

Formation d'un agglomérat calcomagnésien en écoulement à base de granulats recyclés pour la protection côtière.

C. Marais

LaSIE, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, UMR 7356 CNRS, La Rochelle Université, La Rochelle, France

RESUME

Cette étude porte sur la formation d'un agglomérat calcomagnésien (AG), un éco-matériau formé à partir d'un dépôt calcomagnésien (DC) composé de CaCO_3 et de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de la valorisation de ressources locales recyclées sous la forme de granulats recyclés (GR), destiné à la consolidation des zones côtières partiellement immergées. Deux axes majeurs ont été étudiés à savoir : (1) l'étude du mécanisme de croissance de l'agglomérat sous un écoulement d'eau de mer ; (2) l'étude de la dissolution partielle des GR au contact de l'eau de mer sur la formation et la nature du DC. Le développement d'un système d'écoulement d'eau de mer au contact d'une grille polarisée (cathode), enfouie dans des GR a permis de montrer qu'il était possible de précipiter un DC pour former des agglomérats en dehors des zones d'immersion. Bien que la croissance des agglomérats formés en écoulement reste néanmoins plus faible qu'en immersion, leurs propriétés physiques sont similaires. Les caractérisations physico-chimiques menées sur le DC formé ont montré que l'écoulement d'eau de mer et la présence des GR favorisent la précipitation de carbonates de calcium (CaCO_3). Au-delà de l'effet de l'écoulement, la dissolution des hydrates de la matrice cimentaire contenue dans les GR, se traduit par la libération d'ions pouvant favoriser la précipitation majoritaire de carbonates de calcium.

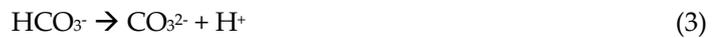
Mots-clés : dépôt calcomagnésien, écoulement, granulats recyclés, réactivité, CaCO_3

I. INTRODUCTION

L'érosion du littoral est un phénomène d'origine naturelle qui engendre des conséquences environnementales, économiques et sociales significatives, telles que la détérioration des écosystèmes ou encore, la destruction d'habitations et d'infrastructures côtières. L'intensification de ce phénomène, principalement attribuée au réchauffement climatique (tempêtes, inondations) et l'accélération de la montée du niveau des océans, estimée à près d'1m d'ici 2100 (GIEC, 2023), constitue un risque majeur pour les populations vivant près du littoral, en particulier sur les côtes françaises où plus de 10% des Français sont confrontés aux risques littoraux (Cerema REM, 2022). Bien que des aménagements littoraux, tels que des digues, ont été mis en place pour garantir la sécurité de la population. Ces infrastructures nécessitent des ressources naturelles importantes et impliquent des coûts financiers et environnementaux élevés vis-à-vis de leur construction et leur entretien (Lenk et al., 2017). Dans cette optique, la communauté scientifique et les entreprises développent actuellement des solutions alternatives plus respectueuses de l'environnement et moins coûteuses (Black and Mead, 2004; D'Alessandro et al., 2020; Kiran et al., 2018). Parmi celles-ci, un processus basé sur l'électrolyse de l'eau de mer, développé par l'entreprise française SEACURE et étudié au laboratoire LaSIE (La Rochelle Université) est utilisé pour renforcer les infrastructures côtières existantes (Alaric Zanibellato, 2016; Zadi et al., 2023).

Ce processus électrochimique, issu de la protection cathodique, implique l'électrolyse de l'eau de mer à la surface d'un métal. Cela consiste en l'application d'un courant cathodique à travers une structure métallique en contact avec un électrolyte conducteur, que constitue l'eau de mer. Dans un environnement marin, le courant électrochimique induit la réduction de l'oxygène et de l'eau (Eqs 1 et

2) à l'interface métal/eau. Cela entraîne une augmentation du pH interfacial et un déplacement de l'équilibre calco-carbonique vers la formation d'ions carbonates (CO_3^{2-}) (Eq. 3) (Carré et al., 2020b; Rousseau et al., 2010).



Par association avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} déjà présents dans l'eau de mer, il s'en suit la précipitation d'un dépôt calcaire dit « dépôt calcomagnésien » (DC) composé de carbonate de calcium (Eq. 4) (pH précipitation = 8,3 ((Stumm and Morgan, 1996)), et d'hydroxyde de magnésium (pH précipitation = 9,3 (Deslouis et al., 2000)), communément appelé brucite (Eq. 5) (Barchiche et al., 2003; Carré et al., 2020b; Deslouis et al., 2000), à la surface du métal à protéger. Ce dépôt joue le rôle de liant et va venir lier les sédiments ou les matériaux naturels avoisinant pour former un agglomérat calcomagnésien (AG), censé garantir la durabilité des structures côtières telles que le pied d'une digue (Alaric Zanibellato, 2016; Carré et al., 2020a; Zadi et al., 2023). Les études relatives à la formation de l'AG ont essentiellement porté sur des structures métalliques enfouies dans les sédiments marins, c'est-à-dire au niveau des zones basses des infrastructures qui sont en grande partie immergées. Pour les zones partiellement immergées ou soumises aux marées (falaises, partie haute des infrastructures), ce procédé est difficilement applicable. Pour cela, un dispositif expérimental permettant un écoulement d'eau de mer a été spécialement développé au sein du laboratoire LaSIE, pour permettre la formation d'un agglomérat destiné à renforcer ces zones, tout en assurant la continuité électrochimique.

En plus du dispositif expérimental, l'utilisation de Granulats Recyclés (GR) produits à partir de déchets inertes du BTP (Bâtiment et Travaux Publics), en guise de matériaux d'apport (alternative aux sédiments marins et matières premières naturelles), pourrait offrir des perspectives intéressantes à la gestion des ressources tant sur le plan économique qu'environnemental en réduisant l'empreinte carbone liée au transport des matières premières et en contribuant à la préservation des ressources naturelles. Par ailleurs, les GR sont des matériaux multicomposants principalement constitués de matériaux à base de ciment (Rc) (Turcry et al., 2016), lesquels sont susceptibles, via les hydrates cimentaires, d'interagir avec l'eau de mer, et influencer la croissance et la composition chimique du DC.

Cette étude, menée dans le cadre du projet La Rochelle Territoire Zéro Carbone (LRTZC) et cofinancée par l'ADEME, s'inscrit dans une démarche écoenvironnementale visant à étendre le procédé électrochimique pour former un AG dans les zones partiellement immergées, tout en contribuant à la réduction des émissions de CO_2 à travers l'utilisation de ressources locales recyclées. Les expérimentations menées dans cette étude visaient d'une part à investiguer la croissance de l'AG sous un écoulement d'eau de mer à travers la mesure de son volume apparent, sa porosité et la composition chimique du DC et d'autre part à évaluer l'influence des GR, en particulier les Rc, sur la précipitation du DC en suivant l'évolution des propriétés de l'eau de mer, à savoir les paramètres pH/conductivité et sa composition chimique, en fonction du temps d'immersion des GR.

II. MATERIAUX, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

2.1. Matériaux

2.1.1. Les granulats recyclés

Les déchets inertes du BTP ont été acheminés vers la plateforme de recyclage Valosphère à La Rochelle (17) pour être transformés sous la forme de GR selon un processus de recyclage comprenant quatre étapes principales : 1) l'élimination des métaux résiduels, 2) la réduction du volume des déchets, 3) le

concassage et 4) le criblage pour obtenir des granulats recyclés de fractions granulaires 0/40 et 40/80 (en mm). Pour cette étude, un big-bag d'une tonne de granulats recyclés 0/40 a été collecté depuis la plateforme de recyclage, puis transporté jusqu'au laboratoire. Après une étape d'échantillonnage et de quartage, les granulats recyclés ont été placés dans des sacs hermétiques de 25 kg puis stockés dans une chambre humide (humidité relative fixée à 97%) pour limiter la carbonatation naturelle. D'après un tri manuel, réalisé sur la fraction 20/40 selon la norme EN 933-11, les GR se composent principalement de matériaux à base de ciment (Rc) (59% en masse), qui sont particulièrement réactifs, de pierres naturelles (Ru) (31% en masse) et de briques (Rb) (9 % en masse). Le reste (1% en masse) correspond aux autres catégories de matériaux (verres, matériaux bitumineux, flottants...).

Pour les expérimentations en réacteur, la fraction 20/40 des Rc (matériaux à base de ciment) a été concassée et tamisée en fraction sableuse (0/5), nommée SRc. Pour la formation de l'agglomérat calcomagnésien, le squelette granulaire est constitué d'une fraction granulaire 0,08/20 de GR, en référence à celle généralement utilisée pour la formulation des bétons. À but comparatif, des granulats naturels (GN), provenant de carrières, ont été utilisés en remplacement des GR dans le squelette granulaire.

2.1.2. Eau de mer naturelle (EDMN)

L'eau de mer (EDMN) utilisée pour l'ensemble des expérimentations de cette étude a directement été prélevée dans l'Océan Atlantique (Angoulins, 17) et renouvelée toutes les deux semaines pour éviter l'acidification causée par le CO₂ atmosphérique et l'appauvrissement en ions Ca²⁺ et Mg²⁺.

Des mesures pH/conductimétriques ont été réalisées sur l'EDMN. Celle-ci possède un pH de $7,5 \pm 0,2$ et une conductivité de $37 \pm 3,0$ mS/cm. Parmi les différents sels et ions qui la composent (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ et HCO₃⁻), seuls les éléments Ca, Mg, Al et Si ont été déterminés par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) (cf. 2.3.3), en référence à la composition chimique du DC (CaCO₃ et Mg(OH)₂) et celle des hydrates cimentaires. Les données obtenues par ICP-AES pour les éléments Ca, Mg, Al, sont respectivement de $0,49 \pm 0,04$ g/L ; $1,32 \pm 0,06$ g/L et $0,0017 \pm 0,001$ g/L. La teneur en Si, inférieure au seuil de détection de l'appareil (0,0002 g/L), n'a pas pu être déterminée. Chaque résultat de pH/conductivité ainsi que des teneurs élémentaires correspondent à une moyenne de 10 analyses.

2.2. Protocoles expérimentaux

2.2.1. Montage expérimental pour la formation de l'agglomérat calcomagnésien en écoulement

La Figure 1 représente un schéma du montage expérimental utilisé pour former l'agglomérat sous un écoulement d'eau de mer. Le montage expérimental comprend un aquarium de 15 L alimenté en eau de mer, en continu, ainsi qu'un montage électrochimique à 3 électrodes. Ce dernier est constitué d'une électrode de référence Ag/AgCl (+0,250 V/ESH) préalablement calibrée, d'une contre électrode en titane platiné (anode), et d'une grille d'acier de construction standard (cathode) d'une surface cathodique exposée de 40,5 cm², enfouie verticalement dans un empilement de granulats recyclés. La grille et les GR sont contenus dans un panier éco-conçu positionné à la surface de l'eau de mer. Le système d'écoulement est constitué d'une pompe péristaltique LabN1 munie de tubes flexibles en silicone permettant l'acheminement en eau de mer depuis le bac réservoir jusqu'à un réservoir d'écoulement perforé, placé au-dessus du panier. L'eau de mer contenue dans le bas réservoir est renouvelée toutes les deux semaines.

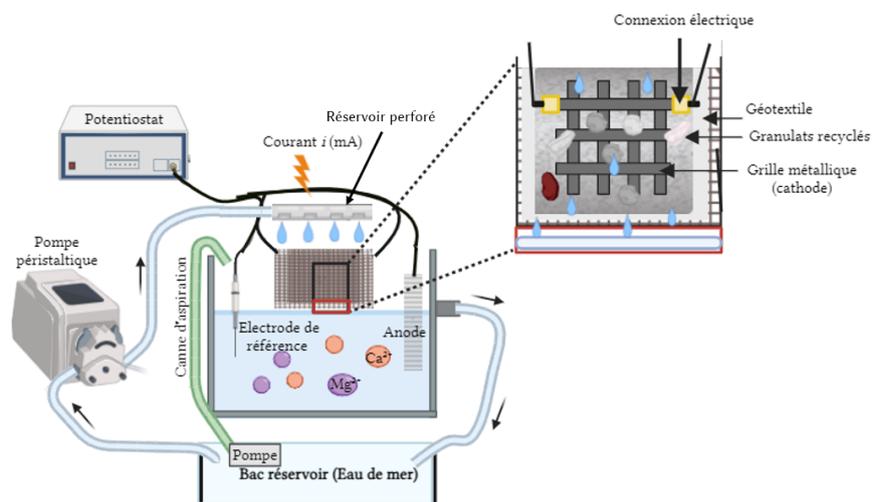


Figure 1 : Montage expérimental utilisé pour la formation de l'agglomérat calcomagnésien en écoulement.

L'AG a été formé sous polarisation cathodique continue de 15 à 60 jours, avec une densité de courant imposée i de $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et sous un écoulement d'environ $80 \text{ mL}/\text{min}$ d'eau de mer naturelle. A titre de comparaison, le panier (GR + grille) a été totalement immergé dans l'eau de mer afin d'obtenir un agglomérat formé en immersion permanente.

2.2.2. Dispositif et protocole visant à étudier la réactivité des Rc dans l'eau de mer

La réactivité physico-chimique des Rc dans l'eau de mer naturelle a été étudiée afin d'évaluer leur influence sur la précipitation du DC. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé en Figure 2.

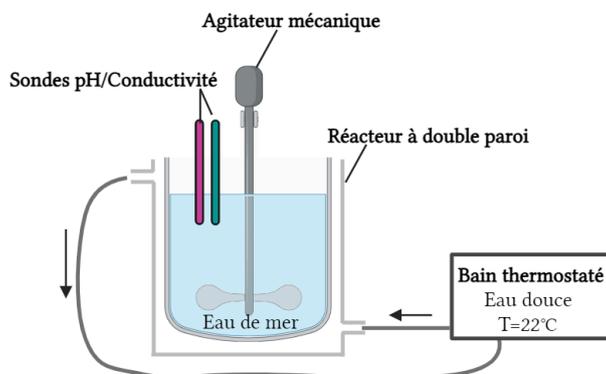


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la réactivité des SRc dans l'eau de mer naturelle.

Il se compose d'un réacteur à double paroi, spécialement conçu pour ces expérimentations, d'un agitateur mécanique, de sondes pH et de conductivité ainsi qu'un bain thermostaté d'eau douce. 150 g de matières sèches de SRc, préalablement déshydratés dans une étuve à 105°C pendant 24h, ont été immergés pendant 9 jours dans un volume de 1,5 L d'eau de mer naturelle, placé dans un réacteur à double paroi. Le rapport Liquide/Solide (en masse) est fixé à 10. Une fois immergée, les SRc sont mis en suspension à l'aide d'une agitation mécanique fixée à $400 \text{ tr}/\text{min}$. La température du milieu, contrôlée par circulation d'eau dans la double paroi (bain thermostaté), est maintenue à $22 \pm 2^\circ\text{C}$, équivalent à la température moyenne de l'eau de mer mesurée dans les aquariums. Les expériences ont été menées à la pression atmosphérique. Les mesures de pH et de conductivité ont été réalisées jusqu'à l'équilibre du système solide/solution à l'aide d'un multiparamètre PC80+ DHS. Des dosages ioniques en éléments Ca, Mg, Al et Si ont été effectués en solution par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage

inductif (ICP-AES) (cf. 2.2.3) à 30 minutes, puis 1, 2, 4, 6, 8 et 9 jours pour suivre l'évolution de la composition chimique de l'eau de mer.

2.3. Techniques de caractérisation

2.3.1. Porosité accessible à l'eau

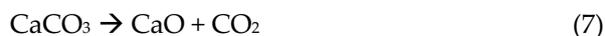
La porosité de l'AG a été déterminée à l'aide d'un essai de porosité accessible à l'eau, selon la méthode AFPC-AFREM, 1997, qui consiste à saturer le matériau en eau, sous vide, pendant 20h au moyen d'un dessiccateur et d'une pompe. Les échantillons saturés en eau sont ensuite pesés : i) à l'air libre (m_{air}), ii) dans l'eau (m_{eau}), et enfin, iii) après séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse (m_{sec}). La porosité \emptyset est obtenue à partir de l'équation 6.

$$\emptyset = V_{Vides} / V_{total} = (m_{air} - m_{sec}) / (m_{air} - m_{eau}) \quad (6)$$

m_{air} la masse à l'air de l'échantillon saturé (g), m_{eau} la masse dans l'eau de l'échantillon saturé (g), m_{sec} la masse de l'échantillon après séchage dans l'étuve à 105°C (g)

2.3.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour déterminer les proportions massiques relatives en $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$ au sein du DC. Les échantillons ont été analysés par ATG sur un appareil Mettler Toledo TGA 2 sur une plage de température de 30 à 1000°C, sous argon à 30 mL/min, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. La décomposition du $CaCO_3$ survenant entre 570 et 900°C (Singh et al., 2016), entraîne la production d'oxyde de calcium (CaO) par libération du CO_2 selon l'équation 7, et celle du $Mg(OH)_2$ se produisant entre 350 et 450°C (Ramachandran et al., 2003), produit de l'oxyde de magnésium (MgO) et de l'eau selon l'équation 8.



Les pertes de masse liées à la décomposition de $CaCO_3$ et de $Mg(OH)_2$ sont déterminées à partir de la méthode des tangentes horizontales, comme illustré sur la Figure 4, qui présente un exemple d'une analyse thermogravimétrique réalisée sur un dépôt calcomagnésien.

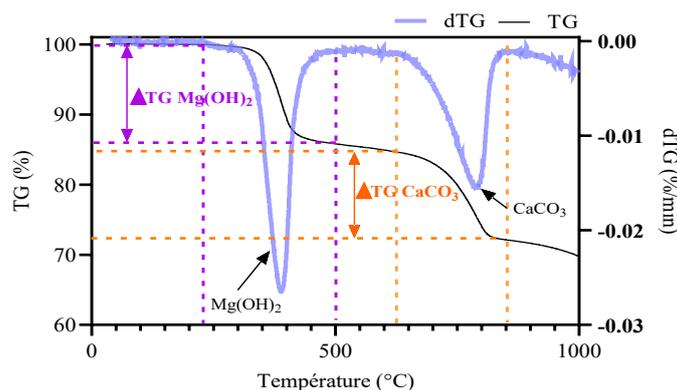


Figure 3 : Exemple de courbes TD/dTG d'une analyse thermogravimétrique réalisée sur un dépôt calcomagnésien. TG correspond à la perte de masse en fonction de la température et dTG, sa dérivée en fonction du temps.

La teneur en $CaCO_3$ (C_{CaCO_3}) (% massique) est calculée selon l'équation 10, à partir de la masse de $CaCO_3$ (m_{CaCO_3}), donnée par l'équation 9, et celle de $Mg(OH)_2$ ($C_{Mg(OH)_2}$) (% massique) est déterminée selon l'équation 11, à partir de la masse de $Mg(OH)_2$ ($m_{Mg(OH)_2}$) donnée par l'équation 12.

$$m_{CaCO_3} = (M_{CaCO_3}/M_{CO_2}) \times m_{CO_2} \quad (9)$$

$$C_{CaCO_3} = (m_{CaCO_3}/m_{ech}) \times 100 \quad (10)$$

$$m_{Mg(OH)_2} = (M_{Mg(OH)_2}/M_{H_2O}) \times m_{H_2O} \quad (11)$$

$$C_{Mg(OH)_2} = (m_{g(OH)_2}/m_{ech}) \times 100 \quad (12)$$

C_{CaCO_3} : la proportion massique de $CaCO_3$ dans l'échantillon (%), $C_{Mg(OH)_2}$: la proportion massique de $Mg(OH)_2$ dans l'échantillon (%), m_{CaCO_3} : la masse de $CaCO_3$ (g), $m_{Mg(OH)_2}$: la masse de $Mg(OH)_2$ (g), m_{CO_2} : la perte de masse mesurée de CO_2 issue de la calcination de $CaCO_3$ (g), m_{H_2O} : la perte de masse d'eau issue de la déshydroxylation de $Mg(OH)_2$ (g), m_{ech} : la masse totale de l'échantillon sec avant calcination (g), M_{CaCO_3} : la masse molaire de $CaCO_3$ qui vaut 100,09 g/mol, $M_{Mg(OH)_2}$: la masse molaire de $Mg(OH)_2$ qui vaut 58 g/mol, M_{CO_2} : la masse molaire de CO_2 qui vaut 44 g/mol, M_{H_2O} : la masse molaire de H_2O qui vaut 18 g/mol

2.3.3. Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), équipée d'un spectromètre Varian Vista-MPX, a été utilisée pour évaluer l'effet de la lixiviation des SRC sur la composition chimique de l'EDMN en termes de calcium (Ca), magnésium (Mg), silicium (Si) et aluminium (Al). Les mesures ont été réalisées sur des prélèvements de 10 mL de solution lixiviée, filtrée (filtre de porosité 20 μm) puis acidifiés dans une solution de HNO_3 (69%), à 1% en volume. Avant l'analyse, chaque échantillon a été acidifié dans une solution d'acide nitrique (HNO_3 , 69%) à 1% en volume.

2.3.4. Scanner 3D

Les volumes apparents (cm^3) des AG sont déterminés par numérisation 3D à l'aide d'un scanner 3D EINscan-SP Shining 3D et traités numériquement par le logiciel de calcul EXScan.

III. RESULTATS

1. Formation d'un agglomérat calcomagnésien en écoulement

Les résultats expérimentaux démontrent, pour la première fois, que la formation d'un AG est possible grâce à un écoulement d'eau de mer, comme illustré Figure 5.A qui décrit l'évolution du volume apparent et de la porosité des AG formés en écoulement et en immersion permanente en fonction du temps de polarisation. D'après cette figure le volume apparent de l'AG formé en écoulement atteint environ 100 cm^3 après 15 jours de polarisation, puis augmente jusqu'à 60 jours pour finalement former une concrétion deux fois plus volumineuse (200 cm^3).

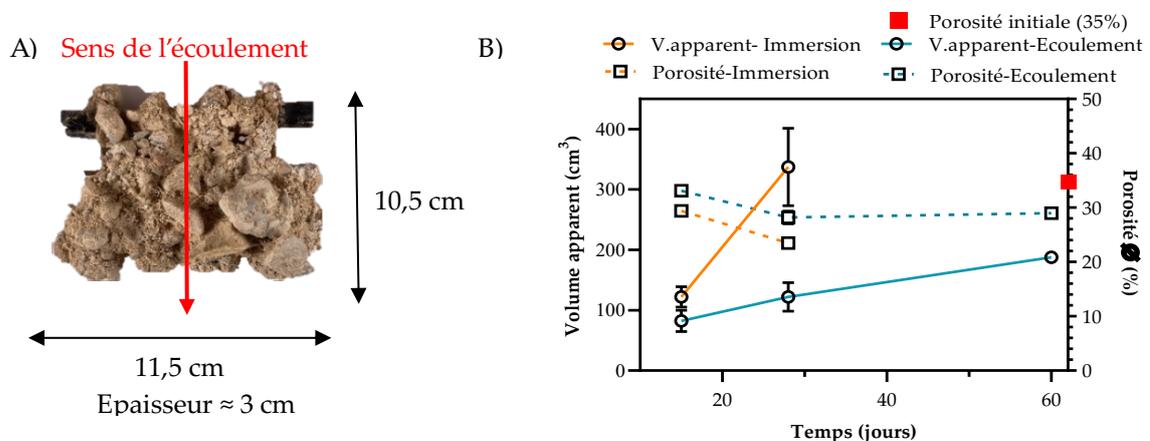


Figure 5 : A) AG formé en écoulement à 60 jours de polarisation cathodique à $-500 \mu A/cm^2$ - B) Évolution du volume apparent (cm^3) (ligne continue) et de la porosité (%) (ligne pointillée) des AG formés en écoulement

jusqu'à 60 jours et en immersion jusqu'à 28 jours à $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La porosité initiale du squelette granulaire est de 35%. Moyenne en duplicata.

À 28 jours de polarisation, les AG formés en immersion permanente présentent des volumes apparents deux à trois fois plus importants que ceux formés en écoulement. Nous avons constaté qu'en écoulement, le DC précipite d'abord aux extrémités basses de la grille alors qu'en immersion, celui-ci précipite sur toute la surface. Cette observation permettrait d'expliquer ces différences de volume. Cependant, lorsqu'on examine les valeurs de porosité pour ces deux conditions, il apparaît d'une part, que celles-ci sont quasiment similaires. D'autres part, qu'elles diminuent de 35% (porosité initiale du squelette granulaire) à 30% sur les 15 premiers jours. Pendant ces 15 jours, le DC précipite dans les vides intergranulaires, diminuant ainsi la porosité autour de 30%. Il semble ainsi que la porosité atteigne un optimum autour de 30-35%, après deux semaines de polarisation, indépendamment des conditions expérimentales (écoulement/immersion). Cette stabilisation de la porosité a également été observée dans les travaux de Zadi (Zadi, 2022) concernant la formation d'AG en courant imposé pendant 24 mois (grilles immergées). Dans cette étude, ainsi que dans celle de Carré et al. (Carré et al., 2020a) une porosité optimale a été déterminée entre 25 et 35%, avec une stabilisation de la porosité autour de 20-25% après 10 mois. Finalement, bien que la croissance en volume apparent des AG soit plus lente en écoulement qu'en immersion, des similitudes apparaissent au niveau de leurs propriétés physiques. L'écoulement d'EDMN ne semble pas gêner la précipitation du DC entre les grains, ce qui constitue un paramètre intéressant pour la formation d'un AG en vue de protéger des zones partiellement immergées.

À cet effet, nous nous sommes intéressés aux propriétés chimiques du dépôt calcomagnésien au sein des AG en suivant la dynamique du rapport massique $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ du DC en fonction du temps de polarisation, pour chaque condition expérimentale (écoulement et immersion). Pour évaluer l'influence des GR sur la composition chimique du DC, ces derniers ont été substitués par des GN, supposés inertes, pour la formation des AG en écoulement. Ces variations, illustrées Figure 6, montrent de manière générale une augmentation de la proportion de CaCO_3 avec le temps de polarisation.

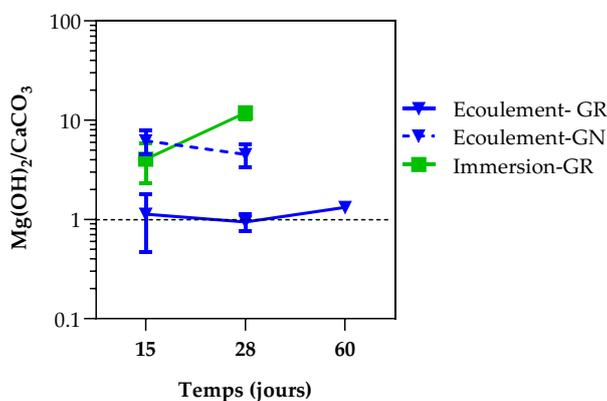


Figure 6 : Évolution logarithmique du rapport massique $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ du dépôt calcomagnésien en fonction du temps de polarisation ($i=-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) : des agglomérats formés en écoulement avec des GR (triangle ; ligne continue) ; ou avec des granulats naturels (GN) (triangle ; ligne discontinue) ; et en immersion avec des GR (carré ; ligne continue). Moyenne en triplicata.

En écoulement, avec des granulats recyclés, le rapport $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$, du DC, reste relativement constant (aux alentours de 1) sur les 60 jours d'expérimentation. On en déduit que ces deux composés se retrouvent dans des proportions équimassiques. En immersion, ce rapport fluctue entre 3 et 15, se traduisant par une prédominance de la brucite. Comparativement, ces résultats suggèrent que l'écoulement d'eau de mer, favorise la précipitation de CaCO_3 , plutôt que l'immersion permanente. Cet

effet de l'écoulement sur la composition du DC peut s'expliquer par un approvisionnement continu en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ou encore par un abaissement du gradient de pH au voisinage de la cathode favorisant la précipitation du CaCO_3 plutôt que celle du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. D'autre part, en écoulement avec des GN, la proportion massique de brucite reste majoritaire (ratio ≈ 7). Par conséquent, l'écoulement n'apparaît pas comme le seul facteur favorisant la précipitation de CaCO_3 . La nature minéralogique des matériaux d'apport utilisés dans le squelette granulaire joue un également un rôle important.

Pour comprendre l'influence des GR les Rc, sur la composition et la précipitation du DC, nous avons étudié leur réactivité physico-chimique dans l'eau de mer naturelle, notamment via leur composant majoritaire.

2. Réactivité physico-chimique des SRC dans l'eau de mer

Les matériaux à base de ciment (Rc) se distinguent par une proportion importante de granulats naturels et une moindre part de matrice cimentaire, liée à la composition du béton dont ils proviennent. La composition chimique de la matrice cimentaire comprend généralement trois types d'hydrates (C.Hewlett, 2004; Philippe Souchu, 2009) formés lors des réactions d'hydratation du ciment : l'hydroxyde de calcium ($\text{CH}=\text{Ca}(\text{OH})_2$), les hydrates de silicate de calcium ($\text{C-S-H}=\text{xCaO}\cdot\text{ySiO}_2\cdot\text{zH}_2\text{O}$) et les hydrates de sulfate de calcium aluminé ($\text{AFm}=(\text{CaO})_4\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{AFt}=(\text{CaO})_6\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{CaSO}_3)_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$). La proportion de ces hydrates au sein de la matrice cimentaire diminue au cours de la vie du béton en raison de leur interaction avec le CO_2 atmosphérique dissous. Ils se dissolvent en provoquant la précipitation de carbonates de calcium.

Bien que leur proportion massique soit supposée amoindrie dans les Rc par rapport au béton parent, ces hydrates sont particulièrement sensibles au milieu environnant, en particulier au pH. Ces phases sont instables pour des valeurs de pH inférieures à 10,5 (Liu et al., 2021; Lothenbach et al., 2012; Marty et al., 2016; Mehta, 1983)) mais aussi en présence de certains ions tels que les ions sulfates (K.De Weerd and M.R. Geiker, 2014; Lee, 2007; Santhanam et al., 2002) ou encore les ions magnésium (E.E. Hekal and H.Mostafa, 2002; Santhanam et al., 2002). Ainsi, l'eau de mer, riche en ions magnésium et sulfates, et caractérisée par un pH d'environ 8 (Jiang et al., 2019), constitue un milieu agressif pour les hydrates contenus dans les Rc. Ces derniers pourraient se dissoudre, modifiant ainsi la composition chimique de l'eau de mer et influençant la précipitation du DC.

Dans ce contexte, la fraction sableuse des Rc (SRC) a été immergée dans de l'EDMN et mise en suspension pendant 9 jours. La Figure 7 illustre l'évolution des paramètres pH/conductivité ainsi que des teneurs élémentaires en Ca, Mg, Al et Si mesurées en solution au cours de cette période.

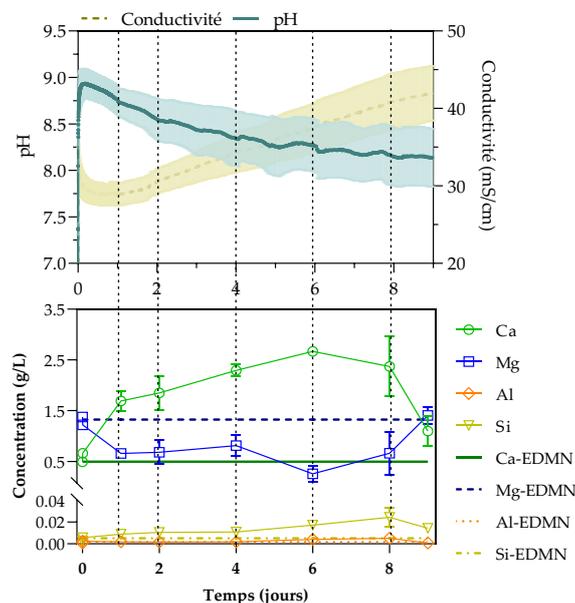


Figure 7 : Évolution des paramètres pH/conductivité et des teneurs élémentaires (g/L) en calcium (Ca), magnésium (Mg), aluminium (Al) et silicium (Si) en fonction du temps d'immersion des SRC. La conductivité est représentée en ligne discontinue jaune et le pH en ligne continue verte. Écart-type en couleurs claires. Moyenne de quatre expériences.

La lixiviation des SRC dans l'eau de mer a entraîné des variations significatives du pH et de la conductivité, surtout au cours des premières heures d'immersion. Le pH de l'eau de mer, initialement autour de 7,5, a rapidement augmenté jusqu'à 9 en 2-3 heures, indiquant que certains composés présents dans les SRC sont devenus chimiquement instables. Cette alcalinisation peut être attribuée à la dissolution des hydrates présents dans la matrice cimentaire contenue dans les SRC. Le suivi des teneurs élémentaires révèle une augmentation significative de la teneur en Ca en solution, dès le début de l'immersion des SRC. L'hypothèse de la dissolution des hydrates (CH, C-S-H, AFm et Aft) est confirmée à la fois par l'augmentation des teneurs en Ca et Si en solution provenant du C-S-H et en Al provenant de l'Aft et de l'AFm. L'augmentation de la teneur en Al est à peine perceptible en raison des faibles quantités d'Aft et d'AFm dans la matrice cimentaire. Comparée à l'EDMN, la teneur en calcium est multipliée par 2,5 au cours de l'expérience, augmentant graduellement pendant 6-8 jours. Une chute de la teneur en Ca suggérant sa précipitation est observée entre 8 et 9 jours.

Parallèlement à la hausse du pH, la conductivité diminue immédiatement, signifiant que les phénomènes de précipitation prédominent sur les phénomènes de dissolution. Nous suggérons que les ions Ca^{2+} issus de la dissolution des hydrates peuvent réagir rapidement avec les ions carbonate (CO_3^{2-}), présents dans l'eau de mer pour précipiter du carbonate de calcium, notamment pour des pH relativement bas (8-9) (Stumm and Morgan, 1996) observés ici. Au-delà de 2-3 heures, les tendances pH et de conductivité s'inversent. Le pH diminue tandis que la conductivité augmente jusqu'à la fin de l'expérience. Le CO_2 atmosphérique se dissout dans la solution pour former des ions HCO_3^- , ce qui entraîne une baisse du pH et ainsi la dissolution continue des hydrates. L'augmentation significative de la teneur en Ca démontre que l'interaction EDMN/SRC constitue une source de calcium pour la précipitation du CaCO_3 au sein du DC. Comme observé précédemment, l'interaction EDMN/GR, semble améliorer les propriétés chimiques du DC en privilégiant le CaCO_3 au détriment du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ceci offre un avantage intéressant en termes de durabilité pour la formation d'une concrétion. La diminution de la teneur en Mg indique une possible précipitation en solution, pouvant affecter la composition chimique du DC en limitant la disponibilité des ions Mg^{2+} pour former la brucite.

IV. CONCLUSION

Les résultats expérimentaux ont montré que la précipitation du DC via un écoulement d'eau de mer permet la formation d'un AG en seulement 15 jours de polarisation, avec des propriétés physiques comparables à ceux formés en immersion. Toutefois, l'utilisation d'un écoulement d'eau de mer et de GR influencent significativement la composition chimique du DC en favorisant la précipitation du CaCO_3 . En outre, les essais de lixiviation des SRC dans l'EDMN ont mis en évidence une libération significative de calcium en solution, provenant de la déstabilisation des hydrates. Ces résultats suggèrent que ces matériaux recyclés pourraient contribuer à la précipitation du CaCO_3 et probablement améliorer les propriétés mécaniques du dépôt et ainsi améliorer la durabilité à l'agglomérat. En conclusion, cette étude propose une solution prometteuse, pour la préservation du littoral, particulièrement dans les zones soumises aux marées telles que les falaises ou le haut des digues. Par ailleurs, la formation d'une concrétion à partir de déchets inertes recyclés offre des avantages économiques et environnementaux en favorisant l'économie des ressources locales et en limitant les émissions de CO_2 liées au transport des matières premières. Dans l'environnement marin, certaines bactéries ont la capacité de bioprécipiter du CaCO_3 par piégeage du CO_2 . La volonté d'incorporer ces bactéries dans notre procédé, permettrait d'une part, d'accélérer le processus de formation de l'agglomérat, mais aussi d'afficher un bilan carbone neutre, voire négatif.

Références

- Alaric Zanibellato, 2016. Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin: un éco-matériau pour la protection du littoral. La Rochelle.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Refait, P., Touzain, S., Tribollet, B., 2003. Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II). *Electrochimica Acta* 48, 1645–1654. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00075-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00075-6)
- Black, K., Mead, S., 2004. Wave Rotation for Coastal Protection. https://doi.org/10.1142/9789812703040_0053
- Carré, C., Zanibellato, A., Achgare, N., Mahieux, P.-Y., Turcry, P., Jeannin, M., Sabot, R., 2020a. Electrochemical limestone synthesis in seawater binds metal grids and sediments for coastal protection. *Environmental Chemistry Letters* 18, 1685–1692. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01019-4>
- Carré, C., Zanibellato, A., Jeannin, M., Sabot, R., Gunkel-Grillon, P., Serres, A., 2020b. Electrochemical calcareous deposition in seawater. A review. *Environmental Chemistry Letters* 18, 1193–1208. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01002-z>
- Cerema REM, 2022. GéoLittoral- Le portail de la mer et du littoral.
- C.Hewlett, P., 2004. LEA's chemistry of cement and concrete, 4th ed.
- D'Alessandro, F., Tomasicchio, G.R., Francone, A., Leone, E., Frega, F., Chiaia, G., Saponieri, A., Damiani, L., 2020. Coastal sand dune restoration with an eco-friendly technique. *Aquatic Ecosystem Health & Management* 23, 417–426. <https://doi.org/10.1080/14634988.2020.1811531>
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Maillot, V., Touzain, S., Tribollet, B., 2000. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃. *Electrochimica Acta* 45, 1837–1845. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00403-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00403-X)
- E.E. Hekal, E.K., H.Mostafa, 2002. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. Pergamon 1421–1427.
- Groupe d'experts intergouvernementale sur l'évolution du climat, 2023. Synthesis report of the IPCC sixth assessment report (AR6) (No. 6).
- Jiang, L.-Q., Carter, B.R., Feely, R.A., Lauvset, S.K., Olsen, A., 2019. Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future. *Scientific Reports* 9, 18624. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55039-4>
- K.De Weerd, D.O., M.R. Geiker, 2014. The impact of sulfate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste. Elsevier 30–40.
- Kiran, A.S., Vijaya, R., Abhishek, T., Ramanamurthy, M.V., Atmanand, M.A., 2018. Environmentally friendly shore protection using geosynthetic tubes, A case study from East coast of India, in: OCEANS 2018 MTS/IEEE Charleston. pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/OCEANS.2018.8604794>
- Lee, S.-T., 2007. Performance deterioration of Portland cement matrix due to magnesium sulfate attack. *Journal of civil engineering* 157–163.
- Lenk, S., Rybski, D., Heidrich, O., J.Dawson, R., P.Kropp, J., 2017. Costs of sea dikes— regressions and uncertainty estimates 765–779.
- Liu, X., Feng, P., Li, W., Geng, G., Huang, J., Gao, Y., Mu, S., Hong, J., 2021. Effects of pH on the nano/micro structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) under sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 140, 106306. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106306>
- Lothenbach, B., Saout, G.L., Haha, M.B., Figi, R., Wieland, E., 2012. Hydration of a low-alkali CEM III/B-SiO₂ cement (LAC). *Cement and Concrete Research* 42, 410–423. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.008>
- Marty, N., Grangeon, S., Catherine, L., Warmont, F., Rozenbaum, O., Conte, T., Claret, F., 2016. Dissolution kinetics of hydrated calcium aluminates (AFm-Cl) as a function of pH and at room temperature. *Mineralogical Magazine* 81. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.161>
- Mehta, P.K., 1983. Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete — Another look. *Cement and Concrete Research* 13, 401–406. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90040-6)
- Philippe Souchu, 2009. Hydratation du ciment Portland. Setec lerm.
- Ramachandran, V. & Paroli, Ralph & Beaudoin, J. & Delgado, A.. (2003). Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. *Thermochimica Acta*. 406. [10.1016/S0040-6031\(03\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00230-2).
- Rousseau, C., Baraud, F., Leleyter, L., Jeannin, M., Gil, O., 2010. Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment. *Corrosion Science* 52, 2206–2218. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.047>
- Santhanam, M., D.Cohen, M., Olek, J., 2002. Mechanism of sulfate attack : a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH* 341–346.
- Singh, M. P. et al. "Aragonite–vaterite–calcite: Polymorphs of CaCO₃ in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India." *Construction and Building Materials* 112 (2016): 386-397.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, New York.
- Turcry, P., Mahieux, P.-Y., Hamdoun, H., Chateau, L., Ferber, V., 2016. Projet Recyment : Etude de la réactivité des bétons concassés : Application aux graves non traitées et au traitement des sols. ADEME.
- Zadi, L., 2022. Mécanismes physico-chimiques impliqués dans la formation et l'évolution à l'abandon d'un matériau sédimentaire innovant généré en milieu marin par polarisation cathodique. La Rochelle, La Rochelle.
- Zadi, L., Turcry, P., Soive, A., Zanibellato, A., Mahieux, P.-Y., Sabot, R., Jeannin, M., 2023. Physico-chemical stability evaluation of a sedimentary agglomerates use for the coastal protection. *Journal of Coastal Conservation* 27, 12. <https://doi.org/10.1007/s11852-023-00940-4>