

# Mécanismes physico-chimiques impliqués dans la stabilité d'un agglomérat sédimentaire innovant formé par électrolyse de l'eau en milieu marin

Louis ZADI<sup>1,2,3</sup>

1. La Rochelle Université, LaSIE, UMR 7356 CNRS, Avenue Michel Crépeau, 17000 La Rochelle, France.

2. CEREMA, UMR 7329 GEOAZUR, Aix-en-Provence, France

3. GEOCORAIL, 4 rue Gaston Castel, 13016 Marseille, France

**RESUME :** Breveté par l'entreprise Geocorail SAS, le matériau Geocorail est un agglomérat sédimentaire formé par polarisation cathodique par courant imposé appliquée sur une grille enterrée dans des sédiments marins. L'objectif de cette étude est d'apporter des réponses relatives à la stabilité de ce matériau innovant une fois le courant de polarisation arrêté. Deux protocoles expérimentaux ont alors été mis en place. Des analyses de porosimétrie, de DRX couplé à l'ATG/DTG et de DRIFT ont ensuite été réalisées pour le suivi de l'évolution de leurs propriétés. L'étude du matériau réduit en poudre a révélé la formation de phases métastables de carbonates de calcium, phases non observées sur les blocs, comme précurseur à la précipitation de l'aragonite. Les analyses sur les blocs ont montré que la précipitation des carbonates de calcium s'effectue au détriment de la dissolution de la brucite avec un taux de substitution massique inférieur à 1. La comparaison de ces résultats à un modèle thermodynamique simple souligne que les mécanismes d'évolution y sont essentiellement contrôlés par la diffusion. De manière plus générale, le matériau est stable en eau de mer après 18 mois d'immersion, stabilité justifiée par une faible variation de la porosité. Ces conclusions pourront être évaluées par des travaux sur des matériaux formés en milieu naturel et pendant une durée de polarisation supérieure à 10 mois.

**Mots-clefs** Geocorail, stabilité chimique, aragonite, brucite

## I. INTRODUCTION

Les effets de l'érosion côtière liée au changement climatique et à la multiplicité des activités anthropiques telles que l'extraction de sable de construction ont conduit des dernières décennies à multiplier les efforts de recherche pour trouver des solutions pérennes aux aléas associés à ce phénomène (recul du trait de côte, submersion des ouvrages hydrauliques). Afin de limiter l'occurrence de ces aléas, les collectivités se tournent généralement vers des solutions telles que la construction d'ouvrages en enrochement (digues et épis). L'impact environnemental lié à la construction de ces ouvrages, en lien avec l'approvisionnement, le transport et la mise en place des enrochements, n'est pas négligeable (CETMEF, 2009). De plus, les coûts d'entretien sont parfois élevés. En effet, ces ouvrages sont également sujets à des mouvements de blocs rocheux, à des phénomènes d'érosion interne ou d'affouillement en pied d'ouvrage. Leur stabilité à long terme

peut alors être fragilisée surtout dans les environnements à forte dynamique côtière. C'est dans un tel contexte que l'entreprise Geocorail SAS propose une solution innovante pour le renforcement des ouvrages en enrochement sans apport supplémentaire de blocs rocheux. Elle repose sur la polarisation cathodique, au moyen de courant électrique de faible intensité (de l'ordre de quelques mA), d'une grille placée dans un environnement marin. Les réactions électrochimiques de réduction de l'oxygène (ou de l'eau) conduisent à la précipitation de dépôt calco-magnésien essentiellement composé de brucite ( $Mg(OH)_2$ ) et d'aragonite ( $CaCO_3$ ). Ce principe est largement référencé dans la littérature (Deslouis *et al.*, 2000; Akamine *et al.*, 2004; Park, Lee and Lee, 2021). Il est souvent connu sous la dénomination Biorock® ou encore "seacrete" en référence à l'origine de ce matériau (eau de mer) et à sa résistance mécanique proche de celle des bétons (Johra *et al.*, 2021). Notons toutefois que dans le cas des différentes applications seacrete ou Biorock®, la grille métallique est immergée en mer. Le matériau formé est donc uniquement constitué de la grille servant de cathode et de dépôt calco-magnésien. Dans le cas particulier du Geocorail, la grille est enterrée dans les sédiments marins, ce qui permet une agglomération de ceux-ci dans le voisinage immédiat de la grille par le dépôt calco-magnésien produit. Il y a donc formation d'un matériau semblable à un béton dont la vitesse de croissance est estimée entre 2 et 4 mm/mois pour une puissance de 3 à 5 Watts par  $m^2$  de surface au sol (Carré *et al.*, 2020).

Bien que des travaux de recherche aient été menés pour l'amélioration de la formation de ce matériau (Zanibellato, 2016) et pour sa caractérisation mécanique (Carré *et al.*, 2020), les mécanismes de croissance ainsi que son évolution dans le temps en l'absence de courant électrique, c'est-à-dire sa durabilité, restent encore très peu connus. C'est dans ce cadre que des recherches ont été initiées par l'entreprise Geocorail SAS, en collaboration avec le LaSIE et le CEREMA Méditerranée, à travers une thèse Cifre. Cette dernière s'articule autour de la compréhension des mécanismes de transport réactifs en milieu poreux en présence de champ électrique, pour ce qui concerne la formation du matériau, et les mécanismes contrôlant l'évolution du matériau en environnement agressif, en l'absence de courant électrique.

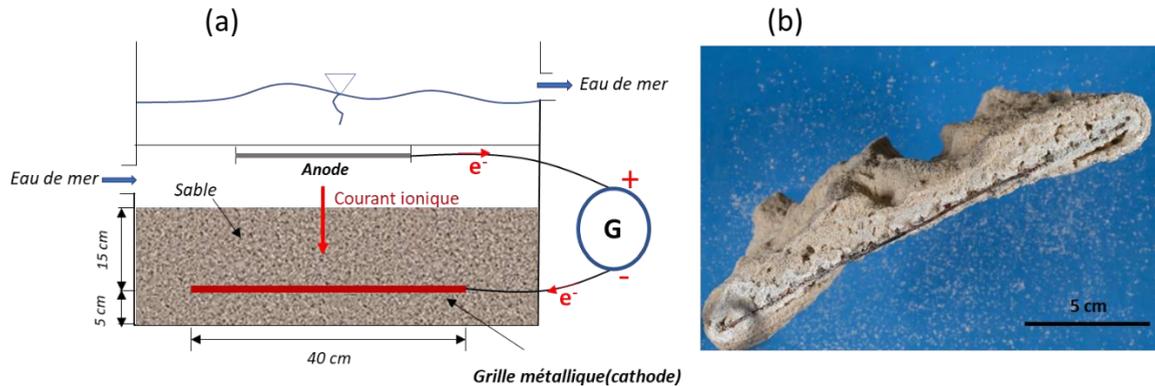
Le présent document se consacre à la seconde problématique dont les recherches se justifient par des enjeux à la fois économiques et environnementaux. En effet, le matériau étant formé par injection de courant électrique, le bilan énergétique dépend de la durée de polarisation qui doit être minimisée pour réduire son impact environnemental. En outre, le dépôt calco-magnésien servant de liant est composé d'aragonite et de brucite. Ce second minéral étant instable en eau de mer, la matrice cimentaire pourrait se dissoudre et provoquer une dégradation des propriétés physiques et mécaniques du matériau. Cette étude de durabilité a donc aussi pour but de comprendre ces mécanismes pour une optimisation du procédé et prédire les propriétés mécaniques à l'abandon du matériau, c'est-à-dire lorsque le courant de polarisation est arrêté.

Pour l'étude de la durabilité, deux protocoles ont été mis en œuvre à partir de matériaux formés en laboratoire. La présente étude, précédée du détail du procédé de formation des matériaux utilisés, expose ces deux protocoles, ainsi que les principaux résultats obtenus.

## II. Procédé de formation des matériaux étudiés

Les tests de formation du matériau ont été réalisés en laboratoire, dans des bacs de dimension 40x40x80 cm remplis par du sable siliceux de granulométrie comprise entre 200 et 800  $\mu m$  et dont la porosité initiale est estimée à 45%. La formation du matériau est assurée par la polarisation

cathodique d'une grille en acier d'environ 900 cm<sup>2</sup> et de mailles d'ouverture carré de 1,3 cm de côté. Cette grille, polarisée à partir d'un régulateur électrique, a été enterrée dans le sable saturé en eau de mer naturelle (méditerranée), pompée avec un débit régulé par une électrovanne. Le protocole de formation est schématisé à la figure 1.a.



**Figure 1: Illustration du protocole expérimental : (a) schéma de principe du procédé de formation du Geocorail en laboratoire, (b) échantillon de Geocorail formé après 10 mois de polarisation.**

La figure 1.b présente l'un des matériaux obtenus après 10 mois de polarisation. On remarque les multiples grains de silice sur le fond de la photographie, illustrant le caractère friable des matériaux étudiés. Six densités de courant de polarisation différentes (de l'ordre du mA/m<sup>2</sup>) ont été testées. Le procédé étant confidentiel, les valeurs de densités de courant réellement utilisées ne peuvent être révélées. Celles-ci sont présentées sous la forme de Densité Relative de Courant (DRC), déterminée à partir de l'équation 1 suivante :

$$j = \frac{j_r}{j_0} \quad (1)$$

Avec  $j_r$  et  $j_0$  exprimées en A/m<sup>2</sup>, respectivement la densité de courant réel et une densité de courant arbitraire de sorte que la DRC soit en grandeur adimensionnelle. Les DRC des différents matériaux (Mat 1 à 6) ainsi que leurs caractéristiques initiales sont données dans le tableau 1. Ces matériaux présentent une porosité entre 24 et 38% avec une tendance croissante en fonction de la DRC. De même que les résultats obtenus par Carré et al. (2020), ces matériaux formés en laboratoire, pendant 10 mois de polarisation, présentent une épaisseur et une masse croissante en fonction de la DRC (1 à 4 mm/mois).

### III. Protocoles d'étude de la durabilité

Des études de durabilité ont été antérieurement réalisées par Zanibellato (2016) sur la poudre et sur des blocs de dépôt calco-magnésien pur. Ces études ont cependant été réalisées dans des conditions environnementales peu maîtrisées (température et pression partielle de CO<sub>2</sub>). De plus, ces travaux ne prennent pas en compte la structure globale du matériau qui peut faire intervenir d'autres mécanismes dans son évolution. De ce fait, on peut en toute légitimité s'interroger sur l'extrapolation des résultats au cas du Geocorail. Deux protocoles ont donc été mis en place, le premier étant relatif à l'évolution de la poudre de ce matériau en environnement contrôlé (Mat 6), ce qui permet de s'affranchir des phénomènes de transfert et ainsi de prédire plus facilement

l'évolution du matériau à partir de modèles numériques simples. Le second est plus complet et porte sur le matériau sous forme de blocs (Mat 1 à 5). Les masses de matériaux immergés en solution varient de 50 à 300 g en fonction de la DRC. Leurs propriétés initiales et finales ont été déterminées par analyses par saturation en eau en chambre sous vide (porosité et masse volumique apparente) et par analyses minéralogiques par couplage de la DRX (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54\text{\AA}$ ), et de l'ATG/DTG.

**Tableau 1:** Caractéristiques initiales des valeurs de Densité Relative de Courant (DRC) analysées

Matériaux		Mat 1	Mat 2	Mat 3	Mat 4	Mat 5	Mat 6
DRC		2,70	4,05	5,40	6,75	8,10	13,5
Porosité $\phi$ (%)		24,1 $\pm$ 1,0	30,0 $\pm$ 1,1	31,4 $\pm$ 0,0	33,3 $\pm$ 0,0	32,3 $\pm$ 0,0	37,9 $\pm$ 2,2
Composition minéralogique (%)	Silice	66,7 $\pm$ 3,2	75,9 $\pm$ 2,7	76,5 $\pm$ 1,2	79,1 $\pm$ 2,6	80,9 $\pm$ 1,2	87,9 $\pm$ 0,6
	Brucite	30,9 $\pm$ 2,5	22,1 $\pm$ 2,3	21,5 $\pm$ 0,9	19,4 $\pm$ 2,3	17,5 $\pm$ 1,1	11,5 $\pm$ 0,5
	Aragonite	2,3 $\pm$ 0,7	2,0 $\pm$ 0,4	2,0 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1

#### A. Protocole sur la poudre de Geocorail

Un échantillon du Matériau 6 a été broyé à environ 80  $\mu\text{m}$  et 200 mg de la poudre obtenue ont été immergés dans 200  $\text{cm}^3$  de solution d'eau de mer à température constante (25°C) pendant 5 jours dans une cellule à double paroi. La solution a été agitée à 450 tr/min et la pression partielle de CO<sub>2</sub> de la pièce était globalement constante (450 ppm). Le pH de la solution ainsi que la conductivité ont été suivis au cours du temps. L'évolution de la composition chimique a été suivie par répétition de ce procédé à 5 reprises, chaque répétition correspondant à une durée d'immersion donnée (1, 24, 48, 72 et 120 heures). A la fin de chacune de ces échéances, la solution a été filtrée au moyen d'un papier filtre de 0.54  $\mu\text{m}$  de porosité. La poudre résiduelle obtenue a été séchée à 105°C dans une étuve pendant 1 h et caractérisée par DRX/ATG. Des analyses DRIFT ont également été couplées aux analyses minéralogiques afin de mieux comprendre les résultats obtenus. Ces résultats expérimentaux ont enfin été comparés à un modèle numérique réalisé à partir du code de calcul Phreeqc (version 3) associé à la base de données Thermoddem (Blanc *et al.*, 2012). Les équations de dissolution ainsi que les constantes d'équilibre utilisées sont mentionnées ci-dessous :



#### B. Protocole sur blocs de Geocorail

Dans le cas de l'étude de la durabilité du matériau sous forme de blocs d'environ 2 à 5 cm d'épaisseur (fonction de la densité de courant), quatre échantillons ont été prélevés sur chacun des matériaux sélectionnés puis immergés en eau de mer naturelle méditerranéenne avec renouvellement continue de la solution. Les échantillons ainsi immergés, en l'absence de courant

électrique, sont respectivement récupérés après 7, 12, 15 et 18 mois et sont caractérisés par analyses pétrophysiques et minéralogiques en suivant le même protocole que lors de leur caractérisation à l'état initial.

#### IV. Résultats et discussion

##### A. Durabilité sur poudre

Les résultats obtenus montrent que le processus de dissolution de la poudre du matériau étudié s'effectue en 3 phases principales (figure 2.a) : une croissance très rapide du pH et de la conductivité durant la première heure d'immersion, puis une décroissance de ces deux paramètres, et enfin une stabilisation au bout de 48 h d'immersion. Le pH et la conductivité ionique de la solution évoluent dans le même sens, avec cependant un déphasage temporel du pH par rapport à la conductivité qui semble d'ailleurs croître de nouveau en fin d'expérimentation. Ces résultats sont corrélés aux analyses DRX (figure 2.b) qui ont révélé une décroissance des pics de brucite (dissolution) et une croissance des pics d'aragonite (précipitation). Ces analyses mettent toutefois en évidence la formation de phases minérales non clairement identifiées. Les résultats sont également en adéquation avec les courbes de DTG dont les pics évoluent en sens inverse et correspondent à la dissolution et à la précipitation de phases minérales (figure 3). Ces courbes mettent initialement en évidence deux pics situés entre 320 et 470°C et entre 630°C et 680°C, correspondant respectivement à la brucite et à l'aragonite. Ces pics évoluent inversement en fonction du temps tout en se déplaçant vers des températures plus faibles jusqu'en dehors des plages de température attendues pour les formes cristallines de ces phases, surtout en ce qui concerne l'aragonite.

En supposant que ces pics correspondent à la brucite et à l'aragonite, les résultats montrent une rapide décroissance de la masse de brucite dès la première heure, variant de 11,5% à 1,8%, puis une stabilisation de celle-ci après 48 heures d'immersion à une proportion d'environ 3%. L'aragonite (du moins la phase supposée comme telle) connaît une variation moins rapide qui pourrait s'expliquer par une cinétique de précipitation moins rapide que la dissolution de la brucite. Sa proportion massique croît graduellement de 0,5% à plus de 22% en 48 heures d'immersion et semble se stabiliser à partir de cette échéance (figure 3.b). La masse d'aragonite totale déterminée après 120 h d'immersion serait de 52,1 mg avec une incertitude maximale de 8,4 mg. Les simulations thermodynamiques révèlent cependant des résultats totalement différents sanctionnés par une dissolution totale de la brucite et une masse d'aragonite de 37,8 mg à l'équilibre thermodynamique. Cette confrontation avec le modèle numérique montre que, contrairement aux observations expérimentales, le système n'est pas à l'équilibre au bout de 48 heures d'immersion. Ces analyses permettent de formuler une nouvelle hypothèse de la formation de phases métastables hydratées, comme précurseur de la précipitation de l'aragonite à plus long terme. Outre le déplacement des pics des courbes de DTG et l'observation de phases non identifiées par analyse DRX, cette hypothèse semble se confirmer par des analyses DRIFT (données non présentées ici). Ces analyses ont en effet révélé la présence de forme hydratées de carbonate de calcium par comparaison des longueurs d'onde de vibration et des produits de solubilité aux données de la littérature (Clarkson, Price and Adams, 1992; Rodriguez-Blanco, Shaw and Benning, 2011).

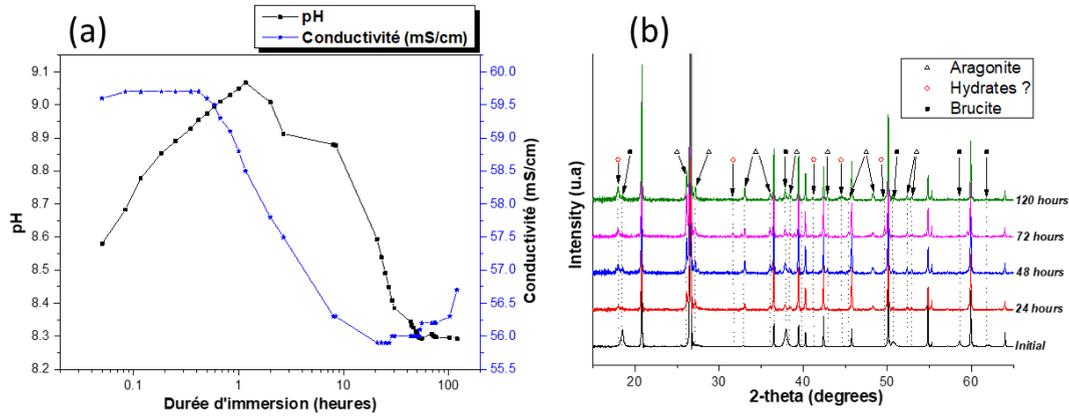


Figure 2: Evolution du pH et de la conductivité ionique de la solution après 120h d'immersion (a) et diffractogrammes des différentes échéances d'analyse (b)

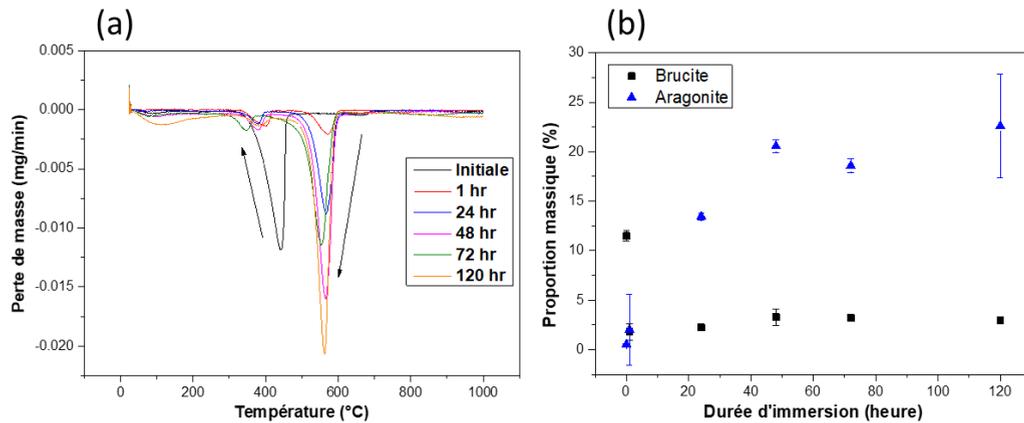


Figure 3: Résultats de quantification minéralogique : courbe de DTG obtenus après diverses échéances (a), évolution des proportions massiques de brucite et d'aragonite associées (b)

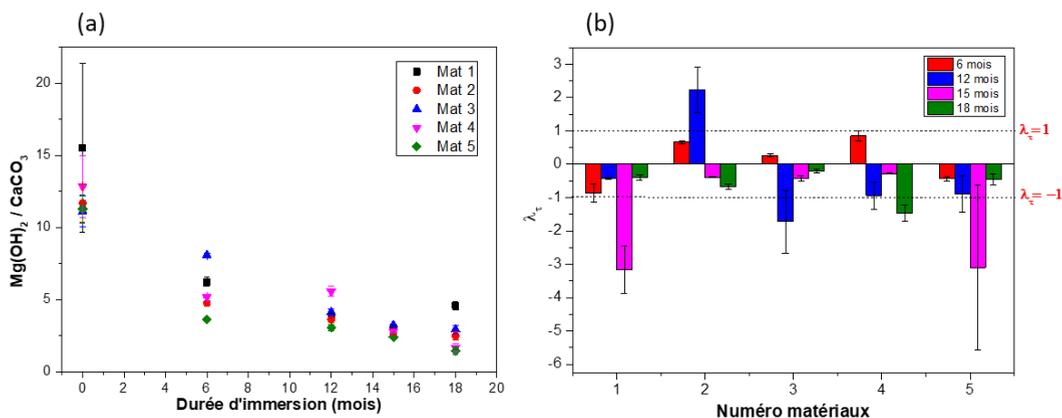
## B. Etude sur blocs

Les résultats d'analyse pétrographique ont montré que l'évolution des blocs se caractérise par une quasi stabilité de la porosité avec une variation inférieure à 5% après 18 mois d'immersion pour la plupart des matériaux (tableau 2). Cette variation s'explique entre autres par l'hétérogénéité spatiale des propriétés physiques et minéralogiques initiales des matériaux étudiés, en particulier en ce qui concerne l'aragonite. De manière plus générale, l'évolution des blocs de Georail est qualitativement différente de celle de la poudre, car les analyses en ATG sur les blocs ont montré qu'aucune formation de phases métastables n'est observée. En outre, l'évolution de ce matériau dans les conditions d'abandon est qualitativement similaire à celle d'un bloc de dépôt calco-magnésien pur avec une dissolution de la brucite au profit d'une précipitation de l'aragonite (Zanibellato, 2016). Ceci est matérialisé sur la figure 4.a par une réduction du rapport massique de ces deux phases. Les cinétiques de dissolution sont cependant plus rapides dans le cas du Georail. Cette différence s'explique par la précipitation du dépôt en couches successives. Cette précipitation distale étant moindre dans les matériaux formés, l'effet barrière de la couche d'aragonite externe

n'est pas assurée. Les mécanismes de dissolution sont dès lors essentiellement contrôlés par la diffusion, tout de même assez rapide en lien avec une porosité initiale élevée et une forte connectivité des pores. Cette diffusivité élevée devant la cinétique de précipitation de l'aragonite induit une faible disponibilité des ions hydroxydes libérés par la dissolution de la brucite et nécessaires pour le déplacement de l'équilibre calco-carbonique. La perte des ions hydroxydes en solution permet d'expliquer la faible valeur du taux de substitution  $\lambda_t$ , c'est-à-dire le rapport de la masse d'aragonite formée et de celle de brucite dissoute. La figure 4.b montre en effet que ce taux est inférieur à 1 contrairement au modèle thermodynamique qui prédit un taux de 1.6 à l'équilibre. Bien que ce taux soit faible, la forme asymptotique du rapport massique des phases montre que la dissolution est de plus en plus faible avec le temps, soutenue par une précipitation de l'aragonite réduisant les vitesses de diffusion. Ces analyses sont toutefois entachées d'incertitudes liées entre autres à la friabilité de surface des matériaux, et directement associée au faible contenu cimentaire dans les zones éloignées de la grille. Ceci est liée principalement à la faible durée de polarisation utilisée pour la formation des matériaux étudiés, ce qui montre que la durée de formation doit être étendue au-delà de 10 mois pour l'obtention de matériaux plus résistants et plus stables à l'abandon.

**Tableau 2 : Variation moyenne de la porosité des matériaux après 18 mois d'immersion (par rapport à la porosité initiale)**

	Mat 1	Mat 2	Mat 3	Mat 4	Mat 5
<b>Variation de Porosité (%)</b>	8,6 ± 5,9	3,4 ± 2,8	2,1 ± 1,6	4,6 ± 2,9	2,5 ± 1,0



**Figure 4 : Evolutions du rapport massique des phases cimentaires (a) et du taux de substitution ( $\lambda_t$ ) (b)**

## V. Conclusion

La durabilité du matériau Georail ne peut se résumer à celui de sa masse cimentaire et encore moins à celle de la poudre de matériaux. En effet, la précipitation de phases métastables de carbonate de calcium au sein de la poudre, dès les premières heures de l'immersion, a permis de montrer que les mécanismes mis en jeu au cours de l'évolution du matériau à court et à moyen terme sont différents. De plus, les cinétiques de dissolution sont différentes par rapport à celle du bloc de dépôt et se soldent par une substitution massique de brucite en aragonite inférieure à 1. Ce

faible taux de substitution a permis de montrer, en comparaison à un modèle thermodynamique, que l'évolution minéralogique des matériaux Geocorail est essentiellement lié à une diffusion très rapide au sein du matériau après l'arrêt de la polarisation. La faible variation de la porosité et de la masse volumique est déjà une bonne indication de la stabilité minéralogique de ces matériaux dont l'évolution asymptotique du rapport massique des phases traduirait une stabilité à partir de 12 mois d'immersion en eau de mer naturelle. Enfin, la durée de polarisation de 10 mois semble insuffisante pour garantir la fiabilité des résultats en lien avec la friabilité de surface de ces matériaux après cette durée de polarisation. La présente étude ayant cependant portée sur des matériaux formés en laboratoire, des tests doivent être réalisées sur des matériaux formés en milieu naturel pour l'obtention de données plus conformes au procédé.

## REFERENCES

- Akamine, K. *et al.* (2004) 'Corrosion Protection of Steel by Calcareous Electrodeposition in Seawater ( Part 5 )', 501, pp. 495–501.
- Blanc, P. *et al.* (2012) 'Thermodem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials', *Applied Geochemistry*, 27(10), pp. 2107–2116. doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.06.002.
- Carré, C. *et al.* (2020) 'Electrochemical limestone synthesis in seawater binds metal grids and sediments for coastal protection', *Environmental Chemistry Letters*, 18(5), pp. 1685–1692. doi: 10.1007/s10311-020-01019-4.
- CETMEF (2009) 'l'utilisation des enrochements pour les ouvrages hydrauliques, Version française du Rock Manual', in CETMEF (ed.) *Guide Enrochement*. Compiègne, p. 52.
- Clarkson, J. R., Price, T. J. and Adams, C. J. (1992) 'Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate', *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88(2), pp. 243–249. doi: 10.1039/FT9928800243.
- Deslouis, C. *et al.* (2000) 'Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)<sub>2</sub> without CaCO<sub>3</sub>', *Electrochimica Acta*, 45(11), pp. 1837–1845. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00403-X.
- Johra, H. *et al.* (2021) 'Thermal , moisture and mechanical properties of Seacrete : A sustainable sea-grown building material', *Construction and Building Materials*, 266, p. 121025. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121025.
- Park, J. M., Lee, M. H. and Lee, S. H. (2021) 'Characteristics and crystal structure of calcareous deposit films formed by electrodeposition process in artificial and natural seawater', *Coatings*, 11(3). doi: 10.3390/coatings11030359.
- Rodriguez-Blanco, J. D., Shaw, S. and Benning, L. G. (2011) 'The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite.', *Nanoscale*, 3(1), pp. 265–271. doi: 10.1039/c0nr00589d.
- Zanibellato, A. (2016) *Synthèse et études physico-chimiques d' un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*, *Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (SI-MMEA)*. La Rochelle Université.