 4-10) freine vraisemblablement la diffusion du CO_2 en profondeur dans la structure du matériau et offre moins d'espaces accessibles pour la dissolution du CO_2 en phase aqueuse. Il faut par ailleurs souligner que les amplitudes un peu plus importantes dans les variations de l'humidité relative pour les bétons que les mortiers MIII (Figure 5-11), ont sans doute favorisé des cycles d'humidité et de séchage plus marqués, ralentissant également la diffusion et la dissolution du CO_2 , sous l'effet d'une saturation ou d'une sous-saturation en eau condensée dans le réseau capillaire. La diffusion a été d'autant moins efficace dans les bétons que les mortiers MIII, que les pics de concentration en CO_2 ambiant ont été moins élevés sur leur période d'exposition respectives : les concentrations ont en effet augmenté autour de 1000 ppm en moyenne sur les bétons BIII (Figure 5-11c) contre 1600 ppm avec les mortiers MIII en hiver (Figure 5-3).

Malgré une cinétique d'avancement des fronts plus faible, les résultats sur les BIII-CA1 et BIII-CA2 montrent bien des profondeurs de carbonatation accentuées grâce à l'ajout des carbones activés : des auréoles carbonatées sont notamment visibles en périphérie des particules de carbone aux 6^{ème} et 9^{ème} mois de prélèvements. Suivant les profondeurs mesurées, les cinétiques d'avancement sur la Figure 5-12, donne des coefficients sur les BIII-CA1 et BIII-CA2 respectivement égaux à 0,042 et 0,039 $\text{cm.jour}^{-1/2}$, soit une augmentation de la cinétique de l'ordre de 1,1 à 1,2 fois plus élevées que le béton de référence, comparable à celle obtenue avec les mortiers contenant les carbones activés (Figure 5-4).

Tableau 5-8 : Fronts de carbonatation dans les bétons série BIII exposés en milieu intérieur.

	3 mois	6 mois	9 mois	12 mois
BIII				
BIII-CA1				
BIII-CA2				

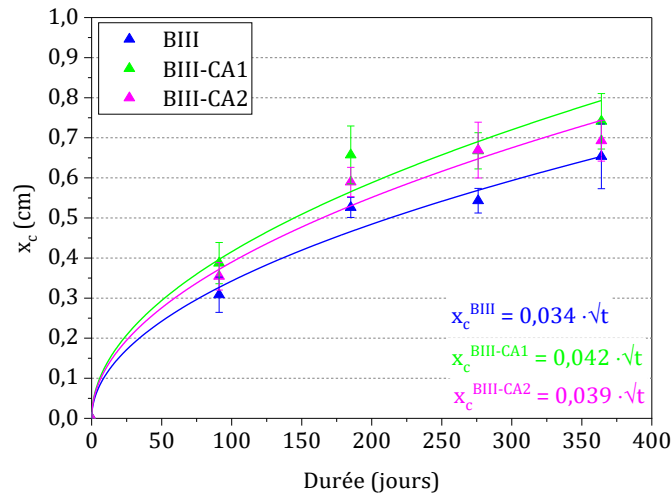


Figure 5-12 : Évolution de l'avancement des fronts de carbonatation dans les bétons série BIII sur les 12 mois d'exposition dans la salle de bureaux.

5.3.3. Essais de carbonatation en milieu extérieur

5.3.3.1. Conditions environnementales

Les températures, l'humidité relative et les concentrations en CO_2 ambiant relevées en extérieur sur les 12 mois d'exposition des bétons BIII sont reportées respectivement sur les Figure 5-13a, b et c. Sous l'effet du climat et des intempéries, l'évolution de l'humidité et de la température sur l'année montre des variations beaucoup plus importantes que dans la salle de bureaux (Figure 5-11), avec des amplitudes allant respectivement de -5°C à 49°C pour la température et de 20% à 90% pour l'humidité relative. Les tendances observées pour les deux grandeurs physiques sont par ailleurs inversées : le milieu extérieur alterne entre une période chaude et sèche en été et froide et humide en hiver. Ainsi, la température et l'humidité relative ont été respectivement en moyenne autour de $30\text{-}35^\circ\text{C}$ et 30-40% entre juin et août, et autour de $5\text{-}10^\circ\text{C}$ et 70-80% entre décembre et février. Les concentrations en CO_2 relevées sur les 12 mois d'exposition sont à l'inverse très stable, avec seulement de très légères variations observées autour de 500 ppm.

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

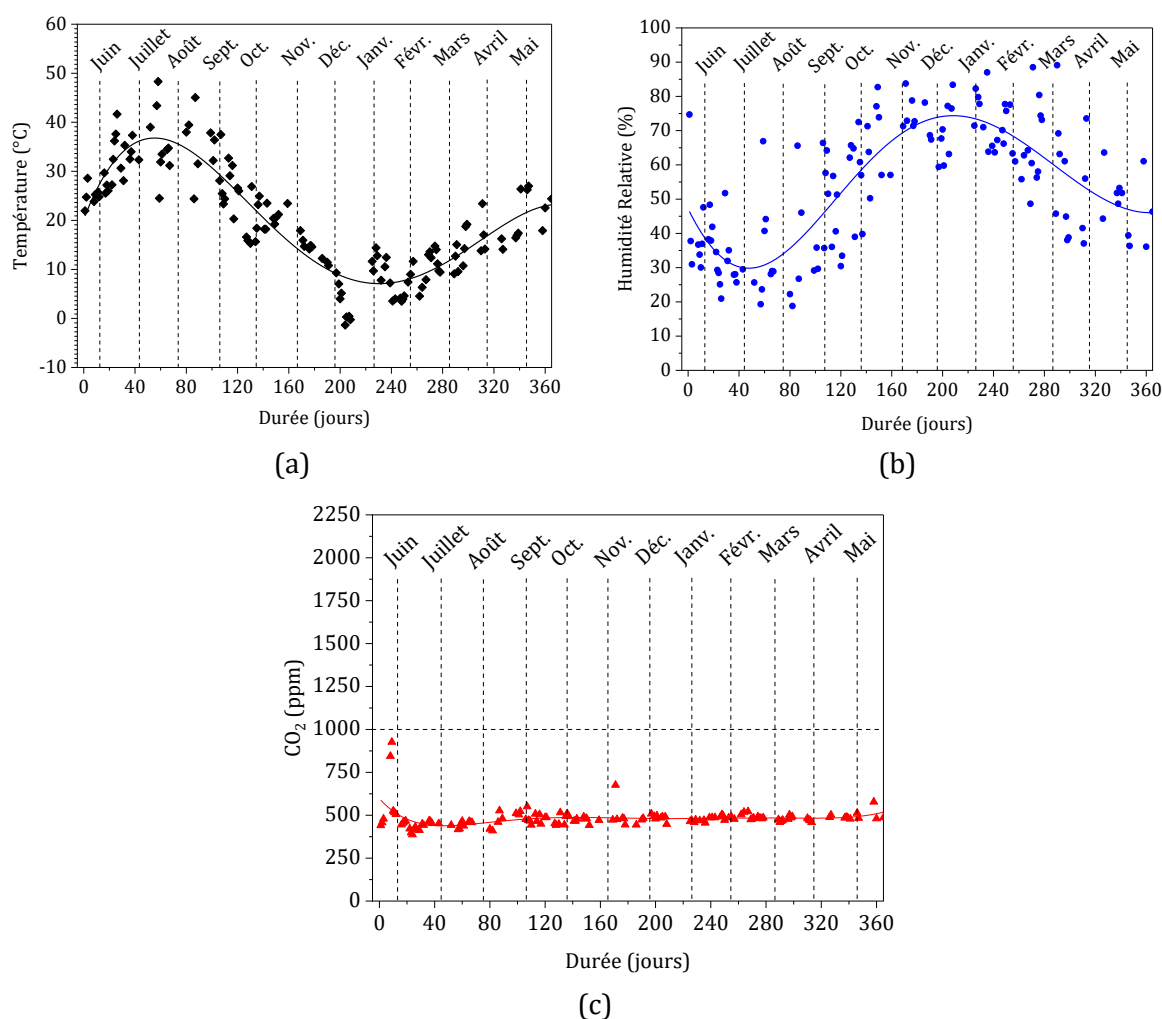


Figure 5-13 : Évolution de la température (a) et de l'humidité relative (b) et des concentrations en CO₂ en extérieur durant les 12 mois d'exposition des bétons de la série BIII.

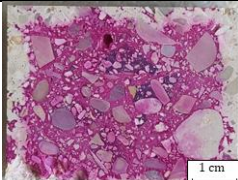
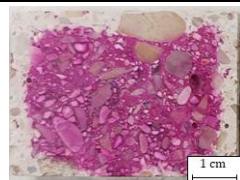
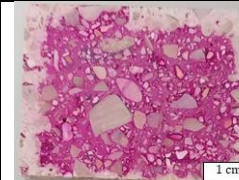
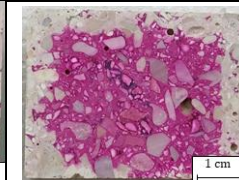
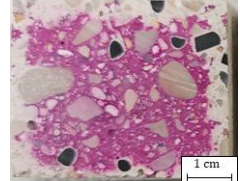
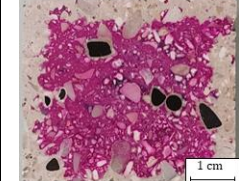
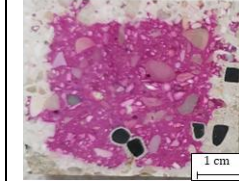
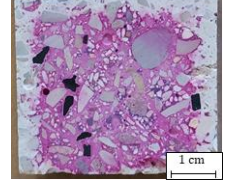
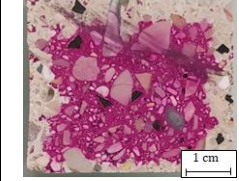
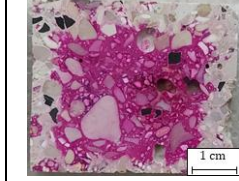
5.3.3.2. Avancement des fronts de carbonatation

Les photos des fronts de carbonatation après 3, 6, 9 et 12 mois d'exposition des échantillons de béton de la série BIII sont reportées dans le [Tableau 5-9](#). Les profondeurs mesurées sur ces échantillons en fonction du mois d'exposition sont présentées dans la [Figure 5-14](#). La figure montre que les profondeurs évoluent entre 0,4 cm après 3 mois de carbonatation et jusqu'à 0,65 cm environ après 12 mois. En comparaison des évolutions en intérieur sur la [Figure 5-12](#), les évolutions en extérieur sur la [Figure 5-14](#) mettent en évidence que l'avancement cinétique de la carbonatation dans les échantillons est plus faible en extérieur qu'en intérieur. En milieu extérieur, les coefficients cinétiques obtenus sont égaux à 0,03 cm.jour^{-1/2} dans le béton de référence et 0,033 cm.jour^{-1/2} dans les bétons avec les CA1 et CA2, tandis qu'en milieu intérieur, les valeurs obtenues étaient égales à 0,034 cm.jour^{-1/2} avec le béton de référence, et de 0,042 cm.jour^{-1/2} et 0,039 cm.jour^{-1/2} respectivement avec les bétons avec les carbones CA1 et CA2 ([Figure 5-12](#)). En regardant plus en détail les profondeurs mesurées dans les 2 environnements

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

(Figure 5-12 et Figure 5-14), les 3 premiers mois d'exposition donnent des profondeurs similaires pour tous les matériaux aussi bien en intérieur qu'en extérieur. En revanche, pour des temps d'exposition supérieurs à 3 mois, en milieu intérieur, la carbonatation avance plus rapidement qu'en milieu extérieur. Ceci indique qu'en plus de l'effet de la concentration plus basse en CO_2 en extérieur (Figure 5-13c) qu'en intérieur (Figure 5-11c), le climat a eu également un impact significatif sur l'avancement de la carbonatation. Sur les Figure 5-13a et b, l'évolution montre en effet que les hautes températures et les humidités basses dans les 3 premiers mois (~juin-août) décroissent et s'accroissent ensuite respectivement dans les 3 mois suivants. L'humidité passe alors par des maximums compris entre 70 et 90% sur la période d'octobre à février correspondant à 6 et 9 mois de carbonatation.

Tableau 5-9 : Fronts de carbonatation dans les bétons série BIII exposés en milieu extérieur.

	3 mois	6 mois	9 mois	12 mois
BIII				
BIII-CA1				
BIII-CA2				

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

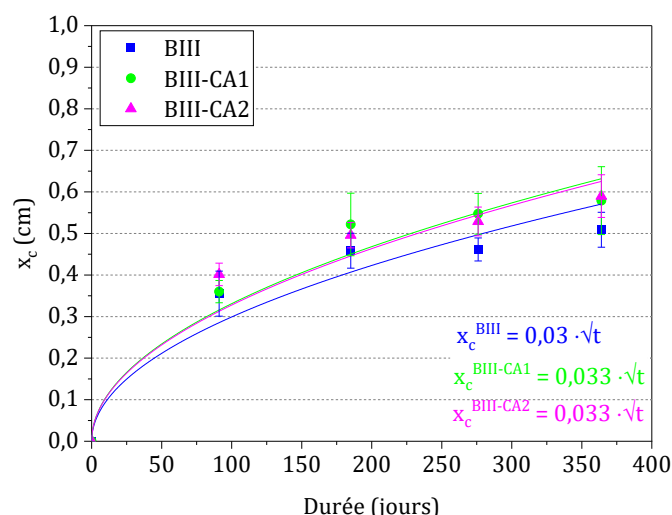


Figure 5-14 : Évolution de l'avancement des fronts de carbonatation dans les bétons série BIII en fonction du temps d'exposition en extérieur.

Dans le but d'avoir une meilleure compréhension de la carbonatation en extérieur sur le comportement des bétons avec les carbones selon l'humidité relative, les teneurs en eau condensée dans les bétons ont été mesurées à différentes humidités relatives. Les isothermes d'adsorption d'eau vapeur obtenues sont reportées sur la Figure 5-15. Les mesures ont été réalisées à température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) suivant le protocole décrit en 2.2.3.3. Les teneurs en eau adsorbée à l'équilibre sur la figure correspondent aux valeurs moyenne calculées à partir d'essais sur trois échantillons pour chaque matériau. Sur la figure, les teneurs massiques moyennes en eau condensée évoluent entre moins de 1%_m en dessous de 8% d'humidité et jusqu'à environ 9%_m au-dessus de 95% d'humidité. Sur les isothermes avec BIII-CA1 et BIII-CA2, les teneurs en eau sont au départ similaire au béton de référence jusqu'à environ 8% d'humidité. Les teneurs condensées augmentent ensuite plus vite pour des humidités croissantes. Selon la loi de Kelvin, pour une humidité supérieure ou égale à environ 80%, l'eau condense jusqu'à saturation dans des pores de diamètre inférieur ou égal à 10 nm étant donné le rayon de courbure du ménisque égal à 5 nm (voir 0). Entre 50 et 80% d'humidité, le rayon de courbure entre 2 et 5 nm correspond à la condensation d'eau jusqu'à saturation dans les pores de 0,004 à 0,01 μm de diamètre, et en dessous de 50% l'eau condense jusqu'à saturation dans les pores de diamètre inférieur ou égal à 0,004 μm . Aussi les teneurs augmentant plus fortement au-delà de 8% d'humidité en présence des carbones activés dans les bétons peuvent s'expliquer par les volumes accrus en micropores en tenant compte de ceux apportés par la microporosité des carbones activés dans les matériaux (0,31 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ avec le CA1 et 0,3 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ avec le CA2 (Tableau 4-1)). Ces derniers présentent par ailleurs des surfaces spécifiques considérablement développées, accentuée par leur chimie de surface relativement riche en fonctionnalités oxygénées, amplifiant la condensation dans leur porosité à basse humidité par adsorption multicouche et la formation

5.3 Carbonatation naturelle des bétons

de clusters [Brennan *et al.*, 2001], en parallèles de la condensation dans les micropores « gel » des C-S-H. Au-dessous de 50% d'humidité, la condensation s'intensifie toujours plus dans les BIII-CA1 et BIII-CA2 que dans le béton de référence, grâce aux volumes de pores « gel » et capillaires fins un peu plus élevées avec l'hydratation (Figure 5-7 et Figure 5-8). Sur le BIII-CA2 notamment, l'isotherme à 95% d'humidité donne une teneur en eau condensée légèrement plus conséquente que le BIII-CA1, qui peut coïncider avec les volumes de pores capillaires plus élevés observés entre 0,03 et 0,1 μm (Figure 5-7). Dans l'ensemble, les résultats confirment que l'incorporation des carbones dans les bétons accroît la condensation d'eau grâce aux propriétés micro-texturales et aux surfaces spécifiques hautement développées des carbones activés ainsi qu'au développement de la porosité dans la matrice cimentaire.

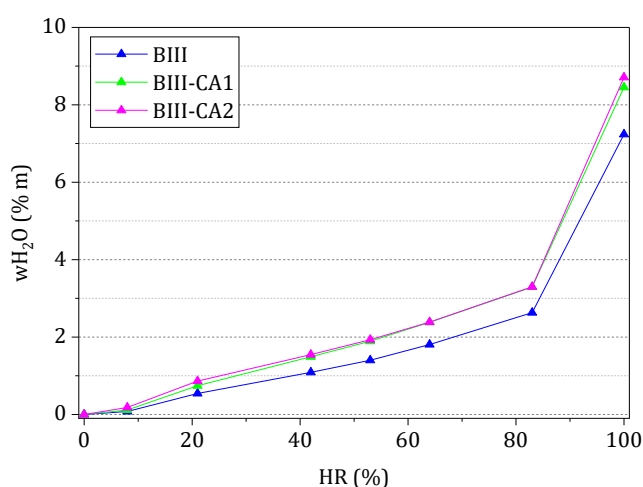


Figure 5-15 : Isotherme d'adsorption d'eau vapeur sur les bétons série BIII à 25°C.

La littérature montre que si le réseau de pores capillaires est saturé ou quasi-saturé en eau, alors la diffusion du CO_2 est limitée dans la structure du fait que la diffusion de l'espèce en solution est beaucoup plus lente qu'en phase gazeuse [Houst, 1996 ; Boumaaza *et al.*, 2018]. De fait, les interfaces entre le carbone et la matrice, plus riches en eau (voir 3.3.5), pourraient ajouter une contrainte cinétique supplémentaire. En conditions très humides, la saturation des pores et la condensation d'eau à la surface des particules de carbone pourrait ralentir l'adsorption et la rediffusion radiale du CO_2 dans la matrice cimentaire depuis la surface des particules de carbone. Après un comportement similaire en intérieur et en extérieur dans les 3 premiers mois, l'avancement de la carbonatation des bétons est alors moins favorisé au-delà en extérieur, à cause de la concentration en CO_2 moins élevée et à l'influence des conditions météo, impactant fortement l'humidité ambiante. Pendant ces 3 premiers mois, les conditions environnementales à l'intérieur et à l'extérieur sont relativement comparables avec des concentrations en CO_2 de l'ordre de 500-600 ppm (Figure 5-11c et Figure 5-13c) et des humidités relatives de l'ordre de 30-50% en moyenne (Figure 5-11b et Figure 5-13b). À partir de ces 3 mois, la concentration en CO_2

5.4 Conclusion du chapitre

augmente jusqu'à un maximum autour de 1250 ppm à 6 mois d'exposition alors qu'en extérieur la concentration reste constante autour de 500 ppm. À l'inverse, l'humidité relative en intérieur n'augmente que modérément autour de 50-60%, alors que celle-ci augmente significativement jusqu'à plus de 70% dès le 4^{ème} mois d'exposition.

Les conditions plus humides en extérieur qu'en intérieur au-delà des premiers mois de carbonatation expliquent alors les conditions de carbonatation moins favorables avec et sans carbone, observées en extérieur. Malgré cela, l'ajout des carbones activés dans les bétons montre un effet positif sur la carbonatation de la matrice cimentaire. À la simple observation des images sur la [Tableau 5-9](#), les auréoles carbonatées formées autour des carbones proches de la surface démontre également d'un effet sur la cinétique dans ces conditions. Les constantes cinétiques calculées à partir des profondeurs des fronts sont ainsi augmentées d'un facteur 1,1 par rapport au béton de référence.

Ces résultats permettent ainsi de conclure qu'avec des quantités massiques de carbone ne dépassant pas les 1‰ et avec des conditions environnementales moins favorables, les carbones montrent malgré tous des effets sur la cinétique de carbonatation des bétons.

En conditions naturelles, une année d'exposition des matériaux cimentaires n'amène qu'au tout début de la carbonatation des matériaux, toutefois, avec les constantes cinétiques expérimentales obtenues, il est possible de réaliser une modélisation cinétique de la carbonatation sur le long terme pour simuler les quantités de CO₂ fixé théoriquement dans un élément en mortier/béton au cours du temps. Ces modélisations seront réalisées dans le Chapitre 6 dans le cadre de l'utilisation des matériaux pour la construction d'un ouvrage.

5.4. Conclusion du chapitre

Des essais de carbonatation naturelle ont été réalisés en milieu intérieur et extérieur avec des mortiers et des bétons pour déterminer l'effet de l'ajout d'une quantité entre 0,8 et 1‰ de carbone poreux sur leur cinétique de carbonatation.

Les essais de carbonatation naturelle ont été réalisées dans un premier temps en milieu intérieur sur 3 mois avec les formulations de mortier des séries MI et MIII, utilisant respectivement le CEM I et le CEM III/C. Les résultats obtenus sur les deux formulations mettent en évidence que la présence des carbones exerce un effet positif quantifiable sur la cinétique de carbonatation de la matrice cimentaire en dépit des faibles quantités massiques ajoutées dans les formulations et d'un environnement moins riche en CO₂. L'évaluation comparée de l'avancement des fronts de carbonatation entre les deux séries de mortier, montre par ailleurs une cinétique de carbonatation particulièrement élevée dans les mortiers MIII incorporant les carbones poreux. Celle-ci a lieu

5.4 Conclusion du chapitre

grâce aux effets synergiques des carbones sur la diffusion du CO_2 , et l'alcalinité plus faible de la matrice cimentaire avec le CEM III/C, améliorant respectivement la propagation du CO_2 et la carbonatation des hydrates plus en profondeur dans les matériaux.

Au vu des résultats sur les mortiers, l'étude s'est donc poursuivie dans un second temps sur des formulations de béton série BIII utilisant du CEM III/C et incorporant les carbones activés plus facilement accessible en grande quantité. Sur les bétons, les caractérisations effectuées au préalable montrent que l'incorporation d'une faible quantité de carbone et son incidence sur la disponibilité en eau, entraîne vraisemblablement un degré d'hydratation légèrement plus élevé de la matrice cimentaire, avec pour conséquence d'améliorer les propriétés mécaniques en comparaison du béton de référence sans carbone.

Avec les bétons, les essais de carbonatation naturelle se sont cette fois déroulés sur 12 mois simultanément en milieu intérieur et extérieur. En intérieur, la comparaison avec les mortiers MIII montre clairement une cinétique de carbonatation moins importante dans les bétons avec ou sans carbone, du fait principalement de la porosité capillaire moins développée sur ces derniers, affectant l'efficacité de la diffusion du CO_2 et les quantités dissoutes en solution. En milieu extérieur, les cinétiques observées sont encore diminuées par rapport aux résultats en intérieur du fait des conditions environnementales à la fois moins riches en CO_2 et des conditions d'humidité plus importantes en extérieur favorisant des conditions de saturation ou quasi-saturation en eau dans la porosité du ciment et des carbones, limitant alors la diffusion du CO_2 en profondeur.

Malgré tout, les avancements des fronts de carbonatation obtenus avec et sans carbone dans les bétons dans les deux environnements sur l'ensemble de la période d'exposition, attestent bien d'un effet positif des carbones activés sur la cinétique de carbonatation. Ceci confirme donc la faisabilité d'utiliser des particules de carbone poreux à faible dose dans des constructions en béton, pour accroître les capacités de stockage en CO_2 par carbonatation naturelle, sans en altérer les performances mécaniques.

Chapitre 6. Effet du carbone sur l'impact environnemental des matériaux : étude sur un cas pratique de construction d'un bâtiment

6.1. Introduction

Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux ont démontré un avantage certain dans l'ajout des carbones poreux dans les matériaux cimentaires pour accélérer la vitesse de carbonatation du ciment et ainsi accroître la quantité de CO_2 atmosphérique fixé sur une même échelle de temps dans tout le volume de matériau. Il semble cependant important de considérer que l'amélioration de ces propriétés dépolluantes en présence des carbones est pertinente pour une utilisation dans la construction, uniquement dans le cas où l'empreinte environnementale globale s'avère plus faible que celle pour les matériaux classiques sans carbone. C'est pourquoi dans ce dernier chapitre, l'étude s'est intéressée à évaluer l'empreinte environnementale, et tout particulièrement l'empreinte carbone globale, des matériaux avec les formulations développées dans cette thèse, en simulant leur utilisation dans un cas pratique, mettant en œuvre la fabrication des matériaux, la construction des murs d'un bâtiment avec ces derniers et leur utilisation sur la durée de service du bâtiment. En principe ce genre de construction est réalisé à partir de béton structurant, ce qui n'est pas l'objectif visé avec ces formulations, du fait de leur utilisation pour accroître la carbonation. Toutefois ce modèle a été choisi ici pour cette simulation car il est idéal pour modéliser la carbonatation se produisant à travers une paroi exposée à différents environnements et estimer alors les quantités de CO_2 fixé à long terme.

6.2. Méthodologie pour l'évaluation environnementale

6.2.1. Matériaux

Dans cette étude, quatre cas de figure ont été considérés : la fabrication et l'utilisation des matériaux cimentaires avec les formulations type mortier et béton préparés respectivement avec le ciment portland CEM I (série MI pour le mortier présenté dans le Chapitre 5 et une série BI introduite ici pour le béton) et le ciment au laitier CEM III/C (série MIII pour le mortier et BIII pour le béton, présentés dans les Chapitre 4 et 5 respectivement). Pour chaque formulation, l'incorporation ou non d'un carbone poreux de type biochar a été considérée.

6.2 Méthodologie pour l'évaluation environnementale

L'évaluation de l'empreinte carbone des matériaux s'est faite à partir de l'indicateur du changement climatique **(CC)** correspondant aux émissions de gaz à effet de serre et défini en masse équivalente de CO₂ (kg CO₂ éq). Pour avoir un aperçu plus complet de l'impact environnemental des matériaux, deux autres indicateurs environnementaux ont également été pris en compte : l'acidification terrestre et aquatique **(AT&A)** correspondant aux rejets de composés acides dans l'environnement, définie en masse équivalente de SO₂ (kg SO₂ éq) et le potentiel d'eutrophisation **(ET)** correspondant à l'enrichissement des sols et des eaux en nutriments, défini en masse équivalente de PO₄³⁻ (kg PO₄²⁻ éq).

6.2.2. Bâtiment

Pour l'évaluation environnementale des matériaux, leur utilisation a été considérée dans le cadre de la construction des murs (mur de façade et cloisons) d'un bâtiment. Le plan du bâtiment étudié, réalisé avec le logiciel Pleiades (IZUBA Énergies), est reporté sur la [Figure 6-1](#). Celui a été modélisé sur la base d'un parking rectangulaire de 18,2 m de longueur sur 37,4 m de largeur pour une hauteur sous plafond de 4 m. Il est composé de 6 pièces faisant office de garage principal, secondaire, pour vélos, de locaux de stockage et de vestibule. L'ensemble intègre dix portes dont deux de dimensions 4 x 3 m (n° 1 et 2), une de dimensions 2,4 x 2,1 m (n°3) et les autres de dimensions 0,8 x 2 m (n°4-10).

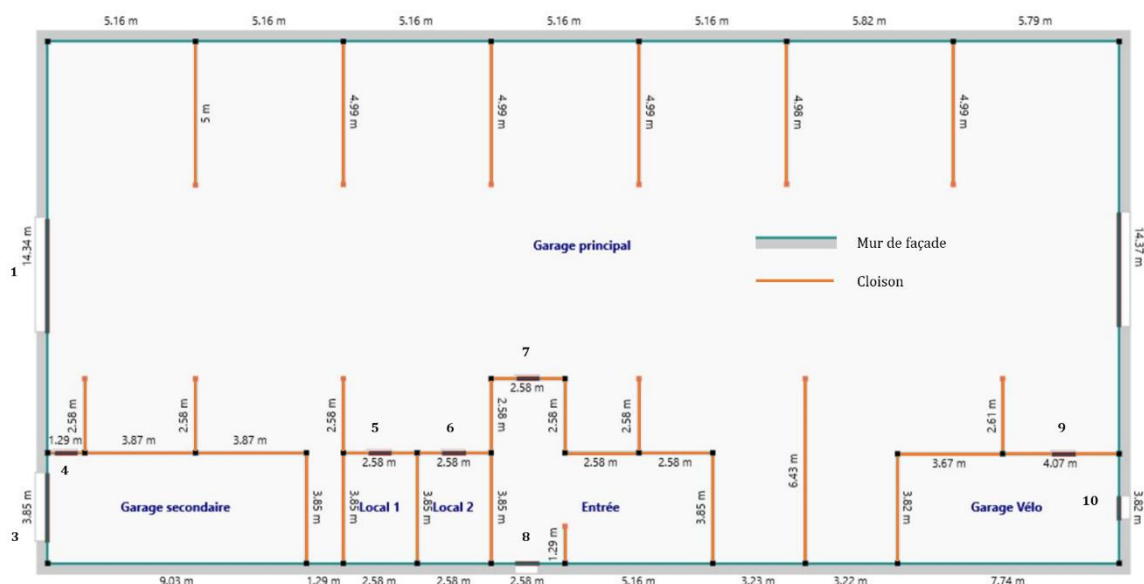


Figure 6-1 : Plan du bâtiment étudié.

La composition des murs du bâtiment a été modélisée telle que représentée sur la [Figure 6-2](#). Le mur de façade se compose d'une couche de béton de 16 cm d'épaisseur sur sa partie en contact avec l'extérieur et d'une couche de 2 cm de mortier sur sa partie en contact avec l'intérieur du bâtiment. L'épaisseur totale est de 39,5 cm en comptant une couche d'isolant et une lame d'air

6.2 Méthodologie pour l'évaluation environnementale

pour l'isolation thermique et acoustique. Les cloisons séparant les différentes pièces à l'intérieur du bâtiment se composent d'une unique couche de béton de 16 cm d'épaisseur. À noter que la composition et l'épaisseur des différents matériaux à l'intérieur des murs se sont basées respectivement sur des modèles de murs en béton pour bâtiment basse consommation (BBC) et de cloisons lourdes en béton, prédéfinies dans le logiciel Pleiades. Le modèle du mur pour BBC intégrait à l'origine une couche de plâtre de 2 cm d'épaisseur sur la partie en contact avec l'intérieur du bâtiment, remplacée ici par une couche de mortier pour les besoins de l'étude.

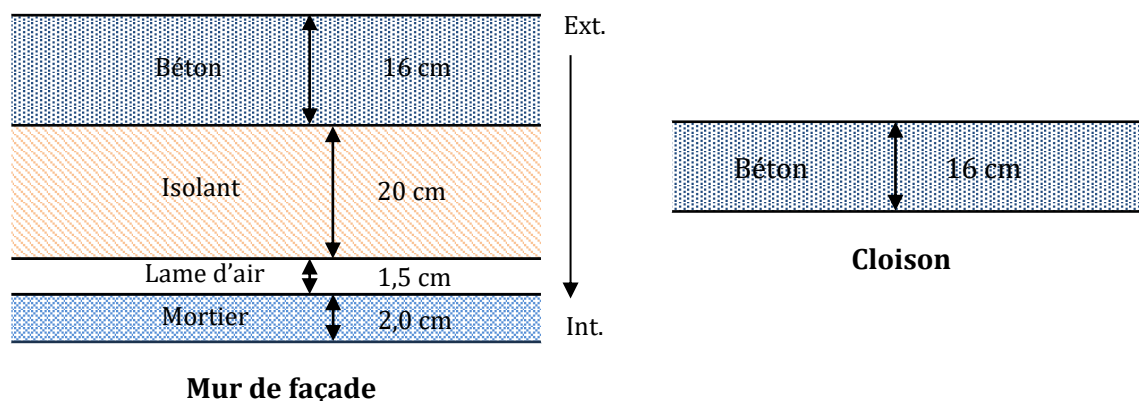


Figure 6-2 : Compositions des murs du bâtiment.

Suivant les dimensions du bâtiment et l'épaisseur des matériaux, les volumes totaux et les quantités de matériaux nécessaires à la construction des murs sont reportées dans le [Tableau 6-1](#).

Tableau 6-1 : Masse volumique, Volume et quantité des matériaux pour la composition des murs du bâtiment.

Paroi	Matériau	ρ (kg.m ⁻³)	Volume (m ³)	Quantité (kg)
Mur de façade	Béton	2000	68	136 538
	Mortier	1700	8	13 729
Cloison	Béton	2000	68	135 266

6.2.3. Système considéré pour l'évaluation de l'empreinte carbone globale

L'évaluation environnementale sur les matériaux a été réalisée suivant le système considéré sur la [Figure 6-3](#). L'évaluation de l'empreinte carbone globale considère ici les émissions (flèches rouges sur la Figure) liées à la fabrication des matériaux cimentaires et à la construction des murs du parking ([Figure 6-1](#)) avec ceux-ci, suivies de l'atténuation liée au stockage du CO₂ atmosphérique pendant la durée de service établie à 100 ans (flèche verte sur la Figure). Les émissions liées à la destruction du bâtiment et au recyclage ne sont pas prises en compte pour l'étude.

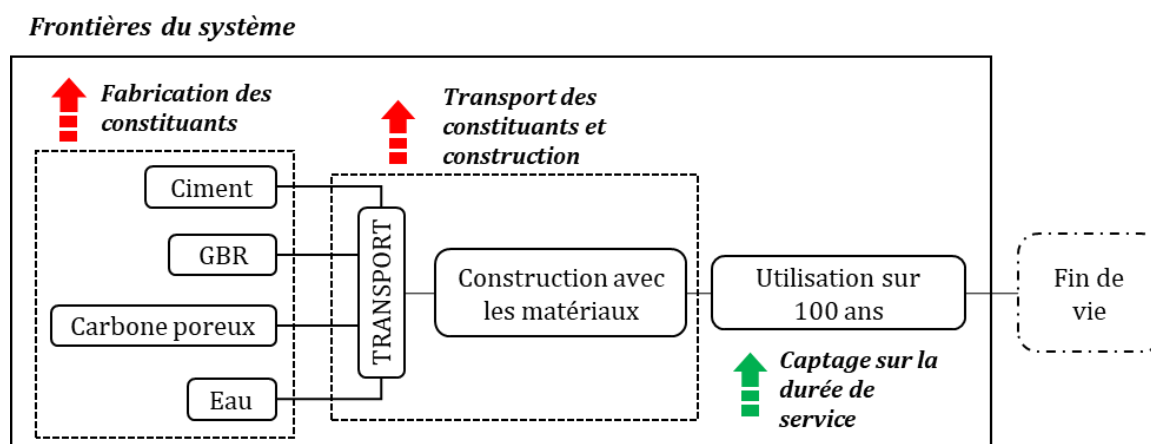


Figure 6-3 : Système considéré pour l'étude.

Les impacts environnementaux pour la fabrication des différents constituants entrant dans les formulations des matériaux ont été évalués dans un premier temps. Suivant ces différents impacts, les impacts totaux pour la construction des murs du bâtiment avec les matériaux ont été calculés selon les quantités totales de matériaux nécessaires à la construction et en prenant en compte les émissions liées au transport des constituants et à la mise en œuvre. Enfin les quantités de CO₂ fixé dans les matériaux en fonction leurs conditions d'exposition ont été calculées sur la durée de service du bâtiment. Ces quantités de CO₂ ont été modélisées théoriquement à partir des coefficients cinétiques d'avancement des fronts de carbonatation mesurés dans les mortiers et les bétons dans le chapitre précédent, ainsi qu'à partir de l'estimation des quantités de CO₂ minéralisé en CaCO₃ dans les particules de carbone poreux durant la carbonatation. Pour les différents cas de figure étudiés, le calcul des émissions pour la construction des murs a été réalisé en s'aidant du logiciel Pleiades et du module ACV Equer intégré à celui-ci.

6.3. Impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux cimentaires

Les impacts environnementaux pour la fabrication d'un matériau dépendent avant tout de l'impact de chacun de ses constituants. Le [Tableau 6-2](#) résume les impacts pour le CC, l'AT&A et l'ET, inventoriés auprès de différentes sources pour les ciments, les granulats recyclés, l'eau et le biochar. À l'exception de l'eau, les impacts pour chaque constituant sont issus des déclarations environnementales de produit (DEP) basées sur la norme NF EN 15804 prenant en compte les différentes étapes de production, à savoir la collecte des matières premières (A1), le transport (A2) et la fabrication (A3). Pour les ciments CEM I et CEM III/C, les DEP utilisées sont données par l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH) pour l'année 2024 [FRANCE CIMENT, 2024a, 2024b]. La DEP pour les granulats recyclés est donnée par l'Union Nationale des Producteurs de Granulats (UNPG) [UNPG, 2017]. Pour l'étude avec les carbonés

6.3 Impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux cimentaires

poreux, les impacts se basent sur la DEP d'un biochar de bois produit par l'entreprise GRK Infra Oyj [GRK Infra Oyj, 2022]. Les impacts pour l'eau sont issus de la base de données environnementales Ecoinvent v3.4 intégré dans le module ACV Equer.

Tableau 6-2 : Impacts environnementaux des constituants des matériaux (par kg de constituant).

Référence	ATILH 2024		UNPG	Ecoinvent v3.4	GRK
Constituant	CEM I	CEM III/C	Granulats recyclés	Eau	Biochar de bois
CC (kg CO ₂ éq/kg cons.)	$8,22 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-1}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-4}$	-2,58
AT&A (kg SO ₂ éq/kg cons.)	$4,10 \times 10^{-5}$	$1,42 \times 10^{-5}$	$9,60 \times 10^{-6}$	$3,08 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-3}$
ET (kg PO ₄ ²⁻ éq/kg cons.)	$2,15 \times 10^{-5}$	$8,90 \times 10^{-6}$	$2,08 \times 10^{-6}$	$8,02 \times 10^{-7}$	$4,62 \times 10^{-4}$

CC : Changement Climatique ; AT&A : Acidification terrestre et aquatique ; ET : Eutrophisation

Suivant la collecte des impacts dans le [Tableau 6-2](#), les ciments représentent les principales sources d'émissions de gaz à effet de serre (GES), bien que le ciment CEM III/C présente toutefois des émissions environ 3 fois inférieures au ciment portland. Du fait de la teneur en carbone biogénique dans la biomasse, la production du biochar présente des émissions de GES négatives importantes. Le carbone biogénique correspond en effet au carbone fixé dans la biomasse à partir de l'adsorption du CO₂ atmosphérique durant sa croissance et stabilisé sous forme minérale lors de la transformation en biochar par pyrolyse. Avec les rendements usuels, les quantités de CO₂ biogéniques sous forme de carbone stable dans les biochars sont généralement évaluées supérieures aux émissions cumulées des gaz à effet de serre liées aux énergies fossiles pour la production (collecte, transport, traitement, séchage, fonctionnement du four à pyrolyse), et de CO₂ biogéniques libéré durant la pyrolyse (gaz de synthèse) [Roberts *et al.*, 2010 ; Peters *et al.*, 2015], conférant alors aux biochars un bilan carbone négatif. Dans certains cas, le CO₂ biogénique émis étant directement issu du CO₂ capté par la biomasse durant sa croissance, ces émissions peuvent être considérées comme neutre en carbone, ramenant alors l'évaluation à la seule différence entre les émissions fossiles et les quantités de CO₂ biogéniques stockées dans le biochar [Puettmann *et al.*, 2020]. À l'inverse des biochars, la production des carbones activés passent en revanche par une étape d'activation, ajoutant des émissions de CO₂ fossile supplémentaires liées aux besoins additionnels en énergie et aux agents activant utilisés pour le processus d'activation [Hjaila *et al.*, 2013 ; Kim *et al.*, 2018 ; Gu *et al.*, 2018]. Dans ces conditions, les émissions de CO₂ surpassent alors les quantités de CO₂ biogéniques stockées, donnant une empreinte carbone nette positive. Cette différence par rapport aux biochars, rend ces derniers plus pertinents d'un point de vue environnemental, pour une utilisation comme procédé de stockage du CO₂. De fait, le développement d'un biochar poreux tel que le BC présenté dans ces travaux est pleinement justifié pour une utilisation dans les matériaux cimentaires : son auto-activation durant la pyrolyse lui confère une empreinte carbone similaire à celle d'un biochar tout en possédant des propriétés absorbantes comparables à celles d'un carbone activé.

6.3 Impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux cimentaires

En dépit d'une empreinte carbone négative, les données dans le [Tableau 6-2](#) montrent que les potentiels d'acidification et d'eutrophisation sont plus élevés avec le biochar que pour les autres constituants. Selon Peters et al [Peters *et al.*, 2015], ces deux indicateurs sont en général relativement importants pour les biochars du fait de l'utilisation intensive d'énergie électrique pour la production, auxquels s'ajoutent également les composés émis durant le traitement thermique (SO₂, HCl, NO_x, N₂O...) et l'utilisation d'eau et de fertilisants pour la production de la biomasse.

À partir des données environnementales collectées sur les constituants, les impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux ont été calculés à partir des formulations reportées dans le [Tableau 6-3](#). Celles-ci reprennent les formulations de mortier et de béton (MI, MIII et BIII), utilisées dans les travaux de thèse. Pour comparer la différence d'impact pour la fabrication du béton selon le type de ciment employé, une quatrième formulation fictive BI a été considérée, reprenant les proportions utilisées avec la série BIII mais utilisant le CEM I à la place du CEM III/C.

Les masses volumiques considérées ici sont de l'ordre de 1700 kg.m⁻³ pour les mortiers et 2000 kg.m⁻³ pour les bétons.

Tableau 6-3 : Proportions massiques des constituants dans les formulations de mortier et de béton avec et sans carbone poreux.

Formulation	MI/MIII	MI/MIII - CP	BI/BIII	BI/BIII - CP
Ciment (kg/kg)	0,23	0,23	0,15	0,15
Granulats recyclés (kg/kg)	0,66	0,65	0,77	0,76
Eau (kg/kg)	0,11	0,11	0,08	0,08
Carbone Poreux CP (kg/kg)	-	0,01	-	0,01

Les impacts environnementaux selon les 3 indicateurs pour la fabrication des matériaux (transport et construction non inclus) sont respectivement reportés sur les [Figure 6-4a](#), b et c, faisant la distinction entre les matériaux préparés avec le ciment CEM I et CEM III/C. Sur la [Figure 6-4a](#), sans surprise, les émissions de GES sont plus fortes pour la fabrication des mortiers que pour les bétons, étant donné la proportion plus élevée de ciment utilisée dans les formulations. Sur la Figure, le type de ciment montre par ailleurs une influence significative sur les émissions de GES, avec un impact sur le changement climatique (CC) plus de 3 fois supérieur avec l'utilisation du CEM I en comparaison du CEM III/C ([Tableau 6-2](#)). Pour les formulations de mortier et de béton avec le CEM III/C (MIII et BIII) sans carbone poreux, les émissions sont ainsi réduites d'environ 72% par rapport à celles avec le CEM I. Finalement, l'introduction d'environ 1%_m de carbone poreux dans les formulations avec le CEM III/C (MIII-CP et BIII-CP) permet de diviser d'un facteur 2,2 les émissions pour leur fabrication par rapport à celles sans carbone. De fait, avec l'utilisation combinée de CEM III/C et de biochar comme carbone poreux, l'empreinte pour le béton BIII-CP

6.3 Impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux cimentaires

est drastiquement réduite avec des émissions ne dépassant pas les 15 kgCO₂ eq. /tonne de béton fabriqué. Les Figure 6-4 b et c montrent en contrepartie que l'utilisation du carbone poreux accroît pratiquement d'un facteur double l'acidification et l'eutrophisation pour la fabrication des matériaux par rapport à la fabrication sans carbone. En conclusion, l'incorporation de biochar dans les mortiers et les bétons permet donc théoriquement de réduire significativement les émissions de GES malgré les proportions relativement faibles considérées ici (entre 0,8 et 1,1%, voir Tableau 6-2). Cela se ferait toutefois au détriment de l'impact environnemental sur les sols et les eaux. Ces deux autres impacts restent toutefois bien en dessous des impacts relatifs à la fabrication d'autres matériaux de construction : à titre de comparaison les impacts sur l'acidification et l'eutrophisation pour la fabrication d'une tonne de béton armé, peuvent s'estimer respectivement à 0,47 kg SO₂ eq et 0,12 kg PO₄³⁻ eq [S:t Eriks AB, 2020].

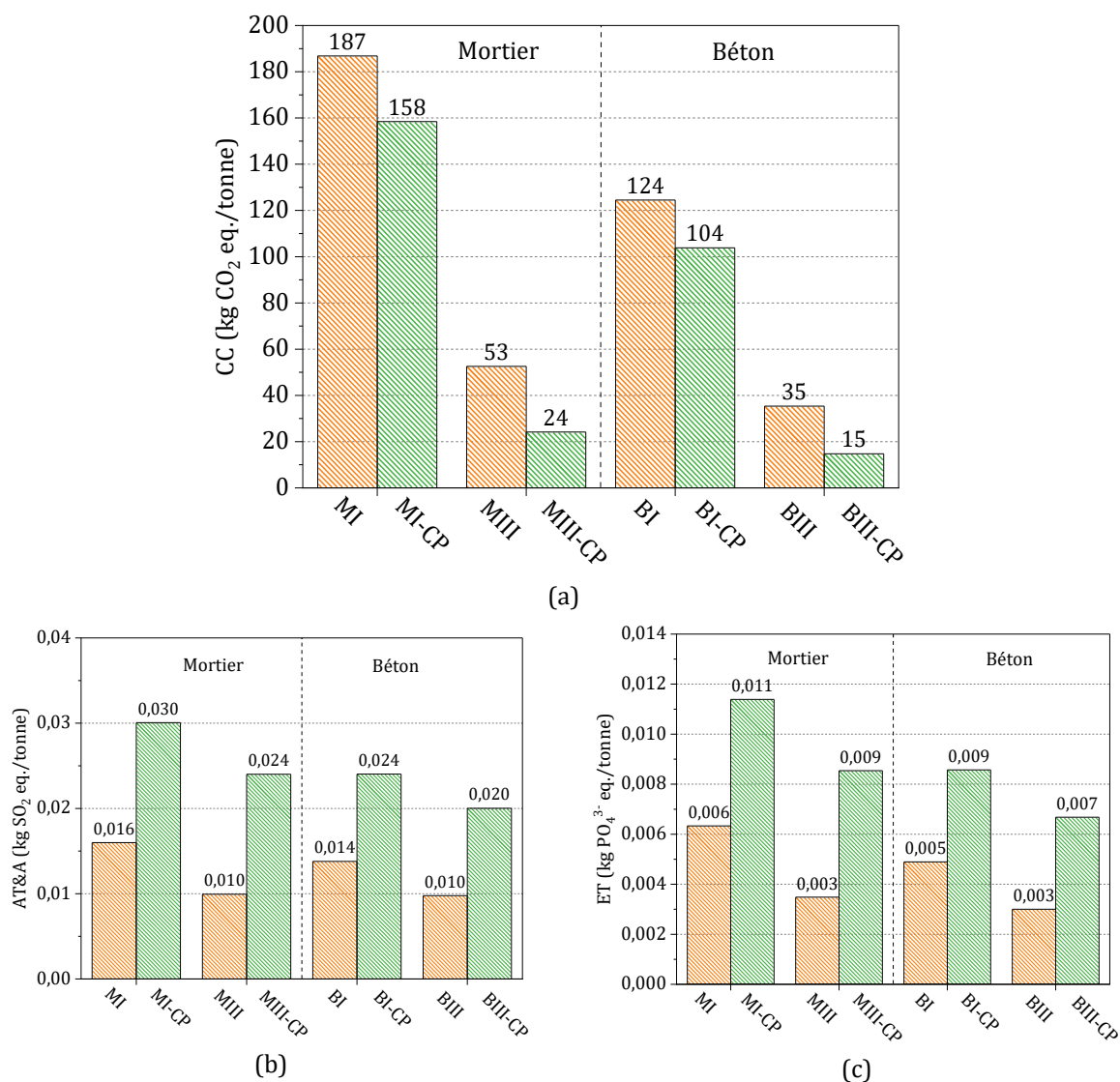


Figure 6-4: Impacts environnementaux pour la fabrication des matériaux (par tonne de matériau fabriqué) : changement climatique (a), acidification terrestre et aquatique (b) et eutrophisation (c).

6.4. Impacts environnementaux liés à la construction du bâtiment

Suivant les quantités totales de matériaux utilisées dans les murs du bâtiment (Tableau 6-1) et en comptant les émissions liées au transport et au processus de construction, les impacts environnementaux pour la construction des murs du bâtiment avec les matériaux de notre étude sont reportés sur les Figure 6-5a, b et c. Le calcul intègre une distance de 10 km pour le transport des matériaux jusqu'au site de construction donnant des impacts de 0,25 t de CO₂ eq pour le CC, 1,35 kg de SO₂ eq pour l'AT&A et 0,05 kg de PO₄³⁻ pour l'ET. Le calcul comprend également un surplus de matériaux à hauteur de 5% lors du chantier. Sur la Figure 6-5a, les résultats pour le CC montrent distinctement que la construction des murs avec le mortier et le béton préparés avec CEM III/C (MIII+BIII) donne des émissions totales de GES de l'ordre de 10,6 t CO₂ eq contre 36,7 t de CO₂ eq pour la construction avec les formulations de mortier et de béton préparés avec le CEM I (MI+BI), soit une réduction d'environ 72%, concordante avec celle observée entre les formulations de mortier et de bétons fabriquées avec CEM I et CEM III/C (Figure 6-4a). Avec l'incorporation du biochar dans les formulations avec le CEM III/C, les émissions totales pour la construction passent à 4,6 t de CO₂ eq soit une diminution d'un facteur 2,3 par rapport à la construction sans ajout de biochar, ce qui est également cohérent avec la diminution observée entre les formulations avec le CEM III/C sur la Figure 6-4a. Sur les Figure 6-5 b et c, du fait de l'impact significatif du biochar dans l'acidification et l'eutrophisation pour la fabrication des mortiers et des bétons (Figure 6-4 b et c), l'utilisation des formulations avec ce dernier pour la construction des murs, font augmenter respectivement d'environ 3 kg de SO₂ eq et 1 kg de PO₄³⁻ eq, les impacts sur l'AT&A et l'ET par rapport à la construction sans biochar. L'étape de transport des matériaux sur le site de construction exerce par ailleurs une influence importante sur l'AT&A en étant responsable d'environ 25-30 % des émissions sans biochar et 16-18 % avec le biochar. Hormis l'acidification, la phase de transport n'exerce toutefois pas d'influence significative sur le changement climatique et l'eutrophisation.

En résumé, ces résultats confirment de l'intérêt d'un point de vue environnemental de réduire la quantité de clinker dans les ciments, en la substituant par du laitier de haut fourneau et d'ajouter du biochar en faible proportion dans les formulations pour réduire de plus de 80% les émissions à la construction. Par la suite, l'empreinte carbone globale a donc été uniquement évaluée suivant l'utilisation des formulations avec le CEM III/C (MIII et BIII).

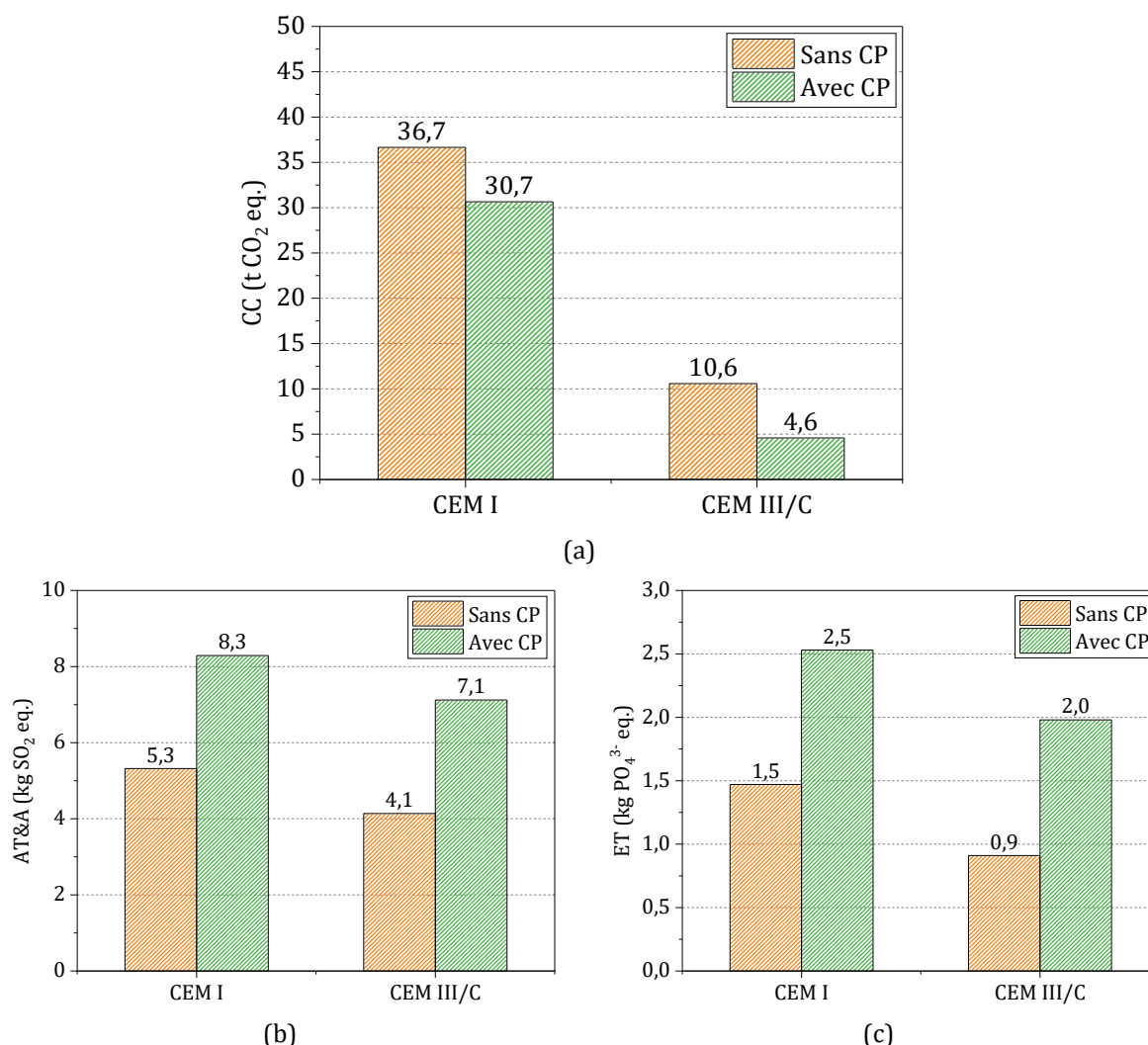


Figure 6-5 : Impacts environnementaux pour la construction du bâtiment : changement climatique (a), acidification terrestre et aquatique (b) et eutrophisation (c).

6.5. Modélisation du CO₂ fixé pendant la durée de service

Les deux sections précédentes ont permis de calculer les émissions totales de CO₂ liées à la fabrication des matériaux et leur utilisation dans la construction des murs du bâtiment (flèches rouges sur la Figure 6-3). Pour réaliser un bilan complet de l'empreinte carbone, les propriétés dépolluantes de matériaux à travers leur capacité à fixer le CO₂ atmosphérique par carbonatation, ont été également pris en compte (flèches vertes sur la Figure 6-3). Dans le cas de l'introduction du carbone poreux dans les formulations, en plus d'estimer le CO₂ fixé dans la matrice cimentaire pendant la durée de service du bâtiment, les quantités de CO₂ minéralisé dans les carbones ont également été comptabilisées.

6.5.1. Carbonatation de la matrice cimentaire

Les teneurs en CO₂ fixé par carbonatation dans les matériaux des murs ont été estimées pendant la durée de service du bâtiment, paramétrée sur 100 ans. L'estimation des teneurs fixées au cours

6.5 Modélisation du CO₂ fixé pendant la durée de service

du temps se basent sur l'équation donnée par la norme européenne NF EN 16757 [EN 16757, 2016] (équation 1-39). Suivant cette équation, la quantité de CO₂ fixée par m² de matériau ($U_{CO_2}(t)$) est multipliée par la surface totale exposée des parois des murs pour obtenir la quantité totale de CO₂ fixée au cours du temps $W_{CO_2}(t)$, soit l'équation :

$$W_{CO_2}(t) = \left(\frac{k_c \sqrt{t}}{1000} \right) \cdot U_{CO_2}^{max,ttc} \cdot C \cdot DC \cdot S_{exp} \quad 6-1$$

Avec :

- $W_{CO_2}(t)$ la quantité de CO₂ totale fixé dans le matériau au cours du temps (kg)
- S_{exp} la surface totale exposée des parois (m²)

Pour l'étude, les coefficients cinétiques d'avancement du front k_c utilisés se basent sur les résultats expérimentaux des carbonatation naturelles sur les mortiers MIII et les bétons BIII, présentés dans le Chapitre 5 (voir [Figure 5-4b](#) et [Figure 5-12](#)). En présence du carbone poreux, la modélisation se base sur les coefficients cinétiques obtenus avec le mortier et le béton incorporant le CA1.

La teneur maximale en CO₂ fixée dans le ciment totalement carbonaté $U_{CO_2}^{max,ttc}$ est définie suivant l'équation 1-40 en considérant directement la teneur massique totale en CaO dans le ciment son hydratation complète, donnée par les analyses de Fluorescence X dans le [Tableau 2-1](#), soit l'équation :

$$U_{CO_2}^{max,ttc} = \frac{\%CaO}{100} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \quad 6-2$$

Avec %CaO, le pourcentage massique en CaO dans le ciment.

En considérant un pourcentage massique en CaO d'environ 50%_m ([Tableau 2-1](#)) dans le CEM III/C, $U_{CO_2}^{max,ttc}$ est égal ici à 0,39.

La quantité de ciment par volume de matériau C est calculée à partir des masses volumiques des matériaux définies dans le [Tableau 6-1](#) et les proportions en ciment utilisées dans les formulations des mortiers et des bétons ([Tableau 6-3](#)), soit 384 kg.m⁻³ pour le mortier MIII et 300 kg.m⁻³ pour le béton BIII.

Le degré de carbonatation DC est défini comme le ratio de la teneur massique réelle en CO₂ fixé dans le ciment dans la zone carbonatée sur la teneur maximale en CO₂ fixé théoriquement dans le ciment totalement carbonaté ($U_{CO_2}^{max,ttc}$) [Andrade, 2020]. Pour l'étude, les degrés de carbonatation

6.5 Modélisation du CO₂ fixé pendant la durée de service

utilisés se basent sur ceux donnés par la norme européenne soit 0,4 en environnement intérieur et 0,85 en environnement extérieur non couvert ([Tableau 1-2](#)).

Les surfaces totales exposées à la carbonatation S_{exp} des matériaux dépendent de leur surface en contact avec l'environnement. Pour le mur de façade, la couche de béton est uniquement exposée avec l'environnement sur la face externe du mur et la couche de mortier est uniquement exposée sur la face interne du mur, donnant des surfaces exposées respectivement de 427 m² et 404 m² suivant la hauteur sous plafond considérée (4 m). Pour les cloisons, la composition étant d'une unique couche de béton, cette dernière est exposée sur les deux faces des cloisons, soit une surface totale exposée de 846 m².

L'ensemble des données utilisées pour la modélisation de la quantité totale de CO₂ fixé au cours du temps est regroupé dans le [Tableau 6-4](#).

Tableau 6-4 : Paramètres utilisés pour la modélisation de la carbonatation sur les murs du bâtiment.

Mur	Matériau	k_c (mm.an ^{-1/2})	$U_{CO_2}^{max,ttc}$	C (kg.m ⁻³)	DC	V_{tot} (m ³)	S_{exp} (m ²)
Mur de façade (interne)	MIII	18,7	0,39	384	0,4	8	404
	MIII-CP	20,1					
Mur de façade (externe)	BIII	5,7		300	0,85	68	427
	BIII-CP	6,3					
Cloisons	BIII	6,5			0,4	68	846
	BIII-CP	8,0					

À partir des valeurs reportées dans le tableau, l'évolution de la quantité de CO₂ fixé a été calculée au cours du temps pour chaque matériau cimentaire utilisé dans le mur de façade et les cloisons du parking. Les évolutions obtenues sur les mortiers MIII et les bétons BIII sont reportées respectivement sur la [Figure 6-6](#) et la [Figure 6-7](#). Comme la quantité de CO₂ fixé par carbonatation au cours du temps ne peut pas dépasser la quantité maximale de CO₂ fixé dans tout le volume du matériau, l'évolution au cours du temps sur les figures a donc été comparée à cette quantité maximale de CO₂ fixé dans les matériaux $W_{CO_2}^{max}$, définie suivant le degré de carbonatation DC considéré, à partir de l'équation suivante :

$$W_{CO_2}^{max} = U_{CO_2}^{max,ttc} \cdot C \cdot DC \cdot V_{tot} \quad 6-3$$

Avec :

- $W_{CO_2}^{max}$ la quantité maximale de CO₂ fixé dans le matériau (kg)
- V_{tot} le volume total de matériau (m³)

6.5 Modélisation du CO₂ fixé pendant la durée de service

Sur la [Figure 6-6](#), l'évolution de la quantité de CO₂ fixé dans la couche de mortier MIII atteint très rapidement la quantité maximale théorique : en l'espace d'un peu plus d'un an sans carbone et en un peu moins d'un an avec le carbone poreux. Ceci s'explique par l'avancement du front de carbonatation atteignant dans les 2 cas de figure l'extrémité de la couche de mortier opposée à la surface bien avant la fin de la durée de service escomptée, due aux coefficients cinétiques très élevés avec ou sans carbone poreux, et à l'épaisseur de la couche de mortier assez fine (2 cm) au regard de la surface exposée très grande (404 m²). Bien que la cinétique de carbonatation plus rapide en présence du carbone poreux permette de carbonater un peu plus rapidement toute l'épaisseur de la couche de mortier, les résultats indiquent que le design du mur avec la couche de mortier n'est pas optimisé dans ces conditions pour bénéficier de l'effet synergique des carbones poreux sur les capacités dépolluantes des matériaux. Pour les deux formulations la quantité de CO₂ fixé atteinte en fin de service est donc conditionnée par la quantité maximale de CO₂ fixé (W_{CO_2max}), soit 478 kg de CO₂.

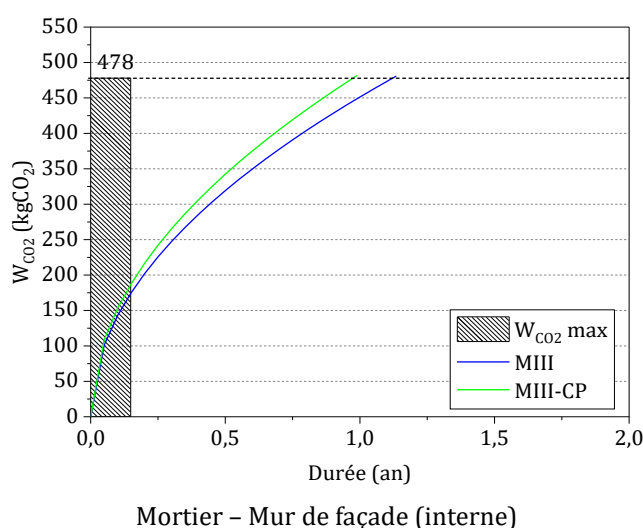


Figure 6-6 : Quantités de CO₂ théoriquement fixé au cours du temps dans la couche de mortier (mur de façade – paroi interne) avec CEM III/C.

Sur la [Figure 6-7](#), les quantités de CO₂ maximales W_{CO_2max} dans la couche de béton est de 6744 kg de CO₂ pour le mur de façade et de 3174 kg de CO₂ pour les cloisons. W_{CO_2max} est ici plus importante pour le mur de façade du fait du degré de carbonatation du ciment plus élevé en extérieur qu'en intérieur ([Tableau 6-4](#)). Proportionnellement à ces quantités maximales, la comparaison des quantités de CO₂ fixé au cours du temps entre les deux types de murs montre distinctement que la carbonatation de la couche de béton dans les cloisons évolue plus rapidement que pour celle dans le mur de façade. Cela s'explique par les coefficients cinétiques d'avancement des fronts de carbonatation plus élevés en intérieur qu'en extérieur (avec et sans carbone poreux) ainsi que par la surface exposée 2 fois plus grande pour les cloisons alors que les volumes de béton sont identiques pour les deux murs ([Tableau 6-4](#)). Pour le mur de façade, malgré un effet positif

6.5 Modélisation du CO₂ fixé pendant la durée de service

de l'ajout du carbone poreux sur la cinétique de carbonatation, les quantités de CO₂ fixées au bout de la durée de service sont loin d'avoir atteint la quantité de CO₂ maximale. Pour les cloisons en revanche, l'évolution dans la couche de béton sans carbone donne déjà une quantité de CO₂ fixée au bout de la durée de service relativement proche de la quantité maximale. Avec l'ajout du carbone poreux, grâce à la cinétique de carbonatation plus élevée, l'épaisseur de la couche de béton est presque intégralement carbonatée au bout de la durée de service, permettant d'atteindre pratiquement la valeur maximale en CO₂ fixé. D'après les calculs, les quantités de CO₂ fixé dans la couche de béton au bout de la durée de service du bâtiment sont donc égales à 2427 kg de CO₂ avec le BIII et 2670 kg de CO₂ avec le BIII-CP, pour le mur de façade. Pour les cloisons, les quantités atteignent 2565 kg de CO₂ avec le BIII et 3168 kg de CO₂ pour le BIII-CP.

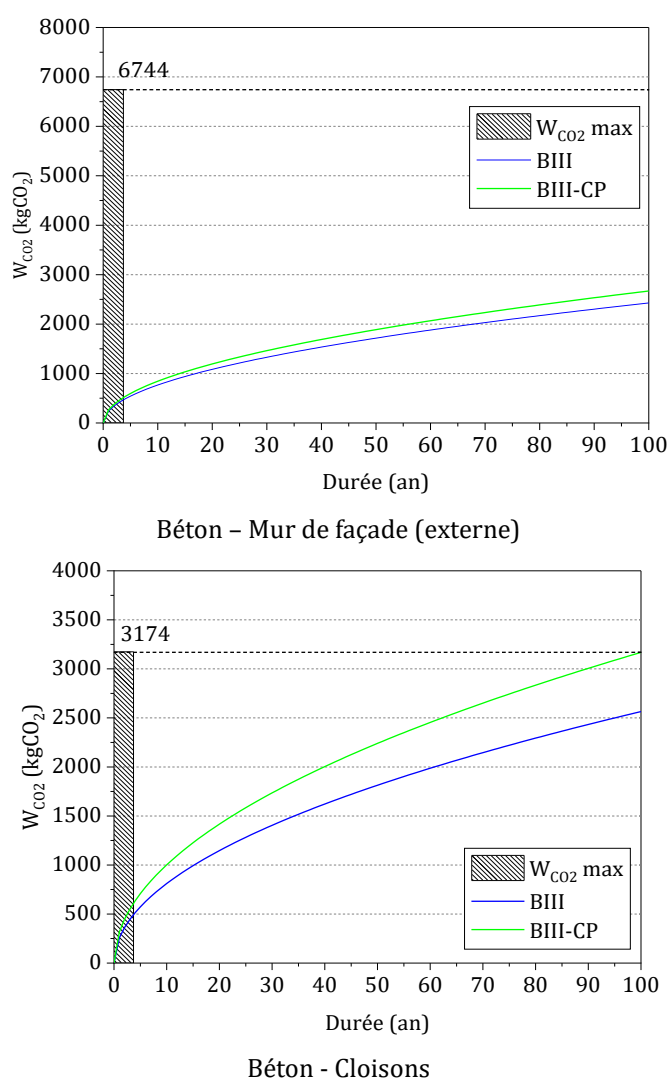


Figure 6-7 : Quantités de CO₂ théoriquement fixé au cours du temps dans la couche de béton mur de façade (externe) et des cloisons avec CEM III/C.

Suivant ces résultats, la pénétration plus en profondeur du front de carbonatation dans la matrice cimentaire du béton avec environ 0,8 %m de carbone poreux ajouté, permet d'ores et déjà

d'augmenter les quantités de CO₂ fixé d'environ 10% et 24% en extérieur et en intérieur respectivement au bout de la durée de service. Il est donc clair que la prochaine étape dans le développement des matériaux présentés dans ces travaux de thèse serait d'augmenter encore d'avantage le pourcentage massique de carbone poreux ajouté de manière à pouvoir potentiellement accroître encore d'avantage la cinétique de carbonatation et augmenter d'autant plus les quantités de CO₂ fixé au bout de la durée de service.

Il serait également important de souligner que les modélisations effectuées se basent ici sur des degrés de carbonatation du ciment identiques entre les matériaux avec et sans carbone poreux. Or dans la pratique, il est probable que le DC soit plus élevé en présence des carbones poreux dans la matrice cimentaire, du fait de la concentration en CO₂ plus forte en périphérie des carbones poreux et de l'influence de ces derniers sur le mécanisme de carbonatation (voir 3.3.5), entraînant une conversion plus élevée des hydrates de ciment en CaCO₃. Ceci est entre autres suggéré par les résultats des analyses de la texture poreuse montrant systématiquement une diminution plus importante de la porosité capillaire après carbonatation en présence des carbones poreux ([Figure 3-18](#) et [Figure 4-19](#)). En plus d'expérimenter des proportions en carbones poreux plus importante, les travaux futurs pourraient donc également explorer l'incidence de la présence des carbones poreux sur le degré de carbonatation réel du ciment dans le front carbonaté. Une vitesse d'avancement du front et un degré de carbonatation dans le matériau plus élevé en présence de carbone poreux augmenterait alors considérablement la quantité de CO₂ fixé par rapport à un matériau sans carbone, du fait d'une carbonatation plus en profondeur et d'un taux d'hydrates convertis en CaCO₃ plus important dans la couche carbonatée.

6.5.2. Quantité de CO₂ fixé dans le carbone poreux

Pour obtenir le bilan carbone complet des matériaux en présence des carbones poreux, les teneurs en CO₂ additionnelles liées à la précipitation de CaCO₃ dans la porosité du carbone poreux durant la carbonatation ont également été prises en compte (voir 3.3.5, [Figure 3-21](#)). À partir des mesures ATG réalisées sur le biochar BC extrait du composite carbonaté dans le Chapitre 3 (voir [Figure 3-20a](#)), les quantifications sur la [Figure 6-8](#) permettent d'estimer une teneur d'environ 46 g de CO₂ par kg de carbone provenant de la précipitation additionnelle du CaCO₃. Pour l'étude, le calcul assume ici que l'intégralité des particules de carbone incorporées dans les matériaux contient du CaCO₃ issu de la carbonatation au bout de la durée de service du bâtiment. En considérant les proportions ajoutées dans les formulations (1,1%_m pour le mortier et 0,8%_m pour le béton) et les quantités de mortier et de béton utilisées, les quantités de CO₂ fixé dans le carbone poreux s'estiment à environ 107 kg de CO₂ au total. Cette quantité totale est assez faible en comparaison de celle fixé dans la matrice cimentaire au bout de la durée de service du bâtiment. Toutefois, au regard des proportions de carbone poreux ajoutées dans les formulations, la quantité obtenue

6.5 Modélisation du CO₂ fixé pendant la durée de service

n'est pas totalement négligeable. Le résultat justifie d'autant plus d'augmenter à l'avenir les quantités de carbone poreux ajoutées dans les formulations pour accroître encore d'avantage ce surplus de CO₂ incorporé dans les matériaux.

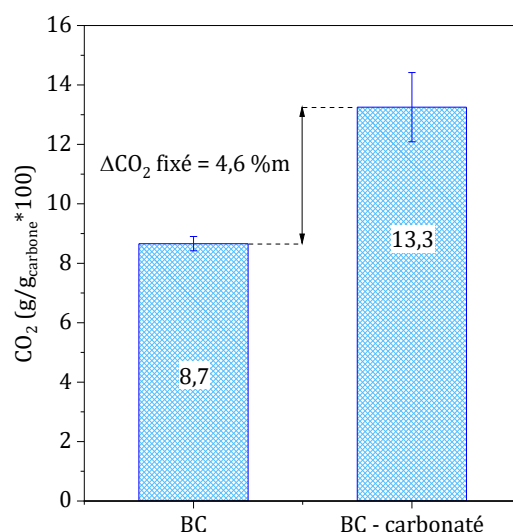


Figure 6-8 : Teneurs massiques équivalentes en CO₂ du CaCO₃ contenu dans la porosité du BC à l'état brut et extrait du CI-BC après 30 jours de carbonatation (BC – carbonaté).

6.5.3. Empreinte carbone nette

En prenant en compte d'un côté les émissions de CO₂ pour la préparation des matériaux, leur transport et la construction des murs du bâtiment, et de l'autre les quantités totales de CO₂ fixé par carbonatation dans la matrice cimentaire et dans les particules de carbone sur la durée de service, l'empreinte carbone nette a été calculée pour la construction des murs du parking avec les matériaux avec et sans carbone poreux.

Les résultats obtenus pour la construction des murs avec les mortiers MIII et les bétons BIII sont reportés sur la Figure 6-9. Dans le cas de l'utilisation des formulations sans carbones poreux, le bilan donne une empreinte carbone nette positive d'environ 5,1 t de CO₂ émis. Cela est dû au fait que les quantités totales de CO₂ fixé par carbonatation dans les matériaux n'atteignent qu'environ la moitié des émissions liées à la construction des murs au bout de la durée de service du bâtiment. Dans le cas de l'utilisation des carbones poreux dans les formulations, grâce au CO₂ biogénique contenu dans les carbones, les émissions de CO₂ à la construction sont diminuées de moitié et sont alors moins élevées que les quantités totales de CO₂ fixé au bout de la durée de service, par ailleurs accrues grâce avec la présence du carbone poreux. Le bilan total donne alors une empreinte négative avec presque 2 t de CO₂ incorporé dans les matériaux à la fin de la durée de service.

En comparaison, si la construction des murs avait été réalisée avec les mortiers MI et les bétons BI, les émissions de CO₂ à la construction auraient été beaucoup trop importantes (voir Figure

6.6 Conclusion du chapitre

6-5a) pour être compensées par les teneurs en CO₂ fixé par carbonatation pendant la durée de service, et ce, même en présence des carbones poreux.

En résumé, ces modélisations avec les formulations MIII et BIII, confirment que l'utilisation combinée du CEM III/C avec du carbone poreux sous forme de biochar permettrait en principe d'accéder à des matériaux agissants comme des puits de carbone sur leur durée de service grâce à leur empreinte environnementale réduite et leur capacité de stockage en CO₂ accrue pendant la durée de service.

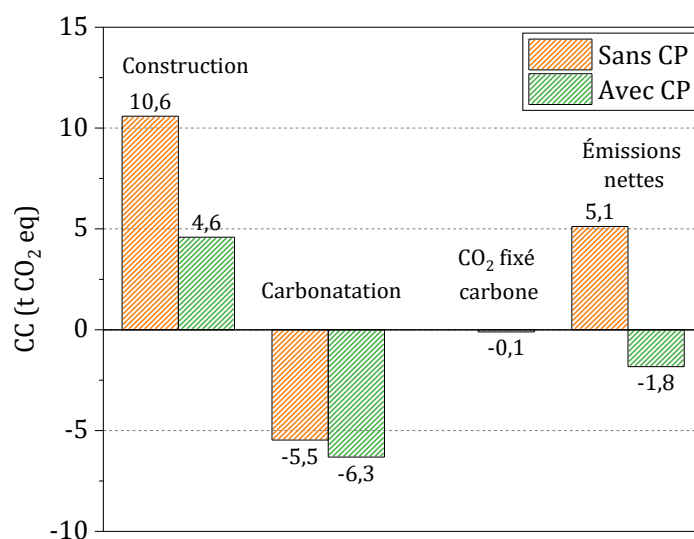


Figure 6-9 : Empreinte carbone nette des murs du parking fabriqués avec les formulations MIII et BIII, après atténuation par carbonatation et précipitation du CaCO₃ dans le carbone au bout d'une durée de service de 100 ans.

6.6. Conclusion du chapitre

L'évaluation environnementale des matériaux a été réalisée en considérant d'un côté l'impact environnemental pour la fabrication des constituants et la construction des murs d'un bâtiment, et de l'autre l'incorporation du CO₂ atmosphérique pendant la durée de service par carbonatation du ciment et minéralisation dans les particules de carbone. L'utilisation de biochar comme carbone poreux dans les formulations présente l'avantage d'avoir des émissions de GES négatives pour sa fabrication grâce au CO₂ biogénique contenu dans la biomasse précurseur, compensant les émissions liées à sa fabrication. Son utilisation dans les matériaux cimentaires permet donc de réduire substantiellement les émissions totales de GES pour la fabrication des murs du bâtiment, notamment en association avec l'utilisation de ciment au laitier CEM III/C comme liant, grâce à l'empreinte carbone relativement faible de ce dernier. Le gain cinétique sur la carbonatation de la matrice cimentaire avec le carbone poreux combiné à la précipitation additionnelle de CaCO₃ dans la porosité des particules de carbone, permettent une augmentation significative des quantités de CO₂ incorporées pendant la durée de service en comparaison des formulations sans carbone. Pour

6.6 Conclusion du chapitre

l'utilisation des formulations avec le CEM III/C, les quantités totales de CO₂ incorporées en présence du carbone poreux au bout de la durée de service sont alors supérieures aux émissions liées à la construction des murs du bâtiment. Ce surplus incorporé à la fin de sa durée de service permet donc de considérer le matériau comme un puits de carbone avec une fonction dépolluante certaine, étant donné l'effet synergique positif de l'ajout du carbone poreux sur les quantités de CO₂ fixé au cours du temps dans le ciment et les quantités additionnelles incorporées dans les particules de carbone elles-mêmes.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse effectués s'inscrivent dans un contexte où le changement climatique accéléré par les émissions anthropiques de GES, va obliger les sociétés actuelles et futures à inexorablement changer en profondeur leurs modèles de consommation et de production dans l'ensemble des secteurs d'activités, pour passer à des économies intégralement décarbonées à l'horizon du siècle prochain. Les défis représentés par ces changements qui s'annoncent d'ores et déjà de taille, vont devoir être accomplis dans un environnement plus que jamais impacté par l'épuisement des ressources naturelles et les tensions provoquées par leur raréfaction.

Les matériaux cimentaires – et tout particulièrement les bétons – décrivent parfaitement la situation présente, de par leur caractère ambivalent : ils font partie des plus gros émetteurs de CO₂ et consommateurs de ressources naturelles à l'échelle du globe, tout en étant des puits de carbone, grâce au processus de carbonatation permettant le stockage et la minéralisation du CO₂ atmosphérique sur toute la durée de leur utilisation. C'est pourquoi les travaux réalisés dans cette thèse se sont penchés sur la conception de nouveaux matériaux utilisant du ciment, mélangé à des granulats de béton recyclé et du carbone poreux, pour limiter l'impact environnemental à la fabrication, tout en maximisant les capacités à stocker durablement le CO₂ atmosphérique. De cette manière, la finalité recherchée a été de répondre pleinement aux nouvelles exigences quant à une fabrication plus durable des matériaux de construction en béton telles que prescrites par la norme NF EN 206+A2/CN, ou bien encore vis-à-vis de la nouvelle réglementation environnementale RE 2020, incitant fortement à d'avantage utiliser des composants biosourcés et/ou issus de la chaîne du recyclage, dans les matériaux de construction, pour stocker le carbone et retarder sa réémission en fin de vie.

Pour ces travaux, les matériaux ont été développés selon différentes formulations de mortier et de béton utilisant du ciment portland CEM I et du ciment au laitier CEM III/C comme liant, mélangés à des granulats de béton recyclé et du carbone poreux. Les carbones poreux étudiés ont été du biochar poreux fabriqué en laboratoire et des carbones activés commerciaux.

Avec ces formulations, les études se sont intéressées dans un premier temps à investiguer le développement de la texture poreuse et de la microstructure des matériaux composites après hydratation, par différentes méthodes physico-chimiques, étant donné le caractère majeur de ces paramètres sur l'évolution de la carbonatation. Dans un second temps, les travaux se sont concentrés sur les modifications induites par la carbonatation accélérée sur la composition des matériaux, notamment au niveau des quantités de CO₂ fixé par minéralisation, et sur la texture

poreuse des matériaux carbonatés, pour évaluer l'incidence des carbones poreux sur la carbonatation de la matrice cimentaire. Pour ce faire, les essais de carbonatation ont été réalisés dans un premier temps en condition accélérée. Les travaux se sont portés dans un second temps sur des essais de carbonatation en conditions naturelles, de manière à étudier les performances des matériaux dans des conditions environnementales plus réalistes. En dernier lieu, l'étude a cherché à estimer l'impact environnemental global des matériaux ainsi formulés, en considérant leur fabrication et leur utilisation dans le cadre de la construction et de la durée de service d'un bâtiment, de manière à évaluer la pertinence du point de vue du bilan carbone de l'incorporation des carbones poreux dans les formulations des matériaux.

Le chapitre 3 a présenté les résultats préliminaires avec l'introduction du biochar poreux dans les matériaux composites « preuve de concept » (série CI) utilisant du ciment portland CEM I. Grâce aux propriétés macro-texturales extrêmement développées du biochar, les résultats ont montré une très forte capacité d'adsorption en eau dans le carbone par imbibition. Dans le matériau composite, cette propriété s'est alors traduite par une libération additionnelle d'eau dans la matrice cimentaire durant l'hydratation, permettant d'accroître le développement de la porosité capillaire en comparaison du matériau de référence sans carbone. À température ambiante, avec une concentration constante de 1% de CO₂ et une humidité relative de 63%, les quantités de CO₂ fixé par carbonatation dans le volume de matériau avec le biochar ont augmenté plus rapidement au cours du temps par rapport au matériau de référence, induisant une cinétique de carbonatation plus rapide. Les analyses post-mortem et la simulation numérique ont alors démontré que l'amélioration de la cinétique en présence du biochar était causée par une meilleure diffusivité du CO₂ grâce au réseau capillaire plus développé et à un effet synergique des particules de biochar sur la diffusion du CO₂ à proximité de sa surface. Les quantités abondantes de CO₂ et d'eau liquide à l'interface carbone-ciment dans la matrice cimentaire et les propriétés adsorbantes du biochar, ont alors entraîné un degré de carbonatation vraisemblablement plus élevé autour des particules, induit par un double mécanisme de carbonatation accentuant la consommation des hydrates et leur précipitation en CaCO₃ jusque dans la porosité du biochar.

Pour le chapitre 4, les investigations se sont ensuite poursuivies avec des formulations de mortier (série MIII) et de pâtes de ciment (série PCIII) préparés avec du CEM III/C, incorporant également les carbones activés commerciaux en plus du biochar, ajoutés dans des proportions plus faibles que dans les matériaux composites du chapitre précédent. En comparaison du biochar, les carbones activés ont présenté des textures sensiblement moins méso et macro-poreuses, leur conférant des capacités de rétention d'eau plus faibles dans leur squelette carboné. Du fait des proportions en carbone plus faibles dans les formulations de mortier et de ciment, les analyses texturales après hydratation ont démontré une augmentation sensiblement moins marquée de la

porosité capillaire après hydratation par rapport aux matériaux de la série CI, confirmant la corrélation entre les quantités de carbone ajouté et les quantités d'eau désorbée dans la matrice cimentaire. En outre les résultats sur les formulations de mortier ont donné un développement de la porosité moins élevé de la matrice cimentaire avec les carbones activés en comparaison du biochar du fait de leur capacité d'adsorption d'eau plus faible. Suite aux essais de carbonatation accélérée, l'évolution de la composition dans les matériaux a montré que la présence des carbones poreux favorise vraisemblablement la précipitation du CaCO_3 en calcite dans la matrice cimentaire carbonatée, laissant supposer d'un effet des carbones sur la thermodynamique de la réaction. L'étude qualitative des fronts de carbonatation et les analyses texturales post-mortem ont par ailleurs clairement attesté d'un effet notable des particules de carbone sur la diffusion du CO_2 et sur une précipitation accrue du CaCO_3 dans la porosité capillaire. L'amélioration de la diffusion dans les matériaux en présence des carbones poreux a finalement pu être observée directement suite à des essais de diffusion sur les pâtes de ciment avec CEM I et CEM III/C (séries PCI et PCIII), mettant en évidence l'influence exercée l'introduction des carbones poreux sur les modifications texturales de la matrice cimentaire.

Dans le chapitre 5, les travaux se sont ensuite portés sur l'étude de la carbonatation sur les formulations de mortier et de béton avec les carbones, exposés dans des environnements naturels, de manière à simuler leur comportement dans des conditions d'utilisation réalistes. En premier lieu, les essais ont été menés sur 3 mois en milieu intérieur avec les mortiers avec CEM I (série MI) et CEM III/C (série MIII). Les résultats ont montré une augmentation très nette de la cinétique d'avancement des fronts de carbonatation avec le CEM III/C par rapport au CEM I du fait principalement de l'alcalinité plus faible avec le CEM III/C. Pour les deux types de ciment, avec l'introduction des carbones, la cinétique a été encore augmentée de l'ordre d'un facteur 1,1-1,2 en comparaison des mortiers de référence respectifs grâce aux effets synergiques des carbones poreux sur la diffusion du CO_2 . Suite à ces résultats, l'utilisation d'une matrice en ciment CEM III/C avec les carbones activés s'est donc révélée être la meilleure combinaison pour le développement des formulations de béton grâce à la plus grande disponibilité des 2 carbones activés commerciaux. L'étude s'est poursuivie en second lieu sur des bétons formulés avec le CEM III/C (série BIII) et les deux carbones activés. Les caractérisations sur les bétons après hydratation ont vraisemblablement montré un degré d'hydratation plus élevé de la matrice cimentaire en présence des carbones activés, amenant à la formation d'un plus grand nombre de pores « gel » et capillaires fins ainsi qu'au renforcement de la résistance mécanique par rapport au béton de référence. Les essais de carbonatation naturelle avec les bétons ont été réalisés simultanément en intérieur et en extérieur sur 12 mois. La comparaison de l'avancement des fronts dans les deux environnements a alors clairement montré des cinétiques de carbonatation moins rapides en environnement extérieur avec un effet synergique moins marqué des carbones activés. Ces

cinétiques moins rapides se sont expliquées par les variations d'humidité en extérieur plus fortes qu'en intérieur sur la période d'exposition, entraînant une saturation en eau plus fréquente de la porosité de la matrice cimentaire ainsi que des carbones, limitant la diffusion du CO_2 et l'impact synergique des particules de carbone.

Dans le chapitre 6, l'étude s'est finalement portée sur l'empreinte environnementale des formulations de mortier et de béton développées avec les carbones poreux, de manière à justifier la pertinence de leur développement pour accéder à des matériaux avec une empreinte carbone réduite. L'empreinte environnementale globale a été modélisée en simulant les émissions liées à la construction des murs d'un bâtiment avec les matériaux et en considérant les atténuations liées au captage du CO_2 dans ces derniers durant la carbonatation naturelle sur une durée de service de 100 ans, calculées à partir des coefficients cinétiques obtenus dans le chapitre 5. Les résultats obtenus pour la fabrication ont révélé que la construction avec les formulations utilisant le ciment au laitier CEM III/C avec les carbones poreux présentaient l'empreinte carbone la plus faible comparée à celle avec le CEM I, grâce aux faibles émissions de CO_2 du CEM III/C et au CO_2 biogénique dans les carbones poreux conférant des émissions de CO_2 négatives à ces derniers. Ce résultat a alors confirmé l'intérêt d'utiliser ces formulations en vue d'obtenir un bilan carbone le plus faible possible après carbonatation. Au final, la modélisation des carbonatations dans les matériaux sur leur durée de service, ont montré que les quantités de CO_2 fixé par carbonatation dans la matrice cimentaire et par précipitation du CaCO_3 dans les carbones activés donnent un total en CO_2 incorporé supérieur aux émissions pour la fabrication. Le bilan carbone obtenu est alors négatif.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus démontrent indéniablement que le développement de formulations de béton à contenu recyclé incorporant du carbone poreux de type biochar pourra s'avérer prometteur pour obtenir une fabrication plus durable des matériaux de construction avec une véritable fonction de stockage du carbone sur leur durée de service. Tout cela grâce aux capacités dépolluantes accrues, induites par l'effet du carbone sur la cinétique de minéralisation du CO_2 avec une carbonatation plus en profondeur, et sur le degré de carbonatation des hydrates dans la couche carbonatée. Au vu de ces résultats encourageants, plusieurs perspectives de recherche pourraient alors être explorées par la suite.

En premier lieu, une étude de la carbonatation sur des matériaux incorporant des teneurs plus élevées en carbone, s'avérera utile. En plus de la cinétique de carbonatation, des essais supplémentaires pour déterminer le degré de carbonatation réel du ciment dans les couches carbonatées seront cette fois nécessaires pour pouvoir estimer plus précisément les quantités réelles de CO_2 fixé dans les matériaux au fur et à mesure de la carbonatation et le gain apporté par l'incorporation des carbones poreux. L'incorporation de carbone poreux à hauteur d'1%_m de la

masse totale ayant eu par ailleurs des effets d'ores et déjà positifs sur les propriétés mécaniques, il pourra alors être intéressant d'étudier les propriétés mécaniques en parallèle de la carbonatation avec des teneurs en carbone poreux plus élevées, de manière à pouvoir affiner les formulations et proposer des matériaux avec des performances mécanique et environnementales optimisées. Il pourra s'avérer nécessaire d'investiguer également ces essais de carbonatation pour des temps de cure plus longs en présence de ciment au laitier dans les formulations, de manière à pouvoir déterminer si le développement de la microstructure et de la texture poreuse liée à des temps d'hydratation plus long avec ces ciments, permettent d'accroître par la suite la cinétique de carbonatation et les quantités de CO_2 fixé.

En second lieu, les recherches pourront approfondir l'influence des propriétés physico-chimiques des carbones poreux sur le développement de la porosité pendant l'hydratation et sur la cinétique de carbonatation de la matrice cimentaire. Les résultats obtenus avec les travaux de thèse indiquent l'importance de la méso/macroporosité dans l'adsorption d'eau et de la microporosité dans l'adsorption de CO_2 . Pour étudier d'une façon précise l'incidence des différentes échelles de taille de pore sur la désorption d'eau et sur la diffusion du CO_2 dans les matériaux, les travaux futurs devront se concentrer sur la préparation de différents carbones poreux à partir de précurseurs biosourcés avec des compositions chimiques permettant une auto-activation pendant la pyrolyse. Différents paramètres de pyrolyse sur le même précurseur seront alors utilisés sur les précurseurs pour avoir des séries de biochars avec des distributions de tailles de pores différentes.

Outre le degré de porosité des carbones, d'autres facteurs physico-chimiques intrinsèques pourraient expliquer les effets synergiques sur le développement de la porosité et la diffusion du CO_2 à leur proximité. Les recherches pourraient notamment se porter sur la nature et la concentration des fonctionnalités de surface ainsi que l'état de surface général (géométrie, rugosité). L'état de surface général a un effet sur l'hydrophobicité du carbone et l'électronégativité de la surface pourrait également influencer la nucléation des hydrates de ciment durant l'hydratation. Par ailleurs les fonctionnalités basiques offrent une plus grande affinité pour l'adsorption du CO_2 . Leur nature et leur concentration dans les carbones dépendent d'abord de la composition chimique du précurseur utilisé mais peuvent également être contrôlées par les conditions de pyrolyse. Au final, des analyses par XPS et imagerie MEB sur les carbones utilisés offriraient alors une meilleure connaissance sur la chimie et l'état de surface, permettant d'évaluer leur incidence sur le développement de la texture poreuse et de la carbonatation.

Il serait également intéressant d'approfondir l'étude de la diffusion du CO_2 dans le carbone ainsi qu'à l'interface avec la matrice cimentaire afin de mieux comprendre la synergie entre ces deux matériaux distincts. En connaissant mieux les relations régissant la synergie des carbones sur la

Conclusion générale et perspectives

diffusion du CO₂ suivant leurs propriétés physico-chimiques, un modèle numérique plus complet de la carbonatation en présence des carbones pourrait être établi. L'influence de la diffusion du CO₂ dans le carbone et sa propagation dans la matrice cimentaire pourrait être notamment modélisée en réalisant une cartographie 3D par microtomographie de la texture poreuse de la matrice cimentaire incorporant les particules de carbone.

Références bibliographiques

AKASH B. et O'BRIEN W., 1996, « The production of activated carbon from a bituminous coal », *International Journal of Energy Research*, vol. 20 : 913-922.

AKHIL D., LAKSHMI D., KARTIK A., VO Dai-Viet N., ARUN J., et GOPINATH K.P., 2021, « Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review », *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, n° 3 : 2261-2297.

AKHTAR A. et SARMAH A.K., 2018, « Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective », *Journal of Cleaner Production*, vol. 186 : 262-281.

AKINYEMI B.A. et ADESINA A., 2020, « Recent advancements in the use of biochar for cementitious applications: A review », *Journal of Building Engineering*, vol. 32 : 101705.

ALHASHIMI H.A. et AKTAS C.B., 2017, « Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: A meta-analysis », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 118 : 13-26.

ALIGIZAKI K., 2006, « Introduction », in *Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements*, Abingdon, Taylor & Francis : 1-32.

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ N., GIL M.V., RUBIERA F., et PEVIDA C., 2017, « Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations », *Chemical Engineering Journal*, vol. 307 : 249-257.

AMAN A.M.N., SELVARAJOO A., LAU T.L., et CHEN W., 2022, « Biochar as Cement Replacement to Enhance Concrete Composite Properties: A Review », *Energies*, vol. 15, n° 20 : 7662.

AMMOURA L., 2015, *Vers une quantification des secteurs d'émission de CO₂ de l'agglomération parisienne*, Université Paris Saclay (COMUE).

ANDRADE C., 2020, « Evaluation of the degree of carbonation of concretes in three environments », *Construction and Building Materials*, vol. 230 : 116804.

ANGST U., ELSENER B., JAMALI A., et ADEY B., 2012, « Concrete cover cracking owing to reinforcement corrosion - theoretical considerations and practical experience: Concrete cover cracking owing to reinforcement corrosion », *Materials and Corrosion*, vol. 63, n° 12 : 1069-1077.

ANIA C.O. et RAYMUNDO-PIÑERO E., 2019, « Nanoporous Carbons with Tuned Porosity », in Katsumi K. et Francisco R.R. (dir.), *Nanoporous Materials for Gas Storage*, Singapore, Springer : 91-135.

ARENA N., LEE J., et CLIFT R., 2016, « Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells », *Journal of Cleaner Production*, vol. 125 : 68-77.

AUROY M., POYET S., LE BESCOP P., TORRENTI J.M., CHARPENTIER T., MOSKURA M., et BOURBON X., 2018, « Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking », *Cement and Concrete Research*, vol. 109 : 64-80.

BANDOSZ T.J. et ANIA C.O., 2006, « Surface chemistry of activated carbons and its characterization », in Bandosz T.J. (dir.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, New-York, Elsevier : 159-229.

Références bibliographiques

- BANSAL R.C. et GOYAL M., 2005a, « Activated Carbon and Its Surface Structure », in *Activated carbon adsorption*, Boca Raton, Taylor & Francis : 1-60.
- BANSAL R.C. et GOYAL M., 2005b, « Adsorption Energetics, Models and Isotherm Equation », in *Activated Carbon Adsorption*, Boca Raton, Taylor & Francis : 67-143.
- BAROGHEL-BOUNY V., 2007, « Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 3 : 438-454.
- BARTOCCI P., BIDINI G., SAPUTO P., et FANTOZZI F., 2016, « Biochar pellet carbon footprint », *Chemical Engineering*, vol. 50 : 217-222.
- BARY B. et SELLIER A., 2004, « Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 10 : 1859-1872.
- BELIN P., HABERT G., THIERY M., et ROUSSEL N., 2014, « Cement paste content and water absorption of recycled concrete coarse aggregates », *Materials and Structures*, vol. 47, n° 9 : 1451-1465.
- BERNARDO M., LAPA N., FONSECA I., et ESTEVES I.A., 2021, « Biomass Valorization to Produce Porous Carbons: Applications in CO₂ Capture and Biogas Upgrading to Biomethane—A Mini-Review », *Frontiers in Energy Research*, vol. 9 : 625188.
- BERNER R.A., LASAGA A.C., et GARRELS R.M., 1983, « Carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years », *American Journal of Science*, vol. 283, n° 7.
- BERODIER E. et SCRIVENER K., 2015, « Evolution of pore structure in blended systems », *Cement and Concrete Research*, vol. 73 : 25-35.
- BICHAT M.P., RAYMUNDO-PIÑERO E., et BÉGUIN F., 2010, « High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte », *Carbon*, vol. 48, n° 15 : 4351-4361.
- BIKBULATOVA S., TAHMASEBI A., ZHANG Z., RISH S.K., et YU J., 2018, « Understanding water retention behavior and mechanism in bio-char », *Fuel Processing Technology*, vol. 169 : 101-111.
- BLACK L., BREEN C., YARWOOD J., GARBEV K., STEMMERMANN P., et GASHAROVA B., 2007, « Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air - A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 3 : 908-917.
- BLENGINI G.A. et GARBARINO E., 2010, « Resources and waste management in Turin (Italy): the role of recycled aggregates in the sustainable supply mix », *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, n° 10-11 : 1021-1030.
- BOONPOKE A., CHIARAKORN S., LAOSIRIPOJANA N., TOWPRAYOON S., et CHIDTHAISONG A., 2011, « Synthesis of Activated Carbon and MCM-41 from Bagasse and Rice Husk and their Carbon Dioxide Adsorption Capacity », *Journal of Sustainable Energy & Environment*, vol. 2, n° 2 : 77-81.
- BOUMAAZA M., HUET B., PHAM G., TURCRY P., AÏT-MOKHTAR A., et GEHLEN C., 2018, « A new test method to determine the gaseous oxygen diffusion coefficient of cement pastes as a function of hydration duration, microstructure, and relative humidity », *Materials and Structures*, vol. 51, n° 2 : 51.
- BRENNAN J.K., BANDOSZ T.J., THOMSON K.T., et GUBBINS K.E., 2001, « Water in porous carbons », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187-188 : 539-568.

Références bibliographiques

DE BRITO J. et SAIKIA N., 2013a, « Sustainable Development in Concrete Production », in *Recycled Aggregate in Concrete : use of industrial, construction and demolition waste*, London, Springer : 1-22.

DE BRITO J. et SAIKIA N., 2013b, « Construction and Demolition Waste Aggregates », in *Recycled Aggregate in Concrete : use of industrial, construction and demolition waste*, London, Springer : 81-113.

DE BRITO J. et SAIKIA N., 2013c, « Use of Construction and Demolition Waste as Aggregate: Properties of Concrete », in *Recycled Aggregate in Concrete : use of industrial, construction and demolition waste*, London, Springer : 229-337.

CAMUFFO D., 2014, « Physics of Drop Formation and Micropore Condensation », in *Microclimate for Cultural Heritage*, Elsevier : 165-201.

CAO Z., MYERS R.J., LUPTON R.C., DUAN H., SACCHI R., ZHOU N., REED M.T., CULLEN J.M., GE Q., et LIU G., 2020, « The sponge effect and carbon emission mitigation potentials of the global cement cycle - Suppl. Inf. », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1 : 3777.

CARREIRO-MARTINS P., PAPOILA A.L., CAIRES I., AZEVEDO S., CANO M.M., VIRELLA D., LEIRIA-PINTO P., TEIXEIRA J. P., ROSADO-PINTO J., ANNESI-MAESANO I., et NEUPARTH N., 2016, « Effect of indoor air quality of day care centers in children with different predisposition for asthma », *Pediatric Allergy and Immunology*, vol. 27, n° 3 : 299-306.

CHANG C.F. et CHEN J.W., 2006, « The experimental investigation of concrete carbonation depth », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 9 : 1760-1767.

CHEN J.J., THOMAS J.J., et JENNINGS H.M., 2006, « Decalcification shrinkage of cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 5 : 801-809.

CHEN J.J., THOMAS J.J., TAYLOR H.F.W., et JENNINGS Hamlin M., 2004, « Solubility and structure of calcium silicate hydrate », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 9 : 1499-1519.

CHEN J., YANG J., HU G., HU X., LI Z., SHEN S., RADOSZ M., et FAN M., 2016, « Enhanced CO₂ Capture Capacity of Nitrogen-Doped Biomass-Derived Porous Carbons », *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, n° 3 : 1439-1445.

CHEN T., ZHAO L., GAO X., LI L., et QIN L., 2022, « Modification of carbonation-cured cement mortar using biochar and its environmental evaluation », *Cement and Concrete Composites*, vol. 134 : 104764.

COELHO A. et DE BRITO J., 2011, « Distribution of materials in construction and demolition waste in Portugal », *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, vol. 29, n° 8 : 843-853.

COLLIER N.C., 2016, « Transition and decomposition temperatures of cement phases - a collection of thermal analysis data », *Ceramics - Silikaty*, vol. 60, n° 4 : 338-343.

COOK R.A. et HOVER K.C., 1999, « Mercury porosimetry of hardened cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n° 6 : 933-943.

COSSARUTTO L., ZIMNY T., KACZMARCZYK J., SIEMIENIEWSKA T., BIMER J., et WEBER J.V., 2001, « Transport and sorption of water vapour in activated carbons », *Carbon*, vol. 39, n° 15 : 2339-2346.

CRANK J., 1976, « Diffusion in a plane sheet », in *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press.

Références bibliographiques

- DE JUAN M.S. et GUTIÉRREZ P.A., 2009, « Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate », *Construction and Building Materials*, vol. 23, n° 2 : 872-877.
- DI TOMMASO M. et BORDONZOTTI I., 2016, « NO_x adsorption, fire resistance and CO₂ sequestration of high performance, high durability concrete containing activated carbon », in *Book of abstracts*.
- DREYBRODT W., LAUCKNER J., ZAIHUA L., SVENSSON U. et BUHMANN D., 1996, « The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, n° 18 : 3375-3381.
- DUGGAN O. et ALLEN S.J., 1997, « Study of the physical and chemical characteristics of a range of chemically treated, lignite based carbons », *Water Science & Technology*, vol. 35, n° 7 : 21-27.
- ELSHARIEF A., COHEN M.D., et OLEK J., 2003, « Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 11 : 1837-1849.
- EN 196-1, 2016, « Méthodes d'essais des ciments - Partie 1: Détermination des résistances ».
- EN 16757, 2016, « Sustainability of construction works - Environmental product declarations - Product Category Rules for concrete and concrete elements ».
- ESTANQUEIRO B., DINIS SILVESTRE J., DE BRITO J., et DUARTE PINHEIRO M., 2018, « Environmental life cycle assessment of coarse natural and recycled aggregates for concrete », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 22, n° 4 : 429-449.
- FLÓREZ E., ACELAS N., RAMIREZ A.P., GIRALDO S., RODRÍGUEZ B., CORREA E., et ECHEVERRÍA F., 2019, « Small additions of activated Biochar from palm oil shells to Portland cement mortar », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1247, n° 1 : 012052.
- FRANCE CIMENT, 2024a, « Module d'information sur le cycle de vie - CEM I ».
- FRANCE CIMENT, 2024b, « Module d'information sur le cycle de vie - CEM III/C ».
- GALAN I., GLASSER F.P., BAZA D., et ANDRADE C., 2015, « Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals », *Cement and Concrete Research*, vol. 74 : 68-77.
- GIESCHE H., 2006, « Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview », *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 23, n° 1 : 9-19.
- GONZALEZ J. A., ALGABA S., et ANDRADE C., 1980, « Corrosion of Reinforcing Bars in Carbonated Concrete », *British Corrosion Journal*, vol. 15, n° 3 : 135-139.
- GONZÁLEZ-FONTEBOA B. et MARTÍNEZ-ABELLA F., 2008, « Concretes with aggregates from demolition waste and silica fume. Materials and mechanical properties », *Building and Environment*, vol. 43, n° 4 : 429-437.
- GRK INFRA OYJ, 2022, « Environmental Product Declaration - GRK Biocarbon ».
- GRUYAERT E., 2011, *Effect of Blast-Furnace Slag as Cement Replacement on Hydration, Microstructure, Strength and Durability of Concrete*, PhD Thesis, Ghent University.
- GU H., BERGMAN R., ANDERSON N., et ALANYA-ROSENBAUM S., 2018, « Life-cycle assessment of activated carbon from woody biomass », *Wood and Fiber Science*, vol. 50, n° 3 : 229-243.

Références bibliographiques

GUNN P. F. E., ONN C. C., MO K. H., et LEE H. V., 2024, « Enhancing carbon sequestration in cement mortar using high volume local rice husk biochar coupled with carbonation curing », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 21 : e03591.

GUPTA S. et KUA H.W., 2018, « Effect of water entrainment by pre-soaked biochar particles on strength and permeability of cement mortar », *Construction and Building Materials*, vol. 159 : 107-125.

GUPTA S., KUA H. W., et LOW C. Y., 2018, « Use of biochar as carbon sequestering additive in cement mortar », *Cement and Concrete Composites*, vol. 87 : 110-129.

GUPTA S., KUA H.W., et PANG S.D., 2019, « BIOCHAR-CONCRETE COMPOSITE: MANUFACTURING, CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE EVALUATION AT ELEVATED TEMPERATURE », *Academic Journal of Civil Engineering*, vol. 37, n° 2 : 507-513.

GUPTA S., KUA H.W., et PANG S.D., 2020, « Effect of biochar on mechanical and permeability properties of concrete exposed to elevated temperature », *Construction and Building Materials*, vol. 234 : 117338.

GUPTA S., MUTHUKRISHNAN S., et KUA Harn W., 2021, « Comparing influence of inert biochar and silica rich biochar on cement mortar – Hydration kinetics and durability under chloride and sulfate environment », *Construction and Building Materials*, vol. 268 : 121142.

HAMMOND J., SHACKLEY S., SOHI S., et BROWNSORT P., 2011, « Prospective life cycle carbon abatement for pyrolysis biochar systems in the UK », *Energy Policy*, vol. 39, n° 5 : 2646-2655.

HARRIS P.J.F., 2004, « Fullerene-related structure of commercial glassy carbons », *Philosophical Magazine*, vol. 84, n° 29 : 3159-3167.

HJAILA K., BACCAR R., SARRÀ M., GASOL C.M., et BLÁNQUEZ P., 2013, « Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment », *Journal of Environmental Management*, vol. 130 : 242-247.

HORGNIÉS M., DUBOIS-BRUGGER I., et GARTNER E.M., 2012, « NO_x de-pollution by hardened concrete and the influence of activated charcoal additions », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 10 : 1348-1355.

HORGNIÉS M., DUBOIS-BRUGGER I., KROU N.J., BATONNEAU-GENER I., BELIN T., et MIGNARD S., 2015, « Reactivity of NO₂ and CO₂ with hardened cement paste containing activated carbon », *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 224, n° 9 : 1985-1994.

HORGNIÉS M., SERRE F., DUBOIS-BRUGGER I., et GARTNER E., 2014, « NO_x De-pollution using activated charcoal concrete—From laboratory experiments to tests with prototype garages », *Cement and Concrete Research*, vol. 42 : 1348-1355.

HOSSAIN M.U., POON C.S., LO I.M.C., et CHENG J.C.P., 2016, « Comparative environmental evaluation of aggregate production from recycled waste materials and virgin sources by LCA », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 109 : 67-77.

HOUST Y., 1996, « The role of moisture in the carbonation of cementitious materials », *Restoration of Buildings and Monuments*, vol. 2 : 49-66.

HOUST Y.F. et WITTMANN F.H., 1994, « Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste », *Cement and concrete research*, vol. 24, n° 6 : 1165-1176.

IEA, 2018, *Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry*, Paris.

Références bibliographiques

INAGAKI M. et KANG F., 2014, « Fundamental Science of Carbon Materials », in *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*, Elsevier : 17-217.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC) (dir.), 2023, *Climate change 2022 - mitigation of climate change: Working group III contribution to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge University Press.

JEONG J., ALEMU A.S., PARK S., LEE H. K., LIYEW G., RAMÉZANI H., PAPADAKIS V.G., et KIM H.K., 2022, « Phase profiling of carbonated cement paste: Quantitative X-ray diffraction analysis and numerical modeling », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 16 : e00890.

JOSA A., AGUADO A., CARDIM A., et BYARS E., 2007, « Comparative analysis of the life cycle impact assessment of available cement inventories in the EU », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 5 : 781-788.

JOSA A., AGUADO A., HEINO A., BYARS E., et CARDIM A., 2004, « Comparative analysis of available life cycle inventories of cement in the EU », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 8 : 1313-1320.

KALINKIN A. M., KALINKINA E. V., ZALKIND O. A., et MAKAROVA T. I., 2005, « Chemical Interaction of Calcium Oxide and Calcium Hydroxide with CO₂ during Mechanical Activation », *Inorganic Materials*, vol. 41, n° 10 : 1073-1079.

KAVITHA S., 2017, « Evaluation of CO₂ emissions for green concrete with high volume slag, recycled aggregate, recycled water to build eco environment », *International Journal of Civil Engineering and Technology*, vol. 8 : 703-708.

KENTISH S. E., SCHOLLES C. A., et STEVENS G. W., 2010, « Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications », *Recent Patents on Chemical Engineering*, vol. 1, n° 1 : 52-66.

KIKUCHI T. et KURODA Y., 2011, « Carbon Dioxide Uptake in Demolished and Crushed Concrete », *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 9, n° 1 : 115-124.

KIM C., CHOI D., LEE Yun G., et KIM K., 2021, « Diagnosis of indoor air contaminants in a daycare center using a long-term monitoring », *Building and Environment*, vol. 204 : 108-124.

KIM M. H., JEONG I. T., PARK S. B., et KIM J. W., 2018, « Analysis of environmental impact of activated carbon production from wood waste », *Environmental Engineering Research*, vol. 24, n° 1 : 117-126.

KIM M. K., 2019, « Can increased outdoor CO₂ concentrations impact on the ventilation and energy in buildings? A case study in Shanghai, China », *Atmospheric Environment*, vol. 210 : 220-230.

KINOMURA K. et ISHIDA T., 2019, « Extensive Modeling of Peculiar Hydration in Fine Micro-Pore Structures Applicable to Integrated Thermodynamic Analysis for Portland Cement », *Applied Sciences*, vol. 9, n° 10 : 2137.

KO K., JEONG J., et CHUNG H., 2023, « Embedded-type optical sensors for in situ monitoring of carbonation of cementitious materials », *Construction and Building Materials*, vol. 371 : 130646.

KOU J. et SUN L.B., 2016, « Fabrication of nitrogen-doped porous carbons for highly efficient CO₂ capture: rational choice of a polymer precursor », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, n° 44 : 17299-17307.

KUA H. W. et TAN S. M. H., 2023, « Novel typology of accelerated carbonation curing: using dry and pre-soaked biochar to tune carbon capture and mechanical properties of cementitious mortar », *Biochar*, vol. 5, n° 1 : 36.

Références bibliographiques

LAGERBLAD B., 2001, « Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions », *SKB*.

LAGERBLAD B., 2005, « Carbon dioxide uptake during concrete life cycle – State of the art », *Swedish Cement and Concrete Research Institute - CBI*.

LANGER W. H. et ARBOGAST B. F., 2002, « Environmental Impacts Of Mining Natural Aggregate », in Andrea G. Fabbri, Gabor Gaál, et Richard B. McCammon (dir.), *Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploitation and Environmental Security*, Dordrecht, Springer : 151-169.

LEE J., KIM K.H., et KWON E. E., 2017, « Biochar as a Catalyst », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77 : 70-79.

LEE S.H. et LEE H.S., 2008, « A Study on the pH Value Changes of Blended Cement Paste According to the Carbonation », *Key Engineering Materials*, vol. 385-387 : 625-628.

LEEMANN A., NYGAARD P., KAUFMANN J., et LOSER R., 2015, « Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 62 : 33-43.

LIANG C., LU N., MA H., MA Z., et DUAN Z., 2020, « Carbonation behavior of recycled concrete with CO₂-curing recycled aggregate under various environments », *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 39 : 101185.

LIMBACHIYA M.C., MARROCCHINO E., et KOULOURIS A., 2007, « Chemical–mineralogical characterisation of coarse recycled concrete aggregate », *Waste Management*, vol. 27, n° 2 : 201-208.

LIU J., LIU G., ZHANG W., LI Z., XING F., et TANG L., 2022, « Application potential analysis of biochar as a carbon capture material in cementitious composites: A review », *Construction and Building Materials*, vol. 350 : 128715.

LOTHENBACH B., DURDZIŃSKI P., et DE WEERDT K., 2018, « Thermogravimetric analysis », in Scrivener K., Snellings R., et Lothenbach B. (dir.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, Boca Raton, Taylor & Francis : 178-208.

LOTHENBACH B., SCRIVENER K., et HOOTON R.D., 2011, « Supplementary cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 12 : 1244-1256.

LU B., SHI C., CAO Z., GUO M., et ZHENG J., 2019, « Effect of carbonated coarse recycled concrete aggregate on the properties and microstructure of recycled concrete », *Journal of Cleaner Production*, vol. 233 : 421-428.

LU B., SHI C., ZHENG J., et LING T.C., 2018, « Carbon dioxide sequestration on recycled aggregates », in *Carbon Dioxide Sequestration in Cementitious Construction Materials*, Elsevier : 247-277.

MA H., 2014, « Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application », *Journal of Porous Materials*, vol. 21, n° 2 : 207-215.

MARINKOVIĆ S.B., MALEŠEV M., et IGNJATOVIĆ I., 2014, « Life cycle assessment (LCA) of concrete made using recycled concrete or natural aggregates », in *Eco-efficient Construction and Building Materials*, Elsevier : 239-266.

MARSH H. et RODRÍGUEZ-REINOSO F., 2006, « Characterization of Activated Carbon », in *Activated carbon*, Elsevier : 143-242.

Références bibliographiques

MARTIN J. W., NYADONG L., DUCATI Caterina, MANLEY-HARRIS M., MARSHALL A. G., et KRAFT M., 2019, « Nanostructure of Gasification Charcoal (Biochar) », *Environmental Science & Technology*, vol. 53, n° 7 : 3538-3546.

MEHTA P. K., 1986, « *Concrete. Structure, properties and materials* ».

MENSAH R. A., SHANMUGAM V., NARAYANAN S., RAZAVI S. M. J., ULFBERG A., BLANKSVÄRD T., SAYAHI F., SIMONSSON P., REINKE B., FÖRSTH M., SAS G., SAS D., et DAS O., 2021, « Biochar-Added Cementitious Materials—A Review on Mechanical, Thermal, and Environmental Properties », *Sustainability*, vol. 13, n° 16 : 9336.

MOLINA-SABIO M. et RODRÍGUEZ-REINOSO F., 2004, « Role of chemical activation in the development of carbon porosity », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241, n° 1-3 : 15-25.

MORANDEAU A., THIÉRY M., et DANGLA P., 2014, « Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties », *Cement and Concrete Research*, vol. 56 : 153-170.

MORANDEAU A., THIÉRY M., et DANGLA P., 2015, « Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash », *Cement and Concrete Research*, vol. 67 : 226-236.

MOREIRA M.T., NOYA I., et FEIJOO G., 2017, « The prospective use of biochar as adsorption matrix – A review from a lifecycle perspective », *Bioresource Technology*, vol. 246 : 135-141.

MUSLIM F., 2020, « A Review on The Microstructure of Interfaces in Reinforced Concrete and Its Effect on The Bond Strength », *CSID Journal of Infrastructure Development*, vol. 3, n° 1 : 102.

NAMOULNIARA K., TURCRY P., et AÏT-MOKHTAR A., 2016, « Measurement of CO₂ effective diffusion coefficient of cementitious materials », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 20, n° 10 : 1183-1196.

NF P18-404, 1981, « Bétons - Essais d'étude, de convenance et de contrôle - Confection et conservation des éprouvettes ».

NYAME B. K. et ILLSTON J. M., 1981, « Relationships between permeability and pore structure of hardened cement paste », *Magazine of Concrete Research*, vol. 33, n° 116 : 139-146.

OGINO T., SUZUKI T., et SAWADA K., 1987, « The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, n° 10 : 2757-2767.

OLLIVIER J.P., MASO J.C., et BOURDETTE B., 1995, « Interfacial transition zone in concrete », *Advanced cement based materials*, vol. 2, n° 1 : 30-38.

OSMANOVIC Z., HARAČIĆ N., et ZELIĆ J., 2018, « Properties of blastfurnace cements (CEM III/A, B, C) based on Portland cement clinker, blastfurnace slag and cement kiln dusts », *Cement and Concrete Composites*, vol. 91 : 189-197.

PADE C. et GUIMARAES M., 2007, « The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 9 : 1348-1356.

PADMINI A.K., RAMAMURTHY K., et MATHEWS M.S., 2009, « Influence of parent concrete on the properties of recycled aggregate concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 23, n° 2 : 829-836.

Références bibliographiques

PANESAR D. K. et FRANCIS J., 2014, « Influence of limestone and slag on the pore structure of cement paste based on mercury intrusion porosimetry and water vapour sorption measurements », *Construction and Building Materials*, vol. 52 : 52-58.

PAPADAKIS V. G., FARDIS M. N., et VAYENAS C. G., 1992, « Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation », *Materials and Structures*, vol. 25, n° 5 : 293-304.

PAPADAKIS V. G., VAYENAS C. G., et FARDIS M. N., 1989, « A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation », *AIChE Journal*, vol. 35, n° 10 : 1639-1650.

PAPADAKIS V. G., VAYENAS C. G., et FARDIS M. N., 1991a, « Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation », *Materials Journal*, vol. 88, n° 4 : 363-373.

PAPADAKIS V. G., VAYENAS C., et FARDIS M., 1991b, « Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete », *ACI Materials Journal*, vol. 88, n° 2.

PATEL R. G., KILLOH D. C., PARROTT L. J., et GUTTERIDGE W. A., 1988, « Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste », *Materials and Structures*, vol. 21, n° 3 : 192-197.

PETERS J. F., IRIBARREN D., et DUFOUR J., 2015, « Biomass Pyrolysis for Biochar or Energy Applications? A Life Cycle Assessment », *Environmental Science & Technology*, vol. 49, n° 8 : 5195-5202.

PHAM S. T. et PRINCE W., 2014, « Effects of Carbonation on the Microstructure of Cement Materials: Influence of Measuring Methods and of Types of Cement », *International Journal of Concrete Structures and Materials*, vol. 8, n° 4 : 327-333.

PIGLIAUTILE I., MARSEGLIA G., et PISELLO A. L., 2020, « Investigation of CO₂ Variation and Mapping Through Wearable Sensing Techniques for Measuring Pedestrians' Exposure in Urban Areas », *Sustainability*, vol. 12, n° 9 : 3936.

PONTIGA F., VALVERDE J.M., MORENO H., et DURAN-OLIVENCIA F.J., 2013, « Dry gas-solid carbonation in fluidized beds of Ca(OH)₂ and nanosilica/Ca(OH)₂ at ambient temperature and low CO₂ pressure », *Chemical Engineering Journal*, vol. 222 : 546-552.

POON C.S. et CHAN D., 2007, « Effects of contaminants on the properties of concrete paving blocks prepared with recycled concrete aggregates », *Construction and Building Materials*, vol. 21, n° 1 : 164-175.

POON C.S., SHUI Z.H., et LAM L., 2004, « Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates », *Construction and Building Materials*, vol. 18, n° 6 : 461-468.

PRANEETH S., GUO R., WANG T., DUBEY B. K., et SARMAH A. K., 2020, « Accelerated carbonation of biochar reinforced cement-fly ash composites: Enhancing and sequestering CO₂ in building materials », *Construction and Building Materials*, vol. 244 : 118363.

PU Y., LI L., WANG Q., SHI X., LUAN C., ZHANG G., FU L., et EL-FATAH ABOMOHR A., 2021, « Accelerated carbonation technology for enhanced treatment of recycled concrete aggregates: A state-of-the-art review », *Construction and Building Materials*, vol. 282 : 122671.

PUETTMANN M., SAHOO K., WILSON K., et ONEIL E., 2020, « Life cycle assessment of biochar produced from forest residues using portable systems », *Journal of Cleaner Production*, vol. 250 : 119564.

Références bibliographiques

- RASHIDI N. A., YUSUP S., et HAMEED B. H., 2013, « Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon », *Energy*, vol. 61 : 440-446.
- RAU Greg H., 2011, « CO₂ mitigation via capture and chemical conversion in seawater », *Environmental Science & Technology*, vol. 45, n° 3 : 1088-1092.
- RAU Greg H et CALDEIRA Ken, 1999, « Enhanced carbonate dissolution: a means of sequestering waste CO₂ as ocean bicarbonate », *Energy Conversion & Management*, vol. 40, n° 17 : 1803-1813.
- RAYMUNDO-PIÑERO E., CADEK M., et BÉGUIN F., 2009, « Tuning Carbon Materials for Supercapacitors by Direct Pyrolysis of Seaweeds », *Advanced Functional Materials*, vol. 19, n° 7 : 1032-1039.
- RENNER R., 2007, « Rethinking biochar », *Environmental Science & Technology* : 5932-5933.
- RILEM RECOMMANDATIONS, 1988, « CPC-18 Measurement of hardened concrete carbonation depth », *Mater. Struct.*, vol. 21 : 453-455.
- RITA DAMASCENO COSTA A. et PEREIRA GONÇALVES J., 2021, « Accelerated carbonation of ternary cements containing waste materials », *Construction and Building Materials*, vol. 302 : 124159.
- RITCHIE H., ROSER M., et ROSADO P., 2020, « CO₂ and Greenhouse Gas Emissions », *Our World in Data*.
- ROBERTS K. G., GLOY B. A., JOSEPH S., SCOTT N. R., et LEHMANN J., 2010, « Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential », *Environmental Science & Technology*, vol. 44, n° 2 : 827-833.
- S A., MOSES M. T., THOMAS L. B., SCARIA J., et DEV G. V., 2019, « Prospective benefits of using activated carbon in cement composites- an overview », *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*, vol. 10, n° 3 : 2103-2110.
- SAFIUDDIN M., ALENGARAM U. J., RAHMAN M. M., SALAM M. A., et JUMAAT M. Z., 2013, « USE OF RECYCLED CONCRETE AGGREGATE IN CONCRETE: A REVIEW », *Journal of Civil Engineering and Management*, vol. 19, n° 6 : 796-810.
- SALAS D. A., RAMIREZ A. D., RODRÍGUEZ C. R., PETROCHE D. M., BOERO A. J., et DUQUE-RIVERA J., 2016, « Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 113 : 114-122.
- SALGADO L.T., AMADO FILHO G.M., FERNANDEZ M.S., ARIAS J.L., et FARINA M., 2011, « The effect of alginates, fucans and phenolic substances from the brown seaweed *Padina gymnospora* in calcium carbonate mineralization in vitro », *Journal of Crystal Growth*, vol. 321, n° 1 : 65-71.
- SÁNCHEZ-COTTE E. H., PACHECO-BUSTOS C. A., FONSECA A., TRIANA Y. P., MERCADO R., YEPES-MARTÍNEZ J., et LAGARES ESPINOZA R. G., 2020, « The Chemical-Mineralogical Characterization of Recycled Concrete Aggregates from Different Sources and Their Potential Reactions in Asphalt Mixtures », *Materials*, vol. 13, n° 24 : 5592.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ Á., SUÁREZ-GARCÍA F., MARTÍNEZ-ALONSO A., et TASCÓN J. M. D., 2014, « Influence of Porous Texture and Surface Chemistry on the CO₂ Adsorption Capacity of Porous Carbons: Acidic and Basic Site Interactions », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, n° 23 : 21237-21247.
- SANG-HWA J., MYUNG-KUE L., et JEE-SANG K., 2005, « Experimental Study on CO₂ Diffusivity in Cementitious Materials », *Corrosion Science and Technology*, vol. 4, n° 2 : 69-74.

Références bibliographiques

- SANI D., MORICONI G., FAVA G., et CORINALDESI V., 2005, « Leaching and mechanical behaviour of concrete manufactured with recycled aggregates », *Waste Management*, vol. 25, n° 2 : 177-182.
- SANJUÁN M. Á., ANDRADE C., MORA P., et ZARAGOZA A., 2020, « Carbon Dioxide Uptake by Mortars and Concretes Made with Portuguese Cements », *Applied Sciences*, vol. 10, n° 2 : 646.
- SCRIVENER K. L., CRUMBIE A. K., et LAUGESSEN P., 2004, « The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete », *Interface science*, vol. 12 : 411-421.
- SERRES N., BRAYMAND S., et FEUGEAS F., 2014, « *Evaluation environnementale de bétons de granulats recyclés de béton et de béton de granulats recyclés de terre cuite à partir d'analyses de cycle de vie* ».
- SEVILLA M. et FUERTES A. B., 2011, « Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture », *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n° 5 : 1765.
- SHAFEEYAN M.S., DAUD W.M.A.W., HOUSHMAND A., et SHAMIRI A., 2010, « A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, n° 2 : 143-151.
- SHAH V., SCRIVENER K., BHATTACHARJEE B., et BISHNOI S., 2018, « Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation », *Cement and Concrete Research*, vol. 109 : 184-197.
- SHI Z., LOTHENBACH B., GEIKER M. R., KAUFMANN J., LEEMANN A., FERREIRO S., et SKIBSTED J., 2016, « Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars », *Cement and Concrete Research*, vol. 88 : 60-72.
- SIMONI M., ANNESI-MAESANO I., SIGSGAARD T., NORBACK D., WIESLANDER G., NYSTAD W., CANCIANI M., SESTINI P., et VIEGI G., 2010, « School air quality related to dry cough, rhinitis and nasal patency in children », *European Respiratory Journal*, vol. 35, n° 4 : 742-749.
- SINGH G., LAKHI K. S., SIL S., BHOSALE S. V., KIM I.Y., ALBAHILY K., et VINU A., 2019, « Biomass derived porous carbon for CO₂ capture », *Carbon*, vol. 148 : 164-186.
- SINGH V.K. et KUMAR E.A., 2016, « *Measurement of CO₂ adsorption kinetics on activated carbons suitable for gas storage systems* », *Greenhouse Gases Science and Technology*, vol. 7 : 182-201.
- S:T ERIKS AB, 2020, « *Environmental Product Declaration - Reinforced concrete products for traffic, railroad and retaining walls* ».
- STEFFENS A., DINKLER D., et AHRENS H., 2002, « Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n° 6 : 935-941.
- STEINER S., LOTHENBACH B., PROSKE T., BORGSCHULTE A., et WINNEFELD F., 2020, « Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite », *Cement and Concrete Research*, vol. 135 : 106116.
- STEINER S., PROSKE T., WINNEFELD F., et LOTHENBACH B., 2022, « Effect of limestone fillers on CO₂ and water vapour diffusion in carbonated concrete », *Cement*, vol. 8 : 100027.
- STEPHANT S., CHOMAT L., NONAT A., et CHARPENTIER T., 2015, « Influence of the slag content on the hydration of blended cement », in *ICCC 2015-14th International Congress on the Chemistry of Cement*.
- STEPHANT S., 2015, *Étude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires*.

Références bibliographiques

- STOECKLI H.F., KRAEHNBUHL F., et MOREL D., 1983, « The adsorption of water by active carbons, in relation to the enthalpy of immersion », *Carbon*, vol. 21, n° 6 : 589-591.
- TAM V.W.Y., SOOMRO M., et EVANGELISTA A.C.J., 2018, « A review of recycled aggregate in concrete applications (2000–2017) », *Construction and Building Materials*, vol. 172 : 272-292.
- TAM V.W.Y. et TAM C.M., 2007, « Crushed aggregate production from centralized combined and individual waste sources in Hong Kong », *Construction and Building Materials*, vol. 21, n° 4 : 879-886.
- TOPÇU I.B., 1997, « Physical and mechanical properties of concretes produced with waste concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n° 12 : 1817-1823.
- TORRÉNS-MARTÍN D., FERNÁNDEZ-CARRASCO L., et BLANCO-VARELA M. T., 2015, « Thermal analysis of blended cements », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 121, n° 3 : 1197-1204.
- TORRENTI J.M., AMIRI O., BARNES-DAVIN L., BOUGRAIN F., BRAYMAND S., CAZACLIU B., COLIN J., CUDEVILLE A., DANGLA P., DJERBI A., DOUTRELEAU M., FERAILLE A., GUEGUEN M., GUILLOT X., HOU Y., IZORET L., JACOB Y.P., JEONG J., HIU HOONG J.D.L., MAHIEUX P.Y., MAI-NHU J., MARTINEZ H., MEYER V., MORIN V., PERNIN T., POTIER J.M., POULIZAC L., ROUGEAU P., SAADÉ M., SCHMITT L., SEDRAN T., SERENG M., SOIVE A., DOS REYS G.S., et TURCRY P., 2022, « The FastCarb project: Taking advantage of the accelerated carbonation of recycled concrete aggregates », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 17 : e01349.
- TUUTTI K., 1982, *Corrosion of steel in concrete*, Cement-och betonginst.
- UCHIDA S. et HAMADA M., 1928, « Durability test of steel and concrete », *Journal of Architecture and Building Science*, vol. 516 : 1287-1303.
- UNPG, 2017, « *Module d'information environnementale de la production de granulats recyclés* ».
- UZUN B. B., APAYDIN VAROL E., et PÜTÜN E., 2016, « Pyrolysis: a Sustainable Way From Biomass to Biofuels and Biochar », in Bruckman V.J., Apaydin Varol E., Uzun B.B., et Liu J. (dir.), *Biochar*, Cambridge University Press : 239-265.
- VAN GENUCHTEN M.T., 1980, « A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils », *Soil science society of America journal*, vol. 44, n° 5 : 892-898.
- VIEIRA J.P.B., CORREIA J.R., et DE BRITO J., 2011, « Post-fire residual mechanical properties of concrete made with recycled concrete coarse aggregates », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 5 : 533-541.
- VILLAIN G. et THIERY M., 2005, « Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete », *Proceedings of 10 D.B.M.C. Conference on Durability of Building Materials and Components* : 17-20.
- VOGLER N., DRABETZKI P., LINDEMANN M., et KÜHNE H.C., 2022, « Description of the concrete carbonation process with adjusted depth-resolved thermogravimetric analysis », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 147, n° 11 : 6167-6180.
- WANG L., CHEN L., TSANG D.C.W., GUO B., YANG J., SHEN Z., HOU D., OK Y.S., et POON C.S., 2020, « Biochar as green additives in cement-based composites with carbon dioxide curing », *Journal of Cleaner Production*, vol. 258 : 120678.
- WILDMAN J. et DERBYSHIRE F., 1991, « Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors », *Fuel*, vol. 70, n° 5 : 655-661.

Références bibliographiques

- WOOLF D., AMONETTE J. E., STREET-PERROTT F. A., LEHMANN J., et JOSEPH S., 2010, « Sustainable biochar to mitigate global climate change », *Nature Communications*, vol. 1, n° 1 : 56.
- WU B. et YE G., 2017, « Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation », *Construction and Building Materials*, vol. 145 : 52-61.
- XIAO J., LI J., et ZHANG C., 2005, « On statistical characteristics of the compressive strength of recycled aggregate concrete », *Structural Concrete*, vol. 6, n° 4 : 149-153.
- XU G., LV Y., SUN J., SHAO H., et WEI L., 2012, « Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils: Benefits and Environmental Implications », *CLEAN - Soil, Air, Water*, vol. 40, n° 10 : 1093-1098.
- YANG X. et WANG X.Y., 2021, « Strength and durability improvements of biochar-blended mortar or paste using accelerated carbonation curing », *Journal of CO2 Utilization*, vol. 54 : 101766.
- YE G., 2005, « Percolation of capillary pores in hardening cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 1 : 167-176.
- ZHANG C., SONG W., MA Q., XIE L., ZHANG X., et GUO H., 2016a, « Enhancement of CO₂ Capture on Biomass-Based Carbon from Black Locust by KOH Activation and Ammonia Modification », *Energy & Fuels*, vol. 30, n° 5 : 4181-4190.
- ZHANG J., SHI C., LI Y., PAN X., POON C.S., et XIE Z., 2015a, « Influence of carbonated recycled concrete aggregate on properties of cement mortar », *Construction and Building Materials*, vol. 98 : 1-7.
- ZHANG J., SHI C., LI Y., PAN X., POON C.S., et XIE Z., 2015b, « Performance Enhancement of Recycled Concrete Aggregates through Carbonation », *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 27, n° 11 : 04015029.
- ZHANG J. et YOU C., 2013, « Water Holding Capacity and Absorption Properties of Wood Chars », *Energy & Fuels*, vol. 27, n° 5 : 2643-2648.
- ZHANG Y., YE G., et YANG Z., 2020, « Pore size dependent connectivity and ionic transport in saturated cementitious materials », *Construction and Building Materials*, vol. 238 : 117680.
- ZHANG Z., THIERY M., et BAROGHEL-BOUNY V., 2016b, « Investigation of moisture transport properties of cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 89 : 257-268.
- ZHOU Q. et GLASSER F. P., 2000, « Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite », *Advances in Cement Research*, vol. 12, n° 3 : 131-136.
- ZHU B., QIU K., SHANG C., et GUO Z., 2015, « Naturally derived porous carbon with selective metal- and/or nitrogen-doping for efficient CO₂ capture and oxygen reduction », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 9 : 5212-5222.

Annexes

Annexe A. Fiches techniques des ciments utilisés

Ciment Portland CEM I 52.5

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

CIMENTS



LAFARGE
Construire des villes meilleures*

SERVICES EXCLUSIFS 

Centre de Relation Clientèle :

0 825 888 425 Service 0,15 € / min
+ prix appel

USINE DE SAINT PIERRE LA COUR

CEM I 52,5 R CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318

Déclaration de
Performance n°
0333-CPR-4601




CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)				MV (g/cm3)	SSB (cm³/g)	Demande en eau (%)	L*
			1 jour	2 jours	28 jours					
Val. moyenne	125	1	31,2	43,8	68,4		3,14	4735	30,4	61,4
Val. garantie	> 60	< 10		> 28	> 50					

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

	Valeur moyenne	Valeur garantie		Valeur moyenne
SO ₃ (%)	3,6	≤ 4,5	Alcalins équivalents [Na ₂ O + 0,658 K ₂ O] (%)	0,8
Chlorures Cl- (%)	0,05	≤ 0,1	Alcalins actifs [suivant la norme NF P 18-454] (%)	0,8
Perte au feu 950°C (%)	1,5	≤ 5	Vc coefficient de variation des alcalins actifs	0,05
Insolubles (%)	1,0	≤ 5		
S- (%)	0,01	≤ 0,2		

CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :

Clinker Portland Saint Pierre La Cour		98%	Constituant secondaire		2%
C3S + C2S (%)	77		Fines de cuisson		
CaO/SiO ₂	3,1				
MgO (%)	1				
C3S (%)	64				
C2S (%)	13				
C3A (%)	9				
C4AF (%)	9				
			Total des constituants		100%

AUTRES CONSTITUANTS

Gypse (%)	5,3
Agent de mouture ADM834 - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,04
Réducteur de Chrome6 soluble - nature :solide : Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,2

LIVRAISON EN VRAC







Date de révision : 03/01/2018

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de LafargeHolcim Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif, ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de LafargeHolcim Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site internet www.lafarge-france.fr

217

Ciment au laitier CEM III/C



FICHE TECHNIQUE PRODUIT

Mise à jour du 05/01/2023

Ciment de haut fourneau

Fabriqué à LUMBRES



EN 197-1/A1

CEM III/C 32,5 N-LH/SR

01/06/2001

N° de certificat : 0333-CPR-2704

CE+NF

CEM III/C 32,5 N-LH/SR CE PM NF

05/07/1979

NF P15-317

Ciments pour travaux à la mer

PM

 $CE/CE+\ddot{U}$

Ciments à faible chaleur d'hydratation

LH

$$CE/CE+\ddot{U}$$

Ciments courants résistants aux sulfates

SR

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour	—	2 jours	8	7 jours	28	28 jours	41
--------------	---	---------------	---	---------------	----	----------------	----

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre		Sur pâte pure		Sur mortier	
Masse volumique (en g/cm ³) . . .	2,92	Besoin en eau (en %)	32,4	Chal. hydr. 41h (en J/g)	170
Surface massique (en cm ² /g) . . .	4500	Stabilité (en mm)	0,4		
Indice de clarté	78.5	Début de prise (en min)	280		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE (en %)

PAF	INS	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	S--	Cl-	CO2	CaO Libre	Na2O éq totaux
1.2	0.22	31.9	9.9	0.9	45.5	6	2.5	0.61	0.52	0.68	0.29	0.9	0.2	0.92

Composition potentielle du clinker :	C3A	9,4	C3S	60,5	C4AF	10,4
---	-----	-----	-----	------	------	------

Disponibilités : Sac, Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

<u>Constituant</u>		<u>Régulateur de prise</u>	
Clinker (K)	15	Gypse	0,5
Laitier de haut-fourneau (S)	82	Anhydrite	3,7
Schiste calciné (T)	—	Autre sulfate de calcium	—
Pouzzolanes naturelles (P)	—		
Cendres volantes siliceuses (V)	—	<u>Additif</u>	
Cendres volantes calciques (W)	—	Agent de mouture XS231	0,003
Calcaires (L ou LL)	—	NaCl	0,40
Constituants secondaires	3	Sulfate ferreux	0,02

Usine de fabrication



La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part. Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité d'Eqiom.

Annexe B. Teneurs en CO₂ fixé par carbonatation accélérée dans les matériaux de la série CI

Figure B-1 : Teneurs massiques en CO₂ mesurées par ATG dans les échantillons BI et BI-BC aux différents jours de carbonatation.

t (jour)	0	7	14	22	35
CI (%m)	1,1	2,7	3,0	4,5	5,0
CI-BC (%m)	5,1	6,8	9,6	10,1	12,7

Figure B-2 : Teneurs massiques en CO₂ dans les échantillons BI et BI-BC après correction de la teneur initiale (0 jour).

t (jour)	0	7	14	22	35
CI (%m)	0	1,6	1,9	3,4	3,8
CI-BC (%m)	0	1,7	4,5	5,0	7,6

Annexe C. Simulation numérique de la diffusion du CO₂ dans le matériau composite

La simulation numérique de la diffusion du CO₂ dans le matériau composite à l'échelle macroscopique s'est basée sur la méthode des éléments finis en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics. Le modèle numérique considéré pour la simulation est constitué de la matrice cimentaire du matériau composite incorporant une particule de carbone poreux. Pour mieux refléter la rugosité de la surface et la géométrie complexe du carbone, la particule incorporée a été modélisée à partir d'un scan 3D (Figure C-3a). Cette dernière a ensuite été incorporée dans un prisme rectangulaire de dimension 2 x 1 x 0,5 cm constitué d'un maillage de plus d'un million d'éléments, modélisant la matrice cimentaire (Figure C-3b).

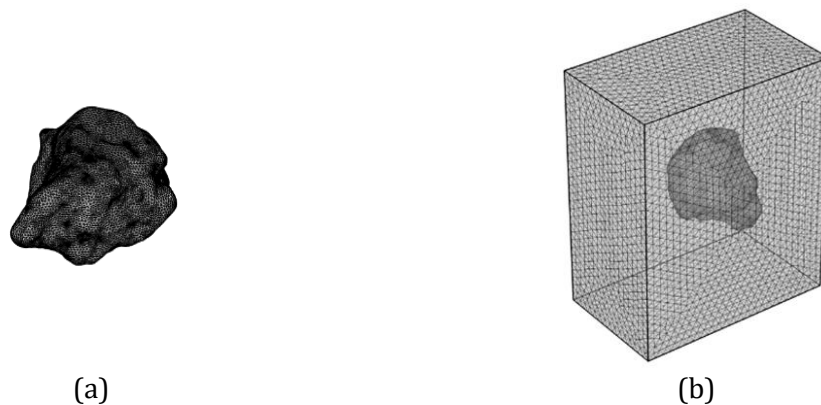


Figure C-3 : Scan 3D de la particule de biochar BC (a) et modèle numérique matériau composite avec le BC (b).

La simulation se base sur un flux de CO₂ appliqué depuis la surface et traversant l'échantillon de manière unidirectionnelle, permettant d'appliquer les conditions de symétrie sur le modèle. Les conditions aux limites sont imposées uniquement sur un côté de l'échantillon avec une concentration en CO₂ de 1%. Le côté opposé est laissé libre permettant de diriger la propagation du flux de CO₂ suivant le gradient de concentration formé. Le gradient de concentration de CO₂ dans la matrice cimentaire est ici modélisé suivant la méthode des éléments finis en considérant les équations dépendantes du temps pour la carbonatation de la pâte de ciment (impliquant la composante diffusionnelle et les réactions avec les hydrates) telles que proposées par Jeong et al [Jeong *et al.*, 2022]. Pour la modélisation, la propagation du CO₂ à l'intérieur de la particule de carbone est considérée comme quasi instantanée du fait d'un coefficient de diffusion jugé largement supérieur en comparaison de la matrice cimentaire. Aussi la concentration en CO₂ en entrée de la particule est pratiquement la même qu'en sortie, donnant un flux quasiment égal à zéro dans le carbone. L'évolution de la concentration en CO₂ dans l'échantillon est ici simulée pour une durée totale de 10 heures.

Annexe D. Teneurs en CO₂ fixé par carbonatation accélérée dans les mortiers série MIII

Figure D-4 : Teneurs massiques en CO₂ mesurées par ATG dans les échantillons de la série MIII.

t (jour)	0	7	14	22
MIII (%m)	8,3	12,8	13,3	14,4
MIII-BC (%m)	10,7	12,2	14,3	15,4
MIII-CA1 ₃	10,8	13,9	15,1	15,1
MIII-CA1 ₄	9,7	13,6	15,2	15,6
MIII-CA2 _{3.5}	9,0	13,9	14,7	16,4
MIII-CA2 _{2.4}	9,1	13,9	14,7	15,3

Figure D-5 : Teneurs massiques en CO₂ mesurées par ATG dans les échantillons de la série MIII après correction de la teneur initiale (0 jour).

t (jour)	0	7	14	22
MIII (%m)	0	4,4	5,2	6,0
MIII-BC (%m)	0	1,9	3,7	4,5
MIII-CA1 ₃	0	3,6	4,5	5,1
MIII-CA1 ₄	0	3,8	5,4	5,6
MIII-CA2 _{3.5}	0	4,3	5,6	6,8
MIII-CA2 _{2.4}	0	4,4	5,4	6,6

Matthieu MESNAGE

UTILISATION DU CARBONE POREUX POUR AMÉLIORER LA CAPTURE ET LE STOCKAGE DU CO₂ DANS LES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION À BASE DE CIMENT

Dans cette thèse, l'utilisation de carbone poreux a été étudiée pour améliorer la cinétique de carbonatation des matériaux cimentaires et pour accroître les quantités de CO₂ capturées. Les carbones poreux étudiés ont été incorporés dans des formulations de mortier et de béton utilisant du ciment portland ou de laitier, et des granulats de béton recyclés (GBR). Avec ces formulations, l'incidence de l'ajout des carbones poreux sur le développement de la porosité de la matrice cimentaire et sur la carbonatation a été étudiée et comparée aux résultats sur des formulations de référence sans carbone poreux. Les propriétés texturales des carbones avec des grands volumes de pores de différentes tailles ont permis l'adsorption de volumes importants de CO₂ ainsi que l'absorption d'eau liquide. Grâce à cette dernière propriété, une imbibition préalable des carbones incorporés a permis d'augmenter la disponibilité en eau dans la matrice cimentaire durant l'hydratation et d'accroître la porosité capillaire et la perméabilité en comparaison des matériaux de référence. Les essais de carbonatation réalisés ensuite ont alors donné de meilleurs résultats en termes de cinétique de carbonatation et de CO₂ capturé sur les matériaux avec les carbones poreux. Ceux-ci se sont expliqués par le développement accru de la porosité capillaire et par un effet synergique des carbones améliorant la diffusion du CO₂ plus en profondeur dans le matériau, entraînant des teneurs en CO₂ fixé par carbonatation plus élevées que les matériaux de référence sur une même échelle de temps. Suivant ces effets bénéfiques sur la carbonatation, l'analyse de cycle de vie des matériaux développés a été réalisée pour évaluer l'empreinte carbone globale de leur fabrication et de leur utilisation pour la construction d'un bâtiment. L'étude a montré que les émissions en CO₂ des matériaux fabriqués avec du ciment au laitier, des GBR et d'un carbone poreux type biochar, sont en principe inférieures aux quantités totales de CO₂ incorporées dans les matériaux au bout de la durée de service du bâtiment. Dans ces conditions, les matériaux incorporant du carbone poreux se comportent comme des puits de carbone sur le long terme, ouvrant sur de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux de construction aux capacités dépolluantes.

Mots clés : béton, carbone poreux, CO₂, carbonatation, empreinte carbone

USING POROUS CARBON TO IMPROVE CO₂ CAPTURE AND STORAGE IN CEMENT-BASED CONSTRUCTION MATERIALS

In this thesis, the use of porous carbon was studied to enhance the kinetics of carbonation of cementitious materials and to increase their CO₂ uptake. The studied porous carbons were incorporated in concrete and mortar formulations using Portland or slag cement, and recycled concrete aggregates (RCA). With these formulations, the effects on the development of the cement matrix porosity and on the carbonation were studied and compared to the results obtained on formulations without porous carbon. The textural properties of the carbons with high pore volumes of different size allowed the adsorption of important volumes of CO₂ alongside the absorption of liquid water. Thanks to this latter property, a pre-soaking of the carbons allowed to increase the water availability in the cement matrix during hydration, enhancing the capillary porosity and permeability compared to the reference materials. The carbonation tests carried out on the materials containing the carbon particles then showed better results in terms of carbonation kinetics and CO₂ uptake. They were explained by the higher development of the capillary porosity and through synergistic effects of the carbons enhancing the CO₂ diffusion deeper in the material, leading to higher CO₂-uptake compared to the reference materials on the same time scale. Through those beneficial effects on the carbonation, life cycle analysis was performed on the developed materials for evaluating their global carbon footprint from their manufacture and use for the construction of a building. The study showed the CO₂ emissions for the manufacture with slag cement, RCA, and porous biochar as carbon, were in principle, inferior to the total CO₂ amounts incorporated in the materials at the end of the building service life. In those conditions, the materials incorporating porous carbon behave as carbon sinks on the long term, opening new prospects for the development of more sustainable building materials having depolluting properties.

Keywords : concrete, porous carbon, CO₂, carbonation, carbon footprint



CEMHTI, UPR CNRS 3079, 1 Avenue de la Recherche Scientifique, 45100 Orléans
IRC, ESTP, 28 Avenue du Président Wilson, 94230 Cachan

