

## RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

# Essais croisés : Carbonatation accélérée des granulats recyclés et Caractérisation des résultats de la carbonatation

### Auteurs / Organisme :

Bogdan CAZACLIU (U Eiffel)

Assia DJEBRI (U Eiffel)

Sandrine BRAYMAND (ICUBE)

Bruno HUET (HIC)

Virginie VIAL (VICAT)

Julie BERTOLA (VICAT)

Farah KADDAH (GEM)

Jena JEONG (ESTP)

Yohan COLIN (ESTP)

Philippe TURCRY (LaSIE)

### Thème de rattachement :

GT1-1 – Approche expérimentale

AAP. 1-1-5 Essais croisés : Carbonatation accélérée des GR, et caractérisation des résultats de la carbonatation

N° lettre de commande : LC/20/FCARB/067



# Sommaire

## Table des matières

<b>Sommaire</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Introduction Partie I</b> .....	<b>5</b>
1.1 L'objet de l'étude .....	5
1.2 Les participants à l'étude partie I.....	6
<b>2 Fabrication, cure et concassage des mortiers de référence</b> .....	<b>6</b>
<b>3 Rédaction de modes opératoires et de protocoles d'essais pour la réalisation des essais croisés</b> .....	<b>7</b>
<b>4 Résultats</b> .....	<b>8</b>
4.1 Essai d'absorption d'eau sur GR avant et après carbonatation.....	8
4.1.1 Absorption d'eau des GR avant carbonatation.....	8
4.1.2 Absorption d'eau des GR après carbonatation .....	9
4.2 Taux de Ca(OH) <sub>2</sub> sur GR.....	10
4.3 Évaluation du Taux de CO <sub>2</sub> capté .....	10
4.4 Conclusions et Perspectives .....	11
<b>5 Introduction partie II</b> .....	<b>12</b>
5.1 Le constat .....	12
5.2 L'objet de l'étude partie II .....	13
5.3 Les participants à l'étude partie II.....	13
<b>6 Méthodes expérimentales</b> .....	<b>13</b>
6.1 Matériaux testés .....	14
6.2 Choix des méthodes de caractérisation .....	15
6.3 Protocoles expérimentaux .....	16
6.3.1 Préparation de prises d'essai à partir des lots .....	16
6.3.2 Analyse thermogravimétrique.....	17
6.3.3 Perte au feu .....	19
6.3.4 Calcimètre de Bernard.....	21
6.3.5 Bombe à carbonates .....	23
6.3.6 Carbone total .....	24
<b>7 Résultats et analyses</b> .....	<b>26</b>
7.1 ATG .....	26
7.2 Perte au feu .....	30
7.3 Calcimètres.....	33
7.4 Carbone total.....	36
7.5 Comparaisons entre les essais de caractérisation .....	37

7.5.1	Calcimètres.....	37
7.5.2	Perte au feu Vs ATG .....	37
7.5.3	Calcimètres Vs Perte au feu.....	39
7.6	Analyse quantitative.....	40
7.7	Analyse de matériaux.....	41
<b>8</b>	<b>Recommandations pour détermination du CO<sub>2</sub> minéralisé .....</b>	<b>42</b>
8.1	Recommandations générales.....	42
8.2	Calcimétrie .....	42
8.3	Perte au feu.....	44
8.4	ATG.....	44
8.5	Teneur en Carbone Total.....	45
8.6	Répétabilité et Reproductibilité des mesures.....	45
<b>9</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>46</b>
<b>ANNEXE 1</b>	<b>.....</b>	<b>47</b>
<b>ANNEXE 2</b>	<b>.....</b>	<b>49</b>
	Evolution de perte de masse à l'ATG, essais UGE .....	49
<b>ANNEXE 3</b>	<b>.....</b>	<b>50</b>
	Fiches d'essai pour le calcimètre de Bernard, la bombe à carbonates, les 2 mesures de perte au feu avec et sans balance intégrée, l'ATG.....	50
<b>ANNEXE 4</b>	<b>.....</b>	<b>77</b>
	Rapport des résultats du laboratoire VICAT.....	77

# Contexte de l'étude

Ce rapport présente deux parties, la première partie concerne des essais croisés réalisés sur mortiers de référence et la deuxième partie est dédiée aux essais croisés réalisés sur des granulats recyclés (GR) issus de retour Béton Prêt à l'Emploi carbonatés et non carbonatés. La première campagne d'essais présentée sur mortier de référence a été réalisée en amont de cet appel à projet (AAP 1-1-5). L'objectif de ces essais était, sur la base d'un matériau de référence présentant le moins de variabilité possible (composition, taille des échantillons, ...) de croiser les résultats de caractérisation des GR d'une part (absorption, ...), de carbonater ces GR au sein des différents laboratoires puis d'évaluer par la suite le taux de stockage de CO<sub>2</sub> capté par ces mêmes GR d'autre part. Les essais de caractérisation de ces GR carbonatés ont également fait l'objet d'une caractérisation croisée (absorption, ...). Les points importants de cette étude sont présentés en partie I de ce rapport.

En raison de la variabilité des résultats préliminaires obtenus sur ces mortiers de références (liée notamment aux différences entre procédés de carbonatation inter-laboratoires) et dans le cadre d'une finalisation prochaine du PN FASTCARB, les essais croisés ont été orientés pour la suite de l'étude, prioritairement sur l'évaluation de taux de stockage de CO<sub>2</sub> de GR issus de retour BPE et de ces mêmes GR ayant subi une carbonatation industrielle. Cette campagne d'essais croisés a conduit à la rédaction de recommandations pour une méthode de détermination du CO<sub>2</sub> piégé. Les résultats et analyses de cette campagne sont présentés en partie II de ce rapport.

## Partie I : Essais croisés (Mortier de référence)

### 1 Introduction Partie I

#### 1.1 L'objet de l'étude

Suite aux premières campagnes d'essais menées par le groupe de travail 1-1 (voir rapport Développement d'un protocole de carbonatation accélérée des granulats recyclés, FCARB/R/003, LC/18/FCARB/17-18, Janvier 2020) il est apparu nécessaire de réaliser des essais croisés en laboratoire sur un matériau de composition de référence. L'objectif de ces essais croisés était de comparer les résultats obtenus dans les différents laboratoires sur :

- La caractérisation des GR avant leur carbonatation (propriétés physiques),
- La carbonatation de ces GR et l'évaluation du taux de CO<sub>2</sub> capté,
- La caractérisation des GRCa après leur carbonatation (propriétés physiques).

Par ailleurs dans le cadre des travaux du groupe de travail 1.2, une demande des animateurs de ce GT1.2.- Modélisation, était que soient mis en œuvre des échantillons désignés « mortiers de référence ». Ces échantillons ont été ensuite soumis à plusieurs caractérisations par différents laboratoires adhérant au PN, afin d'obtenir des données nécessaires à l'élaboration des modèles numériques.

Les objectifs de ces 2 groupes de travail ont ainsi été mutualisés autour de la fabrication de ces mortiers de référence et de leur caractérisation.

## 1.2 Les participants à l'étude partie I

Les essais, les rapports d'essai et les analyses de résultats ont été réalisés aux :

- Département MAST de l'Université Gustave Eiffel (« UGE »)
- Laboratoire ICUBE, Université de Strasbourg (« I3 »)
- Laboratoire LaSIE de l'Université de La Rochelle (« LaSIE »)
- Laboratoire GEM, Ecole Centrale Nantes (« GEM »)
- ESTP Paris (« ESTP »)

## 2 Fabrication, cure et concassage des mortiers de référence

Ainsi, un mortier de référence (MR) a été fabriqué dans le cadre d'un appel à projet (AAP 1.2.7), la fabrication de ce mortier de référence a fait l'objet d'un rapport « Concassage des prismes du mortier de référence et des bétons fabriqués par le laboratoire I-Cube », (FCARB/R/008, LC/20/FCARB/034, Mai 2021).

Plusieurs mortiers de référence d'une composition définie ont été fabriqués puis conservés. Plusieurs géométries de matériaux ont été mises en œuvre (billes et éprouvettes parallélépipédiques). A des échéances définies, les éprouvettes de ces mortiers ont été concassées afin d'obtenir des GBR. Les billes et GBR de mortiers de référence ont ensuite été conditionnés avant d'être envoyés aux laboratoires partenaires.

Les mortiers de références ont été mis en œuvre selon le cahier des charges suivant :

- Sphériques de différentes tailles (1cm, 2cm et 4cm)
- E/C = 0.5
- 50% de pâte (en volume)
- Sable normalisé
- Ciment CEMI 52.5

En accord avec les partenaires du GT1.2 et du GT1.1, il a été décidé que les matériaux seraient conservés à l'issue du décoffrage sous eau jusqu'au jour de l'envoi aux partenaires.

Afin de garantir que chacun des partenaires reçoive les quantités de MR nécessaires à leurs essais aux dates souhaitées, le laboratoire I3 s'est chargé de recenser les besoins de chacun des partenaires (quantité, taille des échantillons, date d'envoi).

Des restes d'éprouvettes 4\*4\*16 cm de MR post essais de traction par flexion puis compression ayant été conservés sous eau par le laboratoire I3, il a été décidé par les partenaires des groupes de travail GT1.1 et GT1.2 de concasser ces restes selon une classe granulométrique définie (0/16 mm) et de les distribuer afin de réaliser des campagnes d'essais croisés (analyses ATD, absorption pré et post carbonatation).

Le conditionnement post concassage puis l'envoi des granulats recyclés issus des mortiers de référence a été réalisé selon le calendrier établi à partir des besoins des partenaires.

Les détails de fabrication, de caractérisation et de conservation de ces mortiers sont donnés dans le rapport FCARB/R/008, LC/20/FCARB/034, Mai 2021.

### 3 Rédaction de modes opératoires et de protocoles d'essais pour la réalisation des essais croisés

La réalisation de ces essais a nécessité l'établissement de différents modes opératoires (désignés Modops dans la suite du rapport) et de protocoles d'essai afin de limiter au maximum une variabilité des résultats liée à la réalisation d'essais dans des conditions différentes.

- Modops sur l'évaluation des propriétés (Coefficient d'absorption d'eau (Abs), taux de Ca(OH)<sub>2</sub>).
- Protocole de pré-saturation des GR commun entre les participants au programme expérimental.
- Protocole de carbonatation des GR commun entre les participants au programme expérimental.
- Modops pour l'évaluation du taux de CO<sub>2</sub> capté.

**Les modes opératoires (Modops) sont disponibles en annexe.**

- Modop sur l'évaluation du Coefficient d'absorption d'eau (Abs), (Annexe 1)
- Évaluation de perte de masse par ATG (Annexe 2)
- **Protocole de pré-saturation des GR commun entre les participants au programme expérimental**
  - Séchage des GR à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse, puis conservation des GR dans un dessiccateur fermé pendant 6h minimum en présence de silica-gel.
  - Ajouter une quantité d'eau au GR (ou billes de matériau référence) : c'est la teneur en eau imposée avant carbonatation qui est de l'ordre de 75% du coefficient d'absorption d'eau mesurée sur les GR. Conservation du GR pré-humidifié dans un récipient fermé pendant 7 jours. Cette valeur de teneur en eau correspond à une teneur en eau considérée optimale pour une carbonatation accélérée maximale, suite aux résultats antérieurs décrits dans la thèse de M. Sereng.
- **Protocole de carbonatation accélérée des GR commun entre les participants au programme expérimental**
  - Taux de HR initial dans l'enceinte : Résultats d'isotherme de Philippe Turcry (LASIE) 65% ± 5%
  - Température initiale dans l'enceinte : 20°C
  - Volume de dessiccateur ou de l'enceinte (en rapport à la quantité de GR à carbonater) : Variable entre les labos
  - Quantité et disposition de l'échantillon : au minimum une quantité de 100g, avec si possible une disposition en 1 lit sur une grille afin de favoriser la pénétration de CO<sub>2</sub>.
  - Taux de CO<sub>2</sub> : 15%
  - La durée de l'essai : 72h pour les billes de 1,5 cm et 2cm, 72h et 7j pour les billes de 4 cm.
  - Séchage de l'échantillon à 60°C (à la fin de l'essai de carbonatation).

Des essais de carbonatation sur 24h ont été réalisés mais seuls les essais sur 72h de carbonatation sont présentés dans ce rapport. En effet, la carbonatation sur 24h n'a pas semblé suffisante en raison de la taille des billes des mortiers de référence (de 1 à 4 cm).

- Les Modops pour l'évaluation du taux de CO<sub>2</sub> sont présentés dans la partie II du présent rapport et en ANNEXE 3.

## 4 Résultats

### 4.1 Essai d'absorption d'eau sur GR avant et après carbonatation

#### 4.1.1 Absorption d'eau des GR avant carbonatation

Le coefficient d'absorption d'eau est évalué sur le mortier de référence pour les différentes billes de diamètre (15mm, 20mm, 40mm) correspondant aux références D15, D20 et D40 sur la Figure 1. Mc est le mortier de référence concassé de fraction 0-4mm. Le mode opératoire d'absorption d'eau des granulats recyclés a été adapté à la norme NF EN 1097-6, avec le changement de palier de température de 60°C lors de la procédure de séchage. Le séchage à 80°C peut générer un endommagement de la matrice cimentaire du granulat recyclé. Cet endommagement peut conduire à une augmentation du coefficient d'absorption d'eau.

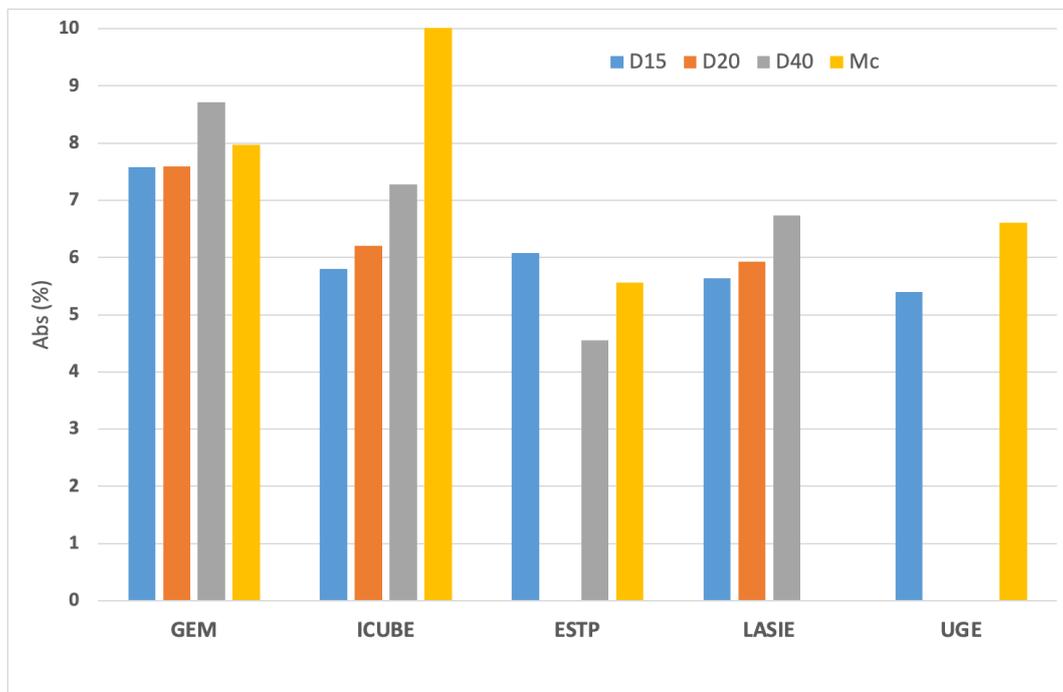


Figure 1 : Absorption des GR avant carbonatation

Les valeurs de coefficient d'absorption d'eau sont plus élevées pour le laboratoire GeM par rapport aux autres laboratoires pour les billes. L'augmentation peut atteindre 35% pour D15, 28% pour D20 et 20% pour D40. Ce résultat est expliqué par l'effet de la température de séchage sur ces matériaux qui est de l'ordre de 80°C par rapport à la température de 60°C appliquées par les autres laboratoires.

Le coefficient d'absorption d'eau évalué aux laboratoires (GEM, ICUBE, ESTP, LASIE et UGE) est relativement proche entre les billes D15 et D20, avec une très légère augmentation pour la bille D20 (ICUBE, LASIE). Il présente une augmentation plus marquée de l'ordre de 24% pour la bille D40 (ICUBE, LASIE), sauf pour un laboratoire (ESTP). Cette augmentation est générée probablement par la géométrie de la bille (rapport volume/surface – un tiers du rayon) ou par sa mise en œuvre qui pourrait conduire à une porosité plus grande.

Les valeurs du coefficient d'absorption obtenues sur mortier concassé (Mc) sont beaucoup plus dispersées d'un laboratoire à l'autre, sans doute en raison du protocole d'obtention de l'état saturé surface sèche.

#### 4.1.2 Absorption d'eau des GR après carbonatation

Les mêmes essais ont été réalisés par certains des laboratoires sur les échantillons carbonatés (Figure 2)

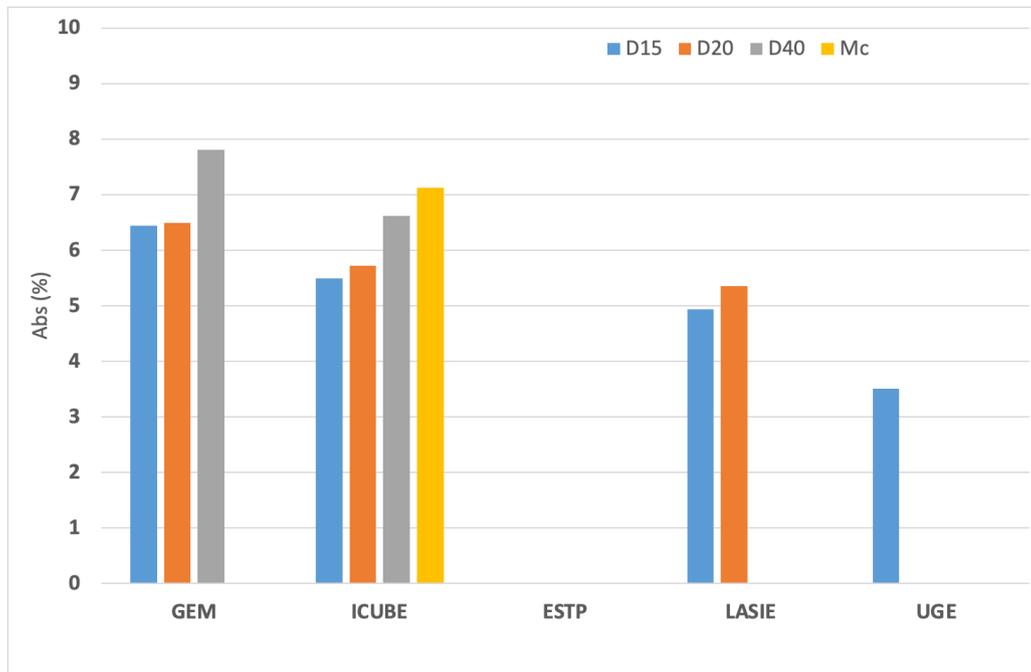


Figure 2 : Absorption des GR après carbonatation

Les constatations sont les mêmes que celles faites sur GR non carbonatés en ce qui concerne les écarts entre laboratoires ou entre géométries de bille.

Les coefficients d'absorption sont globalement réduits après la carbonatation mais la corrélation entre cette diminution et la taille des billes varie d'un laboratoire à l'autre. (Figure 3).

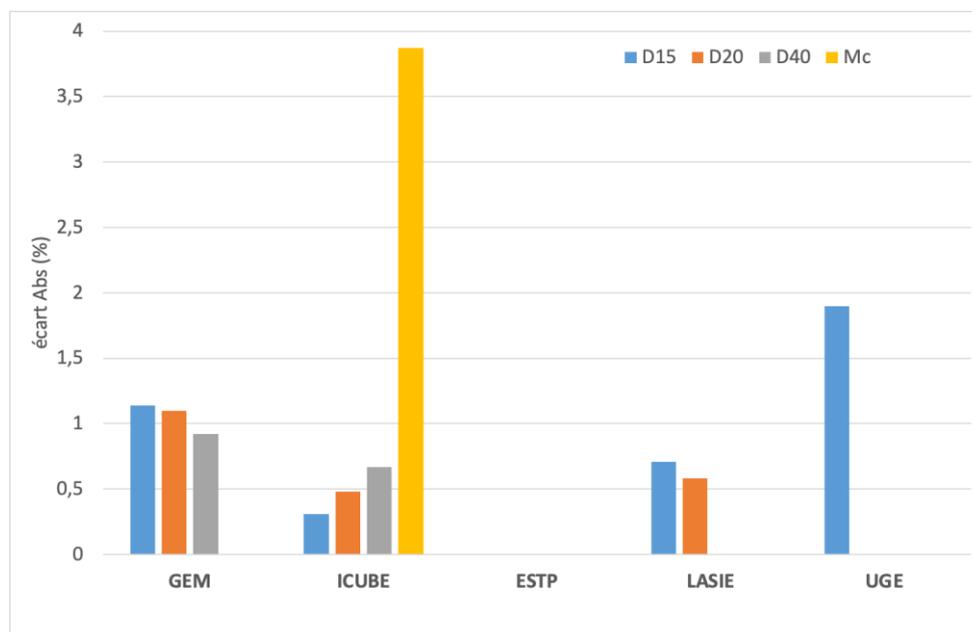


Figure 3 : Baisse d'absorption observée suite à la carbonatation

## 4.2 Taux de Ca(OH)<sub>2</sub> sur GR

L'évaluation du taux de Ca(OH)<sub>2</sub> est nécessaire pour prédire le potentiel de stockage d'un matériau hydraulique, la prise d'essai est variable entre les laboratoires (197 mg pour le GeM, 60 mg pour ESTP, 90 mg pour LASIE, et 80 mg pour UGE). La vitesse de montée en température est commune entre les laboratoires de l'ordre de 10°C/min. Les résultats préliminaires obtenus montrent que les valeurs du taux de Ca(OH)<sub>2</sub> obtenues par le laboratoire LASIE sont largement inférieures à celles obtenues par les autres laboratoires. Ces constatations nous ont conduit à améliorer le Modop ATG afin de limiter cette dispersion. En effet, le mode de préparation de la prise d'essai était variable selon les différents équipements (température de séchage et types du broyeur). Les sections suivantes ont été modifiées « 7. Samples and Preconditioning / Échantillonnage » et « 8. Key Operations (Mode Opérateur) ».

	<b>D15</b>	<b>D20</b>	<b>D40</b>	<b>Mc</b>
<b>GEM</b>	14	16	16,3	-
<b>ESTP</b>	10	-	16	18
<b>LASIE</b>	7,6	-	-	6
<b>UGE</b>	13	14	15	20

Tableau 1 : Taux de Ca(OH)<sub>2</sub> (%)

## 4.3 Évaluation du Taux de CO<sub>2</sub> capté

Le tableau suivant présente les résultats de la quantité piégée de CO<sub>2</sub> par les GR. Le taux de CO<sub>2</sub> est évalué par méthode ATG pour les laboratoires (GeM, ESTP, UGE), par la méthode du calcimètre Bernard pour le laboratoire ICUBE et par une mesure directe de la quantité de CO<sub>2</sub> consommée au cours du procédé pour le laboratoire LASIE. Les essais préliminaires montrent une variabilité importante entre les laboratoires. Comme cela est stipulé dans le protocole de carbonatation le volume de l'enceinte de carbonatation est variable entre les laboratoires. Ce paramètre affecte la cinétique de carbonatation. Un temps plus long de carbonatation réduit probablement ces écarts importants.

	<b>D15</b>	<b>D20</b>	<b>D40</b>	<b>D40</b>	<b>Mc</b>
	<b>72h</b>	<b>72h</b>	<b>72h</b>	<b>7j</b>	<b>24h/72h</b>
<b>GEM</b>	37,67	28,38	43,35	77,25	-
<b>ICUBE</b>	11,03	4,93	7,2	-	26,93/39,5
<b>ESTP</b>	-	-	4,85	6,12	-/4,66
<b>LASIE</b>	4	3,12	-	-	-/34,98
<b>UGE</b>	28,82	-	-	-	-/32,77

Tableau 2 : Taux de CO<sub>2</sub> (g/Kg)

## 4.4 Conclusions et Perspectives

La variabilité des résultats obtenus (caractérisation et quantité de CO<sub>2</sub> piégé) est liée à la variabilité de plusieurs paramètres en préalable à l'évaluation du taux de CO<sub>2</sub>.

- La température de séchage variable (60°C ou 80°C) entre les laboratoires lors de l'évaluation du coefficient d'absorption d'eau.
- La difficile reproductibilité d'un état saturé surface sèche identique d'un laboratoire à l'autre pour les mortiers concassés.
- Le volume de l'enceinte de carbonatation et surtout le rapport masse d'échantillon/volume dans l'enceinte de carbonatation qui sont variables entre les laboratoires.
- La régulation de l'enceinte et autres paramètres techniques.
- Des méthodes de mesure du taux de CO<sub>2</sub> capté trop différentes qui génèrent des résultats très dispersés
- L'interprétation des résultats d'ATG (températures de référence prises en compte).

Il est aussi apparu important de définir une unité pour cette quantité de CO<sub>2</sub> fixé, il a été choisi afin d'éviter toute confusion par la suite d'exprimer les résultats en g/kg.

A l'issue de cette première campagne d'essais, nous avons décidé de modifier certains protocoles expérimentaux et modes opératoires afin de limiter ces dispersions :

- Mode opératoire sur le protocole de pré-saturation des GR commun entre les participants au programme expérimental.
- Mode opératoire sur le protocole de carbonatation des GR commun entre les participants au programme expérimental.

En complément, les modes opératoires de détermination de la quantité de CO<sub>2</sub> fixé doivent être revus et harmonisés selon la technique utilisée (ATG, calcimétrie, ...). Pour cela il s'est avéré judicieux d'effectuer une campagne des essais croisés sur des GR issus d'une même source. Ainsi, les matériaux communs choisis pour cette étude ont soit été carbonatés par un seul laboratoire soit sont issus d'une même carbonatation industrielle.

Il a été choisi de travailler sur les GR produits et carbonatés sur sites industriels.

Ces travaux font l'objet de la partie 2 de ce rapport.

Après analyse des travaux réalisés sur les essais croisés « mortier de référence », nous avons décidé d'orienter les essais croisés uniquement sur l'évaluation du taux de CO<sub>2</sub> des granulats recyclés issus d'un procédé de carbonatation commun. C'est l'objectif principal du PN FastCarb.

La partie II de ce présent rapport présente les essais croisés sur l'évaluation du taux de CO<sub>2</sub> des granulats recyclés issus de la carbonatation industrielle (GBRC).

# Partie II : Caractérisation des GBRC : Méthode de détermination du CO<sub>2</sub> piégé

## 5 Introduction partie II

### 5.1 Le constat

La carbonatation des bétons a largement été étudiée par le passé car c'est un phénomène pouvant conduire à la corrosion des armatures dans le béton et par conséquent à la dégradation des ouvrages en béton armé et précontraint. L'étude de la carbonatation des bétons s'est alors concentrée essentiellement sur la mesure de l'avancement de la zone carbonatée dans la profondeur du béton, l'outil privilégié étant le test à la phénolphthaléine.

Des essais de caractérisation des réactions (détermination des produits réactant et résultant de la réaction) ont bien sûr également été développés, pour l'essentiel l'ATG et la DRX. Mais l'évaluation de la quantité précise de CO<sub>2</sub> minéralisée n'a pas fait elle l'objet de recherches approfondies, car cette donnée n'est pas fondamentale pour le problème de la carbonatation tel qu'étudié en tant que facteur de dégradation du béton armé.

Les recherches actuelles étudient aussi la carbonatation sur son aspect environnemental positif, qui est la minéralisation du CO<sub>2</sub> atmosphérique (pour la carbonatation naturelle) ou du CO<sub>2</sub> issu de procédés industriels (pour la carbonatation accélérée). L'évaluation précise de la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisée pendant la carbonatation devient un enjeu fort pour au moins deux principales raisons associées à la thématique du projet Fastcarb :

- Le calibrage des procédés de carbonatation accélérée doit s'appuyer sur une évaluation précise de la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisée
- Les éventuels bonus environnementaux associés aux granulats de bétons recyclés carbonatés doivent pouvoir être certifiés par des méthodes fiables.

Or, les méthodes actuelles d'évaluation de l'état de carbonatation doivent être améliorées :

- Le test à la phénolphthaléine n'est qu'un essai qualitatif d'alcalinité ;
- L'ATG (éventuellement associée à la DRX) ne paraît pas assez précise d'un point de vue quantitatif, bien qu'étant une méthode privilégiée pour décrire la composition des granulats recyclés ;

Dans le projet Fastcarb nous nous sommes orientés jusqu'à présent vers la mesure de la prise de masse des échantillons liée à la carbonatation. Cette mesure semble suffisante lorsqu'on l'utilise pour le calibrage de paramètres de procédés de carbonatation accélérée, de préférence lorsqu'on l'accompagne de mesure d'ATG, qui permet de mieux connaître la minéralogie de l'échantillon donné, et donc mieux comprendre les réactions en jeu. Malgré tout, cette méthode n'est pas non plus une méthode précise de mesure de la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisée pendant le procédé, car des incertitudes importantes existent à au moins deux niveaux :

- Le bilan de la quantité d'eau résultant de la réaction de carbonatation des hydrates est fait dans l'hypothèse d'une carbonatation de la portlandite, alors que celle-ci est un hydrate minoritaire dans le béton ; pour les autres hydrates (CSH, ettringite) le bilan n'est pas clarifié donc difficile à estimer ;
- La distinction entre l'eau liée et l'eau libre dans l'échantillon avant et après carbonatation n'est pas clarifiée non plus, compte tenu de l'effet de l'hydratation/déshydratation de l'ettringite qui a lieu à des températures comparables avec celle de l'évaporation de l'eau libre.

Une des difficultés avec la mesure de l'ATG réside dans la représentativité de l'échantillon par rapport à la composition du béton d'origine (granulats calcaires ou silico-calcaires) et l'état de carbonatation naturelle initiale des GR avant le procédé de carbonatation accélérée.

Dans le cadre de cette partie de l'étude, 2 paramètres sont pris en compte :

- L'effet de la fraction granulaire sur la variabilité de la mesure : présence de plus de pâte et état de carbonatation (naturelle ou accélérée) plus avancé dans la petite fraction.
- L'adéquation entre la représentativité de l'échantillon « Prise d'essai » (selon le type d'essai) et le taux de la carbonatation de l'échantillon, autrement dit le VER (Volume Élémentaire Représentatif) de l'échantillon.

## 5.2 L'objet de l'étude partie II

Nous recherchons une méthode fiable, robuste et la plus facile possible, à implémenter y compris sur un site industriel pour mesurer la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisée pendant un procédé de carbonatation accélérée.

Nous sommes partis de principes de méthodes existantes, prouvées et fiabilisées, destinées à la mesure du taux de carbonate dans des bétons : l'essai de perte au feu, les essais au calcimètre, l'analyse thermogravimétrique. Des essais basés sur la mesure du carbone total ont également été réalisés.

Nous avons adapté des protocoles à partir de ces méthodes, et nous avons caractérisé avec ces protocoles, une suite de matériaux choisis par le projet Fastcarb, dans 2 ou plusieurs laboratoires différents.

L'analyse des résultats ouvre des pistes pour fixer une méthodologie de mesure de la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisée pendant un procédé accéléré, et donne des indices pour fiabiliser cette méthodologie.

## 5.3 Les participants à l'étude partie II

Les essais, les rapports d'essais et les analyses de résultats ont été réalisés par les partenaires suivants :

- Département MAST de l'Université Gustave Eiffel (« UGE »)
- Laboratoire ICUBE, Université de Strasbourg (« I3 »)
- Laboratoire LaSIE de l'Université de La Rochelle (« LaSIE »)
- Laboratoire GEM, Ecole Centrale Nantes (« GEM »)
- ESTP Paris (« ESTP »)
- Groupe VICAT (« VICAT »)
- Holcim Innovation Center (« HIC »)

Entre parenthèses sont donnés les codes utilisés dans la suite pour désigner ces laboratoires.

## 6 Méthodes expérimentales

Le principe choisi a été de constituer des matériaux communs pour tous les laboratoires et réaliser des essais croisés suivant des protocoles fixés au préalable. On présente dans un premier temps les matériaux testés et la méthode de fabrication des lots distribués aux laboratoires, on présente ensuite les méthodes de caractérisations étudiées avec les protocoles fixés, pour finir par présenter le plan expérimental global.

## 6.1 Matériaux testés

Tous les matériaux sont issus d'un même gisement, proposé par Lafarge Holcim pour le projet Fastcarb. Il correspond à des granulats produits en 2019 à partir de bétons résiduels, provenant de retours de camions en centrales BPE.

Les granulats recyclés de Saint Fons (sable et gravillon) ont été fabriqués mi-novembre 2019. Il s'agit de retours bétons des centrales lyonnaises. Une seule et même production pour tout le PN, stockée en big bag.

Ils ont été carbonatés par le process Vicat en septembre 2020 (retard en raison du COVID), soit 10 mois après leur production.

Ils ont été envoyés (carbonatés et non carbonatés) au printemps 2021 aux partenaires du GT1.1 (cf. Figure 4).

Deux fractions initiales ont été retenues : 0/4 mm et 4/16 mm.

Les matériaux prélevés sur site, à priori avec une faible carbonatation naturelle initiale, ont été traités et distribués suivant le parcours présenté dans la Figure 4. Des big-bags de 2 coupures granulaires ont été envoyés à trois premières destinations.

- À l'UGE où ils ont été homogénéisés et divisés pour produire les lots :
  - LHC\_UGE\_NC\_0-4
  - LHC\_UGE\_NC\_4-16
- Chez VICAT où les matériaux ont été carbonatés dans le prototype industriel puis transmis à l'UGE où ils ont été homogénéisés et divisés pour produire les lots :
  - VIC\_UGE\_C\_0-4
  - VIC\_UGE\_C\_4-16
- À l'ESTP où le matériau a été pour moitié carbonaté en laboratoire.

La carbonatation en laboratoire à l'ESTP a été réalisée sur la fraction 4/16 et sur la fraction 1-4 (et non sur la fraction 0-4) pour des raisons liées à l'équipement de carbonatation. Les matériaux ont donc été divisés de la manière suivante :

- Les matériaux non-carbonatés ont été homogénéisés et divisés pour produire les lots :
  - LHC\_ESTP\_NC\_0-4
  - LHC\_ESTP\_NC\_4-16
- Les matériaux ont été carbonatés (après tamisage pour la fraction 0-4) pour produire les lots :
  - LHC\_ESTP\_C\_1-4
  - LHC\_ESTP\_C\_4-16

Pour finir, les lots de sable non carbonaté ont été tamisés à 1 mm par les partenaires pour créer le lot :

- LHC\_ESTP\_NC\_1-4

dont l'objectif est de permettre une comparaison avec le lot LHC\_ESTP\_C\_1-4.

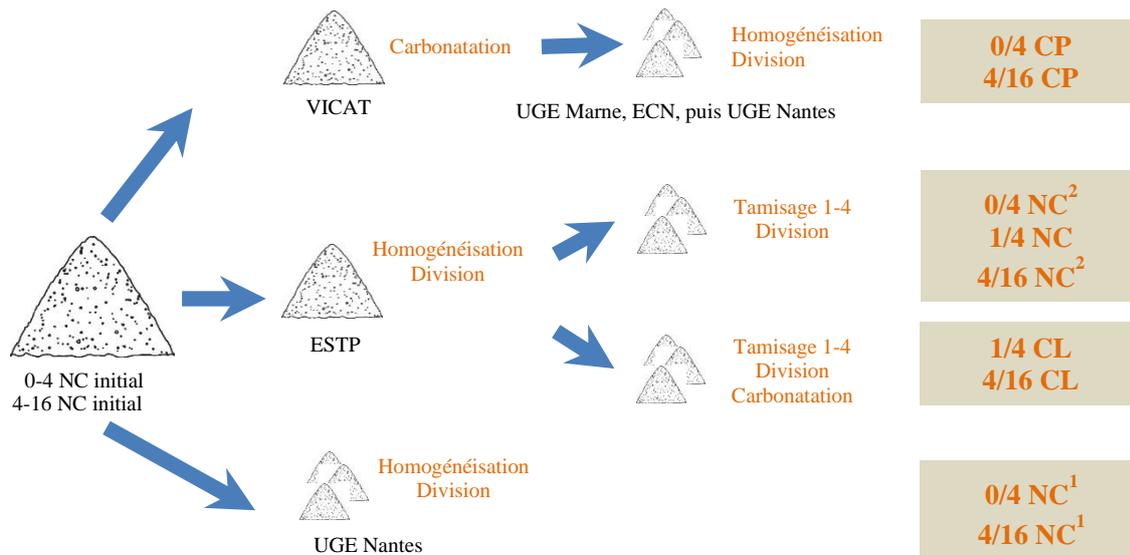


Figure 4 : Préparation de matériaux et lots envoyés aux laboratoires

Au regard de l'origine commune, et l'absence d'un traitement de carbonatation accélérée, les paires de lots

- LHC\_ESTP\_NC\_0-4 et LHC\_UGE\_NC\_0-4
- LHC\_ESTP\_NC\_4-16 et LHC\_UGE\_NC\_4-16

D'autre part, les paires de lots :

- LHC\_ESTP\_NC\_1-4 et LHC\_ESTP\_C\_1-4
- LHC\_ESTP\_NC\_4-16 et LHC\_ESTP\_C\_4-16
- LHC\_UGE\_NC\_0-4 et VIC\_UGE\_C\_0-4
- LHC\_UGE\_NC\_4-16 et VIC\_UGE\_C\_4-16

permettent en principe de comparer l'état de carbonatation avant et après carbonatation accélérée.

Il faut noter toutefois que :

- Ces matériaux ont subi un prélèvement sur site et un historique de transport-stockage différents, et par conséquent, il sera possible de vérifier dans quelle mesure ces différences ont influé sur leur niveau de carbonatation.
- Au moins pour les granulats carbonatés dans le prototype industriel, des changements de granulométrie et d'aspect (rugosité de surface) ont été observés. Ces changements sont de nature à changer la composition en carbonates, surtout si de la partie fine produite par attrition des gravillons dans l'équipement de carbonatation a été perdue lors du procédé.

## 6.2 Choix des méthodes de caractérisation

L'**ATG** est la mesure de référence pour évaluer la teneur des phases du béton susceptibles de se décomposer sous l'effet de la température. La mesure de **perte au feu** est similaire dans le principe à une mesure thermogravimétrique. Les mesures au **calcimètre de Bernard** ainsi qu'à la **bombe à carbonates** déterminent le taux de carbonates dans les échantillons en mesurant la quantité de CO<sub>2</sub> libérée par une réaction avec de l'acide chlorhydrique. La mesure

via un analyseur élémentaire par infra-rouge permet de déterminer la teneur en **carbone total** d'un échantillon.

Pour les mesures thermogravimétriques et afin de permettre une comparaison de ces méthodes, en respectant l'objectif qui est ici celui de la détermination du niveau de minéralisation de CO<sub>2</sub> pendant la carbonatation accélérée, nous avons fixé quatre paliers de température et avons mesuré les pertes de masse entre ces quatre paliers : 80°C (après pré-séchage des échantillons), 400°C, 550°C, 950°C. Il est supposé ici que la masse perdue entre :

- 80°C et 550°C correspond à de l'eau liée par les différents hydrates, qui est libérée chimiquement et évaporée à ces niveaux de température,
- 550°C et 950°C correspond à du CO<sub>2</sub> lié qui est libéré et transformé en phase gazeuse par la calcination.

Les résultats des essais d'ATG, permettant une analyse plus fine, permettent de valider ces hypothèses.

Pour les mesures de calcimétrie, nous avons choisi une méthode mesurant le volume de CO<sub>2</sub> libéré à pression atmosphérique : le « **calcimètre de Bernard** », et une méthode mesurant la pression du CO<sub>2</sub> libéré, à volume constant : la « **bombe à carbonates** ».

Pour la mesure du Carbone Total, nous avons opté pour une mesure par infrarouge du CO<sub>2</sub> issu de la transformation complète du carbone libéré suite au traitement thermique sous atmosphère contrôlée (température et oxygène) de l'échantillon.

Pour déterminer la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisée pendant la carbonatation, le principe est de répéter ces mesures sur des échantillons réputés identiques, dont l'un est à l'état initial et l'autre dans un état ayant subi de la carbonatation. Il revient ensuite d'analyser la différence de composition de ces états, avant et après carbonatation.

Dans ce travail, l'objectif est de caractériser la précision des protocoles expérimentaux choisis pour estimer leur capacité à déterminer de manière fiable l'écart de CO<sub>2</sub> minéralisée dans les matériaux après et avant procédé de carbonatation accélérée.

Les mesures de teneur en CO<sub>2</sub> minéralisée ont été réalisées par les différentes méthodes sur 9 lots de matériau, sables 0/4 et gravillons 4/16, obtenus à partir d'un même gisement de granulats recyclés, mais ayant subi des historiques de carbonatation naturelle et accélérée variés.

Toutefois, les efforts ont été d'abord dirigés ici pour comparer les mesures de teneur en carbonates sur les 9 lots de matériau, entre les essais d'un même laboratoire (« répétabilité ») et entre des laboratoires différents (« reproductibilité ») et entre les différentes essais (« justesse »).

## 6.3 Protocoles expérimentaux

Nous allons présenter ici les protocoles expérimentaux pour la réalisation d'un essai avec les différentes méthodes. Une partie commune pour ces méthodes est la fabrication de la prise d'essai, à partir d'un échantillon obtenu par quartage d'un lot de granulats recyclés. La méthode de fabrication de la prise d'essai est présentée dans un premier temps. Les méthodes d'essais sont ensuite succinctement présentées, mais plus de détails sont donnés dans l'annexe, qui reprend les modes opératoires fixés dans le cadre de l'étude.

### 6.3.1 Préparation de prises d'essai à partir des lots

Pour tous les essais envisagés on utilise des prises d'essai assez similaires. Il s'agit soit d'échantillons fractionnés à 0-4 mm d'une masse de l'ordre de 500 g, soit d'échantillons de poudre avec des masses allant de quelques dizaines de mg à quelques centaines de mg.

Pour arriver à ces prises d'essai à partir de lots de granulats recyclés, plusieurs étapes d'homogénéisation et de quartage ont été réalisées :

- A partir d'un lot de granulats recyclés d'environ 45 à 55 kg, 8 grands échantillons de 6 à 8 kg ont été obtenus par homogénéisation/quartage : le lot a d'abord été homogénéisé en l'introduisant dans un bidon en plastique qui a été retourné lentement plusieurs fois ; le matériau a été ensuite quarté en 8 en utilisant un diviseur. Ce travail a été réalisé à l'UGE et à l'ESTP, et les échantillons de 6 à 8 kg obtenus ont été envoyés aux 8 participants aux essais, en sachets fermés.
- Dans les différents laboratoires, les échantillons de 6 à 8 kg ont été séchés puis homogénéisés et divisés jusqu'à obtenir environ 800g de matériau, puis stockés en sacs étanches.
- Les étapes de préparation des prises d'essai à partir de ces échantillons de 750 à 900 g sont données dans le Tableau 3.

Dans le Tableau 3, les étapes 1 à 4 sont suivies pour réaliser des prises d'essai destinées aux essais de caractérisation sur matériau concassé à 0/4 mm. Les étapes 1 à 7 sont suivies pour des prises d'essai destinées aux essais de caractérisation sur poudre. Bien évidemment, les étapes 3 et 4 sont suivies seulement pour les lots de gravillons (4-16).

	Opération	Description
1.	<b>Echantillon de 750 à 900 g</b>	Obtenu à partir de l'échantillon de 6 à 8 kg envoyés aux laboratoires, par homogénéisation quartage
2.	<b>Séchage à 60 ou 80°C</b>	Jusqu'à deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000
3.	<b>Concassage à &lt; 4 mm</b>	Si la taille initiale est supérieure à 4 mm, en conservant l'ensemble du matériau
4.	<b>Nouveau séchage à 80°C</b>	Après concassage
<i>Remarque : Les opérations 3 à 4 doivent rester limitées dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours du concassage</i>		
<b>A ce stade :</b>		
- soit la fraction 0/4 mm de matériau sec obtenu est utilisée comme prise d'essai - soit il est utilisé pour continuer la préparation d'un échantillon de poudre		
5.	<b>Prélèvement de 20 à 30 g</b>	Par quartages successifs du matériau sec
6.	<b>Broyage à &lt; 200 µm</b>	Temps de l'opération inférieur à 15 minutes pour un passage intégral de l'échantillon au tamis de 200 µm. p.e. broyeur à anneaux pendant 45 secondes à 1200 RPM
7.	<b>Stockage de la poudre</b>	Immédiatement après broyage, dans un flacon à l'abri de l'humidité ou sous vide, avec un sachet de silica gel.
<i>Remarque : S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec. (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...).</i>		
<b>A ce stade :</b>		
- Le matériau obtenu est utilisé pour obtenir des prises d'essai pour les essais sur poudre		

Tableau 3 : Préparation des prises d'essai à partir de lots de granulats recyclés

### 6.3.2 Analyse thermogravimétrique

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui permet de quantifier les variations de masse, notamment concernant la déshydrations des hydrates du ciment - C-S-H et celle de la portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>, mais aussi la décarbonatation des carbonates de calcium CaCO<sub>3</sub>. Par un procédé de traitement thermique de l'échantillon, celui-ci est soumis à des températures

pouvant aller jusqu'à 1250°C, à travers un four. L'échantillon broyé à l'état initial est soumis à une loi de chauffe avec des programmes de température contrôlés par l'unité informatique, et les variations de masse sont enregistrées en continu à l'aide d'une thermo-balance (Figure 5). Le programme de température se déroule dans une ambiance gazeuse, un gaz comme l'argon balaye l'échantillon.

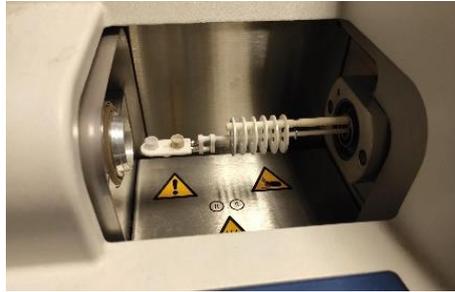


Figure 5 : Echantillon sur micro balance ATG masse 50-80 mg

Cette mesure a été réalisée suivant le protocole fixé au préalable communément par les participants, dans cinq laboratoires : UGE, GEM, ESTP, LaSIE, VICAT.

L'essai est réalisé suivant le protocole ci-dessous, sur une prise d'essai de poudre (voir le mode de préparation au chapitre 6.3.1) avec une masse d'environ 70 mg (UGE, GEM, ESTP, LaSIE, VICAT) ou 200 mg (LaSIE) :

- Tare de la masse du creuset avec son couvercle
- Homogénéisation de l'ensemble de l'échantillon
- Prélèvement une quantité autour de 70 mg (ce qui correspond approximativement à un volume de 70% du creuset)
- Analyse de la prise d'essai après positionnement du couvercle sur le creuset.

La Figure 6 présente une courbe type obtenue lors d'un essai ATG sur un matériau cimentaire. La courbe rouge présente la courbe obtenue par l'analyse thermogravimétrique, et la courbe verte est sa dérivée (DTG), qui permet d'observer plus facilement les pertes de masses et donc de déduire quantitativement sur la courbe ATG la décomposition des phases. La courbe bleue correspond au signal ATD, qui définit si la réaction est exothermique ou endothermique, ainsi que les températures de changement de phases. Pour finir, les aires bleu clair et noires correspondent aux données du spectromètre de masse concernant la composition des gaz dégagés par décomposition des phases, H<sub>2</sub>O (déshydratation des C-S-H, de l'ettringite, de la portlandite et de l'eau libre) et CO<sub>2</sub> (décomposition de la calcite).

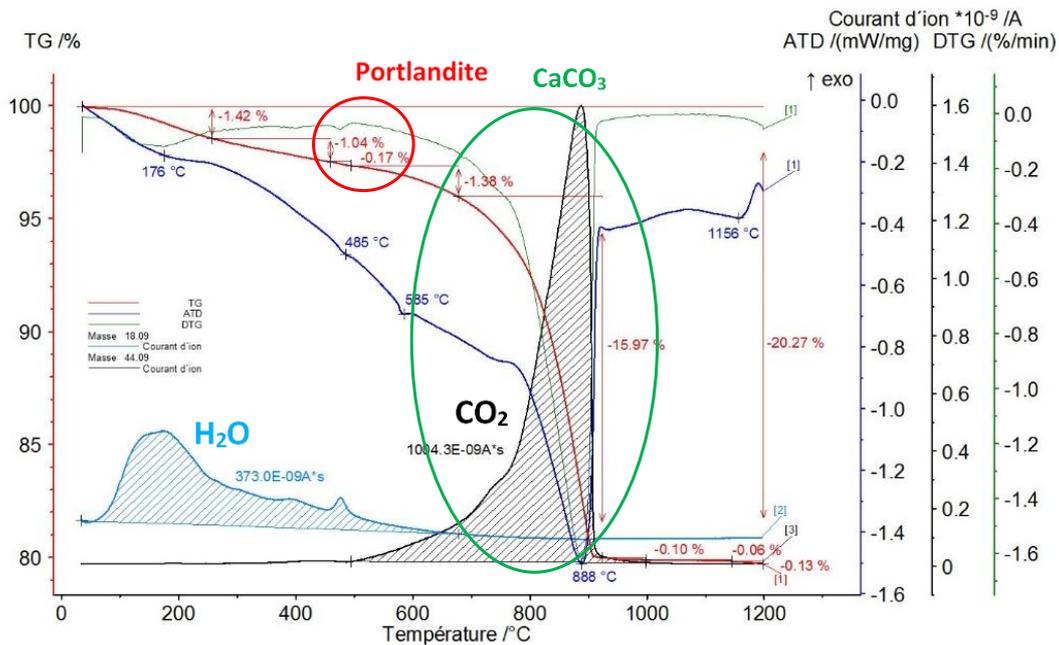


Figure 6 : Exemple de courbe ATG-ATD-MS

Nous avons exploité ici les résultats de l'essai de la manière suivante :

- Dans un premier temps, nous avons vérifié que la température de 550°C sépare bien le pic DTG correspondant à la calcination de ceux liés à des pertes d'eau liée.
- Nous avons déterminé sur la mesure ATG les pertes de masse entre 80°C et 550°C et entre 550°C et 950°. Les pertes de masse sont rapportées à la masse à 950°C ou à la masse à 80°C.

### 6.3.3 Perte au feu

Le test au four est une adaptation du document "Perte au feu" de la norme EN-196-2:2013 section 4.4.1 et 5.4. Le principe est de mesurer la perte de masse des prises d'essai de taille pouvant être adaptée à la granulométrie de l'échantillon, à différents niveaux de température imposés dans un four (*Figure 7*). L'essai peut être réalisé dans un four traditionnel ou dans un four instrumenté pour la mesure de la perte de masse en continu (four + balance intégrée). Pour le four traditionnel les différents paliers de température sont analysés en sortant et rentrant les échantillons dans le four afin de permettre la mesure de la masse.

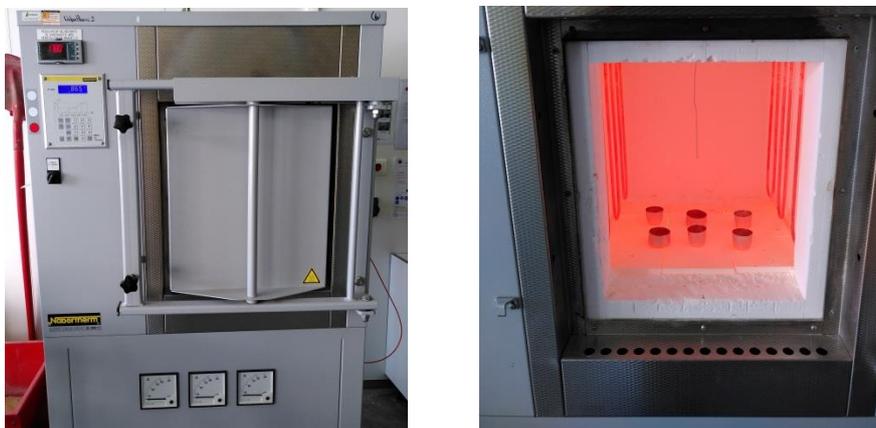


Figure 7 : Four et creusets dans un four

Cette mesure a été réalisée suivant des protocoles fixés au préalable, mais adaptés aux équipements respectifs de quatre laboratoires : UGE, VICAT, HIC, LaSIE. Le laboratoire VICAT a réalisé les mesures suivant 2 protocoles grâce à 2 équipements différents, avec et sans balance intégrée.

Les différences dans les protocoles expérimentaux se situent essentiellement :

- Dans la masse des échantillons testés
- Dans leur taille granulaire (sable ou poudres préparés comme indiqué dans le chapitre 6.3.1)
- Dans la mesure de la perte de masse dans le four ou en sortant l'échantillon du four
- Dans le protocole de montée et maintien en température dans le four.

Donc, pour cet essai de caractérisation, un plus large panel de protocoles a été investigué. Le Tableau 4 présente les principaux paramètres utilisés dans les différents protocoles du programme expérimental pour la caractérisation par perte au feu.

Laboratoire	Prise d'essai	Balance intégré	Durée paliers température
UGE	~500 g sable	Oui	5 à 8 h
VICAT	2 g poudre	Non	1 h à 2h
VICAT	2 g poudre	Oui	Maintien jusqu'à masse constante
HIC	~500 g sable	Non	2 à 4 h
LaSIE	20 g poudre	Oui	1 à 2 h

Tableau 4 : Principaux paramètres des protocoles d'essai de perte au feu

Les protocoles avec et sans balance intégrée sont explicités dans le Tableau 5.

Plusieurs paliers de température ont été réalisés, avec ou sans balance intégrée, à 400°C, 550°C et 950°C.

Nous avons limité ici l'exploitation des résultats en déterminant les pertes de masse entre 80°C et 550°C et entre 550°C et 950°. Ces pertes de masse ont été rapportées à la masse à 950°C et à la masse à 80°C.

	Etape	Détails
1.	<b>Mesurer</b> la masse des creusets	Creusets préalablement calcinés à 950°C
2.	<b>Mettre</b> la quantité de matériau	Sable ou poudre préparés dans les creusets et peser l'ensemble à température ambiante
3.	<b>Régler</b> la température du four	A la température du premier palier pour les essais sans balance, ou fixer les paliers de température et leur durées (à déterminer en fonction de la masse des prises d'essai) pour les essais avec balance intégrée
4.	Introduire les creusets dans le four	Avec un couvercle au démarrage de l'essai, le couvercle est retiré après 5mn d'essai
	Pour les protocoles sans balance intégrée	

5a.	Sortir les creusets du four	Au bout d'une heure à température consigne (ou plus en fonction de la masse des échantillons) ;
6.	Régler le four au palier de température suivant	Dès la sortie des creusets
7.	Peser les creusets	Laisser refroidir 10mn dans un dessiccateur avant mesure
8.	Introduire les creusets dans le four	
Pour les protocoles avec balance <b>intégrée</b>		
5b.	Enregistrer l'évolution de la masse	Mesure en continu de la prise d'essai et de la température

Tableau 5 : Etapes des essais de caractérisation par la perte au feu

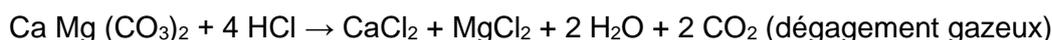
### 6.3.4 Calcimètre de Bernard

Le calcimètre de Bernard ou de Dietrich-Frühling (Figure 8) permet de mesurer le volume de CO<sub>2</sub> dégagé par action de l'acide chlorhydrique en excès (HCl) sur les carbonates d'un échantillon, sans distinction. Les 2 appareils utilisent le même principe d'une mesure volumique de dégagement de CO<sub>2</sub>. L'un fonctionne en système fermé (Bernard), l'autre en système ouvert (Dietrich-Fruhling). Dans la suite du rapport, la distinction ne sera pas faite, quel que soit l'appareil utilisé, l'appellation « calcimètre de Bernard » sera employée car couramment utilisée dans les laboratoires de recherche quel que soit l'appareillage.

La réaction principale est rapide :



Une réaction secondaire, plus lente, peut avoir lieu en présence de dolomite :



La dolomite est attaquée plus difficilement à froid que la calcite.



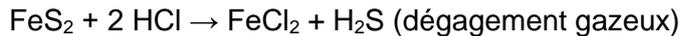
Figure 8 : Calcimètre de DietrichFrühling, vue d'ensemble et Cellule de réaction échantillon-acide (Bernard)

La masse de la prise d'essai est déterminée de façon à avoir un volume de gaz dégagé minimal de 20 ml et maximal de 120 ml (déterminé en fonction de la capacité de l'appareil). Un premier essai avec un prélèvement de 1g permet de déterminer la quantité optimale à introduire par la suite. La précision de la pesée est de 0,001g.

Typiquement, une masse comprise entre 0,5 et 2g (selon la teneur en CaCO<sub>3</sub>) d'échantillon broyé sec est introduite dans le ballon avec une dose d'acide chlorhydrique de 10 ml.

Cette dose d'acide peut être réduite à 5 ml si la quantité d'acide est suffisante par rapport à la masse de la prise d'essai pour garantir un excès d'acide lors de la réaction. La dose d'acide à introduire est également dépendante de la concentration de l'acide utilisé (entre 25% et 37%).

Une réaction parasite peut avoir lieu s'il y a présence de composés avec des sulfures :



En cas de suspicion il faut ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse afin de neutraliser les dégagements gazeux parasites qui pourraient s'ajouter à ceux de CO<sub>2</sub>. Dans ce cas il faut agiter légèrement le ballon par un mouvement circulaire pour mélanger la poudre et la solution.

Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajoutée. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.

Le protocole retenu dans nos expérimentations est donné dans le

Tableau 6.

	Etape	Détails
0.	Prise d'essai	
1.	Prélever 10 ml d'acide	A introduire dans un petit récipient ; l'opération doit se faire préférentiellement sous une hotte
2.	Introduire le récipient dans le ballon	En veillant à ne pas le renverser
3.	Lecture du volume	Une fois le ballon fermé, en s'assurant de l'équilibrage des pressions (mise au même niveau horizontal) dans les 2 tubes.
4.	Réglage du zéro	Selon le calcimètre à disposition, par débordement ou lecture initiale
5.	Mis en contact acide - prise d'essai	Relever la température et la pression atmosphérique dans la salle considérée comme température d'essai
<i>Remarque : veiller à ne pas tenir le ballon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer</i>		
<i>Remarque : Il est conseillé de maintenir le ballon dans un bain d'eau à température ambiante dans le cas de matériau à haute teneur en calcite</i>		
6.	Lecture de volume	A la fin de la réaction et de la stabilisation du volume, après rééquilibrage des pressions (mise au même niveau horizontal) dans les 2 tubes
Le volume de CO <sub>2</sub> dégagé à pression atmosphérique est égal à la différence entre les deux lectures		

Tableau 6 : Etapes des essais de caractérisation par calcimètre de Bernard

La mesure est à réaliser sur 2 ou 3 prises d'essai, nécessairement 3 pour renseigner un écart type.

La teneur en carbonate de calcium est déterminée à partir du volume V de CO<sub>2</sub> dégagé par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique sur l'échantillon. La teneur est rapportée à la masse sèche de la prise d'essai.

### 6.3.5 Bombe à carbonates

La teneur en carbonates est déterminée par mesure de la pression résultant de la libération de CO<sub>2</sub> suite à l'attaque d'un échantillon à l'acide concentrée (HCl). Les réactions chimiques sont celles déjà présentées au paragraphe précédent.



Figure 9 : Bombe à carbonates

La masse de la prise d'essai de poudre à introduire est déterminée de façon à avoir une pression relative de gaz dégagé minimale de 20% et maximal de 100%, il est recommandé de se limiter à 95% afin de garantir de ne pas dépasser la capacité de mesure de l'appareil (déterminée en fonction de la capacité de l'appareil et de la valeur d'un échantillon étalon). Un premier essai avec un prélèvement de 1g permet de déterminer la quantité optimale à introduire par la suite. La précision de la pesée est de 0,001g.

Une masse comprise entre 0,5 et 2g (selon la teneur en CaCO<sub>3</sub>) de poudre et 5ml de solution acide sont introduits dans le flacon. La masse peut si besoin être de 4g pour s'assurer d'une lecture supérieure à 20% sur l'appareil. Il ne peut pas être mis plus de 4g car sinon il n'y a pas assez de liquide pour assurer une bonne mise en contact avec l'échantillon (5ml de solution). Dans ce cas l'ajout d'une solution mouillante non réactive est indispensable.

Comme précédemment, afin de piéger l'éventuel dégagement des H<sub>2</sub>S, il peut être envisagé d'ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse. Dans ce cas il faut agiter légèrement le flacon par un mouvement circulaire pour mélanger la poudre et la solution. Dans ce cas, l'étalonnage éventuel doit être fait dans les mêmes conditions.

Comme précédemment, afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajoutée. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.

Cet appareillage nécessite un étalonnage : mesure à faire sur un échantillon de calcaire de teneur en calcite connue de façon à déterminer le coefficient d'étalonnage.

Le protocole retenu dans nos expérimentations est donné dans le

Tableau 6.

	Etape	Détails
<i>Remarque : Avant l'essai, ne pas faire sécher la bombe à carbonates à l'envers pour éviter toute remontée d'humidité dans la tête</i>		
0.	Prise d'essai	
1.	Prélever 5 ml d'acide	A introduire dans le réservoir de la tête de la bombe ; l'opération doit se faire préférentiellement sous une hotte
2.	Visser la tête sur récipient de réaction	Délicatement, verticalement par le bas en veillant à ne pas renverser l'acide sur la poudre prématurément
3.	Mis en contact acide - prise d'essai	Verser doucement l'acide sur l'échantillon en inclinant la bombe
4.	Déclencher le chronomètre	Immédiatement après contact des réactants
5.	Homogénéiser	Agiter en continue le mélange
6.	Lire la pression	Dans le manomètre, une valeur au bout de 1 min puis 2 min
Si la valeur n'a pas évolué, noter cette valeur de la pression comme résultat de l'essai		
<i>Remarque : veiller à ne pas tenir le ballon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer</i>		
<i>Remarque : Il est conseillé de maintenir le récipient dans un bain d'eau à température ambiante dans le cas de matériau à haute teneur en calcite ou d'attendre la stabilisation de la pression</i>		
<i>Remarque : Il faut veiller à ce que la lecture soit faite dans l'axe du cadran pour éviter des lectures erronées.</i>		

Tableau 7 : Etapes des essais de caractérisation par calcimètre de Bernard

La mesure est à réaliser sur 2 ou 3 prises d'essai, nécessairement 3 pour renseigner un écart type.

La teneur en carbonate de calcium est déterminée à partir de la pression de CO<sub>2</sub> dégagé par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique sur l'échantillon. La teneur est rapportée à la masse sèche de la prise d'essai.

### 6.3.6 Carbone total

L'essai de mesure de taux de Carbone (Figure 10) est réalisé par combustion d'une masse connue d'échantillon introduite dans un creuset et placée dans le four en ambiance contrôlée (1400°C et sous balayage d'oxygène régulé électriquement). La quantité de CO<sub>2</sub> contenue dans les gaz de combustion, provenant de l'oxydation des espèces carbonées présentes initialement dans l'échantillon, est déterminée par détection infrarouge. La pesée préalable de la prise d'essai sur la balance de précision permet de déterminer le pourcentage massique de Carbone dans l'échantillon grâce à l'étalonnage de l'équipement.

Le contrôle préalable de l'équipement avec des étalons certifiés (carbonate de calcium par exemple) permet de vérifier le bon calage de l'équipement.

Une prise d'essai d'environ 100 à 200 mg de poudre est utilisée pour chaque essai. La mesure est à réaliser sur 2 ou 3 prises d'essai, nécessairement 3 pour renseigner un écart-type.

Le protocole retenu dans nos expérimentations est donné dans le Tableau 8.



Figure 10 : Equipements pour la mesure du Carbone Total

	Etape	Détails
1.	Mesure de la prise d'essai	Une quantité de poudre d'environ 100 à 200 mg est introduite dans un creuset préalablement taré et pesée avec précision ( $10^{-4}$ g près) sur la balance. La prise d'essai est renseignée soit manuellement soit automatiquement dans le logiciel
2.	Lancement de la mesure	La mesure est lancée via le logiciel
3.	Introduction du creuset dans le four	Le creuset contenant la prise d'essai est introduit dans le four
4.	Attente du retour à la ligne de base pour arrêter la mesure	La mesure est interrompue soit manuellement soit automatiquement après retour à la ligne de base du signal
5.	Lecture de la teneur en Carbone total	La teneur en Carbone total (%) contenue dans l'échantillon est directement lue sur le logiciel

Tableau 8 : Etapes des essais de caractérisation par mesure du Carbone Total

Il est à noter que cette mesure permet la détermination de la teneur en Carbone Total contenue dans l'échantillon, contrairement aux méthodes précédentes dédiées à la mesure des carbonates.

## 7 Résultats et analyses

---

### 7.1 ATG

Les mesures ATG ont été utilisées dans un premier temps pour vérifier que les températures correspondant à la libération de l'eau en vapeur et celles correspondant à la libération du CO<sub>2</sub> sont bien séparées par le palier de 550°C. Ceci a été validé, voir par exemple les évolutions de l'ATG et DTG données dans l'annexe A1. A noter que les évolutions de températures par la DTG sont assez similaires pour les différents lots testés. Ceci est naturel, compte tenu de l'origine minéralogique commune de tous ces lots de granulats recyclés (historique de carbonatation mis à part).

Mise à part la zone de perte de masse liée à l'ettringite, à des températures inférieures à 160°C, deux pics de perte de masse sont observés : un pic entre 450 et 460°C et un deuxième pic à 830°C, avec une augmentation significative de la perte de masse après 700°C. Sur la mesure calorimétrique un troisième faible pic est observé à 572°C, mais l'effet de ce pic sur la perte de masse paraît modeste. Par ailleurs, ce pic est conservé en état sur les échantillons carbonatés artificiellement, il peut être lié à des dégagements de CO<sub>2</sub>. Il résulte qu'effectivement le palier à 550°C sépare comme prévu les températures liées à la décomposition des hydrates de celle liée à la décomposition des carbonates.

Le palier de 400°C, qui a également été analysé en ATG et dans les essais de perte au feu, se situe lui avant la zone de perte de masse significative liée aux hydrates.

Les essais ont été réalisés à l'UGE, GEM, ESTP, LASIE et VICAT. Les Figures 11 et 12 montrent les mesures de teneur en portlandite et calcite, respectivement. Une forte variabilité inter-laboratoire est observée. L'écart type sur 3 mesures réalisées à l'ESTP est également indiqué sur les figures. Cet écart type de répétabilité semble bien plus réduit que celui lié à la reproductibilité. Il faut remarquer cependant que les 3 mesures de répétabilité sont réalisées sur des échantillons obtenus d'une même production de poudre. Pour l'erreur de reproductibilité, il s'agit donc, probablement d'une erreur de répétabilité dans l'obtention de la prise d'essai lors de l'échantillonnage à partir d'un échantillon de plus grande taille.

Peu de conclusions se dégagent de ces essais. On peut observer que la teneur en portlandite est plus forte dans les granulats de fraction type sable que dans ceux de fraction type gravillon.

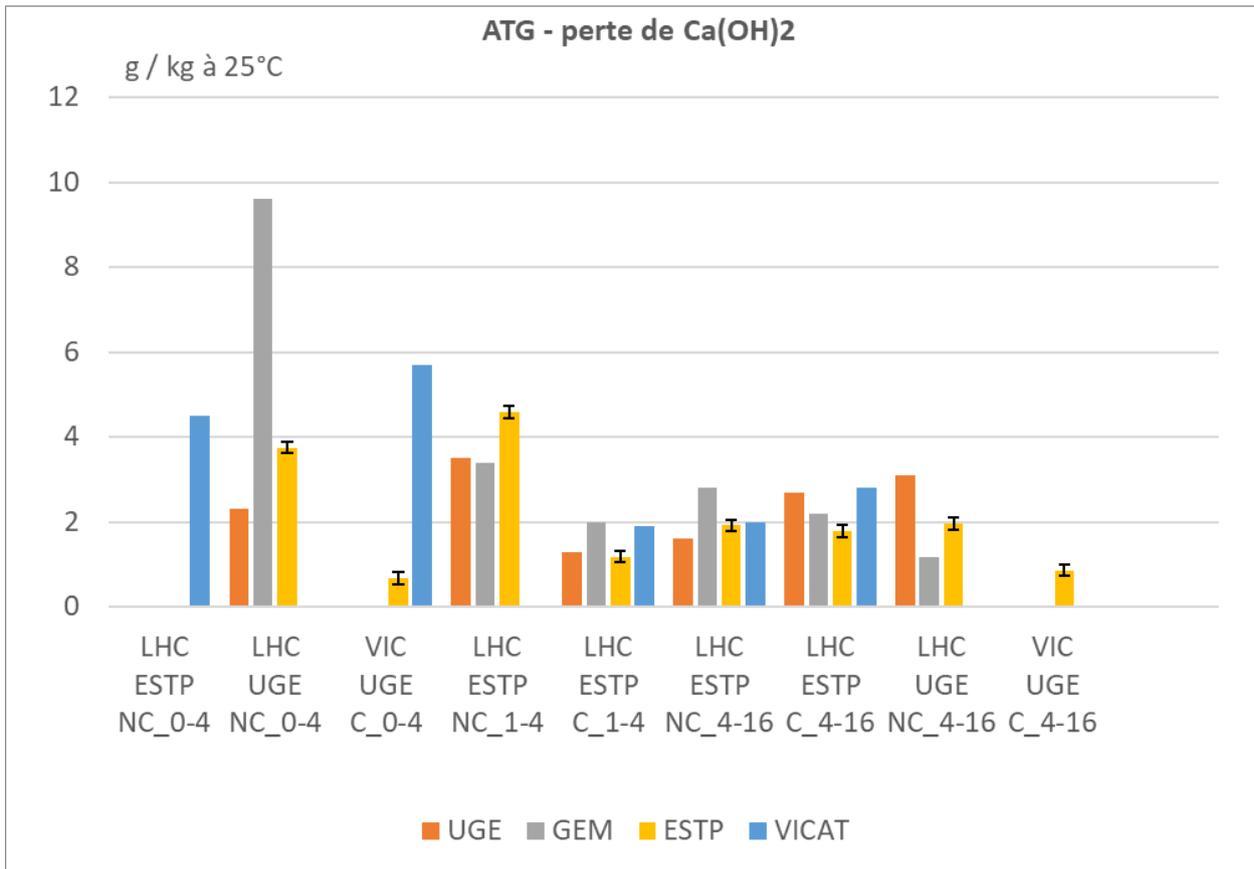


Figure 11 : Mesure par ATG de la teneur en portlandite, rapportée à la masse de prise d'essai sèche, à 25°C.

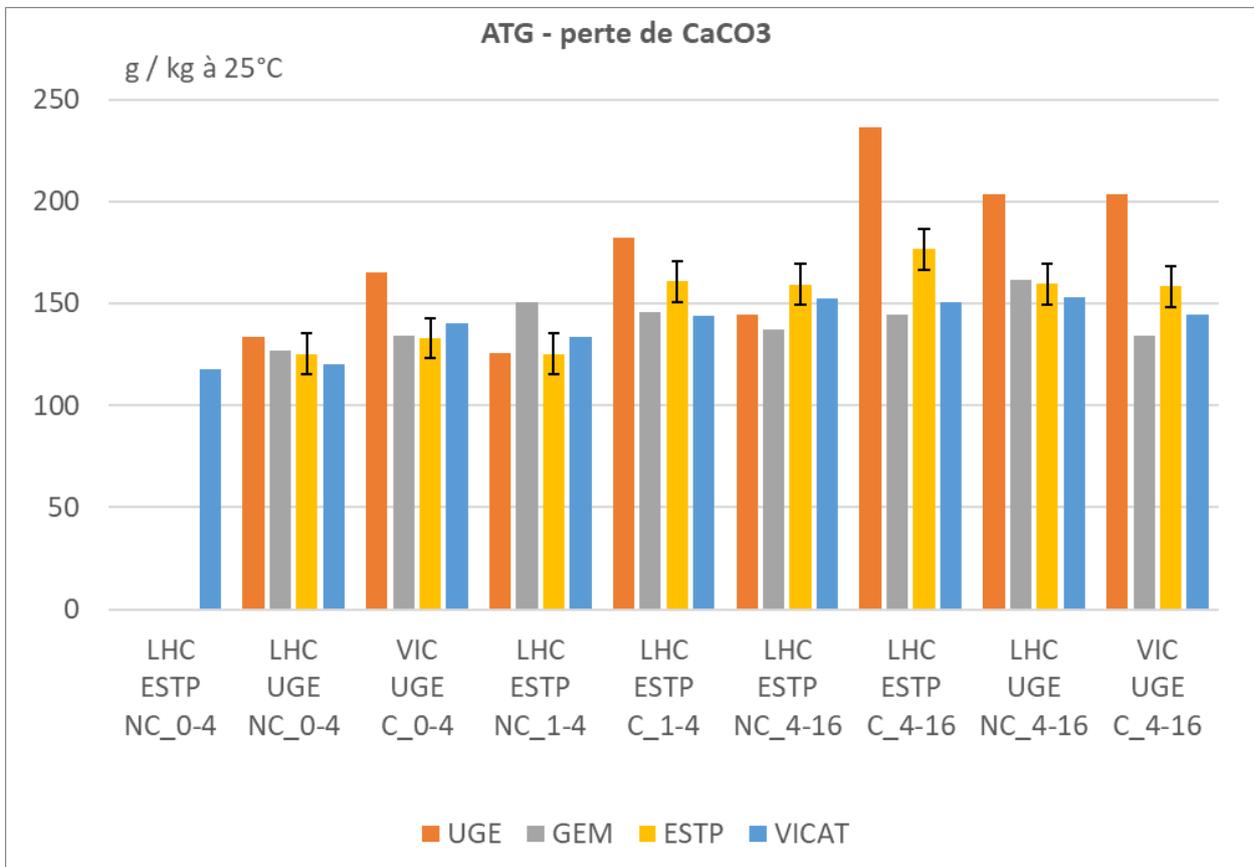


Figure 12 : Mesure par ATG de la teneur en calcite, rapportée à la masse de prise d'essai sèche, à 25°C.

Les Figures 13, 14 et 15 montrent les pertes de masse mesurées par ATG entre 80 et 400°C, 80 et 550°C respectivement 550 et 950°C, rapportées à la masse de prise d'essai à 950°C. Les écarts type sur 3 mesures dans une même préparation de poudre sont donnés sur les figures. A nouveau, pour des raisons sans doute similaires que précédemment, l'erreur de reproductibilité est bien supérieure à l'erreur liée à la répétabilité. Ceci s'explique certainement comme précédemment par le facteur lié à la préparation de la poudre non pris en compte dans l'erreur de répétabilité. La mesure de la perte de masse entre 80 et 400°C ne semble pas fournir des données exploitables. La perte de masse entre 80 et 550°C est plus riche en information. On observe que les sables contiennent plus de phases hydratées que les gravillons. On observe aussi une baisse des phases hydratées dans l'échantillon carbonaté en laboratoire par rapport à sa référence avant carbonatation accélérée, pour la fraction 1-4 mm. En revanche, on ne détecte pas de changement sur la fraction 4-16 mm. D'ailleurs, pas de changements notables ne sont observés entre les quatre lots de gravillons. Il faut remarquer toutefois que les écarts types de répétabilité et de reproductibilité restent très grands par rapport aux valeurs mesurées.

C'est sans doute la perte de masse entre 550 et 950°C qui est la plus riche à analyser. Bien que les écarts types de répétabilité et de reproductibilité restent grands, ils sont plus faibles en proportion par rapport aux valeurs mesurées, que pour les mesures précédentes. On peut estimer cette fois une montée de la teneur en carbonates aussi bien pour le sable carbonaté industriellement que pour le sable carbonaté en laboratoire. On observe une montée moins prononcée pour le gravillon carbonaté en laboratoire, alors que pour le gravillon carbonaté industriellement, on observe de manière contre intuitive une (faible) baisse de la teneur en carbonates pour l'échantillon carbonaté industriellement.

Compte tenu des variabilités des mesures, il n'est cependant pas possible de quantifier ces observations, et on se limite ici à faire ces constats qualitatifs.

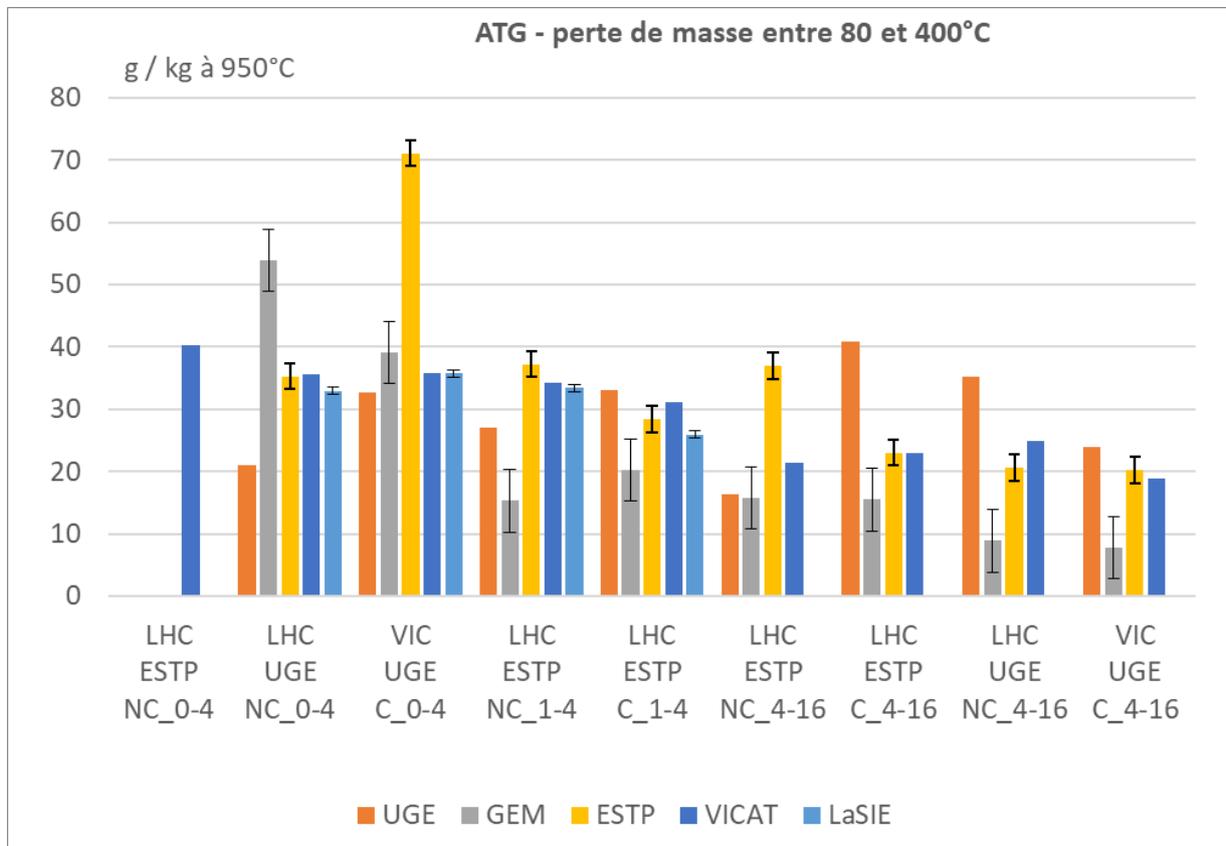


Figure 13 : Mesure par ATG de la perte de masse entre 80 et 400°C, rapportée à la masse de prise d'essai à 950°C

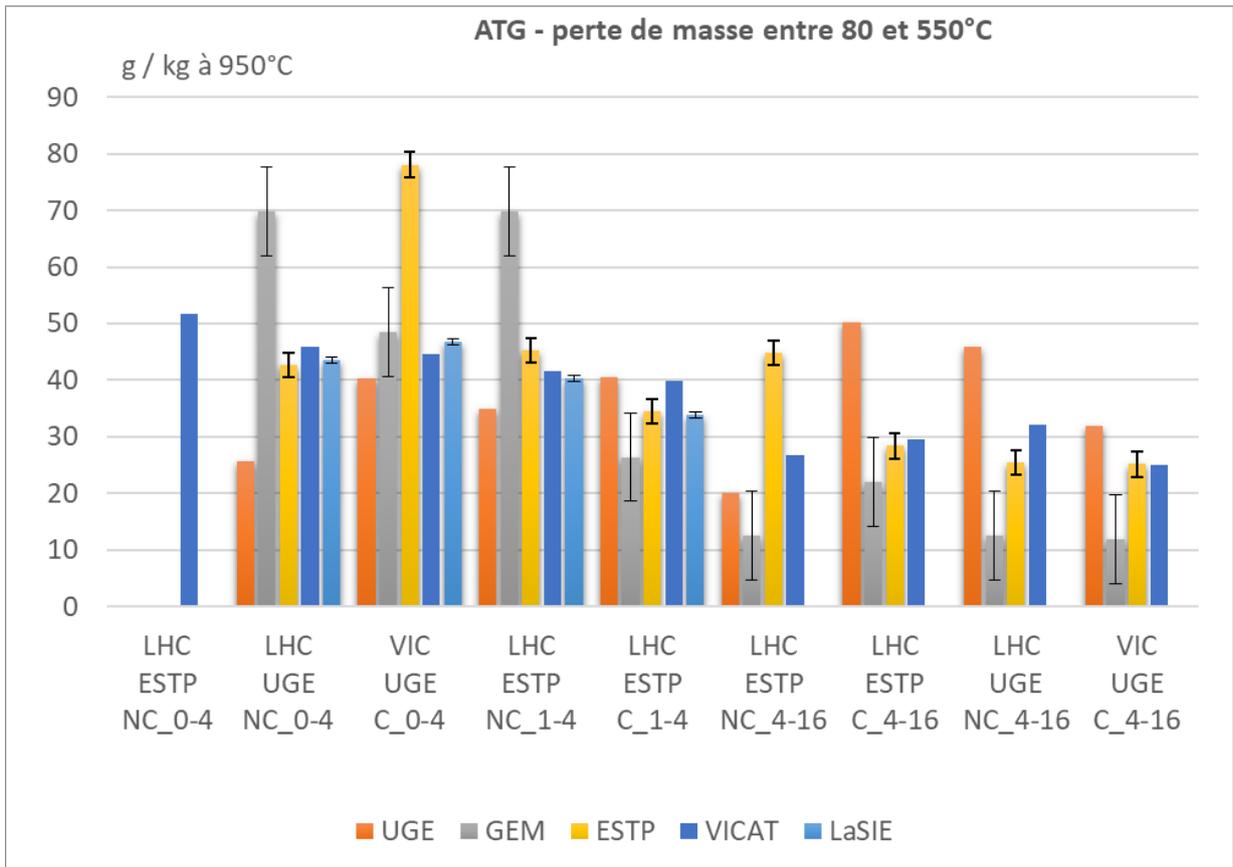


Figure 14 : Mesure par ATG de la perte de masse entre 80 et 550°C, rapportée à la masse de prise d'essai à 950°C

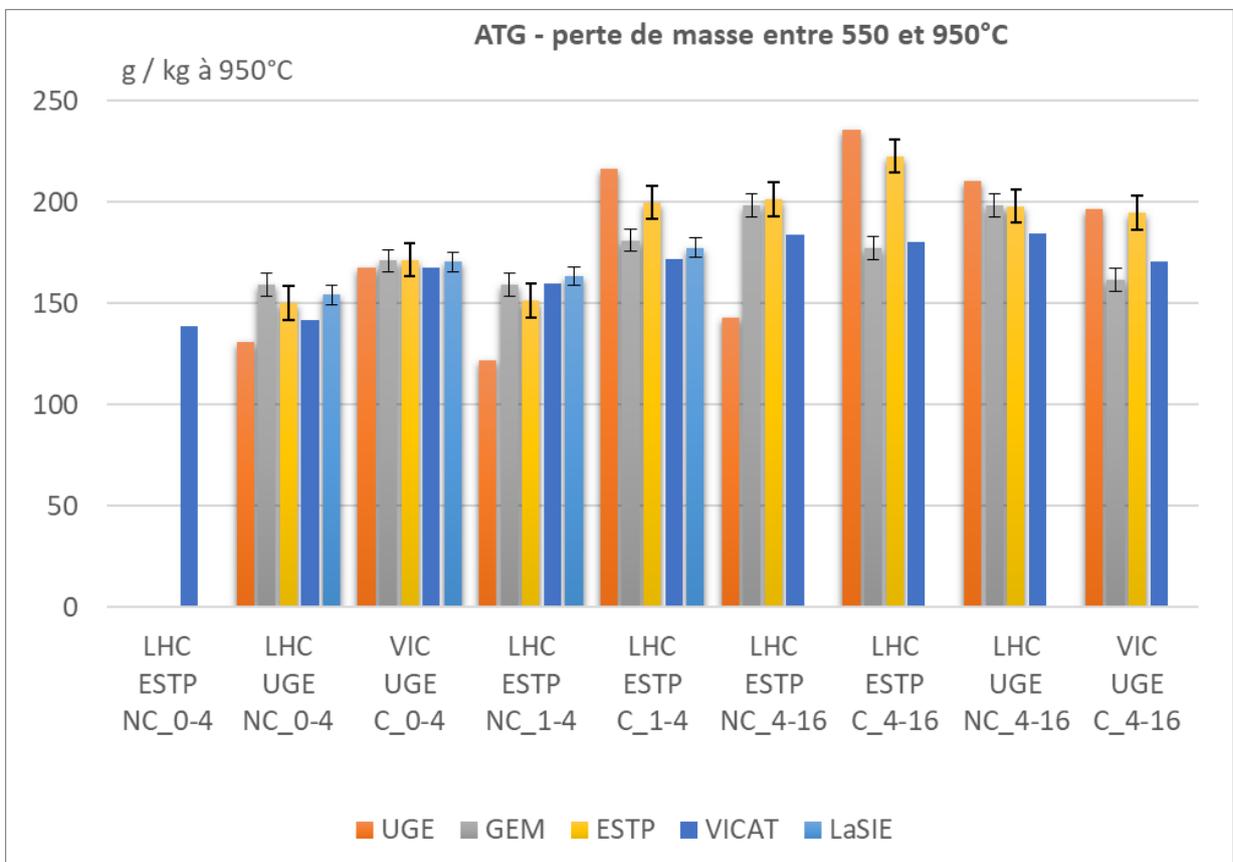


Figure 15 : Mesure par ATG de la perte de masse entre 550 et 950°C, rapportée à la masse de prise d'essai à 950°C

Pour permettre plus loin des comparaisons avec les essais de calcimètres, la Figure 16 présente les pertes de masse entre 550 et 950°C, rapportées cette fois à la masse de la prise d'essai sèche (à 80°C). Les constants sont, bien évidemment, très similaires à ceux réalisés pour la Figure 16.

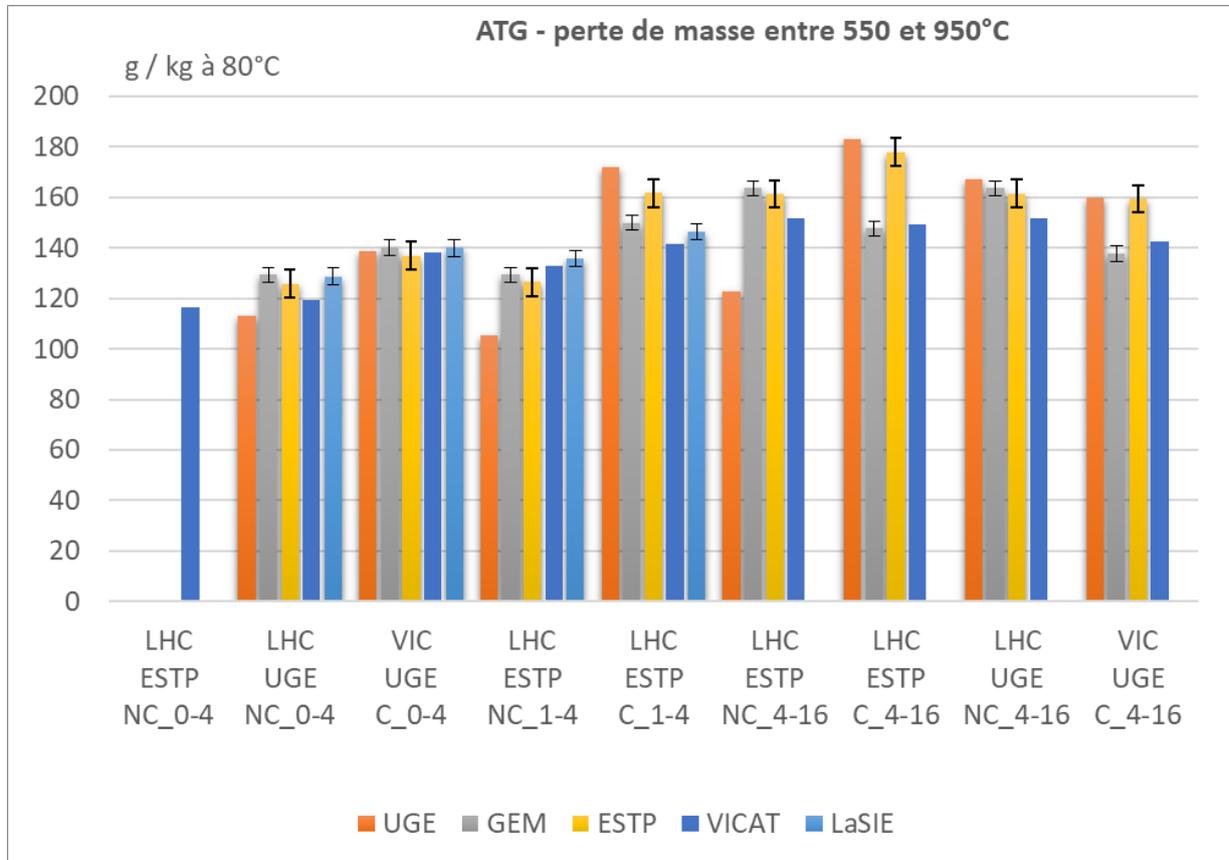


Figure 16 : Mesure par ATG de la perte de masse entre 550 et 950°C, rapportée à la masse de prise d'essai à 80°C

## 7.2 Perte au feu

En comparaison des mesures par ATG, les mesures de perte au feu permettent des prises d'essais plus importantes, donc favorisant une réduction des problèmes de représentativité des prises d'essais. En contrepartie, la taille plus grande nécessite un temps plus long pour équilibrer la température de la prise d'essai à celle imposée dans le four. L'essai est aussi potentiellement plus imprécis compte tenu de l'atmosphère de gaz non neutre autour de la prise d'essai pendant le test.

Les Figures 17, 18 et 19 montrent les pertes de masse mesurées par perte au feu entre 80°C et 400°C, 80°C et 550°C respectivement 550°C et 950°C, rapportées à la masse de prise d'essai à 950°C. Les écarts type sur 2 mesures répétées dans un même laboratoire sont donnés sur les figures. Les écarts types de reproductibilité restent plus grands que ceux de répétabilité, mais les deux erreurs sont sensiblement plus faibles en proportion des valeurs mesurées, que pour les mesures à l'ATG.

Comme pour le cas de l'ATG, ce sont les mesures de perte de masse entre 550°C et 950°C qui donnent les résultats avec les moins d'erreurs et donc les plus riches à analyser. Avant d'analyser ces données, on fait remarquer que quelques (peu de) résultats semblent donner des valeurs accidentellement plus grandes que l'ensemble des autres résultats. C'est le cas des mesures obtenues à LaSIE et de 2 mesures obtenues à l'HIC (lots LHC\_UGE\_NC\_0-4 et

VIC\_UGE\_C\_0-4). La raison de ces surestimations de la quantité de carbonates sera explicitée plus loin. Elle est liée à un temps de maintien trop court au palier de température inférieur de cet intervalle, 550°C. Pour les conclusions qui suivent on décide de faire abstraction de ces mesures.

On remarque premièrement une très bonne répétabilité et reproductibilité des mesures (exception faite des essais discutés précédemment). Les lots réputés similaires, LHC\_ESTP\_NC\_0-4 et LHC\_UGE\_NC\_0-4 d'une part, et LHC\_ESTP\_NC\_4-16 et LHC\_UGE\_NC\_4-16 d'autre part, donnent des résultats très proches, respectivement. Les lots de sables carbonatés en laboratoire et industriellement, présentent un taux de carbonates nettement plus élevé. En revanche, la carbonatation en laboratoire ne semble pas avoir produit une augmentation du taux de carbonates pour le lot de gravillon. On observe même que le lot carbonaté industriellement a, de manière contre intuitive, un taux inférieur en carbonates, par rapport au lot de gravillon avant carbonatation accélérée. Ce constat a également été fait, de manière plus qualitative, par les mesures d'ATG. L'explication la plus probable est liée à l'attrition des gravillons pendant le procédé de carbonatation industrielle. Les particules fines produites par cette attrition ont été perdues lors du procédé. Ces particules fines contiennent traditionnellement un taux en carbonates supérieur aux taux moyen initial dans les gravillons. La diminution du taux de carbonates suite à la perte de ces fines, n'a pas été compensée par une (éventuelle) carbonatation de particules plus grossières restantes dans le mélange qui a été analysé.

Dans le cas de sables, l'attrition lors du procédé de carbonatation accélérée est faible. Ceci a été prouvé par les essais de laboratoires faites à l'UGE, et détaillé dans un précédent rapport. Ceci explique que pour les sables, au contraire de gravillons, on constate une augmentation du taux de carbonates, d'autant plus que la carbonatation accélérée est plus efficace pour les sables que pour les gravillons, grâce à une surface spécifique supérieure.

Des constats similaires peuvent être faits sur les mesures de perte de masse entre 80°C et 550°C, voire même entre 80°C et 400°C. Les écarts de répétabilité et de reproductibilité sont plus grands, mais les tendances sont claires. On constate néanmoins une augmentation importante des mesures « accidentellement » plus grandes que l'ensemble des tendances des autres résultats : voire les mesures entre 80°C et 550° au LaSIE, et les mesures à l'HIC (lots LHC\_ESTP\_NC\_0-4, LHC\_UGE\_NC\_0-4, VIC\_UGE\_C\_0-4 et LHC\_ESTP\_NC\_4--16). Une mesure à l'UGE, non présentée ici car l'essai a été répété deux fois pour vérification de l'erreur, montre également une valeur accidentellement trop grande. Ces erreurs accidentelles sont explicables par un séchage incomplet des prises d'essai avant le teste.

Pour que l'essai de perte au feu soit réussi, une attention toute particulière doit être accordée, d'une part au séchage initial de la prise d'essai, et d'autre part aux durées des paliers de température imposés dans le four. L'expérience de nos essais avec balance intégrée montre qu'au palier de 550°C un temps d'exposition long de la prise d'essai doit être fait. Ceci est valable d'autant plus que la prise d'essai a une masse importante. Dans le cas d'essais sur fraction granulaire 0-4mm avec une prise d'essai de 500 g, des paliers d'au moins 4h, mais potentiellement plus longs encore doivent être imposés. Un séchage initial insuffisant de la prise d'essai peut affecter non seulement la perte de masse entre 80°C et 550°C, mais potentiellement aussi celle entre 550°C et 950°C, à défaut d'un temps d'exposition à 550° encore plus long (nous avons utilisés des durées de paliers à 550°C jusqu'à 12 h).

Chez VICAT, des paliers assez courts à 550°C (de 1 à 2 h) ont été suffisants pour des prises d'essai de 2g en poudre, chez LaSIE, des durées comparables se sont avérées insuffisantes sur des prises d'essai sur poudre de 20g. A l'UGE des durées de 8h à 12h ont été suffisantes pour des prises d'essai de 500g en fraction 0-4mm, chez HIC des paliers de 2h se sont avérés insuffisants, alors que des paliers de 4h ont été nécessaires, sur des prises d'essai de 500 g en fraction 0-4mm. Les essais lancés chez Vicat via l'équipement avec balance intégrée ont été réalisés jusqu'à l'obtention d'une masse constante afin d'optimiser les durées d'analyses tout en garantissant une bonne fiabilité des mesures. A noter également que les masses sont mesurées à chaud pour éviter toute reprise d'humidité par exemple.

Dans tous les cas, la durée nécessaire du palier à 950°C a été beaucoup plus courte, 2h pouvant être suffisantes dans tous les cas.

La Figure 20 reprend les pertes de masse entre 550°C et 950°C mesurées par l’essai de perte au feu, en rapportant à la masse de la prise d’essai sèche (à 80°C). Ces données donnent bien évidemment des constats similaires, mais seront utiles pour les comparaisons avec les mesures de calcimétrie.

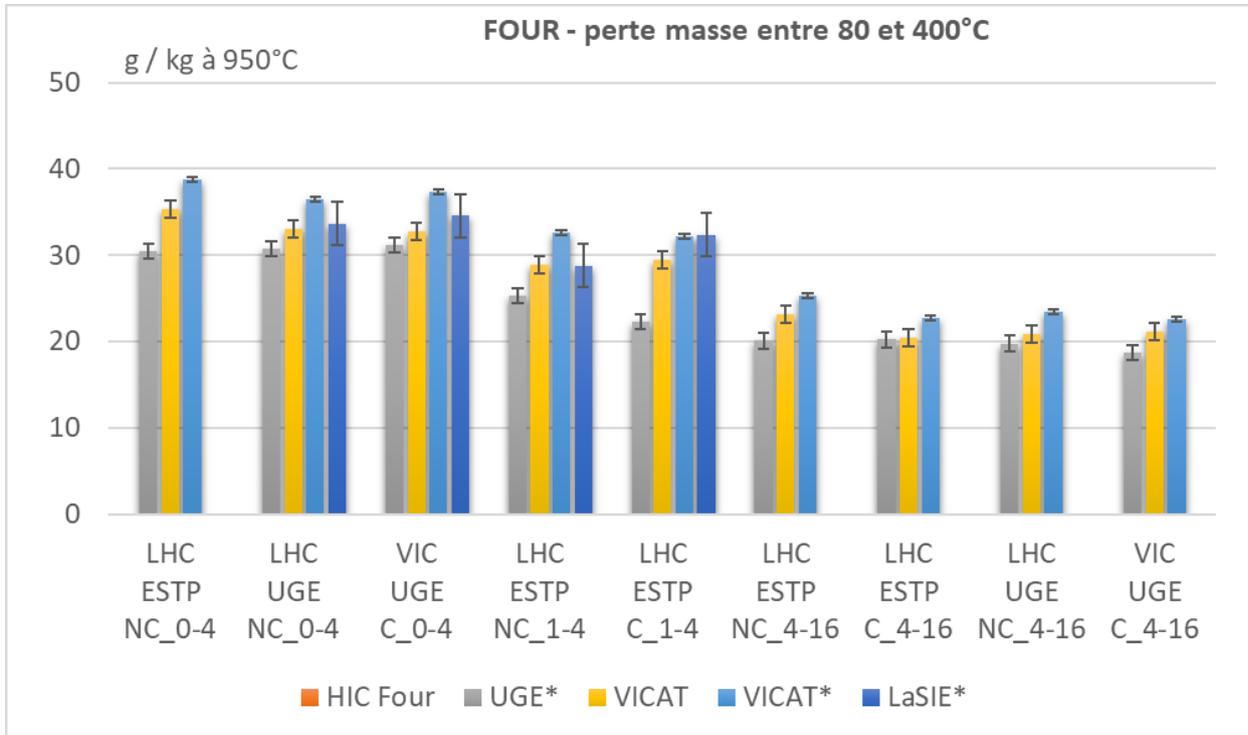


Figure 17 : Mesure par perte au feu de la perte de masse entre 80 et 400°C, rapportée à la masse de prise d’essai à 950°C ; \* - essais avec balance intégrée

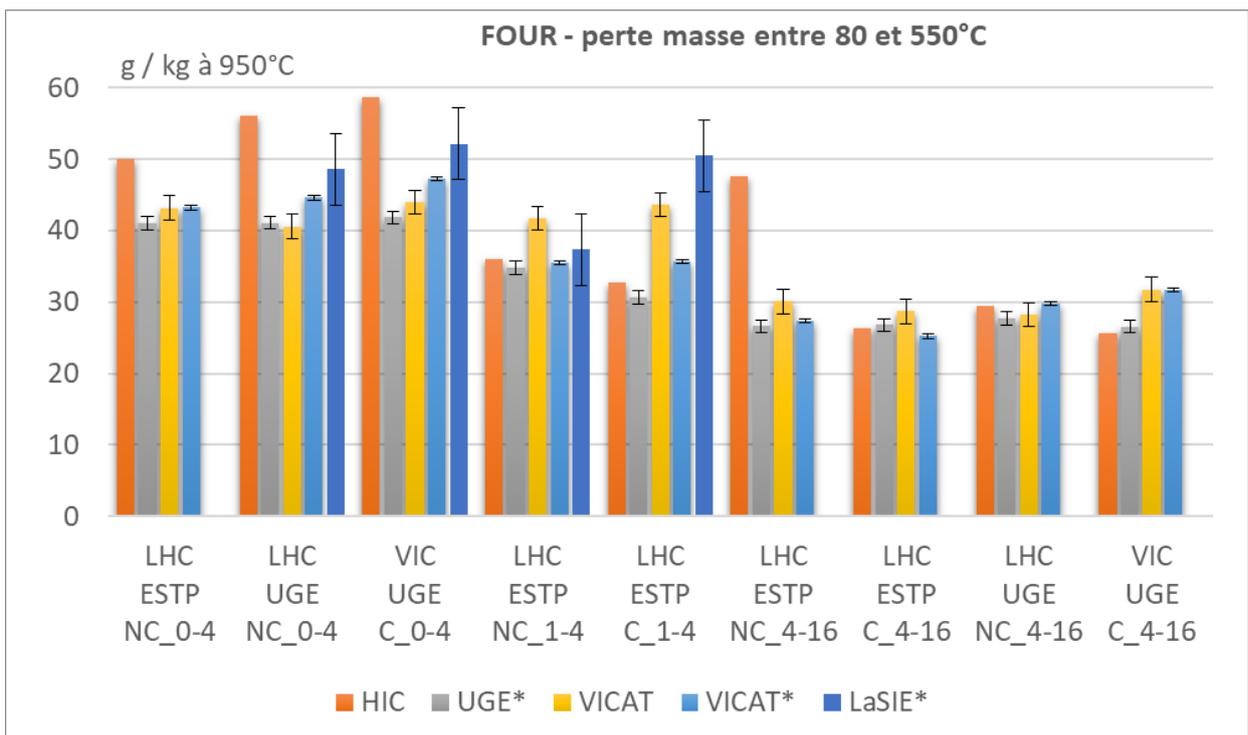


Figure 18 : Mesure par perte au feu de la perte de masse entre 80 et 550°C, rapportée à la masse de prise d’essai à 950°C ; \* - essais avec balance intégrée

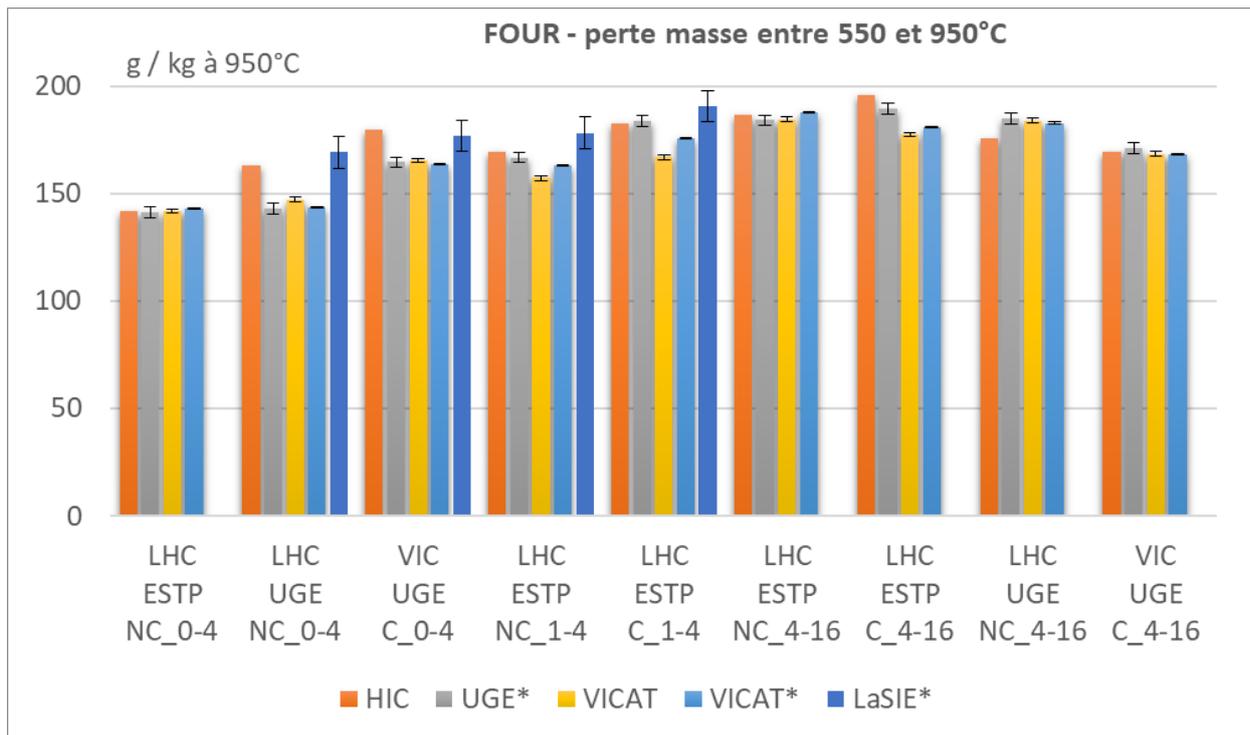


Figure 19 : Mesure par perte au feu de la perte de masse entre 550 et 950°C, rapportée à la masse de prise d'essai à 950°C ; \* - essais avec balance intégrée

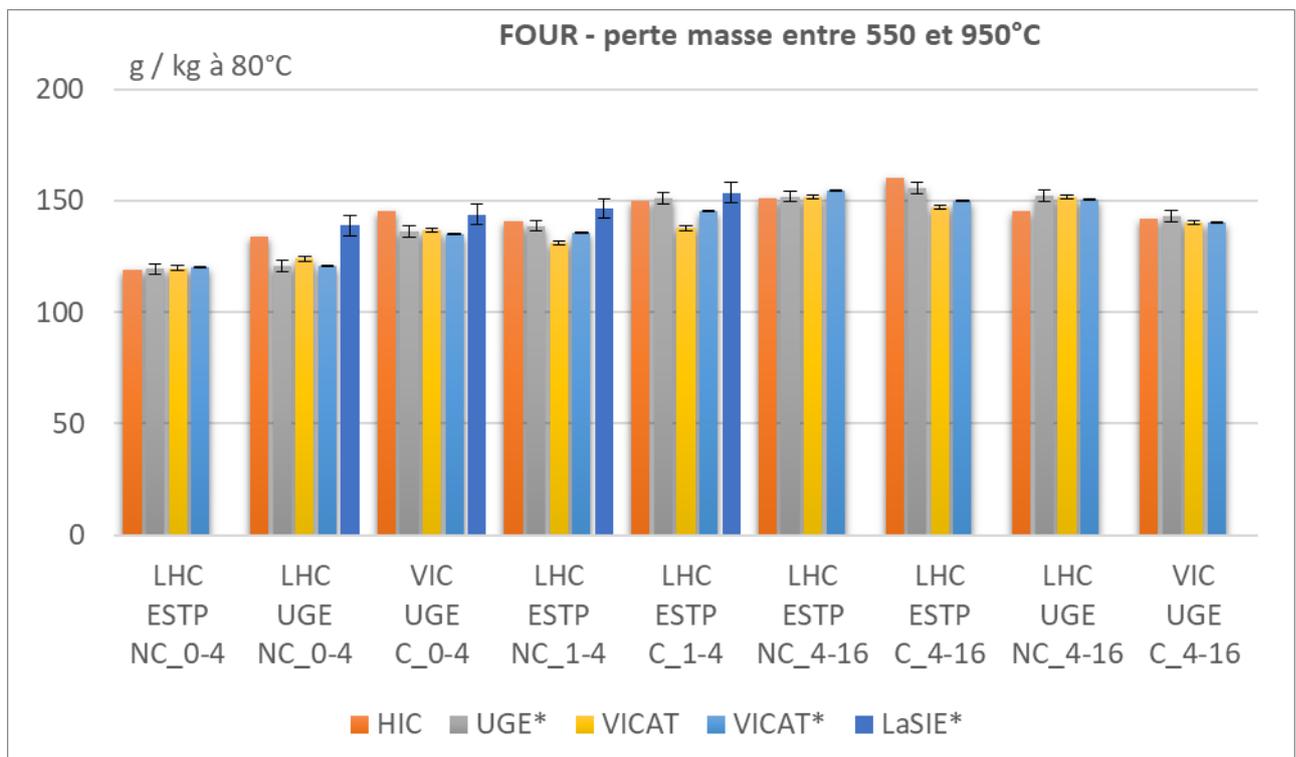


Figure 20 : Mesure par perte au feu de la perte de masse entre 550 et 950°C, rapportée à la masse de prise d'essai à 80°C ; \* - essais avec balance intégrée

### 7.3 Calcimètres

Les essais au calcimètre sont destinés à déterminer la teneur en carbonates dans des échantillons avec une prise d'essai de masse plus importante que celle utilisée dans l'ATG,

donc avec une meilleure représentativité. Ils permettent d'avoir une réponse rapide et en utilisant un équipement simple.

Les Figures 21 et 22 montrent les résultats obtenus pour la teneur en carbonates, rapportée à la masse sèche de la prise d'essai (masse à 80°C). Les écarts types sur 3 à 6 mesures obtenues sur une même préparation de poudre dans chaque laboratoire sont indiqués sur les figures. Les résultats présentés pour le calcimètre de Bernard sont ceux basés sur une mesure de la pression atmosphérique, cette méthode ayant été préférée à celle qui consiste à effectuer un étalonnage à chaque mesure (cf. annexe 4).

L'erreur de répétabilité des essais est très faible par rapport à la valeur de carbonate mesurée. L'erreur de reproductibilité est, elle plus grande, car, comme pour l'ATG, l'erreur de reproductibilité inclut une erreur de représentativité de la prise d'essai, lors de la fabrication de la poudre pour les tests.

Ceci est confirmé par des essais croisés réalisés entre 2 laboratoires (I3 et VICAT) sur des échantillons conservés au sec dès leur réception en mars 2021 (désignés LHC\_I3\_NC\_0-4 et LHC\_I3\_NC\_4-16) puis broyés dans un seul laboratoire (I3). La Figure 23 montre les résultats des mesures à la bombe à carbonate et aux calcimètres réalisées sur ces échantillons. Des résultats plus complets sont donnés en annexe 4.

Afin de valider l'utilisation d'acétate de calcium comme agent de mouillabilité et de piégeage d'un éventuel dégagement de H<sub>2</sub>S, des essais comparatifs avec et sans utilisation de l'acétate de calcium ont été réalisés par 2 laboratoires (I3 et VICAT) sur des mesures à la bombe à carbonates. Il a été constaté que l'utilisation ou non d'acétate n'a pas engendré de différences significatives dans le cas des GBR étudiés (qui ne contenaient probablement pas de sulfures). Par exemple sur un des échantillons (LHC\_ESTP\_C\_4-16), il a été obtenu respectivement des valeurs de 149,0 +/- 0,5 (g/kg de CO<sub>2</sub>) et de 148,5 +/- 0,3 (g/kg de CO<sub>2</sub>) pour des mesures sans utilisation et avec utilisation d'acétate de calcium réalisées au laboratoire I3. D'autres résultats réalisés au laboratoire VICAT sont donnés en annexe 4.

Certaines conclusions obtenues en analysant les essais de perte au feu peuvent être retrouvées en analysant les résultats de calcimétrie. Les lots réputés similaires, LHC\_ESTP\_NC\_0-4 et LHC\_UGE\_NC\_0-4 d'une part, et LHC\_ESTP\_NC\_4-16 et LHC\_UGE\_NC\_4-16 d'autre part, donnent des résultats proches, respectivement.

Les lots de sables carbonatés en laboratoire et industriellement, présentent un taux de carbonates plus élevé, à l'exception des essais sur le lot LHC\_ESTP\_C\_1-4 avec le calcimètre de Bernard. Comme pour la mesure avec la perte au feu, la carbonatation en laboratoire ne semble pas avoir produit une augmentation du taux de carbonates pour le lot de gravillon. On retrouve une faible diminution du taux de carbonates dans le lot de gravillons carbonatés industriellement. Si on peut observer les mêmes tendances qu'avec l'essai de perte au feu, les écarts entre les mesures sur les différents lots sont quand-même moins marqués que ceux observés avec la perte au feu. Enfin, on ne retrouve pas les mêmes évolutions sur les deux calcimètres de manière systématique.

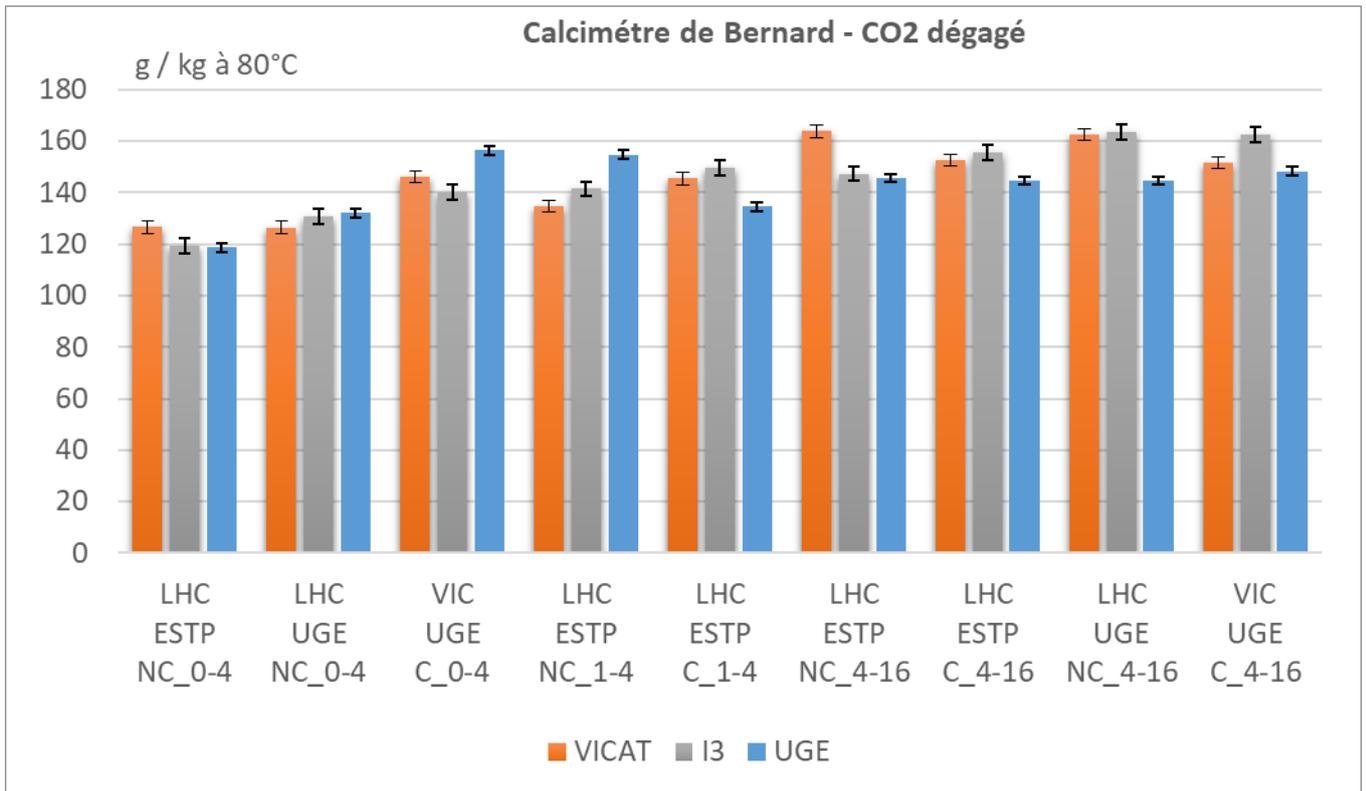


Figure 21 : Teneur en calcite, rapportée à la masse sèche de la prise d'essai (80 °C), mesuré avec le calcimètre de Bernard

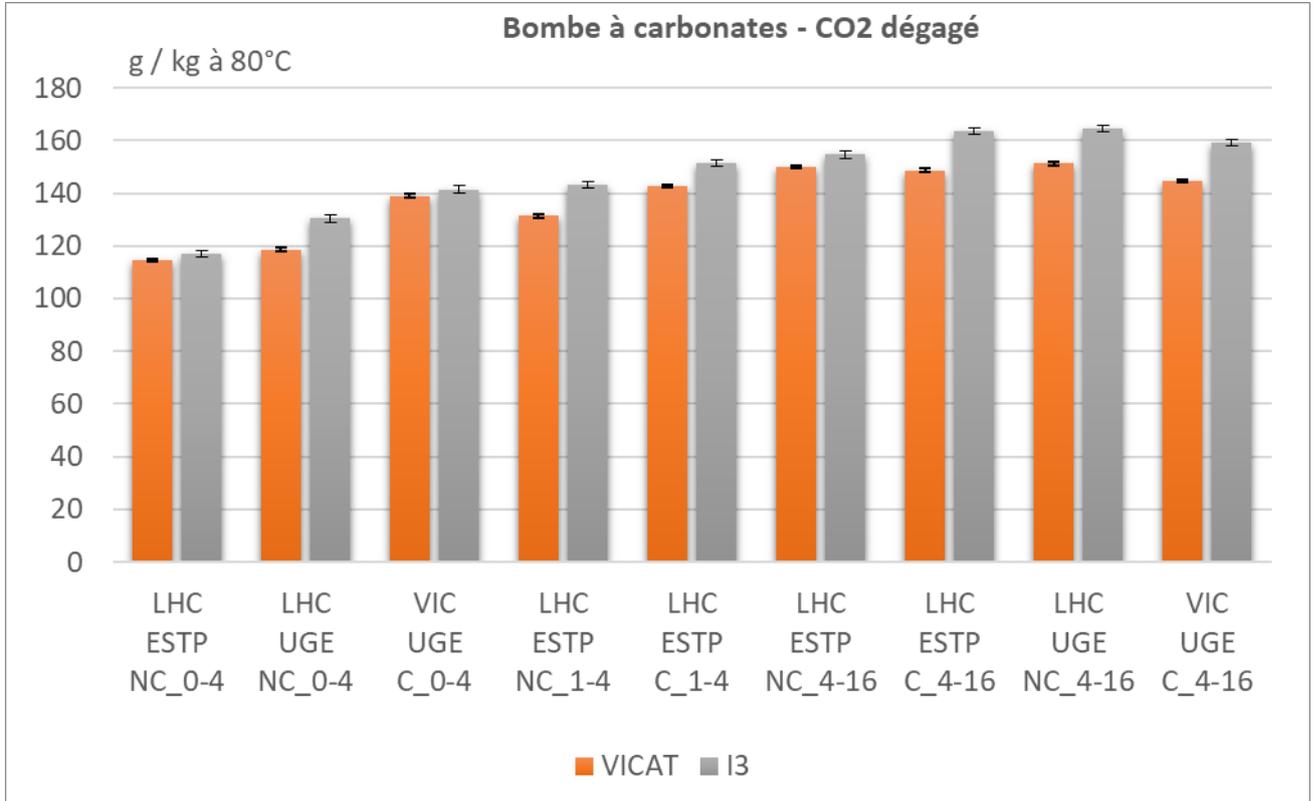


Figure 22 : Teneur en calcite, rapportée à la masse sèche de la prise d'essai (80 °C), mesuré avec la bombe à carbonates

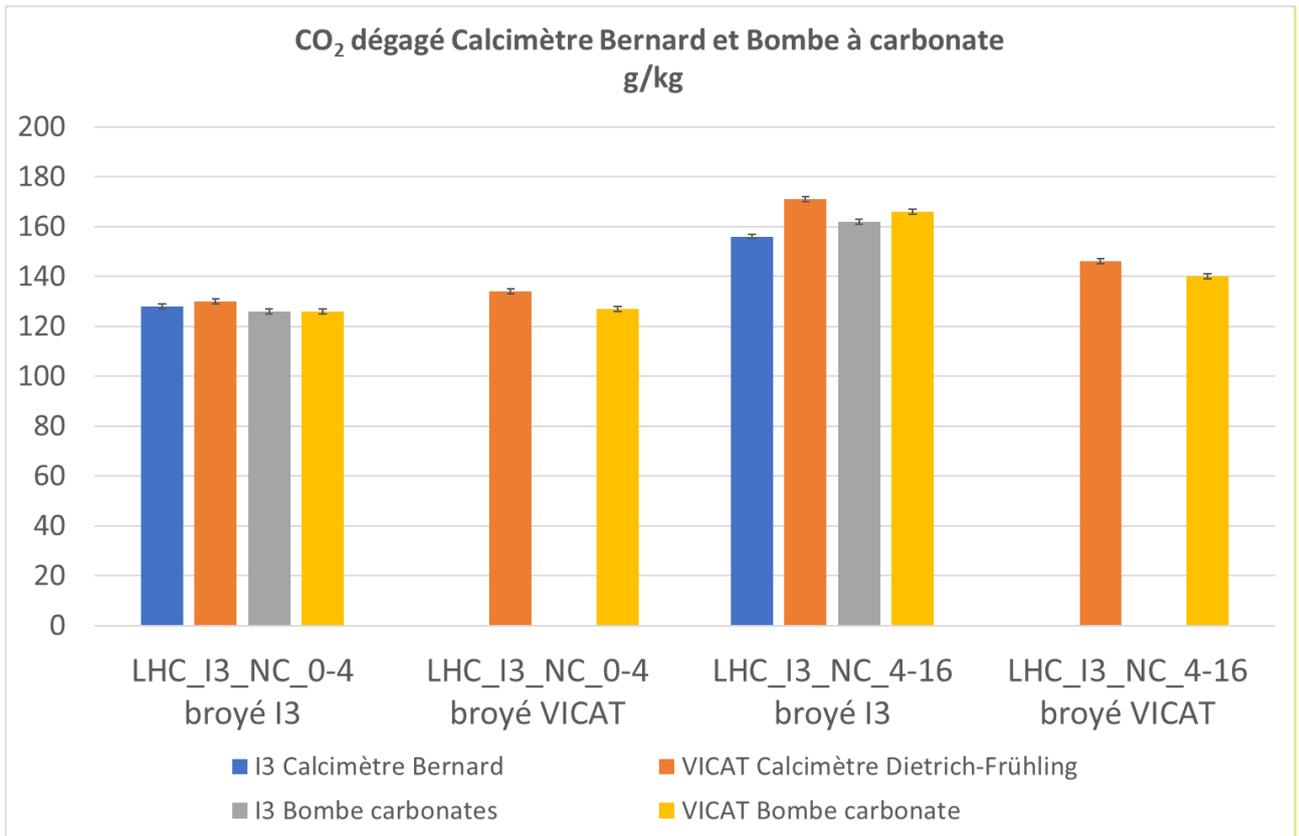


Figure 23 : Teneur en calcite, rapportée à la masse sèche de la prise d'essai (80 °C), mesurées avec les calcimètres et bombe à carbonates sur des échantillons broyés dans le même laboratoire.

### 7.4 Carbone total

Les résultats obtenus par la méthode de mesure au carbone total sont présentés dans la Figure 24.

Uniquement deux laboratoires du même groupe ont participé à cette étude complémentaire. Cette méthode reste une piste d'investigation possible.

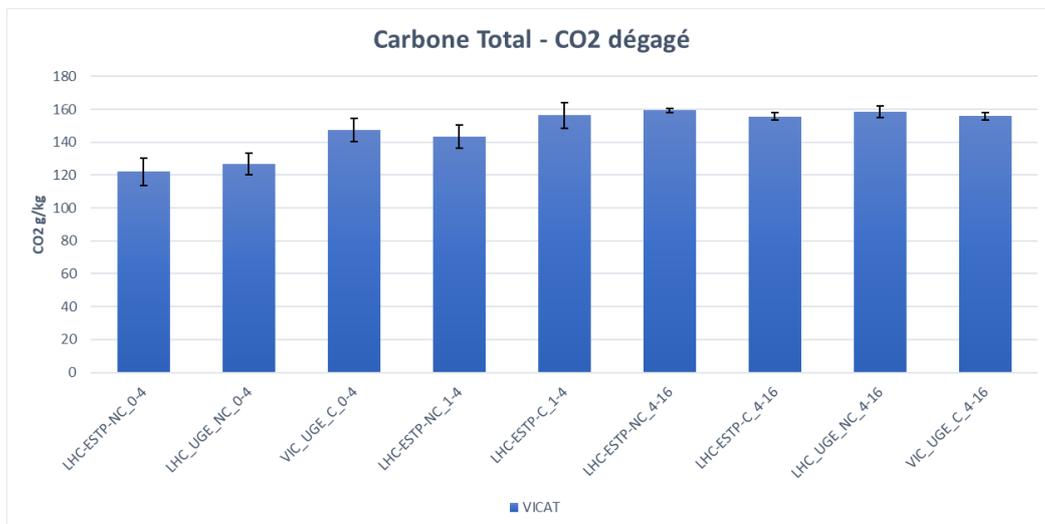


Figure 24 : Teneur en carbone total

## 7.5 Comparaisons entre les essais de caractérisation

### 7.5.1 Calcimètres

La comparaison de mesures obtenues avec les 2 calcimètres pour un même lot de granulats recyclés est donnée dans la Figure 25. La corrélation des mesures est bonne. L'écart entre les mesures est de 5 à 10 g/kg. A faire remarquer cependant que dans cette comparaison nous avons fait la moyenne de toutes les mesures disponibles pour un lot donné, pour chaque calcimètre (avec et sans acétate / avec des concentrations en HCl différentes) .... On peut estimer que l'écart entre les méthodes puisse diminuer suite au moyennage sur un nombre important de mesures, dans plusieurs laboratoires et en travaillant dans les mêmes conditions analytiques.

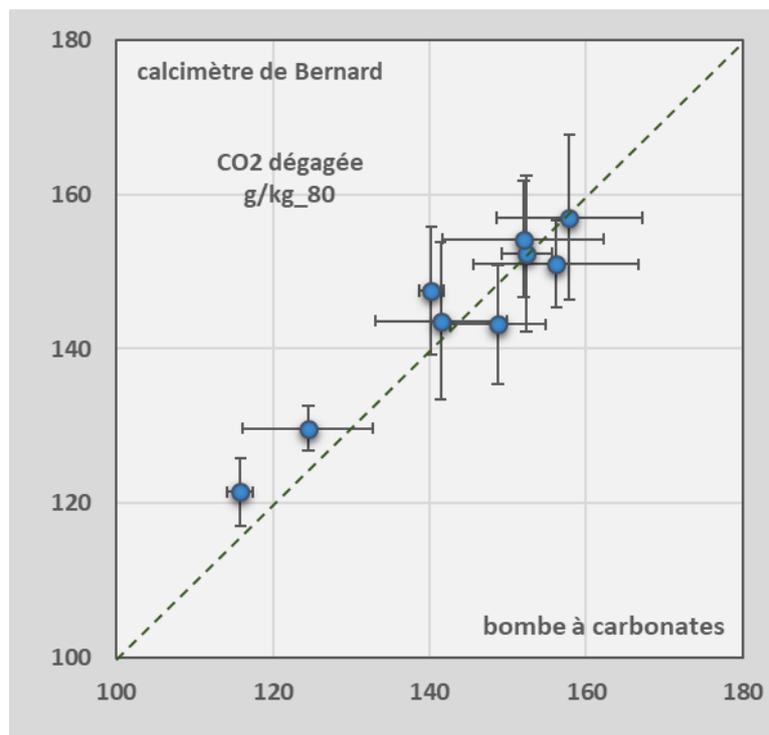


Figure 25 : Comparaison de mesures obtenues avec les 2 calcimètres ; les mesures de différents laboratoires pour un même lot de matériau sont moyennées et l'écart type de ces mesures sont indiqués sur la figure.

### 7.5.2 Perte au feu Vs ATG

La comparaison des mesures obtenues avec l'ATG et l'essai de perte au feu est donnée dans les Figures 26 et 27 pour la perte de masse entre 550°C et 950°C, respectivement entre 80°C et 550°C. Bien que l'ordre de grandeur des mesures soit similaire, les écarts entre les valeurs obtenues par les deux méthodes est très significatif. L'erreur est probablement imputable d'abord à l'ATG, qui fournit des mesures avec des écarts de reproductibilités élevés.

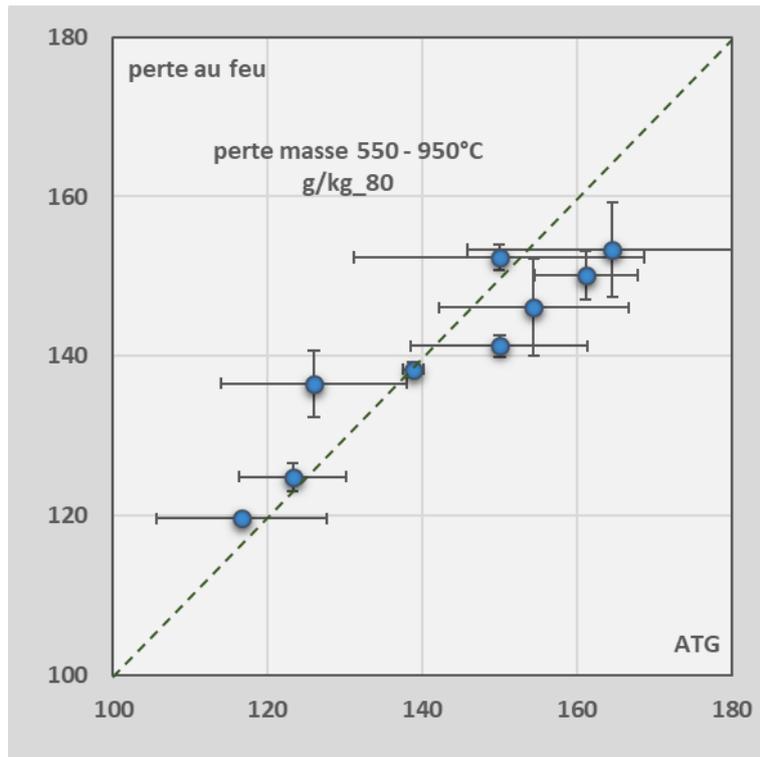


Figure 26 : Comparaison de mesures de teneur en calcite obtenues avec l'ATG et l'essai de perte au feu ; les mesures de différents laboratoires pour un même lot de matériau sont moyennées et l'écart type de ces mesures sont indiqués sur la figure.

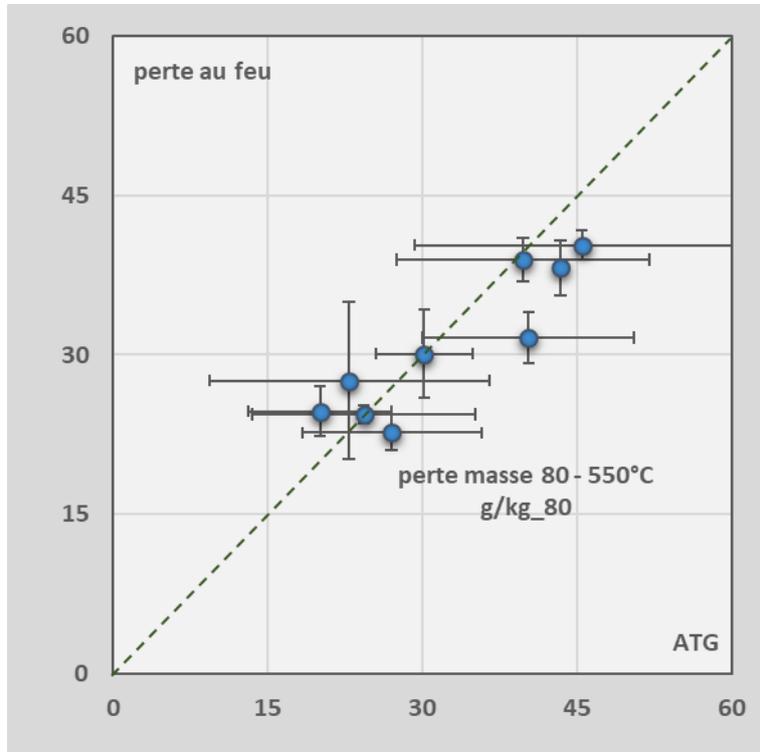


Figure 27 : Comparaison de mesures de teneur en hydrates obtenues avec l'ATG et l'essai de perte au feu ; les mesures de différents laboratoires pour un même lot de matériau sont moyennées et l'écart type de ces mesures sont indiqués sur la figure.

### 7.5.3 Calcimètres Vs Perte au feu

Effectivement, la comparaison des mesures aux calcimètres (moyenne de mesures de deux calcimètres) avec d'une part, les mesures ATG (Figure 28) et d'autre part les mesures de perte au feu (Figure 29) montrent une meilleure corrélation entre les mesures de calcimètre et celle de perte au feu qu'entre les mesures de calcimètre et les mesure ATG. Ceci confirme que ce sont les mesures ATG qui ont la moindre justesse, entre les 3 principes de mesure.

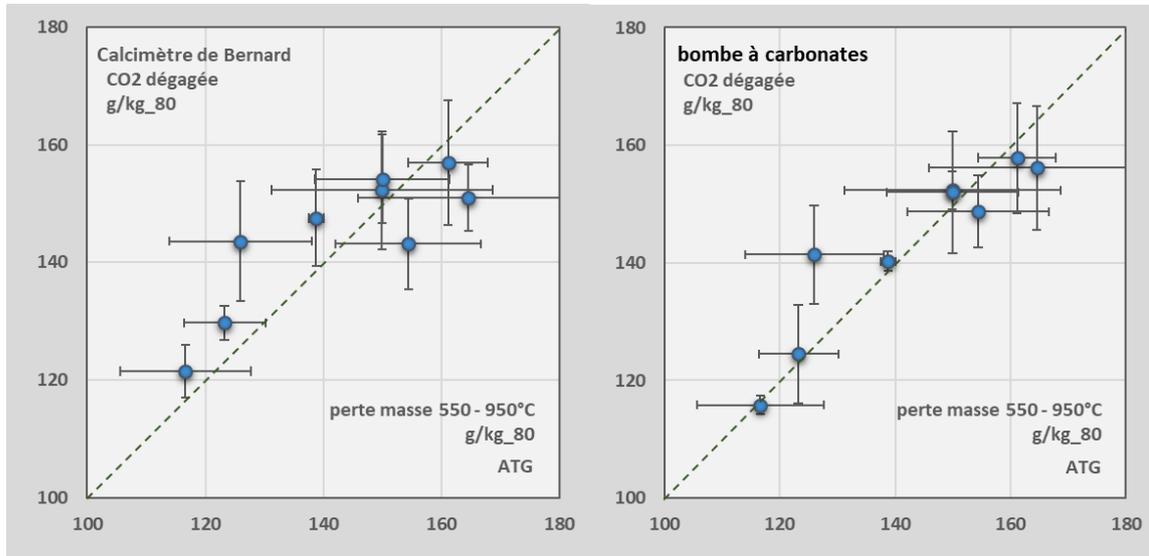


Figure 28 : Comparaison de mesures de teneur en carbonates obtenues avec l'ATG et les calcimètres ; les mesures de différents laboratoires pour un même lot de matériau sont moyennées et l'écart type de ces mesures sont indiqués sur la figure.

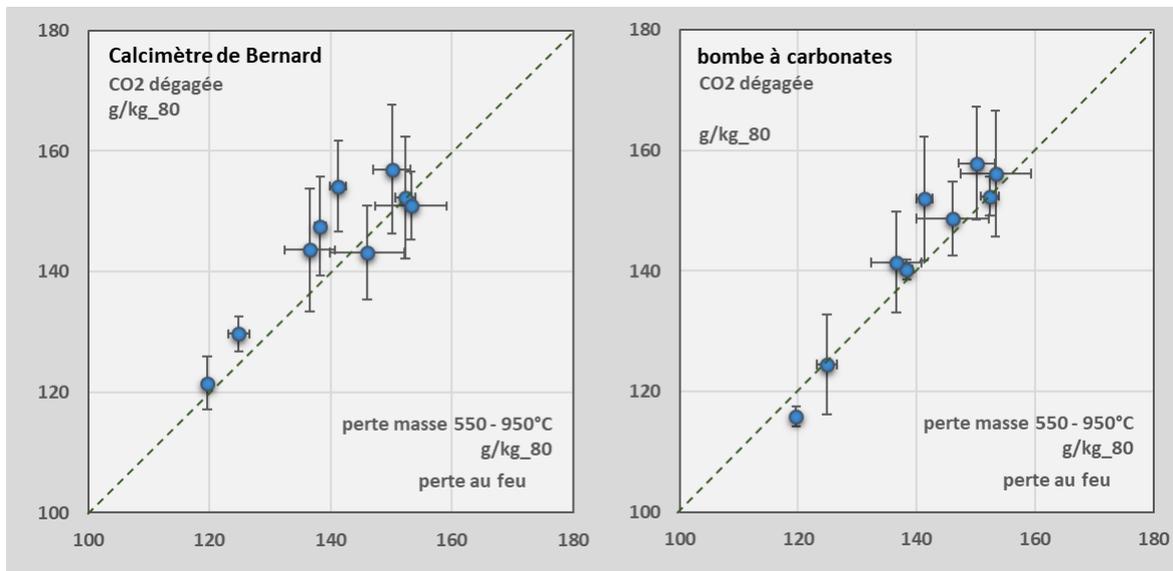


Figure 29 : Comparaison de mesures de teneur en carbonates obtenues avec l'essai de perte au feu et les calcimètres ; les mesures de différents laboratoires pour un même lot de matériau sont moyennées et l'écart type de ces mesures sont indiqués sur la figure.

Nous ne donnons pas de comparaison avec les résultats de la méthode de Carbone total car ces mesures ont été réalisées dans 2 laboratoires mais sur des échantillons issus de la même préparation.

## 7.6 Analyse quantitative

Les comparaisons précédentes ont été faites entre les moyennes de mesures de différents laboratoires. Les comparaisons sont donc seulement qualitatives, pour permettre une première évaluation des méthodes analysées. Effectivement, la multiplication des mesures avec une méthode peut améliorer artificiellement sa justesse en comparaison des autres méthodes.

Nous donnons dans la suite une analyse quantitative des données, en estimant l'erreur de répétabilité et l'erreur de reproductibilité pour les 4 méthodes utilisées dans cette campagne d'essais. On se limite dans cette analyse à la détermination du taux de carbonates, car cet indicateur semble être le plus fiable pour l'ATG, en bonne partie pour la perte au feu aussi et c'est le seul indicateur disponible pour les calcimètres.

Le Tableau 9 dresse une synthèse des résultats obtenus respectivement pour la mesure moyenne du CO<sub>2</sub> minéralisé par méthode d'analyse.

Les lots de l'étude	ATG	Perte au feu	Calcimètre Bernard	Bombe à carbonates	Carbone Total
	CO <sub>2</sub> mesuré (g/kg par rapport à la masse sèche)				
0/4 lot 1 non carbonaté	116.7	119.6	121.5	115.8	122
0/4 lot 2 non carbonaté	123.3	124.8	129.7	124.5	127
0/4 lot 3 carbonaté (pilote)	138.8	138.3	147.5	140.2	147
1/4 lot 1 non carbonaté	126.0	136.6	143.6	141.4	143
1/4 lot 1 carbonaté (labo)	154.4	146.1	143.2	148.7	156
4/16 lot 1 non carbonaté	149.9	152.4	152.3	152.4	159
4/16 lot 1 carbonaté (labo)	164.5	153.3	150.9	156.2	156
4/16 lot 2 non carbonaté	161.1	150.1	157.0	157.8	159
4/16 lot 2 carbonaté (pilote)	150.0	141.3	154.2	152.0	156

Tableau 9 : – Mesure moyenne de CO<sub>2</sub> fixés de différents lots par les 5 méthodes utilisées

Nous n'avons pas constaté de différences systématiques entre les différentes méthodes de mesure de la quantité de CO<sub>2</sub> lié présent dans les différents lots de matériau. On estime donc que les mesures réalisées sont « justes ».

Il est cependant important de noter que la mesure du carbone total n'est pas spécifique aux carbonates contrairement aux autres méthodes testées, le gain en CO<sub>2</sub> s'obtenant par différence de teneur en CO<sub>2</sub> sur les matériaux avant et après carbonatation accélérée, elle a également été investiguée.

Nous estimons dans la suite l'erreur de répétabilité (sur une même préparation) et l'erreur de reproductibilité (entre les laboratoires) pour les 5 méthodes utilisées dans cette campagne d'essais. Les écarts-types de ces variabilités sont donnés dans le Tableau 10. Nous indiquons également des caractéristiques qualitatives pour comparer les mises en œuvre des 5 méthodes testées : la durée de réalisation d'une mesure, la complexité de mise en œuvre de la méthode (essais/interprétation) et de l'équipement nécessaire (coût et conditions d'utilisation).

Méthode	Ecart type moyen		Mise en œuvre		
	Répétabilité g/kg_80°C	Reproductibilité g/kg_80°C	Complexité essais	Durée essai <sup>1</sup>	Equipement
ATG	4.1	11.0	Difficile	30 min	Complexe
Perte au feu	1.3 <sup>2</sup>	2.8	Facile	12h mais série possible	Intermédiaire
Calcimètre de Bernard	2.3	8.5	Moyen	20 min	Simple
Bombe à carbonates	0.8	6.6	Facile	15 min	Simple
Teneur en carbone Total	2.8	Non mesurée <sup>3</sup>	Facile	5 min	Intermédiaire

Tableau 10 : Erreurs de répétabilité et de reproductibilité (écarts type) dans la détermination du taux de carbonates, pour les 5 méthodes utilisées

<sup>1</sup> pour une itération hors préparation

<sup>2</sup> pour la perte au feu, l'erreur de répétabilité inclut en partie une erreur de représentativité, car dans 1 de 3 laboratoires ayant fait des répétitions de mesures, les mesures ont été répétées sur des échantillons différents

<sup>3</sup> les essais ont été réalisés par 2 laboratoires différents mais sur des prises d'essai issues d'une même préparation

## 7.7 Analyse de matériaux

Nous pouvons estimer que les sables carbonatés ont un taux de calcite augmenté par rapport aux lots avant carbonatation. En laboratoire l'augmentation du taux de calcite s'élève à 11 g/kg\_950. Sur le pilote industriel l'augmentation du taux de calcite s'élève à 16 g/kg\_950. Pour le gravillon il n'a pas été constaté d'augmentation du taux de calcite après carbonatation accélérée, ni à l'échelle laboratoire, ni à l'échelle industrielle.

Au contraire, l'échantillon carbonaté à l'échelle industrielle montre un taux de calcite inférieur à celui avant carbonatation. Ce phénomène s'explique très probablement par une perte de parties fines, probablement contenant un taux de carbonates plus élevé que le taux moyen dans les gravillons avant carbonatation, lors du procédé de carbonatation.

## 8 Recommandations pour détermination du CO<sub>2</sub> minéralisé

### 8.1 Recommandations générales

Une principale source d'erreur pour tous les essais analysés est le séchage des prises d'essai à 80°C. Ce séchage doit être fait très attentivement, en vérifiant la stabilité de la masse de la prise d'essai sur au moins 24 heures (p.e. en vérifiant que la variation de masse entre deux pesées successives espacées de 24h n'exède pas 1 g/kg), avant d'utiliser la prise d'essai pour la mesure.

Une autre principale source d'erreur des mesures est liée à la représentativité des prises d'essai par rapport au lot de granulats recyclés analysés. Que ce soit sur une prise d'essai en poudre ou en fraction 0/4, l'essai doit être reproduit sur une prise d'essai fabriquée de manière indépendante de la première prise d'essai, à partir d'un échantillon différent obtenu par quartage / homogénéisation du lot de granulats recyclés.

Une répétition de la mesure sur des prises d'essai fabriquées en même temps à partir d'un même échantillon, peut s'avérer utile pour détecter des erreurs de mesures accidentelles lors des essais ou pour augmenter la précision avec laquelle la mesure du taux de CO<sub>2</sub> fixé par le granulats recyclés est déterminée. Cette répétition doit être effectuée systématiquement pour certains procédés décrits ci-après.

### 8.2 Calcimétrie

La concentration en acide chlorhydrique est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction de l'acide avec CaCO<sub>3</sub> mais également les autres constituants du ciment). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit et du volume d'acide. Elle peut être comprise entre 25% et 37% maximum. Un contrôle au papier pH en fin de réaction peut être effectué par vérification du pH (pH < 3 – acide) ou ajout d'une nouvelle quantité d'acide (suivi d'une nouvelle mesure) afin de vérifier que la réaction ait été complète. Si la réaction est considérée incomplète il convient de refaire un essai avec soit un acide plus concentré soit une quantité moindre de matériau.

Dans le cas de matériau à haute teneur en calcite, il est conseillé de maintenir la cellule de réaction du calcimètre Bernard ou le flacon de la bombe à carbonates dans un bain d'eau à température ambiante de façon à éviter une élévation de température du gaz ou d'attendre jusqu'à stabilisation de la pression. Il faut veiller aussi à ne pas tenir la cellule ou le flacon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer.

Le calcul de la teneur en CO<sub>2</sub> piégé pour être exact doit être rapporté à la masse sèche non carbonatée (obtenue par calcul à l'aide du gain de masse post carbonatation), masse sèche déterminée avec une grande précision. Dans le cas de non-connaissance de la masse sèche non carbonatée de l'échantillon, le calcul de la teneur en CO<sub>2</sub> piégé sera indépendant du gain de masse sèche mais cela génère un léger biais puisque la masse de référence ne sera pas la même.

Afin de piéger l'éventuel dégagement de H<sub>2</sub>S (dû à une réaction parasite qui peut avoir lieu s'il y a présence de composés avec des sulfures), il peut être envisagé d'ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse. Dans ce cas, si un étalonnage éventuel est nécessaire (cas de la bombe à carbonates), celui-ci doit être fait dans les mêmes conditions.

Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajoutée. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.

Afin de faciliter la lecture des mesures, un appareil photo peut être utilisé de façon à éviter un biais lié à une lecture non dans l'axe.

L'acide chlorhydrique utilisé doit être à une concentration garantie par le fabricant ou obtenue par dilution sur la base d'un acide de concentration initiale garantie.

La teneur en carbonates est un facteur permettant le choix entre les 2 méthodes de calcimétrie.

Le calcimètre Bernard est à privilégier pour des échantillons à teneur peu élevée en CaCO<sub>3</sub> (inférieures à 25%). Dans ce cas, il sera nécessaire de mettre une quantité de matière (de GBR) garantissant d'être dans la pleine échelle. Il faudra aussi veiller à avoir assez de liquide mouillant (acide + éventuel acétate). Ainsi il y aura une moindre influence de la précision de lecture en rapport à la masse d'essai.

La bombe à carbonates est à éviter pour ces teneurs, la mesure et la détermination du coefficient d'étalonnage est moins fiable pour une plage de mesure en dessous d'une lecture à 20/25%. Il sera nécessaire de déterminer un nouveau coefficient d'étalonnage dans cette plage de mesure.

La bombe à carbonates est à privilégier pour des échantillons à forte teneur en CaCO<sub>3</sub>. Dans ce cas, il sera nécessaire de déterminer la quantité de matière de façon à garantir un excès d'acide avec la capacité de l'appareil (5ml d'acide) et/ou utiliser de l'acide plus concentré. Un calcimètre de Bernard de grande capacité peut également être utilisé. Il doit permettre d'utiliser une quantité suffisante de matière de façon à limiter l'influence de la précision de lecture en rapport à la masse d'essai.

Dans le cas de mesure sur des échantillons de teneurs variables sur une même période, le calcimètre de Bernard est à privilégier, car il ne nécessite pas d'étalonnage pour chaque plage de mesure (si la mesure par pression est choisie).

Par ailleurs, la bombe à carbonates est un système facile à transporter en usine et sur le terrain au contraire du calcimètre de Bernard plus adapté à une mesure en laboratoire car plus fragile et plus encombrant.

Quelques points de vigilance sont à apporter :

Pour le calcimètre de Bernard, il est recommandé de faire le calcul de la teneur en carbonates à partir d'un relevé de température et de pression, plutôt qu'à partir d'un étalonnage à l'aide d'un étalon de calcite. En effet la norme NF P94-048 propose deux méthodes de calcul de la teneur en CaCO<sub>3</sub> : une basée sur la mesure d'un étalon de CaCO<sub>3</sub> en amont, ou l'autre liée à la mesure la pression atmosphérique. En cas d'impossibilité de mesurer la pression, il est important de faire des étalonnages dans les plages de lecture de l'échantillon.

Il existe plusieurs modèles de Calcimètre de Bernard :

- Ouvert à pression atmosphérique ou équilibrage des pressions en système fermé ;
- De capacité différente (100ml à 300 ml).

Il est important de bien se reporter aux préconisations fournisseur du modèle utilisé afin de garantir une bonne lecture du résultat et d'assurer la meilleure fiabilité des mesures.

Pour la bombe à carbonates, Il est indispensable de faire un étalonnage à l'aide de calcite pure et garantie fabricant, dans la plage de mesure de l'échantillon testé, car le coefficient d'étalonnage nécessaire à la détermination de la teneur en calcite est fonction de la pression dans le flacon et donc de la plage de mesure. Cet étalonnage (ou cette courbe d'étalonnage) doit être fait à chaque variation de température ambiante significative (supérieure à 3°C) si le flacon n'est pas maintenu dans un bain thermostaté.

Il est recommandé de s'équiper de 2 appareils, voire plus, de façon à garantir un séchage de la membrane avant une nouvelle mesure. Dans ce cas, il est important de réaliser un étalonnage par appareil. Dans la mesure du possible mesurer les échantillons non-carbonaté et carbonaté avec la même bombe donc la même référence.

La lecture de la teneur est à +/- 0.5% de CaCO<sub>3</sub> ce qui correspond à 0.21% CO<sub>2</sub>.

### 8.3 Perte au feu

De manière générale, dans le contexte des études sur la minéralisation du CO<sub>2</sub>, l'effort devrait être mis dans la détermination de la perte de masse entre 550°C et 950°C, donc sur la détermination du taux de carbonates.

Le niveau de température délimitant la zone correspondante à la décomposition des hydrates et la zone correspondant à la décomposition des carbonates doit être vérifié par un essai d'ATG pour chaque gisement de granulats recyclés. D'après l'expérience bibliographique, un palier à 550°C est de manière générale adapté, mais une vérification reste nécessaire.

Il a pu être observé que la durée des paliers de température est plus longue que nos estimations initiales. Ceci est particulièrement vrai pour le palier à 550°C. Il est donc indispensable de passer au palier de température suivant seulement après avoir vérifié soigneusement la stabilisation de la masse de la prise d'essai. Par exemple, la stabilité de la masse de la prise d'essai devait être vérifiée à 1 h de maintien en température. Ceci implique 2 mesures de masse au moins à l'extérieur du four au palier de 550°C pour le protocole sans balance intégrée. Pour le protocole avec balance intégrée au four, il reste quand même nécessaire de vérifier la stabilité en masse avant une nouvelle montée en température.

Pour la mesure de la perte de masse à 950°C, la durée nécessaire à la stabilisation de la masse semble plus courte (de l'ordre de 2 heures) par rapport à celle du palier à 550°C, pour laquelle une durée de 4 à 5 heures semble un minimum pour les essais sur fraction 0/4 mm.

La durée de l'essai peut être réduite en opérant sur poudre, avec des prises d'essai comprises entre quelques grammes et une dizaine de grammes. Il est alors indispensable d'utiliser une balance avec une précision adaptée. En se basant sur des essais préliminaires réalisés à l'UGE, il n'est pas recommandé, à ce stade, de réaliser les mesures de perte au feu sur des prises d'essais plus conséquentes sur poudres. En effet, l'épaisseur du matériau dans son récipient doit rester la plus faible possible. Cette recommandation reste valable pour la fraction 0/4.

Que ce soit sur une prise d'essai en poudre ou en fraction 0/4, l'épaisseur du matériau dans son récipient doit rester la plus faible possible.

De manière générale, on peut privilégier l'essai sur la plus petite prise d'essai compatible avec l'équipement et en relation avec la granulométrie du lot analysé. Si la prise d'essai a une masse supérieure à une dizaine de grammes, il est alors préférable de réaliser l'essai sur une fraction 0/4 et non pas sur poudre.

En tout cas, il faut vérifier la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » par un essai d'ATG à chaque fois que le gisement de granulats recyclés change.

### 8.4 ATG

A moins de réaliser un très grand nombre de répétitions de la mesure, l'ATG n'est pas la méthode à préconiser pour une détermination rapide et précise du CO<sub>2</sub> fixé dans les granulats. En effet, l'échantillon introduit dans l'équipement est de très petite taille, il est très délicat d'assurer la représentativité de l'échantillon d'origine. D'autre part, l'interprétation des courbes nécessite un dépouillement abouti relevant d'une certaine expertise.

Cependant la mesure par l'ATG est à réaliser régulièrement car elle permet d'obtenir une analyse plus complète de la composition de l'échantillon et ainsi de comprendre les phénomènes mis en jeu. En effet, l'essai d'ATG reste la mesure de référence pour déterminer la minéralogie du granulats recyclé, à chaque fois que le gisement de granulats recyclés change. La mesure ATG est donc nécessaire pour :

- Déterminer la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » à utiliser dans l'essai de perte au feu
- Expliquer la nature des carbonates qui sont décomposés, soit en calcimètre, soit pendant l'essai de perte au feu.

## 8.5 Teneur en Carbone Total

La mesure du carbone total a également été prospectée par 2 laboratoires mais comme exposé précédemment les essais ont été réalisés sur des échantillons issus de la même préparation. Il est donc délicat à ce stade du projet de l'intégrer dans la discussion au même niveau que les autres méthodes et d'écrire des recommandations. Il est à noter cependant que malgré la prise d'essai faible, de l'ordre de celle utilisée pour les mesures par ATG, la durée de mesure est très courte et facilite donc les répétitions.

Cette méthode reste une piste possible d'investigation.

## 8.6 Répétabilité et Reproductibilité des mesures

Les campagnes expérimentales menées sur un même lot ont montré que la répétabilité des essais menés au sein d'un même laboratoire (préparation et analyse du CO<sub>2</sub> piégé) est bonne, entre 1 et 3 kg<sub>CO2</sub>/t de granulat, à l'exception des essais ATG pour lesquels la répétabilité est de l'ordre de 4 kg<sub>CO2</sub>/t de granulat. Le même constat a été fait pour des essais de répétabilité inter laboratoire (la répétabilité s'entend ici au sens d'un échantillon préparé au sein d'un même laboratoire mais envoyé pour analyse du CO<sub>2</sub> piégé dans plusieurs laboratoires).

En revanche, les essais menés sur ce même lot mais avec des prélèvements et modes de préparation réalisés dans des conditions différentes selon les laboratoires, montrent qu'il existe une erreur expérimentale de reproductibilité. On peut supposer que cette erreur expérimentale de reproductibilité soit dépendante de facteurs comme le béton d'origine, le procédé de concassage, l'état de la carbonatation naturelle, la granulométrie et de l'efficacité de la carbonatation. Nous avons pu constater par exemple que celle-ci est plus importante pour les gravillons que pour les sables et sur les lots plus faiblement carbonatés. En moyenne, on peut estimer que l'essai de perte au feu assure la meilleure reproductibilité, 2 à 4 fois supérieures aux autres essais. Cependant, l'essai de perte au feu doit respecter des durées d'exposition à des paliers de températures de plusieurs heures, notamment pour le palier séparant la décomposition des hydrates de celle de carbonates. Il est judicieux également de choisir ce palier de température en utilisant un essai d'ATG.

Dans tous les cas, il est recommandé de procéder à des essais de répétabilité en répétant deux à trois fois chaque essai pour une prise d'essai. Aussi, lorsque les protocoles le nécessitent (par exemple pour la calcimétrie), il est recommandé également de procéder à des essais de reproductibilité sur chaque lot, c'est à dire de réaliser un nouveau prélèvement suivi d'une nouvelle préparation (prise d'essai fabriquée à partir d'un échantillon différent).

## 9 Conclusions

---

Les 5 méthodes de détermination du taux de CO<sub>2</sub> fixé dans un lot de granulat recyclé testées principalement dans ce projet ont chacune des avantages et des inconvénients. Pour l'essentiel, ces avantages et inconvénients relatifs peuvent être analysés en comparant les données du Tableau 10.

Dans le contexte où on souhaite comparer le taux de carbonates dans un lot avant et après carbonatation accélérée, avec la meilleure précision possible, et en gardant une facilité de mise en œuvre dans les conditions industrielles, une évaluation utilisant plusieurs méthodes de caractérisation pourrait être proposée, à titre d'exemple.

A chaque changement de gisement de granulat recyclé, un essai ATG, éventuellement reproduit sur une prise d'essai fabriquée à partir d'un échantillon différent, permet de connaître la minéralogie du matériau et la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » qui doit être utilisée lors de mesures de perte au feu.

Pour un gisement connu, la perte au feu d'une prise d'essai entre la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » et 950°C permet d'avoir une bonne estimation du taux de CO<sub>2</sub> fixé dans le lot de matériau. Cette mesure doit être reproduite sur des prises d'essai fabriquées à partir d'échantillons différents d'un même lot de matériau. La différence de mesures entre le lot après carbonatation accélérée et le lot avant la carbonatation accélérée est la mesure du taux de CO<sub>2</sub> fixé pendant la carbonatation accélérée.

De manière à pouvoir espacer les mesures de perte au feu et obtenir des résultats de façon plus rapide (suivi de production par exemple) et lorsque le gisement de matériau reste constant, il est possible d'utiliser des mesures de calcimétrie, sur les lots de matériaux avant et après carbonatation.

Dans ce cas, une mesure à intervalle de temps régulier par perte au feu permet d'affiner les résultats et d'assurer un comparatif et un suivi des mesures réalisées par calcimétrie. Ceci peut permettre de détecter rapidement la nécessité d'opérer à un nouvel étalonnage des équipements de calcimétrie dans une nouvelle gamme de mesure par exemple.

## ANNEXE 1

<b>Absorption d'eau des granulats recyclés</b>	
<b>1. Domaine d'application</b> Selon la norme NF EN 1097-6	
<b>2. Références : Normes/articles</b> NF EN 1097-6	
<b>3. Termes et définitions</b> Coefficient absorption d'eau : Masse d'eau exprimée sous la forme d'un pourcentage de la masse sèche d'un granulat.	
<b>4. Principe</b> Détermination du coefficient d'absorption d'eau ( $WA$ ) après saturation et séchage des granulats jusqu'à masse constante pour les granulats > 4 mm Durée d'immersion de 24h. Température de séchage : 60°C	
<b>5. Schémas-Figures</b>	
	
<p><b>Fig 1 -</b> Mise sous eau pendant 24h Granulats 4/10 mm</p>	<p><b>Fig. 2 –</b> Tamisage pour égouttage, surface sèche obtenue à l'aide d'un chiffon/pesée</p>
<b>6. Appareillage et réactifs</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Récipient pour mise sous eau</li> <li>• Balance au 1/100 g</li> <li>• Papier absorbant ou Chiffon</li> <li>• Etuve</li> </ul>	
<b>7. Échantillonnage</b> Masses minimales des prises d'essai : selon la norme 1097-6	

**8. Mode Opérateur de la mesure**

- Peser la prise d'essai
- Placer la prise d'essai dans un récipient rempli d'eau pendant 24h à 20°C
- Vider l'eau du récipient et sécher la surface des granulats à l'aide d'un papier absorbant
- Sécher à l'étuve jusqu'à masse constante à 60°C pour une variation entre 2 mesures delta m < 0,1 % sur 24h.

**9. Résultats et interprétations**

$$WA = \frac{100 \times (M_1 - M_4)}{M_4}$$

$M_1$  est la masse dans l'air des granulats saturés et superficiellement secs, en grammes ;

$M_4$  est la masse de la prise d'essai séchée à l'étuve dans l'air, en grammes ;

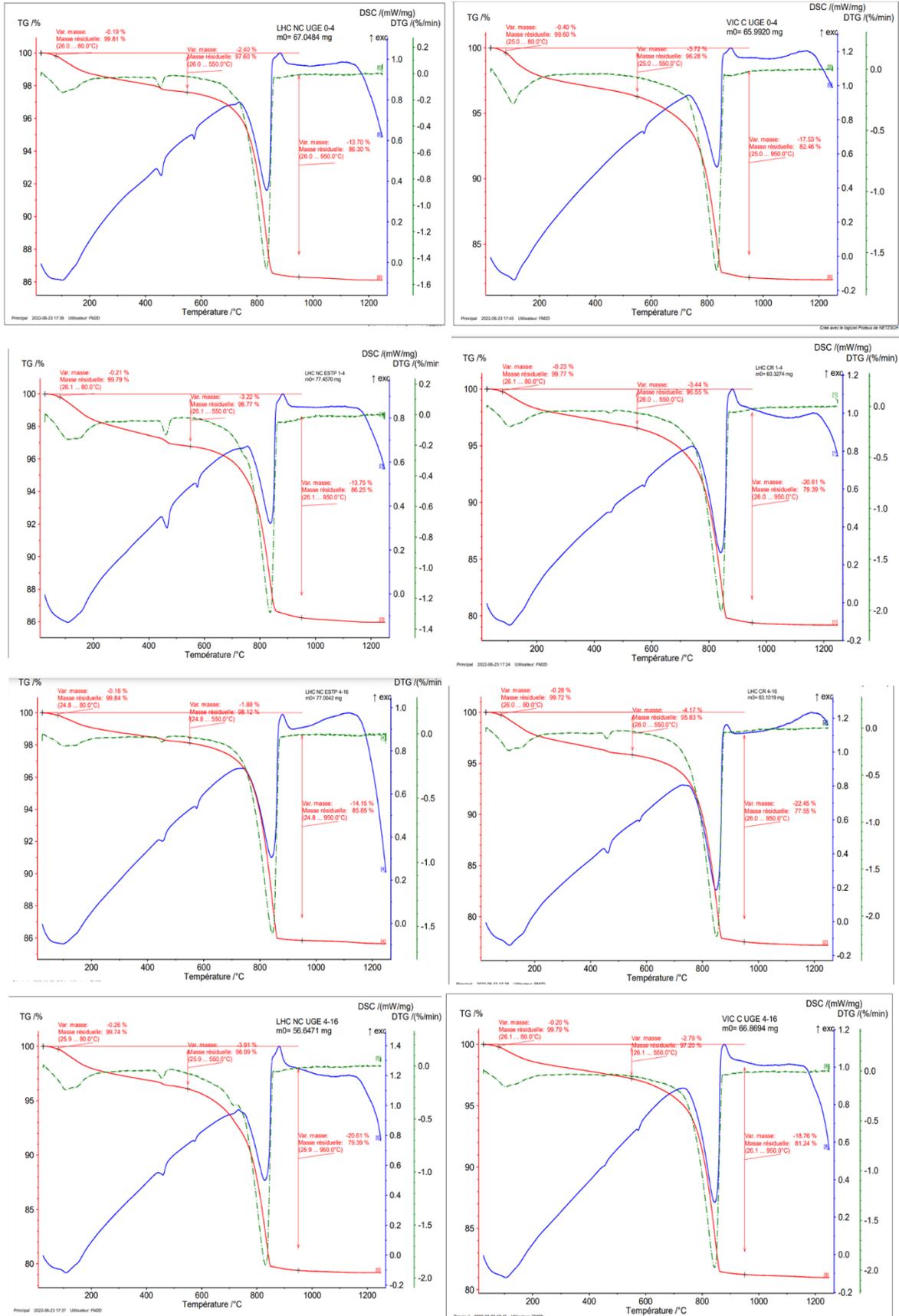
**10. Précisions et Biais**

Voir l'annexe I de la norme NF 1097-6

Etudier les résultats des essais croisés entre les laboratoires (Répétabilité et Reproductibilité) pour l'évaluation du coefficient d'absorption d'eau des granulats recyclés.

## ANNEXE 2

### Evolution de perte de masse à l'ATG, essais UGE



## ANNEXE 3

### Fiches d'essai pour le calcimètre de Bernard, la bombe à carbonates, les 2 mesures de perte au feu avec et sans balance intégrée, l'ATG

<b>Mesure du CO<sub>2</sub> capté par essai de Calcimétrie Bernard (CO<sub>2</sub>CB)</b>	
<b>1. Domaine d'application</b>	Mesure de la quantité de CO <sub>2</sub> capté par carbonatation par l'intermédiaire d'une mesure de la teneur en CaCO <sub>3</sub> avant et après carbonatation.
<b>2. Références : Normes/articles</b>	Cet essai s'inspire du mode opératoire du calcimètre de Bernard, Norme NF P 94-048
<b>3. Principe</b>	<p>Le calcimètre de Bernard ou de Dietrich-Frühling (Figure 1) permet de mesurer le volume de CO<sub>2</sub> dégagé par action de l'acide chlorhydrique en excès (HCl) sur les carbonates d'un échantillon, sans distinction. Les 2 appareils utilisent le même principe d'une mesure volumique de dégagement de CO<sub>2</sub>. L'un fonctionne en système fermé (Bernard), l'autre en système ouvert (Dietrich-Fruhling). La distinction entre les deux équipements ne sera pas faite dans ce mode opératoire, quel que soit l'appareil utilisé, l'appellation « calcimètre de Bernard » sera employée car couramment utilisée dans les laboratoires de recherche.</p> <p>A l'issue de l'essai, la détermination de la quantité et donc de la teneur en équivalent CaCO<sub>3</sub> de l'échantillon est obtenue par calcul.</p> <p>Par comparaison des teneurs en CaCO<sub>3</sub> avant et après carbonatation un calcul de la quantité de CO<sub>2</sub> fixé par carbonatation est effectué.</p> <p>Le calcul pour être exact doit être rapporté à la masse sèche non carbonatée, masse sèche déterminée avec une grande précision.</p>
<b>4. Schémas-Figures</b>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Fig 1 – Vue d'ensemble d'un calcimètre</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Fig. 2 – Cellule de réaction échantillon- acide</p> </div> </div>

## 5. Appareillage et réactifs

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon.
- Broyeur pour la préparation de l'échantillon.  
*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier*
- Tamis 200 µm
- Calcimètre de Bernard pour la détermination de la quantité de CaCO<sub>3</sub> de l'échantillon. Le calcimètre de Bernard doit être rempli d'une solution d'eau salée ou additionnée de bleu de méthylène de façon à éviter la dissolution du CO<sub>2</sub> dans le liquide. La concentration en sel ou bleu de méthylène est calculée de façon à assurer la saturation.  
*Paramètre variable : Cette concentration n'a pas été définie commune*
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g.
- Thermomètre et Baromètre  
*Paramètre variable : la mesure de la pression atmosphérique peut être prise pour certains laboratoires par information donnée sur un site officiel et non mesurée.*
- Pipette ou dispensette automatique pour l'acide
- Acide chlorhydrique concentré entre 25 et 37% ; HCl  
*Paramètre variable : la concentration est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO<sub>3</sub> mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit, de la nature du matériau et du volume d'acide. Il est conseillé de réaliser un essai préliminaire pour garantir l'excès d'acide.*
- Acétate de calcium à 5% en masse - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O  
*Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de piéger l'éventuel dégagement de H<sub>2</sub>S lié à la présence de sulfure de fer (cas des liants à base de laitier), il peut être envisagé d'ajouter de l'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048.*
- Éventuellement Carbonate de calcium pur (CaCO<sub>3</sub>, qualité analytique + certificat d'analyse ou étalon)
- Éventuellement : sable siliceux  
*Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide.*

## 6. Echantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon à ce que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

Avant broyage l'échantillon doit être absolument sec, c'est à dire avoir été séché à l'étuve (80°C maximum). L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CaCO<sub>3</sub>, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

A l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon à ce que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

A l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité.

*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.*

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure de la teneur en carbonates.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de la teneur en carbonates n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

## 7. Mode Opérateur de la mesure

Une masse comprise entre 0,5 et 2g (selon la teneur en CaCO<sub>3</sub>) d'échantillon broyé sec est introduite dans le ballon avec une dose d'acide chlorhydrique de 10 ml.

Cette dose d'acide peut être réduite à 5ml si la quantité d'acide est suffisante par rapport à la masse introduite pour garantir l'excès lors de la réaction.

La masse d'échantillon à introduire est déterminée de façon à avoir un volume de gaz dégagé minimal de 20 ml et maximal de 120 ml (déterminé en fonction de la capacité de l'appareil). Un premier essai avec un prélèvement de 1g permet de déterminer les quantités à introduire par la suite (échantillon et acide). La précision de la pesée est de 0,001g.)

*Paramètres variables :*

- *La capacité du calcimètre qui implique la quantité de matériau à introduire et la quantité/concentration d'acide à ajouter.*
- *La concentration en acide est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO<sub>3</sub> mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit et du volume d'acide.*
- *Afin de piéger l'éventuel dégagement de H<sub>2</sub>S, il peut être envisagé d'ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048. Dans ce cas agiter légèrement par un mouvement circulaire pour mélanger la poudre et la solution.*

**Important :** dans ce cas, l'étalonnage éventuel (voir plus loin) doit être fait dans les mêmes conditions.

Réactions avec dégagement gazeux :

- Réaction primaire (rapide) :  $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- Réaction primaire (lente) :  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
- Réaction secondaire (en présence de Sulfure de Fer) :  $\text{FeS}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$

Exemple de réaction sans dégagement gazeux :

- Réaction secondaire avec la Portlandite :  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajoutée. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non-réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.

Prélever la quantité d'acide à introduire dans un petit récipient, cette opération doit se faire préférentiellement sous une hotte.

Introduire le récipient dans le ballon en veillant à ne pas le renverser.

Une fois le ballon fermé, une première lecture du volume est effectuée en s'assurant de l'équilibrage des pressions (mise au même niveau horizontal) dans les 2 tubes.

Selon le calcimètre à disposition, le zéro peut être réglé par débordement (équipement dit de Dietrich-Frühling) ou lecture initiale (équipement dit de Bernard). Selon le calcimètre, l'équilibrage des pressions est réalisé à pression atmosphérique (ouverture en tête du calcimètre) ou par un rééquilibrage à la pression atmosphérique dans le cas d'un système fermé.

*Paramètre variable : l'utilisation de ce type de calcimètre (système fermé) peut être opératoire dépendant (pression sur le bouchon) -> compression du gaz dans le flacon, pression sur le bouchon à conserver au cours de l'essai jusqu'à l'équilibrage des pressions.*

L'acide et la prise d'essai sont mis en contact.

Relever la température et la pression atmosphérique dans la salle considérée comme température d'essai et veiller à ne pas tenir le ballon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer.

*Paramètre variable : Mesure de la pression atmosphérique : elle peut être relevée sur un site officiel et non mesurée.*

Dans le cas de matériau à haute teneur en calcite, il est conseillé de maintenir le ballon dans un bain d'eau à température ambiante de façon à éviter une élévation de température du gaz.

A la fin de la réaction et de la stabilisation du volume, une deuxième lecture de volume est effectuée après rééquilibrage des pressions (mise au même niveau horizontal) dans les 2 tubes.

Un contrôle peut être effectué en fin d'essai par mesure du pH (en fin de réaction) ou ajout d'une nouvelle quantité d'acide (suivi d'une nouvelle mesure) afin de vérifier que la réaction ait été complète.

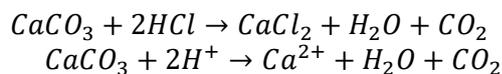
**Le volume de CO<sub>2</sub> dégagé à pression atmosphérique est égal à la différence entre les deux lectures.**

Réitérer la mesure sur une deuxième prise d'essai, si nécessaire sur une troisième prise d'essai. Dans le cas où il est demandé de renseigner un écart type, des mesures sur 3 prises à minima doivent être réalisées.

## 8. Résultats et interprétation

- Calcul de la teneur en CaCO<sub>3</sub> dans les échantillons

L'essai se base sur la réaction chimique suivante :



À partir de la mesure du volume V de CO<sub>2</sub> dégagé par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique sur l'échantillon, la teneur en carbonate de calcium est déterminée à l'aide des formules suivantes :

$$\begin{aligned} & \boxed{\phantom{PV = nRT}} \rightarrow PV = nRT \\ & \phantom{\boxed{\phantom{PV = nRT}}} \rightarrow n_{\text{CaCO}_3} = \frac{PV}{RT} \\ & \phantom{\boxed{\phantom{PV = nRT}}} \downarrow \\ & m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} * M_{\text{CaCO}_3} \\ & \phantom{\boxed{\phantom{PV = nRT}}} \downarrow \\ & \%m_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{Echantillon sec}}} \end{aligned}$$

Avec

*P* → pression [Pa]

*T* → température [K]

*V* → volume de CO<sub>2</sub> dégagé [m<sup>3</sup>]

*n* → quantité de matière [mol]

*M*<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> → Masse molaire du CaCO<sub>3</sub> égale à : 100,09 g/mol

*M*<sub>CO<sub>2</sub></sub> → Masse molaire du CO<sub>2</sub> égale à : 40,01 g/mol

*R* → constante des gaz parfaits = 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

*m*<sub>Echantillon Sec</sub> : Selon la comparaison souhaitée pour le calcul de la quantité de CO<sub>2</sub> fixé, la masse à considérer sera différente (cf détermination de la quantité de CO<sub>2</sub> fixé)

Il est également possible d'utiliser directement la formule suivante

$$\text{teneur en carbonate} = \frac{1,20 \times 10^{-2} \times V_b \times p}{m \times (\theta_b \times 273)}$$

Avec

*p* en kilopascals

*m* en grammes

*θ<sub>b</sub>* en degrés Celsius

*V<sub>b</sub>* en centimètres cubes

**Remarque** : Lorsque la pression ne peut être mesurée au cours de l'essai, la mesure d'un matériau de référence de teneur en calcite connue doit être réalisée et le calcul sera alors fait en fonction de la valeur obtenue sur cet échantillon. Cela suppose que la pression atmosphérique entre l'essai sur le matériau et l'échantillon de référence n'a pas varié.

Le calcul est alors :

$$\text{teneur en carbonate} = \frac{m_t}{m} \times \frac{V_b}{V_t} \times \frac{(\theta_t + 273)}{(\theta_b + 273)}$$

*m* est la masse de la prise d'essai, exprimée en grammes.

*m<sub>t</sub>* est la masse de carbonate de calcium dans la prise d'essai de la référence (témoin avec valeur certifiée), exprimée en grammes. Cette masse est le produit de la masse de la prise d'essai par sa concentration en carbonate de calcium certifiée.

*V<sub>b</sub>* est le volume du gaz dégagé lors de l'essai sur le matériau, exprimé en centimètres cubes.

*V<sub>t</sub>* est le volume du dioxyde de carbone dégagé par le carbonate de calcium de référence, exprimé en centimètres cubes.

*θ<sub>b</sub>* est la température de la salle d'essai, lors de l'essai sur le matériau, exprimée en degrés Celsius.

*θ<sub>t</sub>* est la température de la salle d'essai, lors de l'essai sur le carbonate de calcium de référence, exprimée en degrés Celsius.

- Détermination de la quantité de CO<sub>2</sub> fixée : expression des résultats

L'expression suivante permet d'exprimer le résultat de chaque mesure effectuée en pourcentage massique de CO<sub>2</sub> :

$$\%mCO_2 = \frac{\%mCaCO_3 * MCO_2}{MCO_2}$$

*M<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>* → Masse molaire du CaCO<sub>3</sub> égale à : 100,09 g/mol

*M<sub>CO<sub>2</sub></sub>* → Masse molaire du CO<sub>2</sub> égale à : 40,01 g/mol

La proportion de CO<sub>2</sub> fixée par carbonatation est directement obtenue par différence des proportions massiques de CO<sub>2</sub> avant et après carbonatation.

A ce niveau, plusieurs post traitements sont possibles pour déterminer mEchantillon Sec à considérer dans le calcul de %m CaCO<sub>3</sub> :

- échantillon sec (avant et après carbonatation): dans ce cas le calcul sera indépendant du gain de masse sèche mais génère un biais puisque la masse de référence ne sera pas la même

Cette méthode de calcul est appliquée lorsque les prélèvements carbonatés et non carbonatés sont réalisés sur des lots indépendants.

- échantillon sec décarbonaté : valeur calculée à partir de la masse de l'échantillon sec ôtée de la masse de CaCO<sub>3</sub> ayant réagi à l'acide et mesurée par l'essai au calcimètre. Ce calcul augmente l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation doublée de la valeur d'essai.
- échantillon sec initial (avant carbonatation) : dans ce cas, pour la deuxième mesure (échantillon après carbonatation), la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) peut être déduite

- De la masse d'échantillon sec après carbonatation ôtée de %Δm (% du gain de masse

sèche) obtenue suite à l'essai de carbonatation.

- Par un calcul de proportionnalité (règle de 3) en multipliant la masse de l'échantillon sec décarbonaté après carbonatation à partir du rapport entre la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) et la masse de l'échantillon sec initial décarbonaté (avant carbonatation). Ce calcul augmente fortement l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation multiple de la valeur d'essai.

## 9. Précision et Biais

En considérant un prélèvement homogène et reproductible :

- Lecture du volume à +/- 0,25 ml de CO<sub>2</sub> dégagé par réaction de l'acide sur les carbonates qui conduit soit à une erreur de 1 mg d'équivalent CaCO<sub>3</sub> soit une erreur de 2 mg d'équivalent CaCO<sub>3</sub> pour les 2 mesures cumulées (non carbonaté et carbonaté) et 1mg d'équivalent CaCO<sub>3</sub> pour une détermination initiale du zéro par débord. Cette erreur se répercute ensuite sur le calcul du CO<sub>2</sub> piégé.
- Mesure étalon sur du calcaire « pur » : teneur en calcaire obtenue : 95,06% +/- 1,39% soit une erreur relative de 1,5%.
- Si un étalon de calcite est utilisé, il faut avoir une teneur en calcite garantie avec 2 chiffres après la virgule et réaliser un étalonnage dans la gamme de la lecture car le coefficient d'étalonnage est variable en fonction de la gamme de lecture.
- Cet appareillage ne nécessite pas d'étalonnage obligatoire si utilisation d'un baromètre.
- L'utilisation d'un baromètre étalonné conditionne la réalisation de mesures reproductibles.
- La teneur en acide de la solution et l'origine de l'acide (concentration réalisée sur place ou externalisée) peut générer un biais systématique.
- L'équilibrage des pressions dans le cas de l'utilisation d'un calcimètre fermé, peut être opérateur dépendant (pression exercée sur le bouchon)
- L'influence de l'erreur expérimentale est diminuée si l'appareil est utilisé de façon à avoir une lecture dans sa pleine échelle.

## 10. Santé et sécurité

**Le port des équipements de protection individuelle est obligatoire.**



**Pendant l'essai** : la partie acidification se fera prioritairement sous hotte avec gants et lunettes de sécurité.

Afin de réduire les risques sur la manipulation de l'acide chlorhydrique concentrée, le prélèvement pourra se faire grâce à une dispensette automatique.

## Mesure du CO<sub>2</sub> capté par essai de Calcimétrie avec un Carbomètre (CO<sub>2</sub>CC)

### 1. Domaine d'application

Mesure de la quantité de CO<sub>2</sub> capté par carbonatation par l'intermédiaire d'une mesure de la teneur en CaCO<sub>3</sub> avant et après carbonatation.

### 2. Références : Normes/articles

Documents du fabricant - Andreas Gastner - Voie 7 - 69151 Neckargemünd - Allemagne  
<http://calciumcarbometer.de/>  
 Norme NF P94-048

### 3. Principe

La teneur en carbonates est déterminée par mesure de la pression résultant de la libération de CO<sub>2</sub> suite à l'attaque d'un échantillon à l'acide concentrée (HCl).

Par comparaison des teneurs en CaCO<sub>3</sub> avant et après carbonatation un calcul de la quantité de CO<sub>2</sub> fixé par carbonatation est effectué.

Le calcul pour être exact doit être rapporté à la masse sèche non carbonatée, masse sèche déterminée avec une grande précision.

### 4. Schémas-Figures



Fig 1 – Bombe à carbonate



Fig. 2 – Manomètre

### 5. Appareillage et réactifs

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon.
- Broyeur pour la préparation de l'échantillon.  
*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier*
- Tamis 200 µm
- Bombe à carbonates ou carbomètre de calcium
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g.
- Pipette ou dispensette automatique pour l'acide

- Acide chlorhydrique concentré entre 25 et 37% ; HCl  
*Paramètre variable : la concentration est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO<sub>3</sub> mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit, de la nature du matériau et du volume d'acide. Il est conseillé de réaliser un essai préliminaire pour garantir l'excès d'acide.*
- Acétate de calcium à 5% en masse - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O  
*Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de piéger l'éventuel dégagement de H<sub>2</sub>S lié à la présence de sulfure de fer (cas des liants à base de laitier), il peut être envisagé d'ajouter de l'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048.*
- Éventuellement Carbonate de calcium pur (CaCO<sub>3</sub>, qualité analytique + certificat d'analyse ou étalon)
- Éventuellement : sable siliceux  
*Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide.*

## 6. Échantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon à ce que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

Avant broyage l'échantillon doit être absolument sec, c'est à dire avoir été séché à l'étuve (80°C maximum). L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CaCO<sub>3</sub>, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

A l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon à ce que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

A l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité.

*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.*

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure de la teneur en carbonates.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de la teneur en carbonates n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

## 7. Mode Opérateur de la mesure

Une masse comprise entre 0,5 et 2g (selon la teneur en CaCO<sub>3</sub>) d'échantillon broyé sec est introduite dans le flacon. La masse peut si besoin être de 4g pour s'assurer d'une lecture supérieure à 20% sur l'appareil. Il ne peut pas être mis plus de 4g car sinon il n'y a pas assez de liquide pour la « demande en eau » de l'échantillon (5ml de solution). Dans ce cas l'ajout d'une solution mouillante non réactive est indispensable.

La masse à introduire est déterminée de façon à avoir une pression relative de gaz dégagé minimale de 20% et maximal de 100%, il est recommandé de se limiter à 95% afin de garantir de ne pas dépasser la capacité de mesure de l'appareil (déterminée en fonction de la capacité de l'appareil et de la valeur de l'échantillon étalon). Un premier essai avec un prélèvement de 1g permet de déterminer la quantité optimale à introduire par la suite et la concentration de l'acide à utiliser. La précision de la pesée est de 0,001g.

### *Paramètres variables :*

- *La concentration en acide est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO<sub>3</sub> mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit et du volume d'acide.*
- *Afin de piéger l'éventuel dégagement de H<sub>2</sub>S, il peut être envisagé d'ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048. Dans ce cas, agiter légèrement par un mouvement circulaire pour mélanger la poudre et la solution.*

**Important :** dans ce cas, l'étalonnage éventuel (voir plus loin) doit être fait dans les mêmes conditions.

### Réactions avec dégagement gazeux :

- *Réaction primaire (rapide) :  $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$*
- *Réaction primaire (lente) :  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$*
- *Réaction secondaire (en présence de Sulfure de Fer) :  $\text{FeS}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$*

### Exemple de réaction sans dégagement gazeux :

- *Réaction secondaire avec la Portlandite :  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$*
- *Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajoutée. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non-réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.*

Introduire, dans le réservoir de la tête de la bombe, 5ml d'acide chlorhydrique. Cette opération doit se faire préférentiellement sous une hotte.

Visser délicatement le récipient de réaction sur la tête bien verticalement par le bas en veillant à ne pas renverser l'acide sur la poudre prématurément.

Verser doucement l'acide sur l'échantillon en inclinant la bombe.

Déclencher immédiatement le chronomètre.

Homogénéiser et agiter en continue le mélange « poudre + acide + acétate de calcium », la pression dans le manomètre de la bombe va augmenter. Lire la première valeur au bout de 1mn puis 2mn. La lecture doit être faite à la verticale. De façon à faciliter cette lecture il est conseillé d'utiliser un appareil photo sur pied pour garantir une lecture sans biais (lire à la verticale pour éviter le biais d'une lecture non dans l'axe). Cela permet d'améliorer la précision de lecture (à 0.1% ou 0.5% près, graduation de 1% sur la bombe).

*Paramètre variable : ce mode de lecture de la valeur est optionnel.*

Si la valeur n'a pas évolué, noter cette valeur.

Dans le cas de matériau à haute teneur en calcite, il est conseillé de maintenir le carbomètre dans un bain d'eau à température ambiante de façon à éviter une élévation de température du gaz ou d'attendre jusqu'à stabilisation de la pression. Veiller à ne pas tenir le flacon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer.

A la fin de la réaction et de la stabilisation de la pression, une dernière lecture d'une teneur en CaCO<sub>3</sub> est effectuée : % CaCO<sub>3</sub> éch lue.

Un contrôle peut être effectué en fin d'essai par mesure du pH (en fin de réaction) ou ajout d'une nouvelle quantité d'acide (suivi d'une nouvelle mesure) afin de vérifier que la réaction ait été complète.

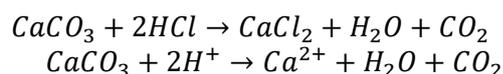
Réitérer la mesure sur une deuxième prise d'essai, si nécessaire sur une troisième prise d'essai. Dans le cas où il est demandé de renseigner un écart type, des mesures sur 3 prises à minima doivent être réalisées.

Attention : Ne pas faire sécher le carbomètre à l'envers pour éviter toute remontée d'humidité dans la tête.

## 8. Résultats et interprétations

- Calcul de la teneur en CaCO<sub>3</sub> dans les échantillons

L'essai se base sur la réaction chimique suivante :



La teneur massique en CaCO<sub>3</sub> de l'échantillon mesurée pour chaque prise d'essai est déterminée selon :

$$\%m\text{CaCO}_3 = \frac{\% \text{CaCO}_3 \text{ éch lue}}{\text{masse sèche}} \times \text{coeff étalonnage}$$

Le coefficient d'étalonnage étant déterminé et vérifié régulièrement à partir d'un essai réalisé sur un échantillon de calcaire de pureté connue (teneur en calcite) selon :

$$\text{coeff étalonnage} = \frac{\text{teneur calcite}}{\% m\text{CaCO}_3 \text{ témoin lue}} \times \text{masse sèche calcite}$$

Ce coefficient d'étalonnage doit être calculé pour les différentes plages de lecture de façon à obtenir une courbe d'étalonnage. Il faut alors utiliser le coefficient correspondant à la plage de lecture.

La teneur en carbonates de l'échantillon est la moyenne arithmétique des valeurs obtenues sur les deux ou trois prises d'essai.

- Détermination de la quantité de CO<sub>2</sub> fixée : expression des résultats

L'expression suivante permet d'exprimer le résultat de chaque mesure effectuée en pourcentage de CO<sub>2</sub> :

$$\%m\text{CO}_2 = \frac{\%m\text{CaCO}_3 * M\text{CO}_2}{M\text{CaCO}_3}$$

$M_{\text{CaCO}_3}$  → Masse molaire du CaCO<sub>3</sub> égale à : 100,09 g/mol

$M_{\text{CO}_2}$  → Masse molaire du CO<sub>2</sub> égale à : 40,01 g/mol

La proportion de CO<sub>2</sub> fixée par carbonatation est directement obtenue par différence des proportions massiques de CO<sub>2</sub> avant et après carbonatation.

A ce niveau, plusieurs post traitements sont possibles pour déterminer masse sèche à considérer dans le calcul de %m CaCO<sub>3</sub> :

- échantillon sec (avant et après carbonatation): dans ce cas le calcul sera indépendant du gain de masse sèche mais génère un biais puisque la masse de référence ne sera pas la même

Cette méthode de calcul est appliquée lorsque les prélèvements carbonatés et non carbonatés sont réalisés sur des lots indépendants.

- échantillon sec décarbonaté : valeur calculée à partir de la masse de l'échantillon sec ôtée de la masse de CaCO<sub>3</sub> ayant réagi à l'acide et mesurée par l'essai au calcimètre. Ce calcul augmente l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation doublée de la valeur d'essai.
- échantillon sec initial (avant carbonatation) : dans ce cas, pour la deuxième mesure (échantillon après carbonatation), la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) peut être déduite
  - De la masse d'échantillon sec après carbonatation ôtée de %Δm (% du gain de masse sèche) obtenue suite à l'essai de carbonatation.
  - Par un calcul de proportionnalité (règle de 3) en multipliant la masse de l'échantillon sec décarbonaté après carbonatation à partir du rapport entre la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) et la masse de l'échantillon sec initial décarbonaté (avant carbonatation). Ce calcul augmente fortement l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation multiple de la valeur d'essai.

## 9. Précisions et Biais

En considérant un prélèvement homogène et reproductible :

- Lecture de la teneur à +/- 0,5 % de CaCO<sub>3</sub> multiplié du coefficient multiplicateur.
- Une lecture perpendiculaire à l'appareil doit être assurée afin d'éviter un biais de lecture (non dans l'axe).
- Cet appareillage nécessite un étalonnage : mesure à faire sur un échantillon de calcaire de teneur en calcite connue de façon à déterminer le coefficient d'étalonnage.
- Le coefficient d'étalonnage est fonction de la plage de mesure (et de la température)
  - Nécessité d'une courbe d'étalonnage
  - La mesure est peu fiable en dessous d'une lecture à 20/25% : décrochage qui se traduit soit par une augmentation du coefficient, soit par une diminution de celui-ci selon les appareils. Ainsi cet appareil est mieux adapté à des échantillons à teneur en CaCO<sub>3</sub> élevée.
- Il ne peut être ajouté plus de 5ml d'acide, limité par la capacité de l'appareil
  - Impossible de mettre plus de 2g de matière sèche (mouillage).
  - Possible ajout d'une solution d'acétate de calcium pour faciliter le mouillage et permettre une dose supérieure à 2g (jusqu'à 4g). Il faut dans ce cas vérifier l'absence d'effet secondaire (vérifié pour GBR essais croisés).

## 10. Santé et sécurité :

**Le port des équipements de protection individuelle est obligatoire**



**Pendant l'essai** : la partie acidification se fera prioritairement sous hotte avec gants et lunettes de sécurité.

Afin de réduire les risques sur la manipulation de l'acide chlorhydrique concentrée, le prélèvement pourra se faire grâce à une dispensette automatique.

## Mesure de H<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> liés par essais de Perte au Feu (Loss Of Ignition LOI)

### 1. Domaine d'application

Mesure du CO<sub>2</sub> et de l'eau liés dans les matériaux cimentaires, pour les essais croisés du GT1.1 / PN Fastcarb.

### 2. Références : Normes/articles

Le test au four sans balance intégrée est une application de la norme EN-196-2 :2013 sections 4.4.1. et 5.4 concernant la Perte au feu.

### 3. Principe

Il s'agit de mesurer la perte de masse à différents niveaux de température pour déterminer la proportion de H<sub>2</sub>O libre, H<sub>2</sub>O liée et CO<sub>2</sub> lié, par rapport à la masse de l'échantillon à 950°C.

La prise de mesure de la masse est à réaliser entre deux paliers de température pour déduire la proportion de perte de masse entre ces 2 paliers.

Cette perte de masse est associée à la perte de H<sub>2</sub>O libre ou liée ou du CO<sub>2</sub> suivant les niveaux des paliers de température respectifs.

Le test est destructif.

Il peut être réalisé dans un four traditionnel ou dans un four instrumenté pour la prise de masse en continu (four + balance intégrée). Le présent document concerne la mesure avec un équipement traditionnel.

Ainsi, les différents paliers de température sont analysés en sortant et rentrant les échantillons dans le four afin de permettre la mesure de la masse.

Ces mesures sont à répéter pour des échantillons réputés identiques, dont l'un est à l'état initial et l'autre dans un état ayant subi de la carbonatation. Il revient ensuite d'analyser la différence de composition de ces états, avant et après carbonatation.

Remarque : Dans l'idéal et pour un matériau à priori inconnu, il conviendrait d'adapter les différents niveaux de température du test, après une investigation par ATG. Il s'agit ici au moins de préciser le palier permettant de délimiter la perte de masse suite à la perte de H<sub>2</sub>O par rapport au CO<sub>2</sub>.

### 4. Schémas-Figures



Fig 1 – Exemple de four

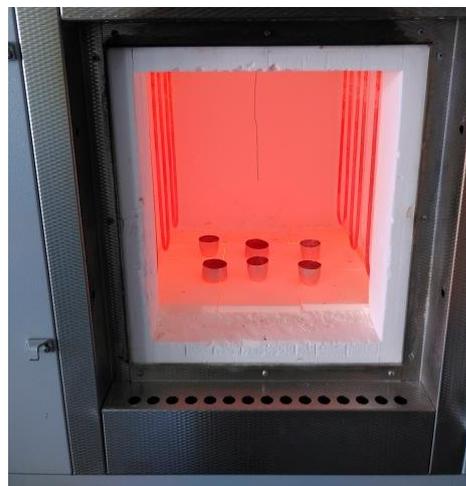


Fig. 2 – Récipients dans le four

### 5. Appareillage et réactifs

- Etuve à basse température 60°C puis 80°C ou chambre climatique
- Concasseur
- Broyeur à anneaux
- Balance avec au moins  $\sim 10^{-4}$  de précision relative sur la masse de l'échantillon (et non sur la masse de l'échantillon + récipient), typiquement :
  - $\sim 2$  kg avec une précision de 10 mg
  - $\sim 200$  g avec une précision de 1 mg
  - 100 g avec une précision de 0.1 mg
- Récipients dont on a vérifié la non-perte de masse sur la plage de température jusqu'à 950°C.
- Une plaque en matériau réfractaire peut être utilisée pour isoler thermiquement la balance du récipient.
- Four permettant des températures jusqu'à 950°C +/- 25°C.

Note : Les masses du récipient et du plateau réfractaire doivent être choisies de manière à ne pas compromettre la précision de la mesure de la masse de l'échantillon.

## 6. Echantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation. Selon les prises d'essais adaptées aux équipements, l'essai de mesure de perte au feu est effectué sur un matériau concassé ou sur un matériau broyé.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon à ce que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CO<sub>2</sub>, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

*Paramètre variable : selon l'équipement utilisé et le mode opératoire suivi, l'étape de préparation suivante est facultative. En effet, si l'équipement permet le traitement d'une prise d'essai de 500 g, il convient de constituer comme décrit ci-dessus plusieurs lots (par exemple 6) de matériau concassé pour la réalisation des mesures. Il n'est alors pas nécessaire de broyer le matériau. Le cas échéant, il est indispensable de suivre les étapes suivantes afin de constituer une poudre permettant des prises d'essai plus réduites.*

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

A l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon à ce que tout le matériau passe au tamis à 200  $\mu$ m tout en garantissant un temps de broyage court.

A l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200  $\mu$ m de façon à

représenter le GBR dans son intégralité

*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.*

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de perte au feu n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

## 7. Mode Opérateur de la mesure

Mesurer et noter la masse des récipients / creusets préalablement calcinés à 950°C.

Mettre une quantité de matériau préparé dans les creusets et peser l'ensemble à température ambiante suivant l'une des deux préparations :

- Matériau concassé : utiliser les masses de prélèvements indiquées en phase d'échantillonnage. Réaliser si possible les mesures sur plusieurs échantillons simultanément (6 par exemple).
- Matériau broyé : prélever 2 à 5 g parmi les 20 à 30 g broyés (comme NF EN 196-2).

Doubler au minimum les mesures pour vérifier que les écarts entre mesures ne sont pas significatifs. Dans le cas contraire, des répétitions supplémentaires sont à prévoir.

*Paramètre variable : selon les équipements utilisés, les dimensions des creusets peuvent varier. Il est important de noter que ces derniers doivent être remplis sur une couche assez fine afin de favoriser la mesure. Il est préférable de les choisir suffisamment profonds et d'adapter la prise d'essai.*

- Etape à 400°C

Régler le four à 400°C.

Introduire les creusets avec un couvercle dans le four.

Après 5mn de calcination, retirer ce couvercle et poursuivre la calcination jusqu'à 1h ou 2h.

A bout de cette durée, sortir les creusets du four et les laisser refroidir 10mn dans un dessiccateur.

Régler le four à 550°C dès la sortie des creusets.

Peser à nouveau les creusets afin d'obtenir la masse à 400°C  $m_{400^{\circ}\text{C}}$ .

- Etape à 550°C

Introduire à nouveau les creusets avec un couvercle dans le four.

Après 5mn de calcination, retirer ce couvercle et poursuivre la calcination jusqu'à 1h ou 2h.

Au bout de cette durée, sortir les creusets du four et les laisser refroidir 10mn dans un dessiccateur.

Régler le four à 950°C dès la sortie des creusets.

Peser à nouveau les creusets afin d'obtenir la masse à 550°C  $m_{550^{\circ}\text{C}}$ .

- Etape à 950°C

Introduire les creusets avec un couvercle dans le four.

Après 5mn de calcination, retirer ce couvercle et poursuivre la calcination jusqu'à 1h.

Au bout de cette durée, sortir les creusets du four et les laisser refroidir 10mn dans un dessiccateur.

Peser à nouveau les creusets afin d'obtenir la masse à 950°C  $m_{950^{\circ}\text{C}}$ .

**Note** : Vérifier que la variation de masse en 15 minutes est inférieure à 0.5 mg/g (cf. section 5.4.2 EN 196-2).

## 8. Résultats

Avec les mesures de masse obtenues pendant les opérations précédentes on détermine les proportions de composition suivantes, ayant comme référence la masse à 950°C :

- H<sub>2</sub>O libre  $m_{fw} = (m_{80} - m_{20})/m_{950}$
- H<sub>2</sub>O liée  $m_{bw} = (m_{550} - m_{80})/m_{950}$
- H<sub>2</sub>O liée dans la Portlandite :  $m_{bw,CH} = (m_{400} - m_{550})/m_{950}$
- Portlandite:  $m_{CH} = m_{bw,CH} M_{CH}/M_H$
- H<sub>2</sub>O liée dans les hydrates (autres que Portlandite)  $m_{bw,hyd} = (m_{80} - m_{400})/m_{950}$
- CO<sub>2</sub> lié  $m_{bc} = (m_{550} - m_{950})/m_{950}$

Notez que  $M_{CH}$  et  $M_H$  sont respectivement la masse molaire de la Portlandite et de l'eau.

Comme le test est destructif, la comparaison de 2 états du matériau (non-carbonaté, carbonaté) est faite sur des échantillons différents réputés identiques. Une attention particulière doit être donnée à l'échantillonnage de ces échantillons, avant la carbonatation de l'un d'entre eux.

La normalisation des proportions par la masse à 950°C permet de comparer différents états après avoir enlevé tout CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O liées.

Par la suite, les évolutions des proportions de H<sub>2</sub>O libre, H<sub>2</sub>O liée et CO<sub>2</sub> liée avant et après carbonatation peuvent être calculées de la manière suivante :

- H<sub>2</sub>O libre  $\Delta m_{fw} = m_{fw}^f - m_{fw}^i$
- H<sub>2</sub>O liée  $\Delta m_{bw} = m_{bw}^f - m_{bw}^i$
- H<sub>2</sub>O liée dans la Portlandite  $\Delta m_{bw,CH} = m_{bw,CH}^f - m_{bw,CH}^i$
- Portlandite:  $\Delta m_{CH} = m_{CH}^f - m_{CH}^i$
- H<sub>2</sub>O liée dans les hydrates (autre que Portlandite) :  $\Delta m_{bw,hyd} = m_{bw,hyd}^f - m_{bw,hyd}^i$
- CO<sub>2</sub> lié  $\Delta m_{bc} = m_{bc}^f - m_{bc}^i$

Cette analyse du changement de composition massique avant et après carbonatation est importante car le produit peut contenir à la fois du H<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> liées alors que de l'eau est obtenue lors de la carbonatation.

Pour finir, il peut être pratique pour le réglage du procédé d'exprimer les pertes de masse par rapport à la masse sèche de l'échantillon ( $m_{80}$ ). Dans ce cas, les proportions de perte de masse sont simplement multipliées par le terme :

- $m_{950}^i/m_{80}^i$

- $m_{950}^f/m_{80}^f$

## 9. Précision et biais expérimentaux

Il convient de prêter attention à la nature du produit susceptible de libérer de la masse aux différentes températures. Les limites possibles peuvent inclure :

- Un adjuvant dans un mélange de béton pourrait libérer du CO<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>O au-dessus de 80°C.
- Les carbonates de magnésium (MgCO<sub>3</sub>) dégagent du CO<sub>2</sub> au-dessous de 550°C.

### Quantification de l'incertitude :

- Pour le ciment, suivant la norme EN 196-2, les écarts types normalisés de répétabilité et de reproductibilité sont respectivement 0,04 % et 0,08 %.
- Une évaluation de l'incertitude complète n'est pas encore documentée. Cependant l'incertitude sur le béton de référence en LHIC est typiquement de l'ordre de 0,5% (0.005 g\_CO<sub>2</sub>/g\_950). Elle descend à 0.1 % (0.001 g\_CO<sub>2</sub>/g\_950) pour la pâte et le mortier avec une charge siliceuse, ce qui est encore nettement au-dessus de la précision de l'échelle (0.1 mg/g).
- Cette incertitude sur le CO<sub>2</sub> lié peut être facilement du même ordre de grandeur que l'évolution du CO<sub>2</sub> lié entre deux états. C'est une limite de la méthode si l'on ne s'intéresse qu'à l'évolution du CO<sub>2</sub> lié entre deux états.

## 10. Hygiène et Sécurité

**L'utilisation d'équipements de Protection Collectifs et Individuels est obligatoire pour la manipulation d'échantillons dans un four**



La manipulation des creusets dans le four se fera à l'aide d'une pince et avec le port d'une blouse en coton boutonnée ainsi que des gants anti-chaleur.

Le rayonnement à l'intérieur du four à la température de 950°C est important, le port de protection oculaire (teintée) ou d'écran facial lors de l'ouverture du four peut être conseillé.

Pour se protéger d'éventuel rejet de gaz toxiques, une hotte ou une extraction de gaz au-dessus du four est à envisager.

## Mesure de H<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> liés par essais de Perte au Feu avec four instrumenté (Loss Of Ignition LOI digital)

### 1. Domaine d'application

Mesure du CO<sub>2</sub> et de l'eau liés dans les matériaux cimentaires, pour les essais croisés du GT1.1 / PN Fastcarb.

### 2. Normes / articles

Le test au four sans balance intégrée est une application de la norme EN-196-2 :2013 sections 4.4.1. et 5.4 concernant la Perte au feu. L'essai est étendu ici à l'utilisation d'un four avec balance intégrée.

### 3. Principe

Il s'agit de mesurer la perte de masse à différents niveaux de température pour déterminer la proportion de H<sub>2</sub>O libre, H<sub>2</sub>O liée et CO<sub>2</sub> lié, par rapport à la masse de l'échantillon à 950°C.

La prise de mesure de la masse est à réaliser entre deux paliers de température pour déduire la proportion de perte de masse entre ces 2 paliers.

Cette perte de masse est associée à la perte de H<sub>2</sub>O libre ou liée ou du CO<sub>2</sub> suivant les niveaux des paliers de température respectifs.

Le test est destructif.

Il peut être réalisé dans un four traditionnel ou dans un four instrumenté pour la prise de masse en continu (four + balance intégrée). Le présent document concerne la mesure avec un équipement instrumenté.

Dans ce cas, les différents paliers croissants de température sont prédéfinis grâce au paramétrage préalable des niveaux de température et des durées de maintien aux températures cibles. La vitesse de montée en température est également choisie entre les différents paliers.

Ces mesures sont à répéter pour des échantillons réputés identiques, dont l'un est à l'état initial et l'autre dans un état ayant subi de la carbonatation. Il revient ensuite d'analyser la différence de composition de ces états, avant et après carbonatation.

Remarque : Dans l'idéal et pour un matériau à priori inconnu, il conviendrait d'adapter les différents niveaux de température du test, après une investigation par ATG. Il s'agit ici au moins de préciser le palier permettant de délimiter la perte de masse suite à la perte de H<sub>2</sub>O par rapport au CO<sub>2</sub>.

#### 4. Photos



Fig 1 – exemple de four

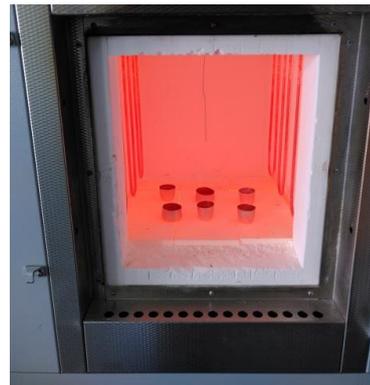


Fig. 2 – récipients dans le four

#### 5. Appareillage et réactifs

- Etuve à basse température 60°C puis 80°C ou chambre climatique
- Concasseur
- Broyeur à anneaux
- Balance avec au moins  $\sim 10^{-4}$  de précision relative sur la masse de l'échantillon (et non sur la masse de l'échantillon + récipient), typiquement :
  - $\sim 2$  kg avec une précision de 10 mg
  - $\sim 200$  g avec une précision de 1 mg
  - 100 g avec une précision de 0.1 mg
- Récipients dont on a vérifié la non-perte de masse sur la plage de température jusqu'à 950°C.
- Four permettant des températures jusqu'à 950°C +/- 25°C.

Note : Les masses du récipient doivent être choisies de manière à ne pas compromettre la précision de la mesure de la masse de l'échantillon.

#### 6. Echantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation. Selon les prises d'essais adaptées aux équipements, l'essai de mesure de perte au feu est effectué sur un matériau concassé ou sur un matériau broyé.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon à ce que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CO<sub>2</sub>, la

teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

*Paramètre variable : selon l'équipement utilisé et le mode opératoire suivi, l'étape de préparation suivante est facultative. En effet, si l'équipement permet le traitement d'une prise d'essai de 500 g, il convient de constituer comme décrit ci-dessus plusieurs lots (par exemple 6) de matériau concassé pour la réalisation des mesures. Il n'est alors pas nécessaire de broyer le matériau. Le cas échéant, il est indispensable de suivre les étapes suivantes afin de constituer une poudre permettant des prises d'essai plus réduites.*

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

A l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon à ce que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

A l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité

*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.*

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de perte au feu n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

## 7. Mode Opérateur de la mesure

Mesurer et noter la masse des récipients / creusets préalablement calcinés à 950°C.

Mettre une quantité de matériau préparé dans les creusets et peser l'ensemble à température ambiante suivant l'une des deux préparations :

- Matériau concassé : utiliser les masses de prélèvements indiquées en phase d'échantillonnage. Réaliser si possible les mesures sur plusieurs échantillons simultanément (6 par exemple).
- Matériau broyé : prélever 2 à 5 g parmi les 20 à 30 g broyés (comme NF EN 196-2).

Doubler au minimum les mesures pour vérifier que les écarts entre mesures ne sont pas significatifs. Dans le cas contraire, des répétitions supplémentaires sont à prévoir.

*Paramètre variable : selon les équipements utilisés, les dimensions des creusets peuvent varier. Il est important de noter que ces derniers doivent être remplis sur une couche assez fine afin de favoriser la mesure. Il est préférable de les choisir suffisamment profonds et d'adapter la prise d'essai.*

Pour chaque palier de température :

- A. Régler le four, les paliers de température, leur durée et la vitesse de monter en température.
- B. Introduire les creusets dans le four

**Note** : Les paliers de température sont à minima 400°C, 550°C et 950°C. Des paliers intermédiaires peuvent être ajoutés à titre d'investigation complémentaire par exemple 120°C, 300°C, 350°C, 475°C ou 520°C. La durée d'exposition à un niveau de température est à adapter par expérience, pour chaque palier.

## 8. Résultats

Avec les mesures de masse obtenues pendant les opérations précédentes on détermine les proportions de composition suivantes, ayant comme référence la masse à 950°C :

- H<sub>2</sub>O libre  $m_{fw} = (m_{80} - m_{20})/m_{950}$
- H<sub>2</sub>O liée  $m_{bw} = (m_{550} - m_{80})/m_{950}$
- H<sub>2</sub>O liée dans la Portlandite :  $m_{bw,CH} = (m_{400} - m_{550})/m_{950}$
- Portlandite:  $m_{CH} = m_{bw,CH} M_{CH}/M_H$
- H<sub>2</sub>O liée dans les hydrates (autres que Portlandite)  $m_{bw,hyd} = (m_{80} - m_{400})/m_{950}$
- CO<sub>2</sub> lié  $m_{bc} = (m_{550} - m_{950})/m_{950}$

Notez que  $M_{CH}$  et  $M_H$  sont respectivement la masse molaire de la Portlandite et de l'eau.

Comme le test est destructif, la comparaison de 2 états du matériau (non-carbonaté, carbonaté) est faite sur des échantillons différents réputés identiques. Une attention particulière doit être donnée à l'échantillonnage de ces échantillons, avant la carbonatation de l'un d'entre eux. La normalisation des proportions par la masse à 950°C permet de comparer différents états après avoir enlevé tout CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O liées.

Par la suite, les évolutions des proportions de H<sub>2</sub>O libre, H<sub>2</sub>O liée et CO<sub>2</sub> liée avant et après carbonatation peuvent être calculées de la manière suivante :

- H<sub>2</sub>O libre  $\Delta m_{fw} = m_{fw}^f - m_{fw}^i$
- H<sub>2</sub>O liée  $\Delta m_{bw} = m_{bw}^f - m_{bw}^i$
- H<sub>2</sub>O liée dans la Portlandite  $\Delta m_{bw,CH} = m_{bw,CH}^f - m_{bw,CH}^i$
- Portlandite:  $\Delta m_{CH} = m_{CH}^f - m_{CH}^i$
- H<sub>2</sub>O liée dans les hydrates (autre que Portlandite) :  $\Delta m_{bw,hyd} = m_{bw,hyd}^f - m_{bw,hyd}^i$
- CO<sub>2</sub> lié  $\Delta m_{bc} = m_{bc}^f - m_{bc}^i$

Cette analyse du changement de composition massique avant et après carbonatation est importante car le produit peut contenir à la fois du H<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> liées alors que de l'eau est obtenue lors de la carbonatation.

Pour finir, il peut être pratique pour le réglage du procédé d'exprimer les pertes de masse par rapport à la masse sèche de l'échantillon ( $m_{80}$ ). Dans ce cas, les proportions de perte de masse sont simplement multipliées par le terme :

- $m_{950}^i/m_{80}^i$
- $m_{950}^f/m_{80}^f$

## 9. Précision et biais expérimentaux

Il convient de prêter attention à la nature du produit susceptible de libérer de la masse aux différentes températures. Les limites possibles peuvent inclure :

- Un adjuvant dans un mélange de béton pourrait libérer du CO<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>O au-dessus de 80°C.
- Les carbonates de magnésium (MgCO<sub>3</sub>) dégagent du CO<sub>2</sub> au-dessous de 550°C.

### Quantification de l'incertitude :

- Pour le ciment, suivant la norme EN 196-2, les écarts types normalisés de répétabilité et de reproductibilité sont respectivement 0,04 % et 0,08 %.
- Une évaluation de l'incertitude complète n'est pas encore documentée. Cependant l'incertitude sur le béton de référence en LHIC est typiquement de l'ordre de 0,5% (0.005 g\_CO<sub>2</sub>/g\_950). Elle descend à 0.1 % (0.001 g\_CO<sub>2</sub>/g\_950) pour la pâte et le mortier avec une charge siliceuse, ce qui est encore nettement au-dessus de la précision de l'échelle (0.1 mg/g).
- Cette incertitude sur le CO<sub>2</sub> lié peut être facilement du même ordre de grandeur que l'évolution du CO<sub>2</sub> lié entre deux états. C'est une limite de la méthode si l'on ne s'intéresse qu'à l'évolution du CO<sub>2</sub> lié entre deux états.

## 10. Hygiène et Sécurité

**L'utilisation d'équipements de Protection Collectifs et Individuels est obligatoire pour la manipulation d'échantillons dans un four**



La manipulation des creusets dans le four se fera à l'aide d'une pince et avec le port d'une blouse en coton boutonnée ainsi que des gants anti-chaleur.

Le rayonnement à l'intérieur du four à la température de 950°C est important, le port de protection oculaire (teintée) ou d'écran facial lors de l'ouverture du four peut être conseillé.

Pour se protéger d'éventuel rejet de gaz toxiques, une hotte ou une extraction de gaz au-dessus du four est à envisager.

## Mesure de Ca(OH)<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> par ATG

### 1. Domaine d'application

Evaluation du % Ca(OH)<sub>2</sub> et % CO<sub>2</sub> des GBR pour les essais croisés du GT1.1 / PN Fastcarb

### 2. Normes / articles

Thèse de Marie Sereng, Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO<sub>2</sub> : étude de la faisabilité pré-industrielle

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03328541>

### 3. Principe

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui permet de quantifier les variations de masse, notamment concernant la déshydroxylation des hydrates du ciment (C-S-H et portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>), mais aussi la décarbonatation des carbonates de calcium CaCO<sub>3</sub>. Par un procédé de traitement thermique de l'échantillon, celui-ci est soumis à des températures pouvant aller jusqu'à 1250°C, à travers un four. L'échantillon broyé à l'état initial est soumis à une loi de chauffe avec des programmes de température contrôlés par l'unité informatique, et les variations de masse sont enregistrées en continu à l'aide d'une thermobalance. Le programme de température se déroule dans une ambiance gazeuse, un gaz comme l'argon balaye l'échantillon

### 4. Photos



Figure 1 : Echantillon sur micro balance ATG masse 50-80 mg

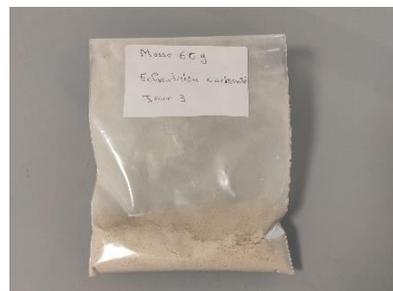


Figure 2 : Echantillon broyé et tamisé masse 30g au minimum

### 5. Appareillage et réactifs

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon.
- Broyeur pour la préparation de l'échantillon.  
*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier*
- Tamis 100 µm et 200 µm
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g.
- Appareil ATG

### 6. Echantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon à ce que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

Avant broyage l'échantillon doit être absolument sec, c'est à dire avoir été séché à l'étuve (80°C maximum). L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CO<sub>2</sub>, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

A l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon à ce que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

A l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité

*Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Les paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.*

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure par ATG n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

## 7. Mode Opérateur de la mesure

Paramétrer les conditions d'analyse suivantes sur l' ATG :

- Vitesse de chauffe 10°C par minute
- Intervalle de température de 25°C jusqu'à 1000°C.

Tarer la masse du creuset avec son couvercle.

Bien homogénéiser l'échantillon et prélever une quantité d'environ 50-80 mg de façon à remplir approximativement 70% du volume du creuset.

Positionner le couvercle sur le creuset et procéder à l'analyse.

## 8. Résultats

La figure 3 présente les courbes obtenues lors d'un essai ATG. La courbe rouge présente la courbe obtenue par l'analyse thermogravimétrique, et la courbe verte est sa dérivée (DTG), qui permet d'observer plus facilement les pertes de masses et donc de déduire quantitativement sur la courbe ATG la décomposition des phases. La courbe bleue correspond au signal ATD, qui définit si la réaction est exothermique ou endothermique, ainsi que les températures de changement de phases (sur l'autre analyseur thermique présent au laboratoire, l'analyseur thermique présenté ci-dessous comporte un signal DSC à défaut). Pour finir, les aires bleu clair et noires correspondent aux données du spectromètre de masse concernant la composition des gaz dégagés par décomposition des phases, H<sub>2</sub>O (déshydratation des C-S-H, de l'ettringite, de la portlandite et de l'eau libre) et CO<sub>2</sub> (décomposition de la calcite).

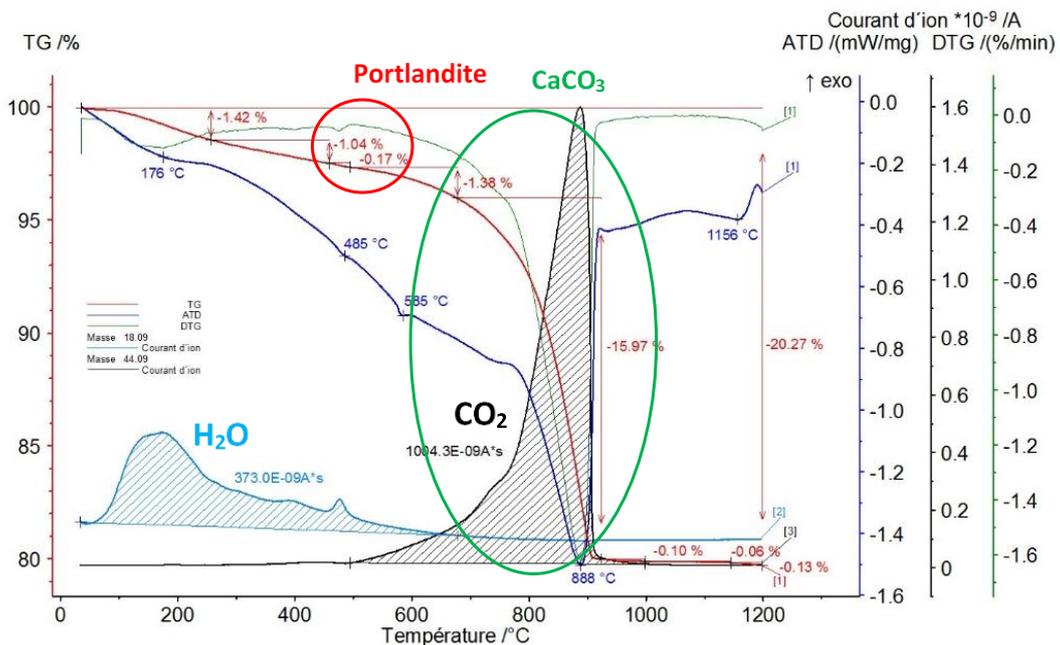


Figure 3 : Exemple de courbe ATG-ATD-MS

En effet, la décomposition de la portlandite s'effectue par la libération d'oxydes de calcium CaO et d'eau. Ainsi la teneur en portlandite %Ca(OH)<sub>2</sub> (%) de l'échantillon s'exprime par l'équation 1.

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \Delta \text{Ca(OH)}_{2\text{-ATG}} \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

Où  $\Delta \text{Ca(OH)}_{2\text{-ATG}}$  correspond à la variation de masse due à la déshydroxylation de la portlandite (identifiée par la courbe DTG),  $M_{\text{Ca(OH)}_2}$  et  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  les masses molaires respectives de la portlandite et de l'eau.

Pour la décomposition des carbonates de calcium, l'équation 2 décrit la réaction :



Le taux de carbonates de calcium % CaCO<sub>3</sub> (%) se calcule donc par l'équation 3 :

$$\% \text{CaCO}_3 = \Delta \text{CaCO}_{3\text{-ATG}} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

Où  $\Delta \text{CaCO}_{3\text{-ATG}}$  correspond à la variation de masse due à la décomposition des carbonates de calcium (*identifiée par la courbe DTG*),  $M_{\text{CaCO}_3}$  et  $M_{\text{CO}_2}$  les masses molaires respectives des carbonates de calcium et du CO<sub>2</sub>.

Le % CO<sub>2</sub> avant et après carbonatation peuvent être calculées de la manière suivante :

$$\% \text{CO}_2 = (\% \text{CaCO}_3 \text{ (carbonaté)} - \% \text{CaCO}_3 \text{ (non carbonaté)}) \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}}$$

## 9. Précision et biais expérimentaux

## 10. Hygiène et Sécurité

**Le port des équipements de protection individuelle est conseillé**



## ANNEXE 4

---

### Rapport des résultats du laboratoire VICAT

Auteurs / Organisme :

Julie BERTOLA (VICAT)

Virginie VIAL (VICAT)

# Sommaire

---

<b>Sommaire</b> .....	<b>78</b>
<b>1 Introduction</b> .....	<b>79</b>
<b>2 Méthodes expérimentales</b> .....	<b>79</b>
2.1 Matériaux testés .....	79
2.2 Protocoles expérimentaux .....	80
2.2.1 Préparation des échantillons .....	80
2.2.2 Perte au feu .....	82
2.2.3 ATG .....	84
2.2.4 Calcimètre Bernard.....	85
2.2.5 Bombe à carbonate .....	88
2.2.6 Carbone total .....	90
<b>3 Résultats</b> .....	<b>92</b>
3.1 Perte au feu .....	92
3.2 ATG .....	95
3.3 Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING .....	104
3.4 Bombe à carbonates .....	108
3.5 Carbone total.....	112
3.6 Synthèse résultats .....	116
<b>4 Conclusion et perspectives</b> .....	<b>122</b>

## 1 Introduction

Ce rapport a pour objectifs de présenter l'ensemble des analyses réalisées et des résultats obtenus sur des matériaux de granulats de béton recyclé (GBR) de deux granulométries différentes : 0/4mm et 4/16mm.

Le but étant de tester et de comparer les différents modes opératoires afin de valider leur fiabilité pour la mesure de la teneur en CO<sub>2</sub> capté par des GRB, entre un état initial et un état final (carbonaté en laboratoire ou industriellement).

Pour chaque méthode de mesure, un travail en sous-groupe a permis d'élaborer au préalable un mode opératoire afin d'harmoniser les pratiques et de gagner en efficacité et reproductibilité.

En fonction des équipements en notre possession, nous avons participé aux essais croisés selon les méthodes de mesures suivantes :

	<b>MODOP</b>	<b>VICAT Engagement</b>	<b>VICAT Réalisation</b>
<b>Calcimètre Bernard</b>	<b>Cal_B</b>	x	x
<b>Calcimètre bombe à carbonates</b>	<b>Cal_BC</b>	x	x
<b>Analyse Thermogravimétrie</b>	<b>ATG</b>	x	x
<b>ATG couplée à la chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse</b>	<b>ATG_CHS</b>	x	
<b>Essai de perte au feu</b>	<b>LOI</b>	x	x
<b>Essai de perte au feu avec balance</b>	<b>LOI_B</b>		x
<b>Carbone total</b>			x

Les essais menés pour le groupe Vicat ont été répartis entre les 2 laboratoires de la Direction Scientifique en fonction des équipements à disposition.

## 2 Méthodes expérimentales

### 2.1 Matériaux testés

- LHC\_ESTP\_NC\_0-4
- LHC\_UGE\_NC\_0-4
- VIC\_UGE\_C\_0-4
- LHC\_ESTP\_NC\_1-4
- LHC\_ESTP\_C\_1-4
- LHC\_UGE\_NC\_4-16
- VIC\_UGE\_C\_4-16
- LHC\_ESTP\_NC\_4-16
- LHC\_ESTP\_C\_4-16

En réalité nous avons dû reconstituer les échantillons VIC\_UGE\_C\_0-4 et LHC\_UGE\_NC\_0-4, selon les consignes suivantes :

VIC_UGE_C_0-4	1 part de VIC_UGE_C_2-4	2.9 parts de VIC_UGE_C_0-2	A faire sur échantillon brut (humidité réelle)
LHC_UGE_NC_0-4	1 part de LHC_UGE_NC_2-4	2.9 parts de LHC_UGE_NC_0-2	

Il a été nécessaire de présécher à 60°C l'échantillon de départ, LHC\_ESTP\_NC\_0-4 et de le tamiser à 1mm afin d'obtenir le lot LHC\_ESTP\_NC\_1-4.

Ces opérations préalables de préparation ont été réalisées dans chaque laboratoire participant aux essais, ce qui induit une incertitude, qu'il est important de bien considérer lors du traitement des résultats.

Enfin certains échantillons sont arrivés complètement détrampés, ceci ne facilite pas leur gestion et peut engendrer des incertitudes complémentaires liées aux difficultés d'homogénéisation et de prélèvement. Suite aux premiers résultats obtenus, 4 échantillons supplémentaires ont été reçus :

- **0/4 - NC au sec I3 - St Fons - 15g (1)**
- **4/16 - NC au sec I3 - St Fons - 15g (2)**
- **GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - Recyclé - 100g - prépa VICAT (3)**
- **GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - Recyclé - 100g - prépa VICAT (4)**

Les deux premiers ont été préparés par le laboratoire ICube et ont donc été reçus broyés finement. Ils ont été traités tels que reçus.

Les deux autres étaient stockés sous vide au laboratoire ICube et ont été broyés par nos soins.

Les analyses sur ces 4 échantillons complémentaires avaient comme objectifs :

- De supprimer le facteur préparation en analysant exactement le même échantillon (1 & 2)
- De vérifier l'état de carbonatation initial (Mai 2021) des échantillons avant toute notre étude (Avril 2022)

Finalement, nous avons étudié 13 échantillons au lieu des 8 initialement prévus par le GT1.1.

## 2.2 Protocoles expérimentaux

### 2.2.1 Préparation des échantillons

Les équipements à disposition dans nos laboratoires imposent pour la plupart de travailler sur des prises d'essais réduites. C'est pourquoi les analyses ont toutes été opérées sur des échantillons broyés. Afin de limiter la variabilité des résultats obtenus dans les 2 laboratoires, une préparation commune des échantillons a été réalisée afin de disposer de deux aliquotes d'un même échantillon broyé.

Ainsi et en s'appuyant sur le protocole de préparation déterminé en amont par le sous-groupe de travail, les échantillons ont tout d'abord été préséchés à 60°C durant 64 heures (durée du week-end) dans une étuve afin d'être ensuite concassés à 0-1mm.



Etuve utilisée à 60°C et 80°C pour le séchage des échantillons

Environ 2kg de chaque échantillon concassé ont été prélevés par quartages successifs afin de séjourner 24h dans une étuve à 80°C.



Concasseur



Quarter

Un prélèvement d'environ 1kg, obtenu par quartage de matériau sec, a ensuite été réalisé pour chaque échantillon et introduit dans le bol du broyeur à anneaux. Les matériaux ont été pré-broyés à 900 RPM durant 2 minutes.

Après homogénéisation, 500 grammes d'échantillon pré-broyé ont été prélevés afin de procéder à un nouveau broyage de 2 minutes à 900 RPM.

L'échantillon ainsi obtenu a ensuite été tamisé à 200  $\mu$ m et broyé si nécessaire au mortier en agate afin de ne plus obtenir de refus. Le matériau ainsi préparé constitue l'échantillon d'analyse. Il a été réparti en 2 piluliers hermétiques afin de constituer les 2 aliquotes nécessaires aux 2 laboratoires.



Broyeur RS 300 XL

Selon les préconisations du sous-groupe de travail concernant la préparation des échantillons, toutes les étapes ont été menées successivement, dans un laps de temps court (15 minutes) et en veillant à ne pas apporter d'humidité à l'échantillon (pinceau) afin de limiter la réhumidification et la carbonatation à l'air de la poudre.

### 2.2.2 Perte au feu

**Description :** Les pertes au feu ont été mesurées dans les deux laboratoires selon des modes opératoires s'appuyant sur deux équipements différents.

- **Méthode N°1 : Four à moufle (Nabertherm LT 3/11) + Creuset Platine**



Four à moufle

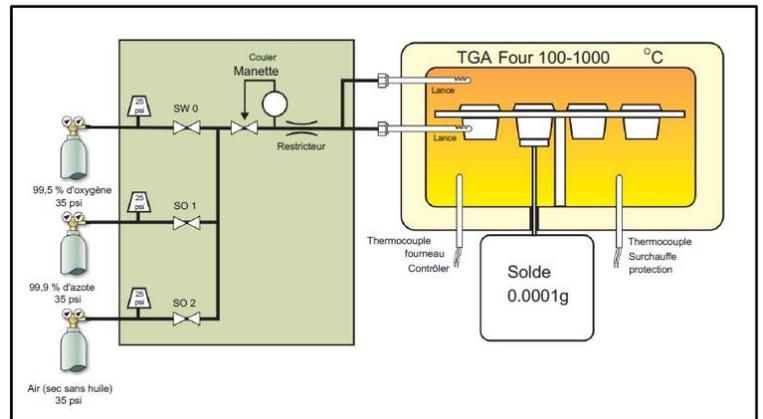
**Principe :** Cette méthode au four à moufle constitue la méthode de référence pour la mesure de la perte au feu à 950°C pour les matériaux cimentaires décrite dans la norme EN 196-2 – Méthodes d'essais des ciments – Partie 2 : Analyse chimique des ciments.

Il s'agit de mesurer la perte de masse d'un échantillon à la température de référence en mesurant avant et après calcination l'évolution de la prise d'essai de l'échantillon étudié.

Lors des essais, nous avons appliqué la méthodologie décrite dans la norme de référence à différentes températures afin de quantifier les pertes de masse à 400°C, à 550°C et 950°C, correspondant aux pertes d'eau libre, d'eau liée et au CO<sub>2</sub> lié.

La méthodologie appliquée a été décrite dans le protocole établi par le sous-groupe de travail et intégré au rapport final.

- **Méthode N°2 : Four avec balance intégrée (Analyseur thermogravimétrique LECO TGA 701)**



Analyseur thermogravimétrique - LECO - TGA701

### Principe :

Ce matériel permet de mesurer en continu la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température dans un environnement contrôlé. Ainsi, des rampes de montées en température et des paliers de stabilisation sont définis aux températures désirées et un suivi de la masse des échantillons est réalisé. Le logiciel calcule finalement la perte de masse de l'échantillon enregistrée aux différentes températures.

En pratique, les creusets vides sont chargés dans le carrousel du four. Une fois la tare du creuset terminée, chaque creuset est présenté à l'opérateur pour le chargement de l'échantillon. La masse de l'échantillon de départ est mesurée et enregistrée automatiquement dans le logiciel. Une fois tous les creusets chargés l'analyse commence. La perte de masse de chaque échantillon est surveillée et la température du four est contrôlée selon la méthode d'analyse choisie. Le pourcentage de perte de masse pour chaque échantillon est rapporté à la fin de chaque étape d'analyse, une fois la stabilisation de masse atteinte pour chaque température.

La méthodologie appliquée a été décrite dans le protocole établi par le sous-groupe de travail et intégré au rapport final.

Le tableau suivant récapitule les paramètres relatifs aux 2 modes opératoires suivis :

Méthode Four à moufle	Méthode avec balance intégrée
Prise d'essai : 1 à 2 g	Prise d'essai : 1 à 2 g
Paliers 400°C: 1h30 à 2h 550°C: 1h30 à 2h 950°C: 1h	Paliers à 400°C, 550°C et 950°C Durée adaptée jusqu'à l'obtention de masse constante

### 2.2.3 ATG

#### Description :



ATG STA 449F3 Jupiter de marque Netzsch

#### Principe :

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui permet de quantifier les variations de masse d'un échantillon soumis à un procédé de traitement thermique à travers un four, pouvant aller jusqu'à des températures de 1250°C.

Ainsi, l'échantillon broyé à l'état initial est soumis à une loi de chauffe définie par des programmes de température contrôlés par l'unité informatique. En parallèle du programme de chauffe, les variations de masse de l'échantillon sont enregistrées en continu à l'aide d'une thermobalance.

Le programme de température se déroule dans une ambiance gazeuse contrôlée : un gaz comme l'argon, l'azote ou l'oxygène balaye l'échantillon.

Les pertes de masses enregistrées aux différentes températures sur les échantillons concernés par notre étude permettent notamment de caractériser la déshydroxylation des hydrates du ciment (C-S-H et portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et la décarbonatation des carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$ .

Les mesures ont été réalisées en s'appuyant sur le mode opératoire défini au préalable par le sous-groupe de travail et en annexe du rapport général, selon les paramètres suivants :

- Atmosphère gazeuse pour les essais : Azote
- Plage de températures pour les mesures : de 35°C à 1000 °C
- Rampe de température : 10°C/min
- Creuset utilisé pour l'essai : en alumine
- Prise d'essai : 100 mg

L'exploitation des courbes a été réalisée en deux temps : nous avons tout d'abord transmis des résultats obtenus en s'appuyant sur la méthode des tangentes puis nous avons corrigé les valeurs en suivant les recommandations décrites dans le mode opératoire, à savoir en utilisant les courbes dérivées.

## 2.2.4 Calcimètre Bernard

### Description : Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING

Le matériel utilisé est un calcimètre dit « De Dietrich-Frühling » dont le principe reste identique à celui d'un calcimètre Bernard.

Notre équipement est composé : d'un bâti en acier peint résistant aux attaques acides, d'une colonne en verre de 200 ml graduée tous les 0,5 ml, d'une fiole en verre (siège de la réaction), d'une ampoule de compensation et de tuyau souple pour les connexions.



Calcimètre De Dietrich-Frühling

### Principe :

La mesure est réalisée conformément à la norme NF P94-048 : « Détermination de la teneur en carbonate ».

L'essai consiste à déterminer le volume de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dégagé suite à l'action de l'acide chlorhydrique (dans les conditions de température et de pression atmosphérique connues) sur les carbonates de l'échantillon préparé pour l'essai.

Deux méthodes sont possibles et ont été testées lors de cette étude :

Méthode N°1	Méthode N°2
Essai avec mesure d'un échantillon de référence (CaCO <sub>3</sub> )	Essai où la pression atmosphérique et la température de la salle sont mesurées
<p>teneur en carbonate : <math>\frac{m_t \cdot V_b \cdot (\theta_t + 273)}{m \cdot V_t \cdot (\theta_b + 273)}</math></p> <p>Avec :</p> <p><math>m_t</math> : masse prise d'essai carbonate de calcium de référence – en grammes</p> <p><math>m</math> : masse prise d'essai d'échantillon – en grammes</p> <p><math>V_b</math> : volume de CO<sub>2</sub> dégagé avec l'échantillon – en centimètres cubes</p> <p><math>V_t</math> : volume de CO<sub>2</sub> dégagé avec le carbonate de calcium de référence – en centimètres cubes</p> <p><math>\theta_b</math> : température de la salle pendant la mesure de l'échantillon – en degrés Celsius</p> <p><math>\theta_t</math> : température de la salle pendant la mesure du carbonate de calcium de référence – en degrés Celsius</p>	<p>teneur en carbonate : <math>\frac{1,2 \cdot 10^{-2} V_b \cdot p}{m \cdot (\theta_b + 273)}</math></p> <p>Avec :</p> <p><math>p</math> : pression atmosphérique dans la salle au moment de l'essai – en kiloPascals</p> <p><math>m</math> : masse prise d'essai d'échantillon – en grammes</p> <p><math>V_b</math> : volume de CO<sub>2</sub> dégagé avec l'échantillon – en centimètres cubes</p> <p><math>\theta_b</math> : température de la salle pendant la mesure de l'échantillon – en degrés Celsius</p>

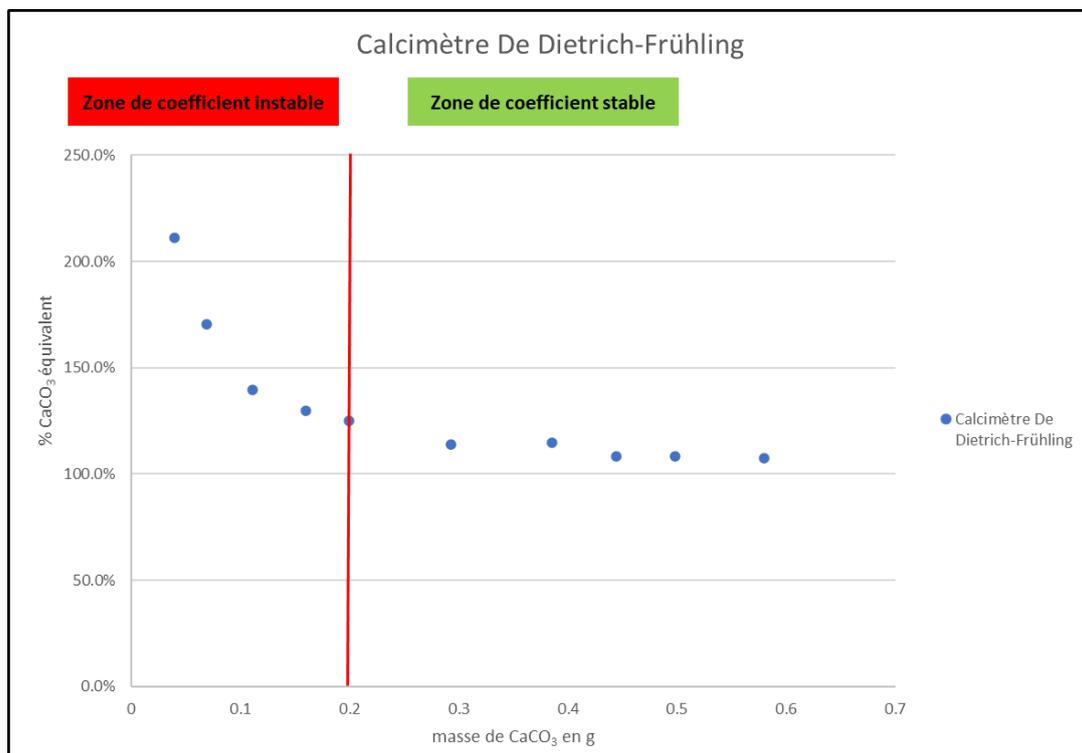
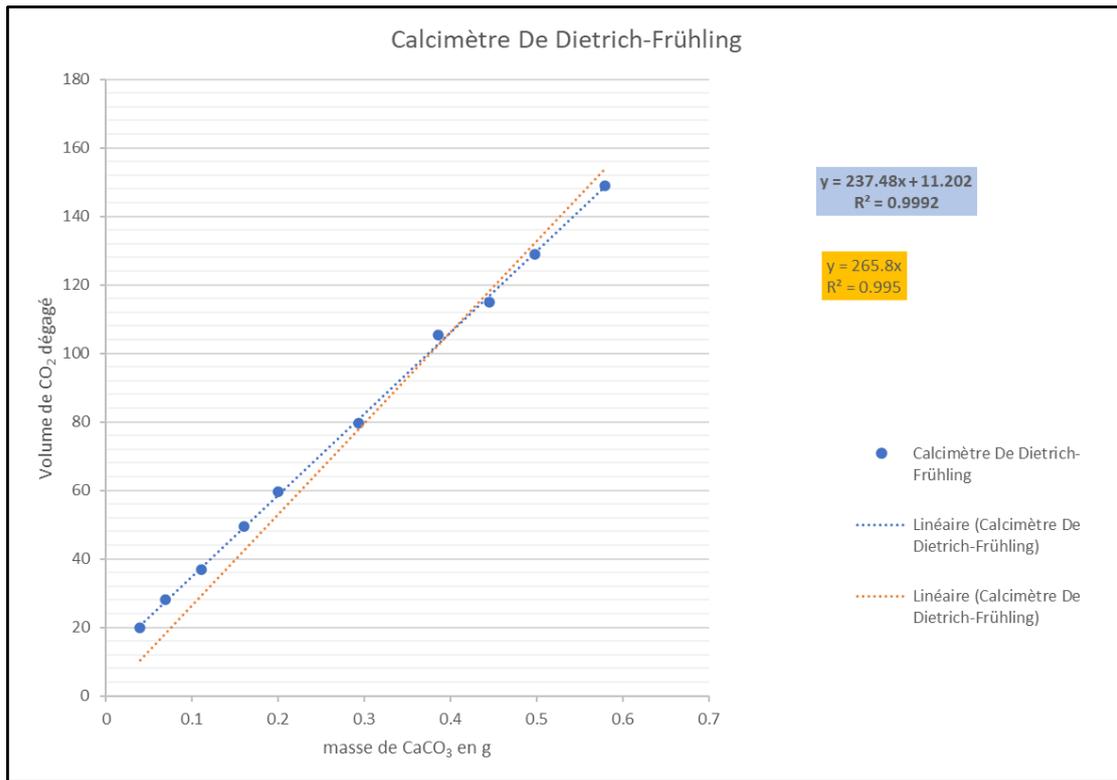
Les analyses réalisées dans le cadre de cette étude ont toutes été menées en suivant scrupuleusement le protocole décrit par la norme et celui établi par le sous-groupe de travail et annexé au rapport final.

La prise d'essai est à adapter selon la teneur en CaCO<sub>3</sub> des échantillons.

Dans cette étude, la prise d'essai est comprise entre 0,9 g et 1,3g.

Pendant la campagne d'essai, il a été constaté que le coefficient d'étalonnage n'est pas constant sur toute la plage de mesures avec la bombe à carbonate. Cette vérification a également été opérée sur le calcimètre De Dietrich-Frühling.

$$\text{coeff étalonnage} = \frac{\text{teneur calcite}}{\% mCaCO_3 \text{ témoin lue}} \times \text{masse sèche calcite}$$



Sur la zone de coefficient non stable, lorsque le volume de CO<sub>2</sub> est inférieur à 60ml avec ce calcimètre, il est nécessaire de réaliser un étalonnage dans la même plage de mesure que les échantillons.

Le cas échéant, il faut privilégier des mesures en gamme haute, en augmentant la masse de prise d'essai.

## 2.2.5 Bombe à carbonate

### Description :

Le matériel utilisé est une « bombe à carbonate » ou « carbomètre de calcium ».



Bombe à Carbonate

### Principe :

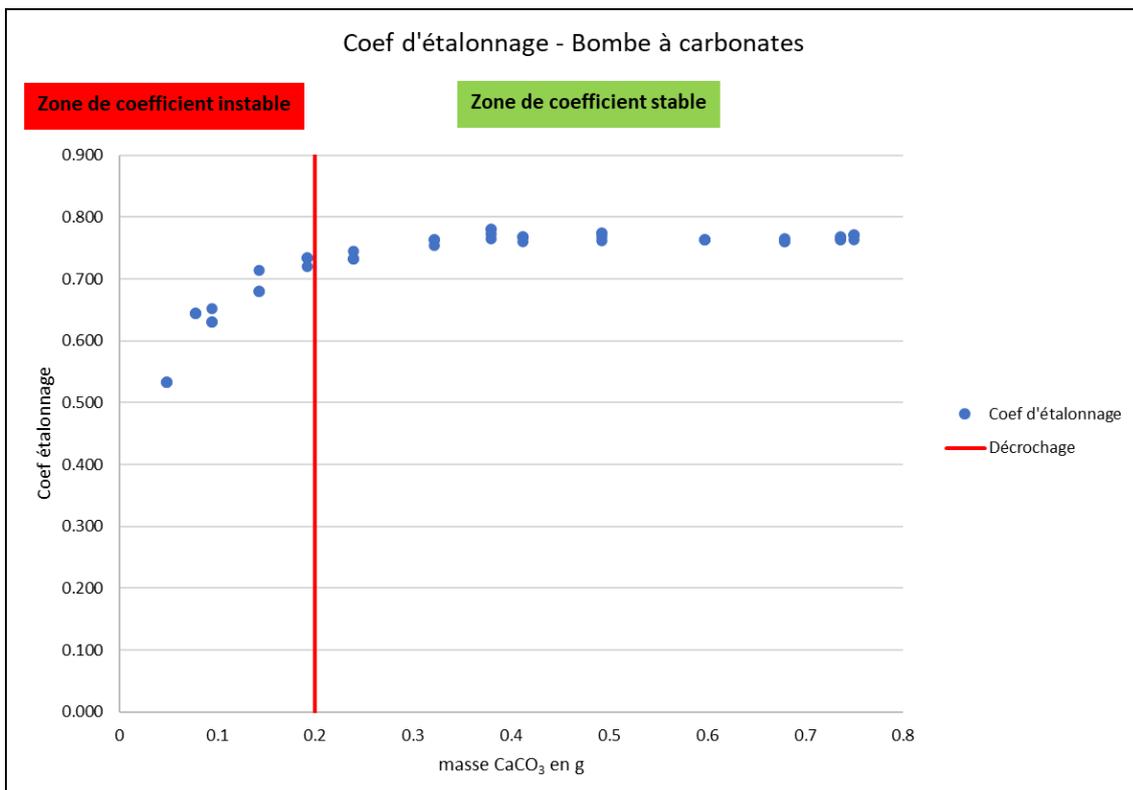
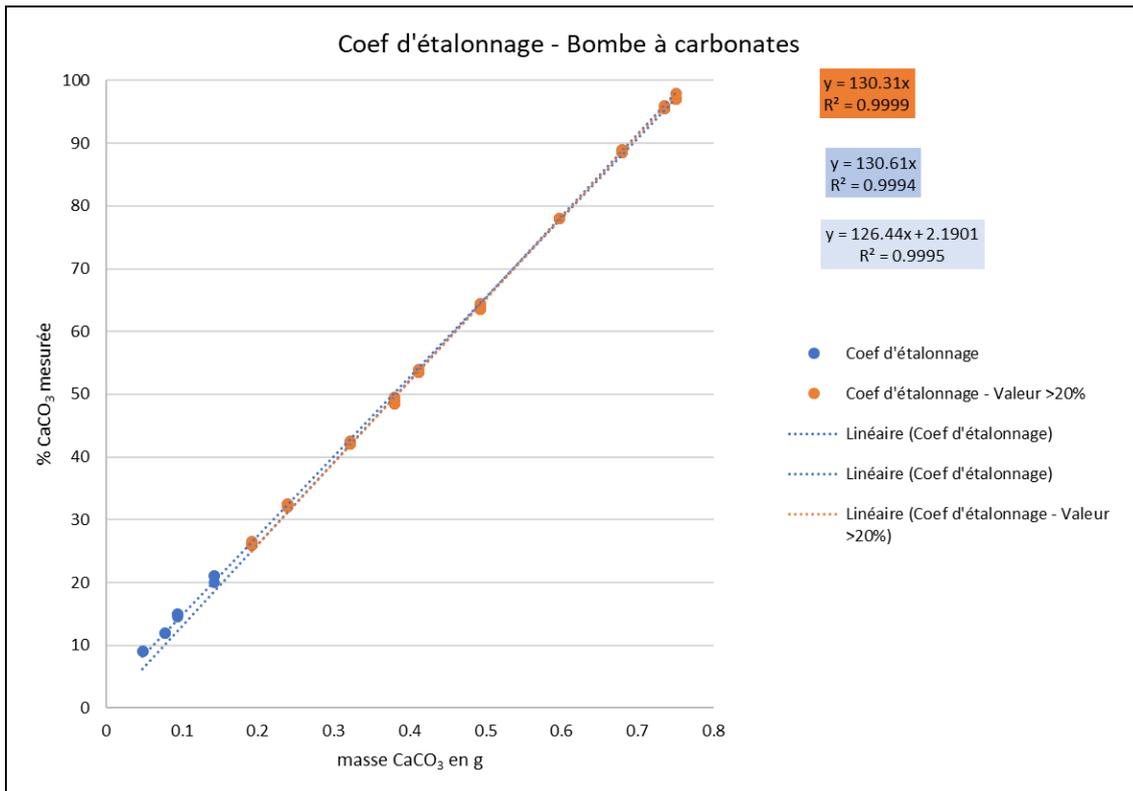
L'essai consiste à mesurer la pression de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dégagé suite à l'action de l'acide chlorhydrique (dans les conditions de température connues) sur les carbonates de l'échantillon préparé pour l'essai.

Dans le cas d'analyses sur roches calcaires, la prise d'essai est à adapter selon la teneur en CaCO<sub>3</sub> des échantillons selon le tableau suivant :

Teneur en carbonate en %	< 50%	±50%	±75%	±100%
Prise d'essai en g	~2.0g	~1.5g	~1.0g	~0.75g

Dans le cas d'analyses sur GBR, la prise d'essai est à adapter car l'acide réagit également avec certaines phases cimentaires (sans dégagement gazeux), il faut donc s'assurer d'avoir toujours de l'acide en excès dans la limite des 5 ml.

Pendant la campagne d'essai, il a été constaté que le coefficient d'étalonnage n'est pas constant sur toute la plage de mesures avec la bombe à carbonate, comme illustré par les graphiques ci-dessous :

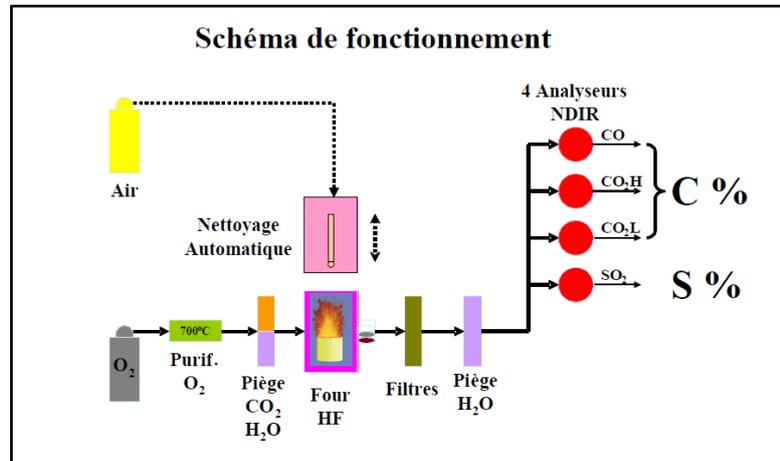


Il est impératif de réaliser un étalonnage dans la plage de mesures des échantillons à tester surtout lorsque la teneur en CaCO<sub>3</sub> est inférieure à 20% en lecture sur la bombe. Il faut donc privilégier des mesures en gamme haute, en augmentant la masse de prise d'essai ou si ce n'est pas possible réaliser un étalonnage dans la même zone de mesure.

## 2.2.6 Carbone total

**Description :** Les teneurs en Carbone total ont été mesurées dans les deux laboratoires selon des modes opératoires s'appuyant sur deux équipements différents.

- **Méthode N°1 : EMIA 220**



Analyseur EMIA 220 de marque Horiba

### Principe :

Le principe de mesure du EMIA-220 est basé sur la combustion d'un échantillon dans un flux d'oxygène suivie d'une absorption infrarouge. Quand l'échantillon est chauffé à haute température dans un flux d'oxygène, le carbone (C) contenu dans l'échantillon se transforme principalement en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et en monoxyde de carbone (CO) pour le reste. De même, le soufre (S) se transforme en dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Selon la nature de l'échantillon, de l'eau (H<sub>2</sub>O) peut être produite (ainsi que de l'hydrogène (H<sub>2</sub>)). Comme celle-ci interfère avec l'absorption infrarouge, elle est éliminée par piégeage sur du perchlorate de magnésium (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Le flux d'oxygène est régulé à un débit constant et introduit dans les détecteurs infrarouges. Les concentrations en Carbone et Soufre dans l'échantillon sont alors calculées en fonction des teneurs en CO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> détectées.

Cet analyseur permet la détermination simultanée des teneurs en Carbone et en Soufre de l'échantillon.

Cet équipement est doté d'un four à combustion à haute fréquence, qui permet des mesures rapides d'échantillons ferreux et non-ferreux grâce à l'ajout de catalyseurs.

La prise d'essai pour les mesures est déterminée à la balance avec une précision de 0,0001 g et est comprise entre 0,0500 g et 0,1000g.



## 3 Résultats

### 3.1 Perte au feu

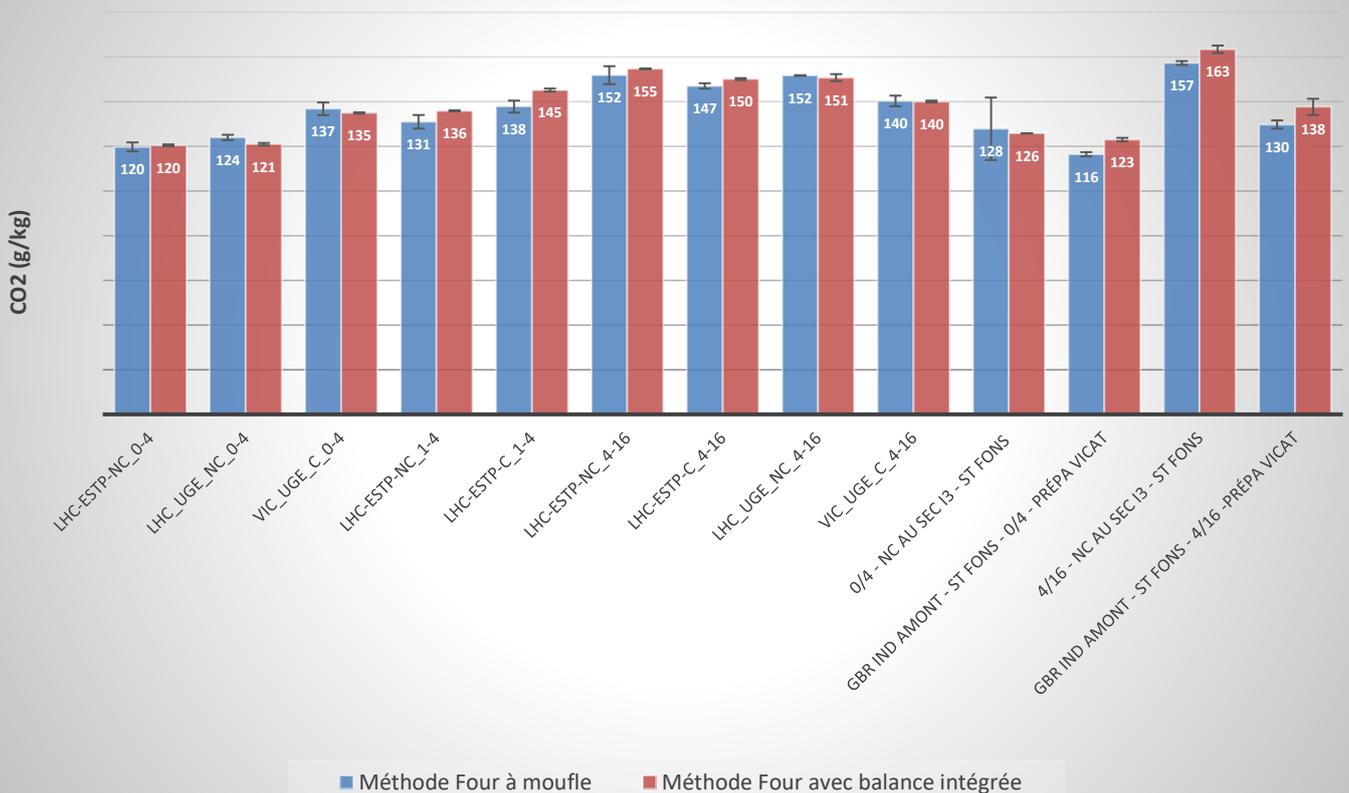
Lancement de 58 mesures

Lot	Perte au feu			
	masse stabilisée à paliers de température			
58 mesures	Méthode	CO <sub>2</sub> [g/kg]	Moyenne [g/kg]	Ecart type [g/kg]
LHC-ESTP-NC_0-4	Four à moufle	121	120	1
LHC-ESTP-NC_0-4	Four à moufle	119		
LHC-ESTP-NC_0-4	Four à moufle	119		
LHC-ESTP-NC_0-4	four à balance intégrée	121		
LHC-ESTP-NC_0-4	four à balance intégrée	120		
LHC_UGE_NC_0-4	Four à moufle	124	122	2
LHC_UGE_NC_0-4	Four à moufle	124		
LHC_UGE_NC_0-4	four à balance intégrée	121		
LHC_UGE_NC_0-4	four à balance intégrée	121		
VIC_UGE_C_0-4	Four à moufle	138	136	1
VIC_UGE_C_0-4	Four à moufle	136		
VIC_UGE_C_0-4	four à balance intégrée	135		
VIC_UGE_C_0-4	four à balance intégrée	135		
LHC-ESTP-NC_1-4	Four à moufle	129	133	3
LHC-ESTP-NC_1-4	Four à moufle	132		
LHC-ESTP-NC_1-4	Four à moufle	132		
LHC-ESTP-NC_1-4	four à balance intégrée	136		
LHC-ESTP-NC_1-4	four à balance intégrée	136		
LHC-ESTP-C_1-4	Four à moufle	136	141	4
LHC-ESTP-C_1-4	Four à moufle	139		
LHC-ESTP-C_1-4	Four à moufle	139		
LHC-ESTP-C_1-4	four à balance intégrée	145		
LHC-ESTP-C_1-4	four à balance intégrée	145		
LHC-ESTP-NC_4-16	Four à moufle	154	153	2
LHC-ESTP-NC_4-16	Four à moufle	150		
LHC-ESTP-NC_4-16	Four à moufle	152		
LHC-ESTP-NC_4-16	four à balance intégrée	155		
LHC-ESTP-NC_4-16	four à balance intégrée	155		
LHC-ESTP-C_4-16	Four à moufle	146	148	2
LHC-ESTP-C_4-16	Four à moufle	148		
LHC-ESTP-C_4-16	Four à moufle	147		
LHC-ESTP-C_4-16	four à balance intégrée	150		
LHC-ESTP-C_4-16	four à balance intégrée	150		
LHC_UGE_NC_4-16	Four à moufle	152	151	1
LHC_UGE_NC_4-16	Four à moufle	152		
LHC_UGE_NC_4-16	four à balance intégrée	150		
LHC_UGE_NC_4-16	four à balance intégrée	151		
VIC_UGE_C_4-16	Four à moufle	142	140	1
VIC_UGE_C_4-16	Four à moufle	140		
VIC_UGE_C_4-16	Four à moufle	139		
VIC_UGE_C_4-16	four à balance intégrée	140		
VIC_UGE_C_4-16	four à balance intégrée	140		
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	Four à moufle	133	127	4
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	Four à moufle	123		
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	four à balance intégrée	126		
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	four à balance intégrée	126		
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	Four à moufle	117	120	4
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	Four à moufle	116		
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	four à balance intégrée	123		
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	four à balance intégrée	123		
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	Four à moufle	157	160	4
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	Four à moufle	158		
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	four à balance intégrée	164		
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	four à balance intégrée	163		
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	Four à moufle	129	134	5
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	Four à moufle	130		
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	four à balance intégrée	139		
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	four à balance intégrée	136		
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	four à balance intégrée	136		

## Synthèse par méthode :

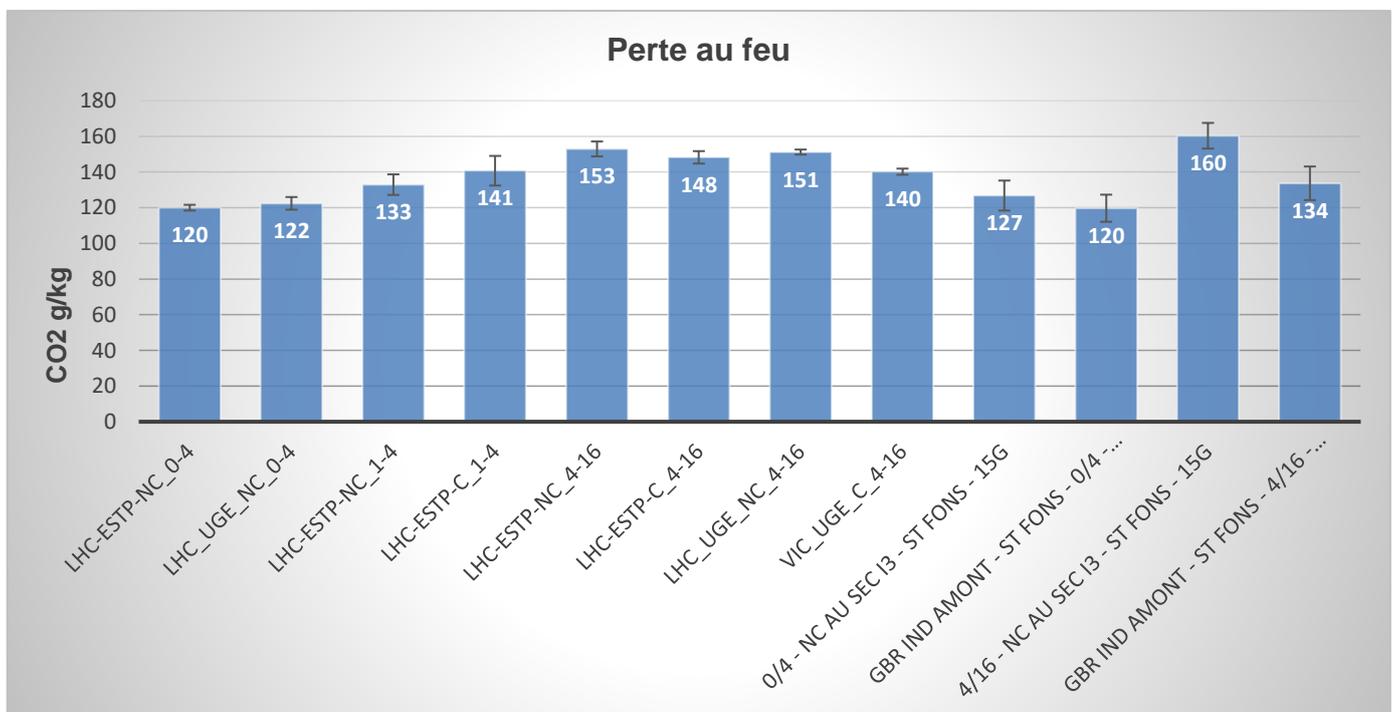
Lot	Perte au Feu			
	Méthode Four à moufle		Méthode Four avec balance intégrée	
	Moyenne CO <sub>2</sub>	Ecart type	Moyenne CO <sub>2</sub>	Ecart type
<b>58 mesures</b>				
	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
LHC-ESTP-NC_0-4	120	1	120	0
LHC_UGE_NC_0-4	124	1	121	0
VIC_UGE_C_0-4	137	1	135	0
LHC-ESTP-NC_1-4	131	2	136	0
LHC-ESTP-C_1-4	138	1	145	0
LHC-ESTP-NC_4-16	152	2	155	0
LHC-ESTP-C_4-16	147	1	150	0
LHC_UGE_NC_4-16	152	0	151	1
VIC_UGE_C_4-16	140	1	140	0
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	128	7	126	0
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	116	0	123	0
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	157	0	163	1
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 -prépa VICAT	130	1	138	2

## Résultats de mesure de perte au feu réalisées selon les 2 méthodes



**Synthèse**

	PAF		
	g CO <sub>2</sub> /kg		
	Moyenne	Ecart type	2 x Ecart type
LHC-ESTP-NC_0-4	120	1	2
LHC_UGE_NC_0-4	122	2	4
VIC_UGE_C_0-4	136	1	3
LHC-ESTP-NC_1-4	133	3	6
LHC-ESTP-C_1-4	141	4	8
LHC-ESTP-NC_4-16	153	2	4
LHC-ESTP-C_4-16	148	2	3
LHC_UGE_NC_4-16	151	1	1
VIC_UGE_C_4-16	140	1	2
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	127	4	8
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	160	4	7
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	120	4	8
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	134	5	9

**Interprétation et commentaires :**Les aspects positifs :

Les résultats présentent une bonne cohérence entre eux, malgré l'utilisation de 2 méthodologies différentes opérées dans deux laboratoires différents. On peut donc souligner la bonne répétabilité intra et inter-laboratoire de la mesure de CO<sub>2</sub> par perte au feu.

Les aspects négatifs :

Il faut une journée pour aboutir aux résultats si l'analyse est faite en four classique. Il faut enchaîner 3 plateaux de températures (400°C – 1h30/2h / 550°C -1h30/2h – 950°C – 1h). Les temps de stabilisation du four peuvent être longs surtout si le four était à 950°C. Il est nécessaire de préégrer le four la veille à 400°C pour optimiser le temps.

L'utilisation d'un four à balance intégrée permet de gagner un peu de temps même si la durée des mesures reste conséquente du fait du temps de stabilisation à chaque palier. Le coût d'un tel équipement est cependant loin d'être négligeable.

## 3.2 ATG

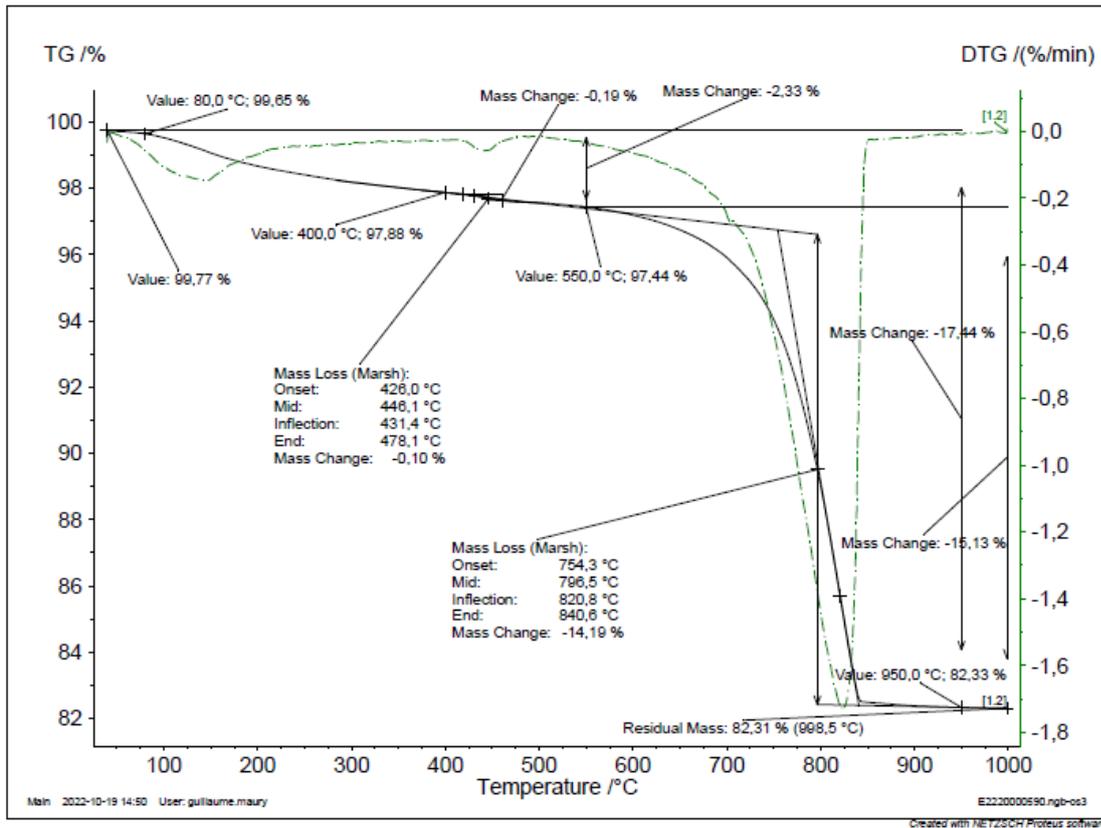
### Résultats :

Lancement de 13 mesures au total

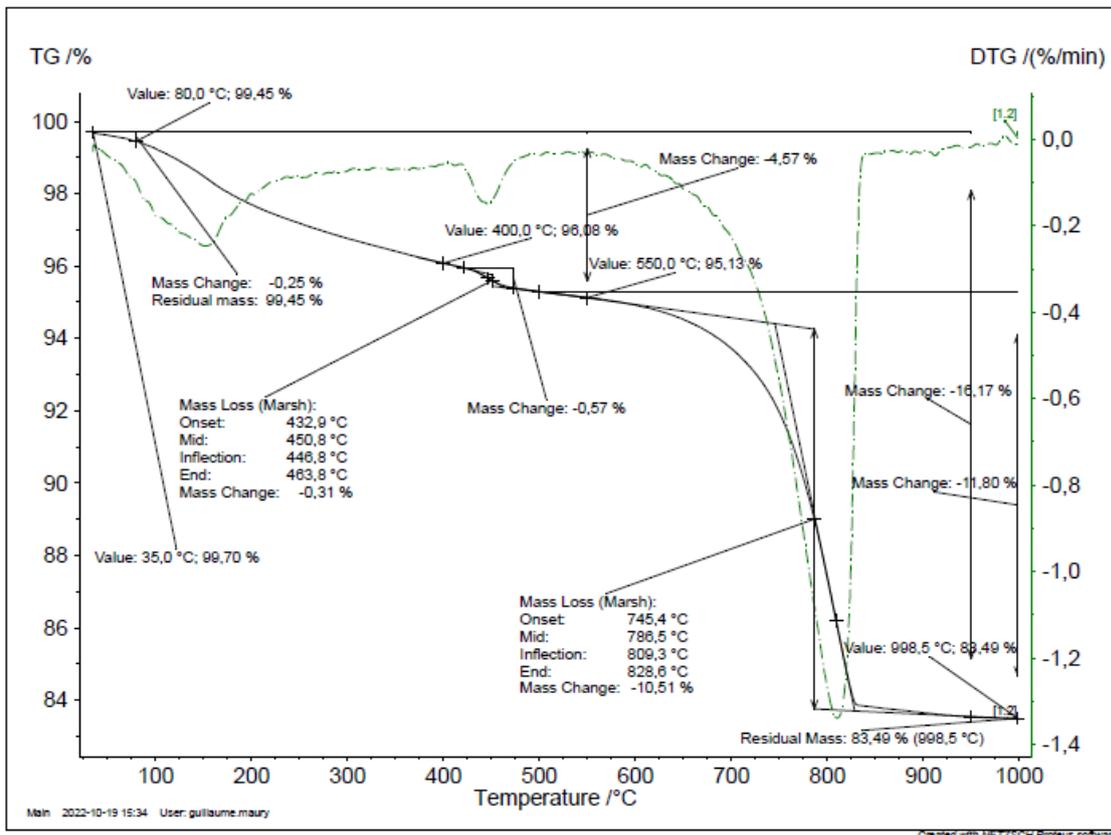
Lot	ATG					Teneur en	
	Masse échantillon	Masse résiduelle à niveau de température				Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> en CO <sub>2</sub>
13 mesures		à 80°C	à 400°C	à 550°C	à 950°C		
	[mg]					g/kg (par rapport à la masse sèche)	
LHC-ESTP-NC_0-4	99,81	99,26	95,90	94,95	83,37	23,43	118
LHC_UGE_NC_0-4	100,07	99,60	96,61	95,75	83,88	18,50	120
VIC_UGE_C_0-4	99,72	99,10	96,18	95,45	81,74	0,00	140
LHC-ESTP-NC_1-4	99,71	99,11	96,29	95,67	82,51	11,51	134
LHC-ESTP-C_1-4	100,24	99,70	97,14	96,42	82,29	0,00	144
LHC-ESTP-NC_4-16	99,59	99,24	97,48	97,04	81,99	7,81	153
LHC-ESTP-C_4-16	99,69	99,28	97,39	96,86	82,05	8,22	150
LHC_UGE_NC_4-16	100,34	99,97	97,93	97,33	82,16	11,51	153
VIC_UGE_C_4-16	100,47	100,18	98,60	98,09	83,80	0,00	144
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	99,85	99,29	96,30	95,47	82,82	19,32	129
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	99,89	99,35	96,03	95,21	82,63	16,86	128
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	100,44	100,15	98,63	98,24	82,21	7,81	161
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	100,03	99,74	98,14	97,72	84,09	4,52	138

### Courbes ATG :

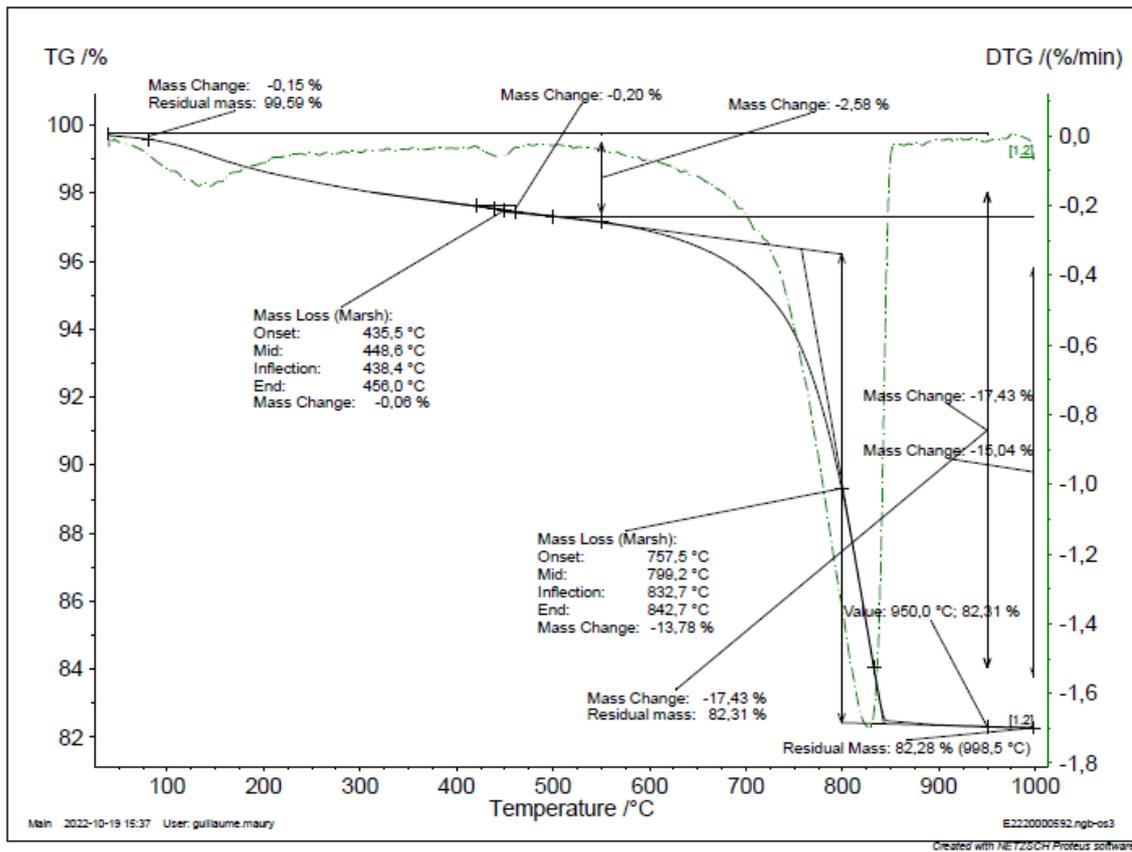
• LHC-ESTP-NC\_4-16



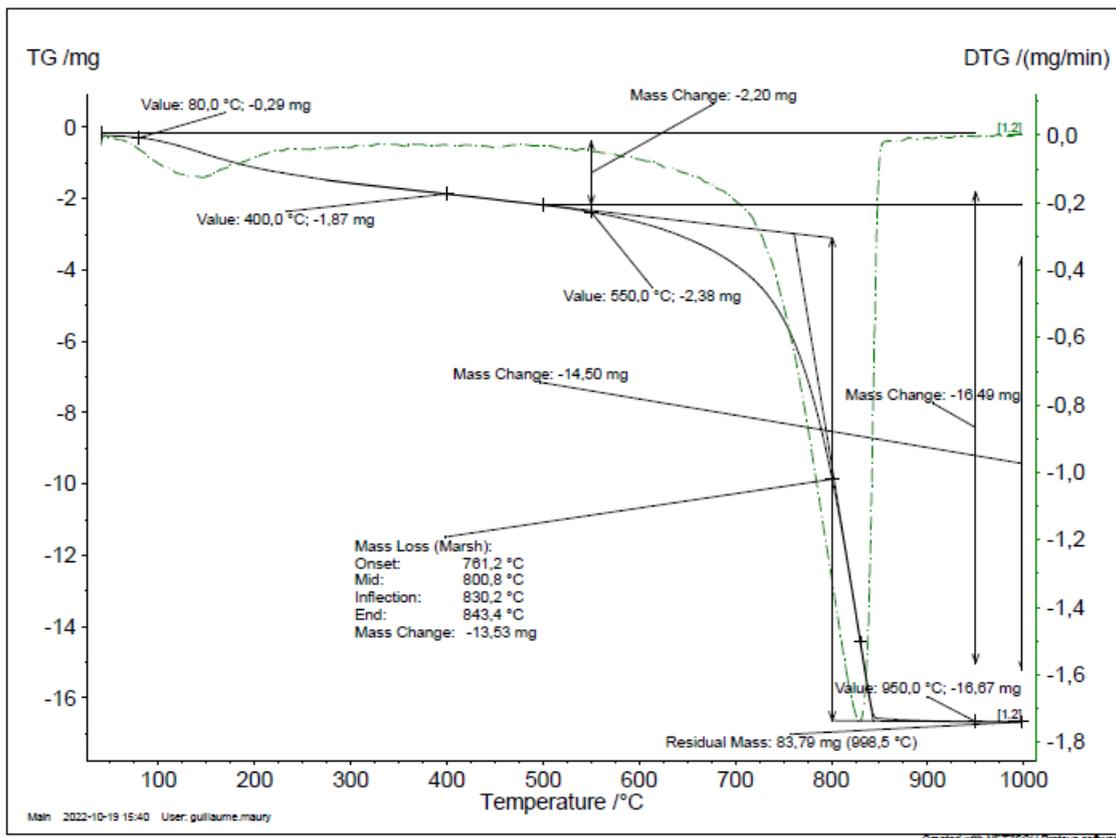
• LHC-ESTP-NC\_0-4



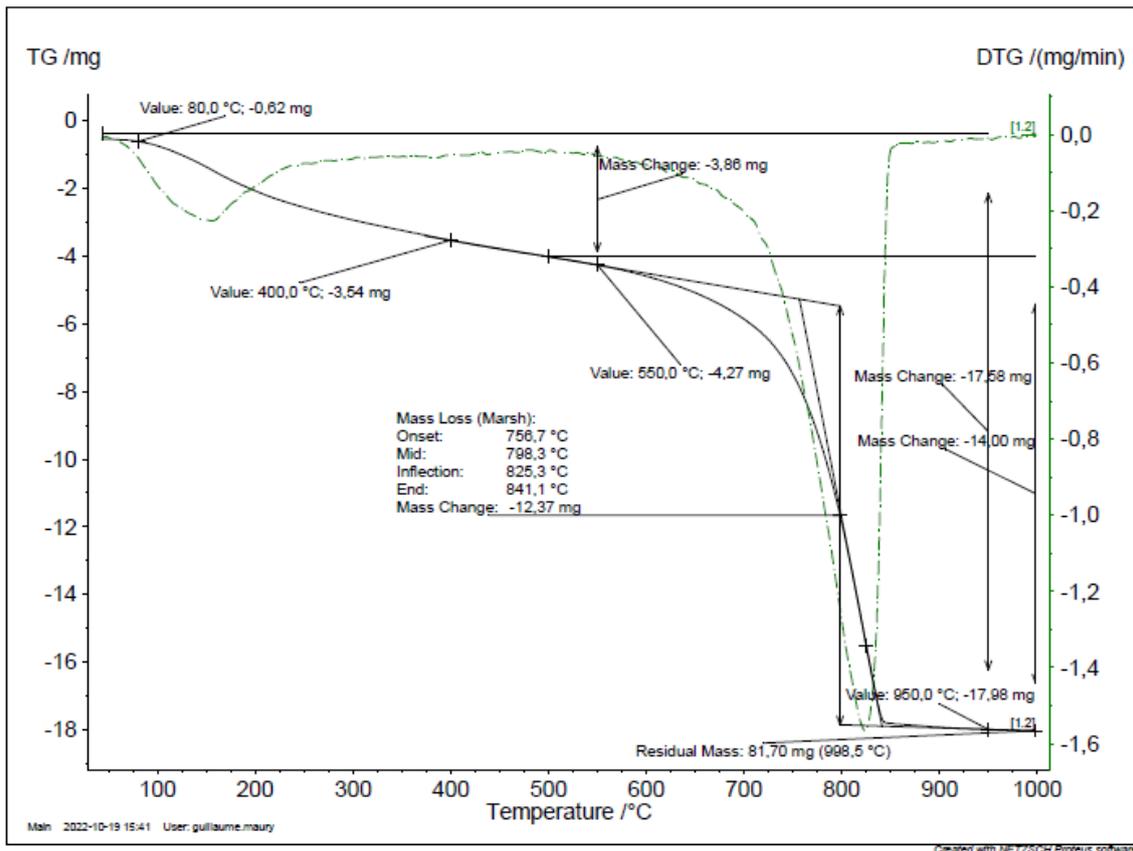
- LHC-ESTP-C\_4-16



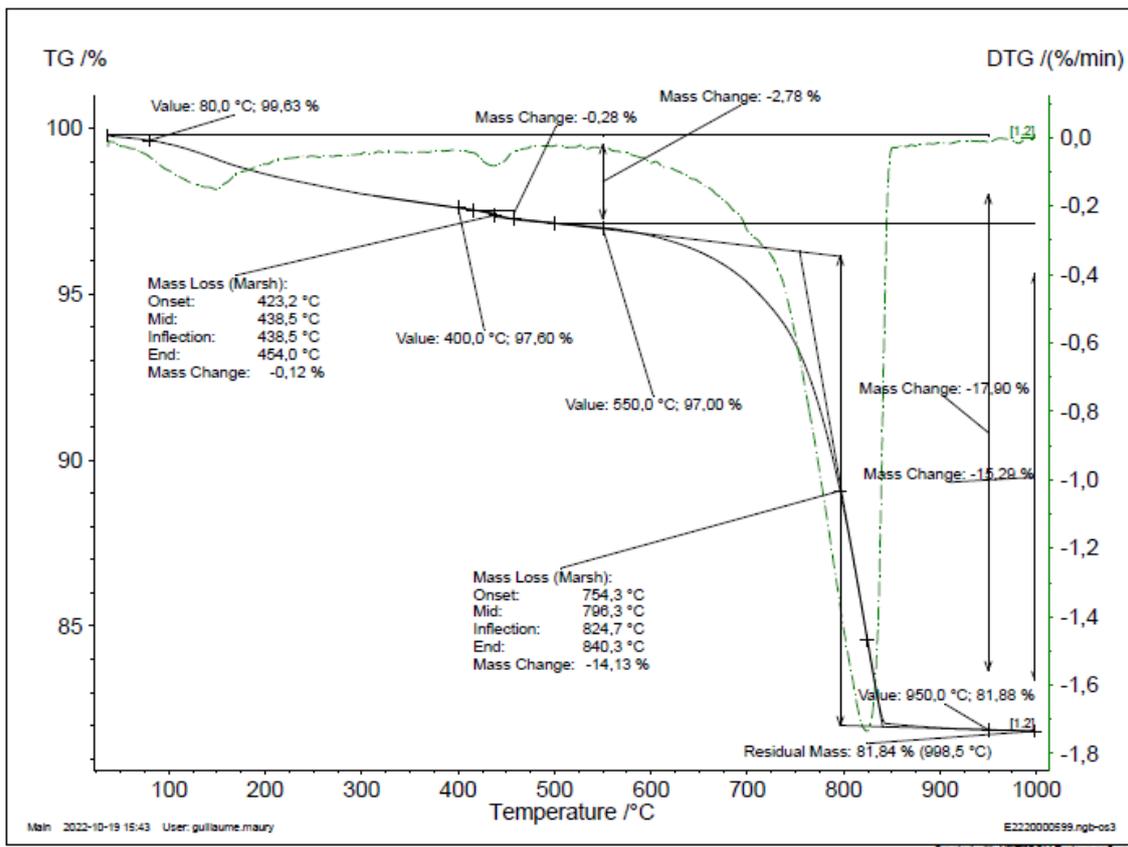
- VIC\_UGE\_C\_4-16



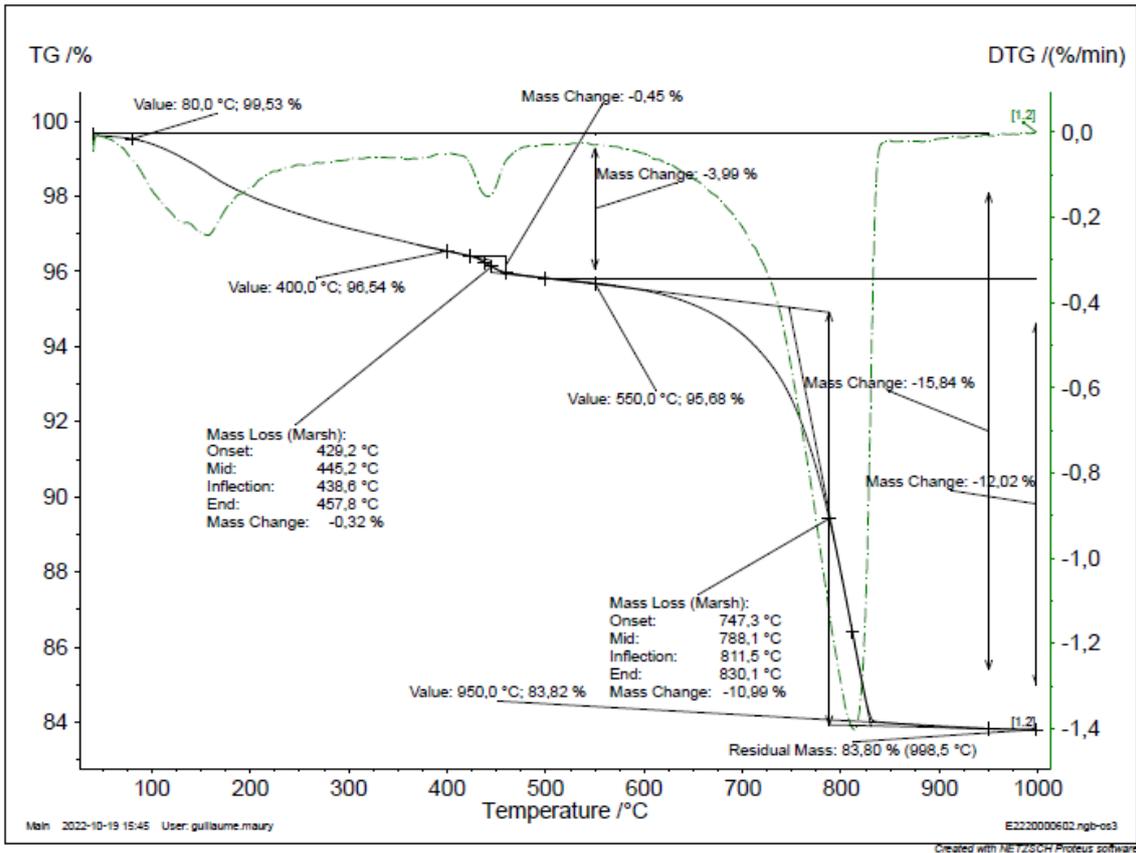
- VIC\_UGE\_C\_0-4 reconstitué



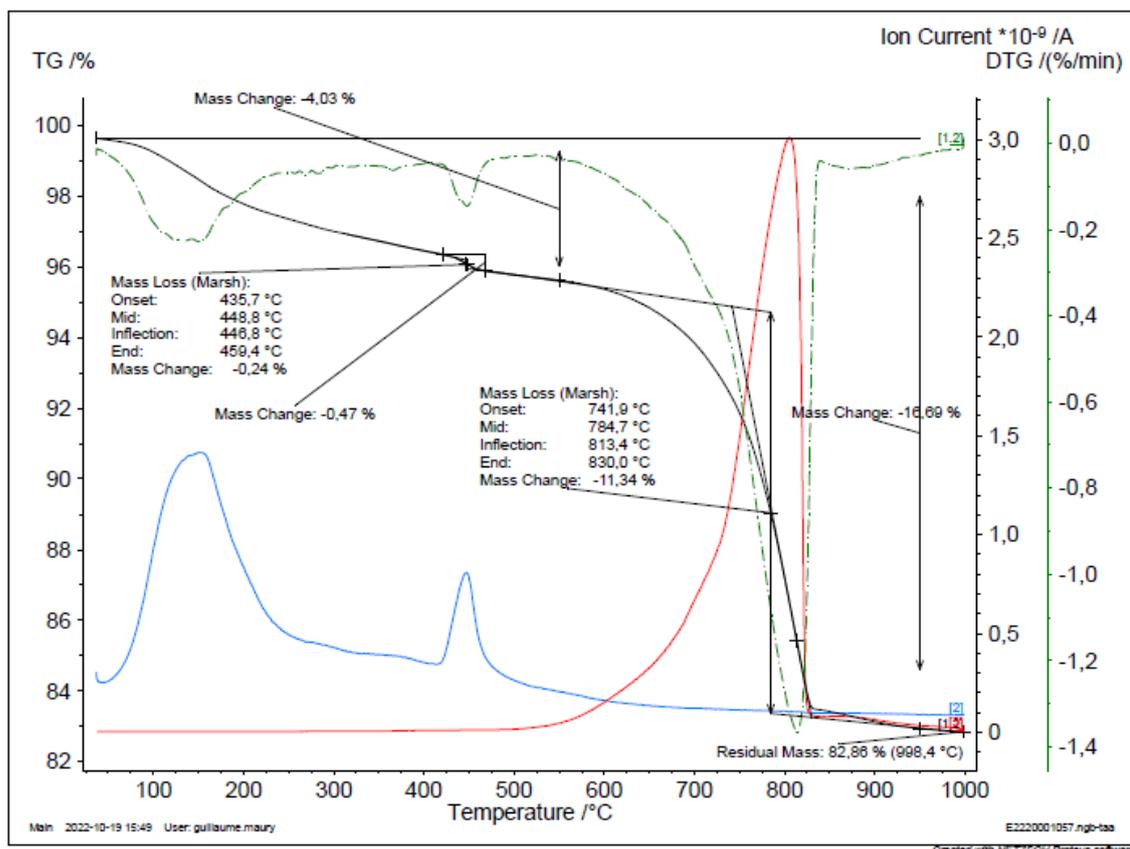
- LHC\_UGE\_NC\_4-16



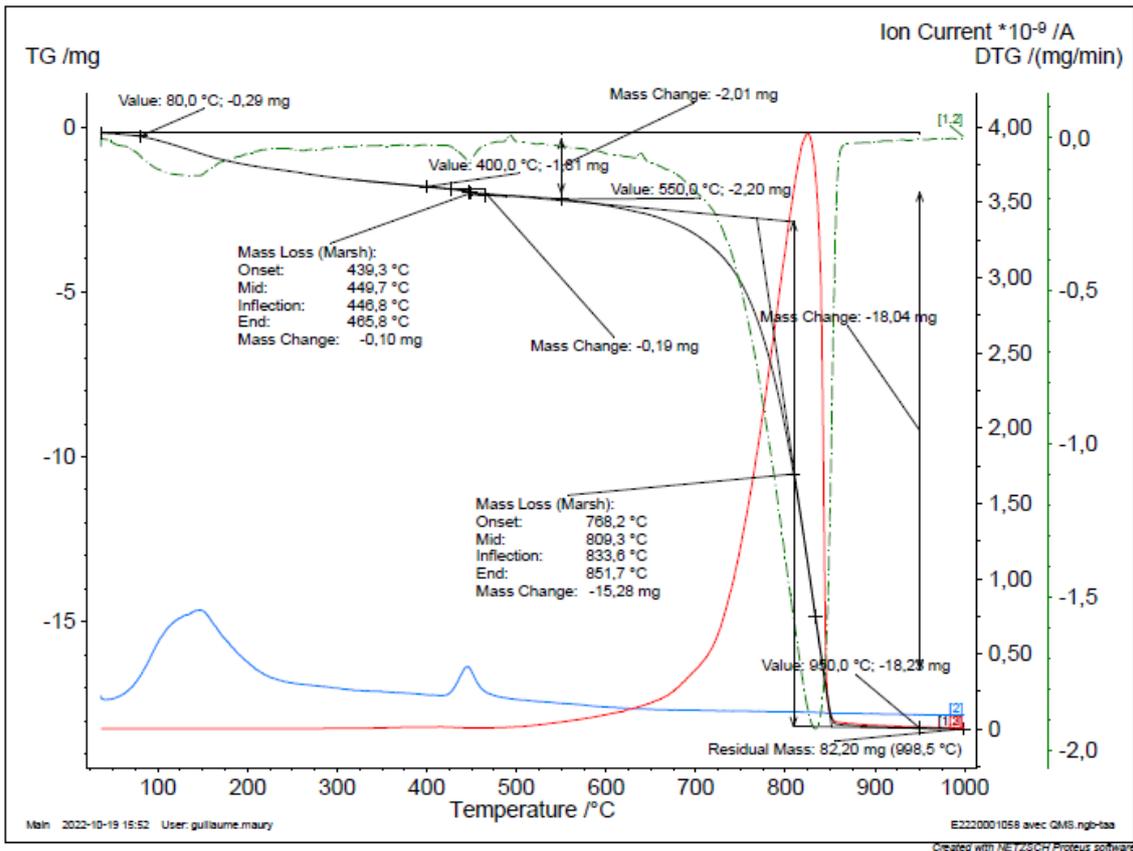
- LHC\_UGE\_NC\_0-4 reconstitué



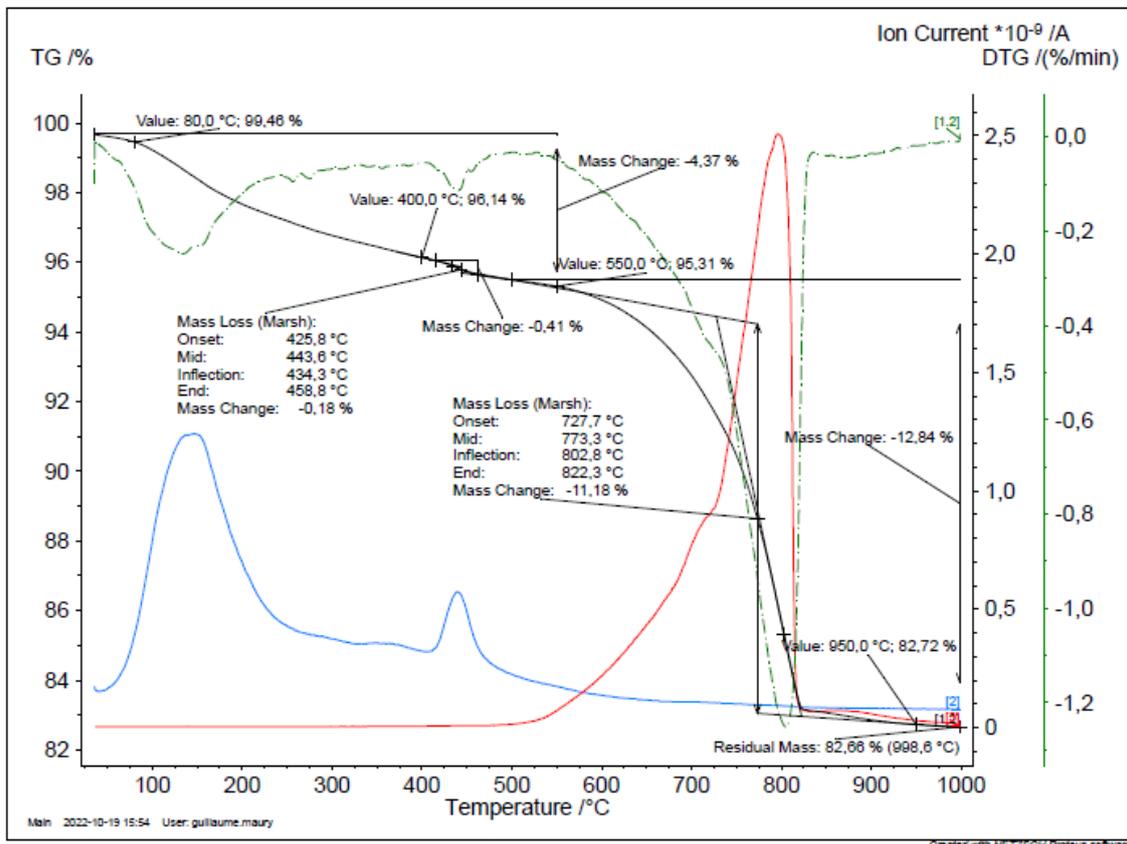
- 0/4 NC au sec-I3 - St Fons



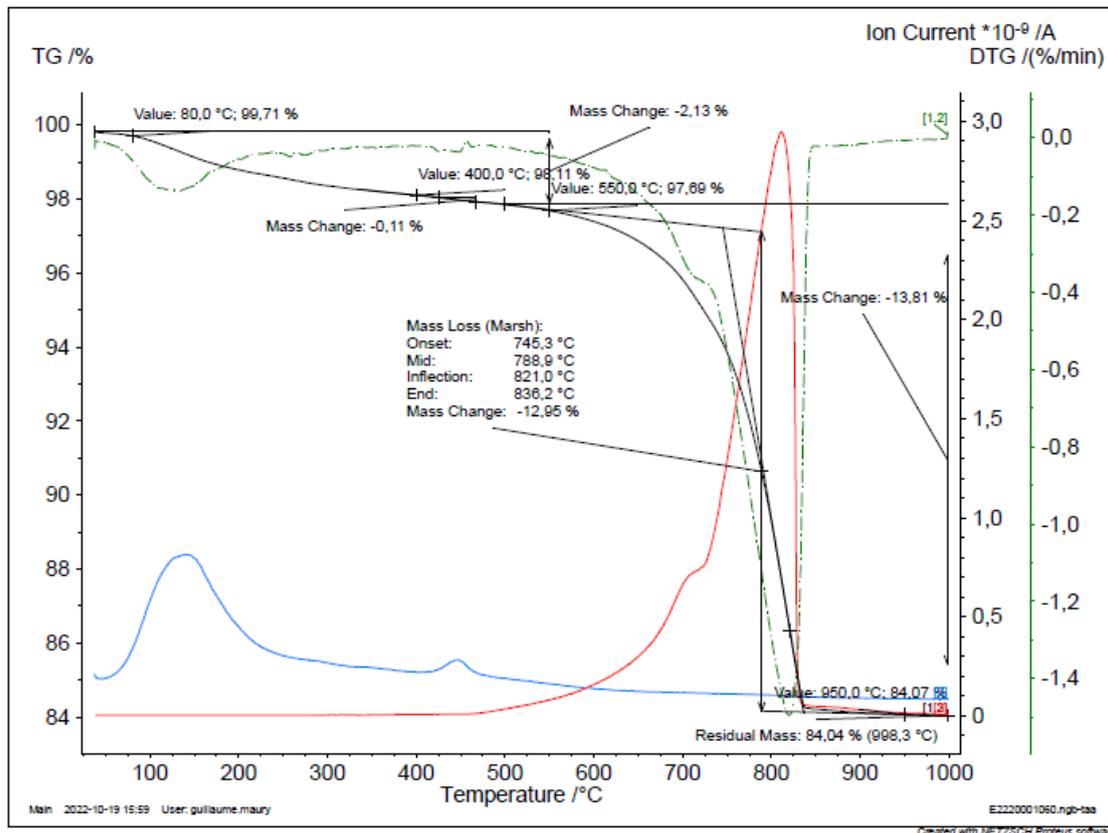
• 4/16 NC au sec-I3 - St Fons



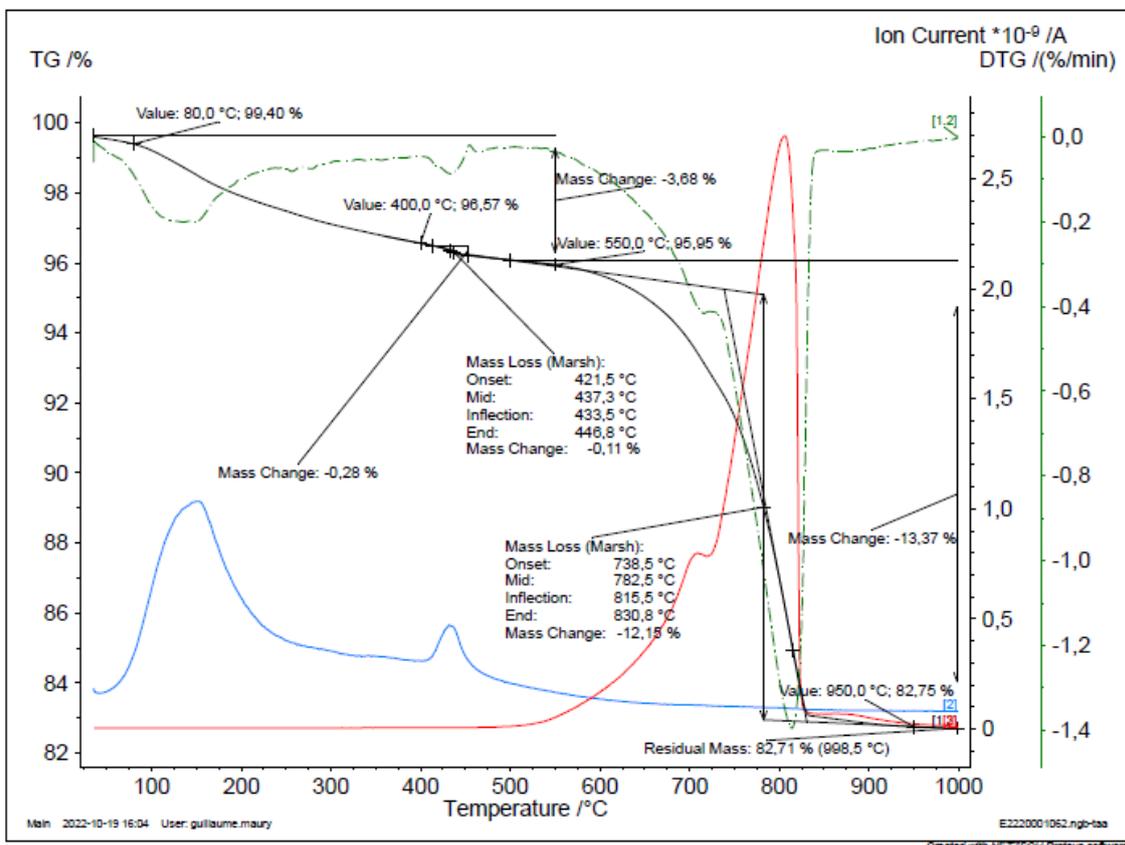
• GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 -prépa VICAT



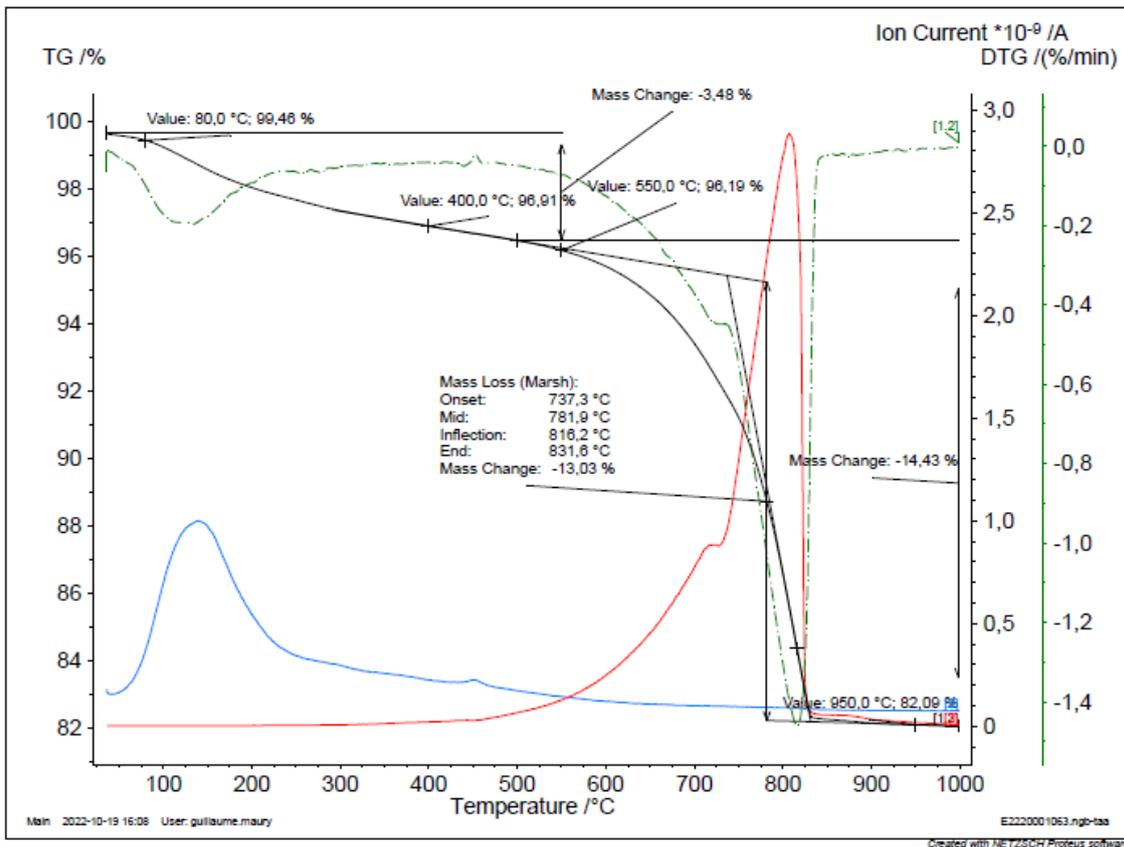
• GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT



• LHC\_ESTP\_NC\_1-4

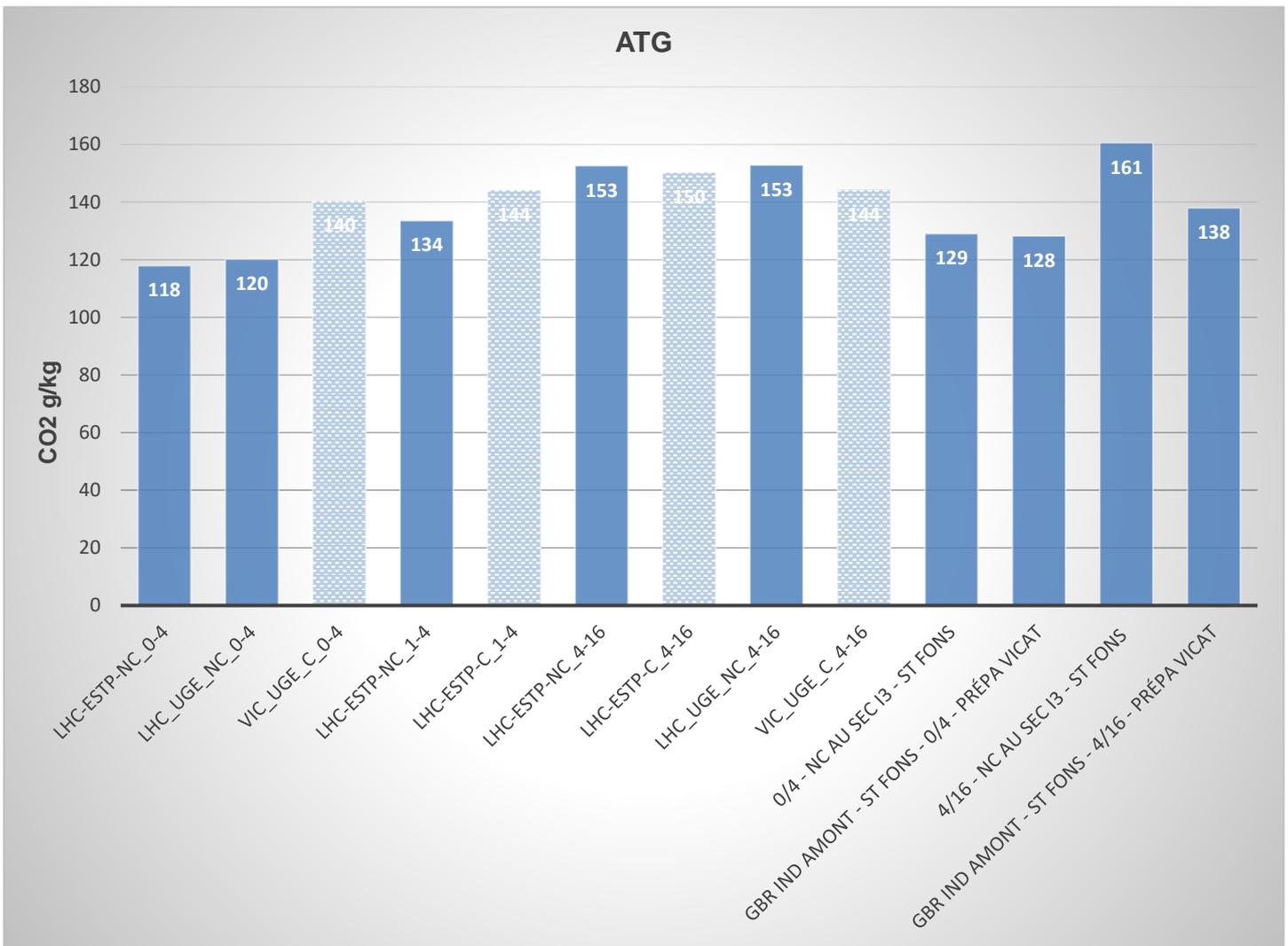


• LHC\_ESTP\_C\_1-4



Synthèse :

	ATG	
	g/kg (par rapport à la masse sèche)	
	Moyenne	Ecart type
LHC-ESTP-NC_0-4	118	Pas de répétition réalisée
LHC_UGE_NC_0-4	120	
VIC_UGE_C_0-4	140	
LHC-ESTP-NC_1-4	134	
LHC-ESTP-C_1-4	144	
LHC-ESTP-NC_4-16	153	
LHC-ESTP-C_4-16	150	
LHC_UGE_NC_4-16	153	
VIC_UGE_C_4-16	144	
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	129	
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	161	
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	128	
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	138	



### Interprétation et commentaires :

Il n'a pas été réalisé de mesure de répétabilité intra-laboratoire par manque de disponibilité de l'équipement et suite au plan de charge important au laboratoire. Ces mesures sont donc à intégrer aux mesures des autres laboratoires afin de réaliser un traitement statistique.

#### Les aspects positifs :

La méthode ATG permet de réaliser une analyse précise des pertes de masse en fonction de la température. Il peut donc être très utile de réaliser une mesure par ATG pour bien encadrer les températures pour lesquelles les pertes de masse ont lieu, au préalable d'une mesure par perte au feu par exemple.

#### Les aspects négatifs :

La prise d'essai est d'environ 100 mg : à moins de multiplier les itérations sur un même échantillon, et même avec une préparation très soignée il est compliqué d'assurer la représentativité des échantillons de granulats, surtout que l'essai dure en moyenne 3 heures.

L'équipement nécessaire à la mesure est relativement coûteux et les mesures doivent être opérées avec le plus grand soin. Si on ajoute le fait que l'interprétation des courbes demeurent parfois un peu complexe, cette méthodologie est plutôt adaptée à un suivi précis en laboratoire mais n'est pas compatible par exemple avec un suivi de production de granulats recyclés carbonatés.

### 3.3 Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING

#### Résultats :

Lancement de 26 mesures au total, avec deux méthodes de calcul

- Méthode par mesure de pression atmosphérique :

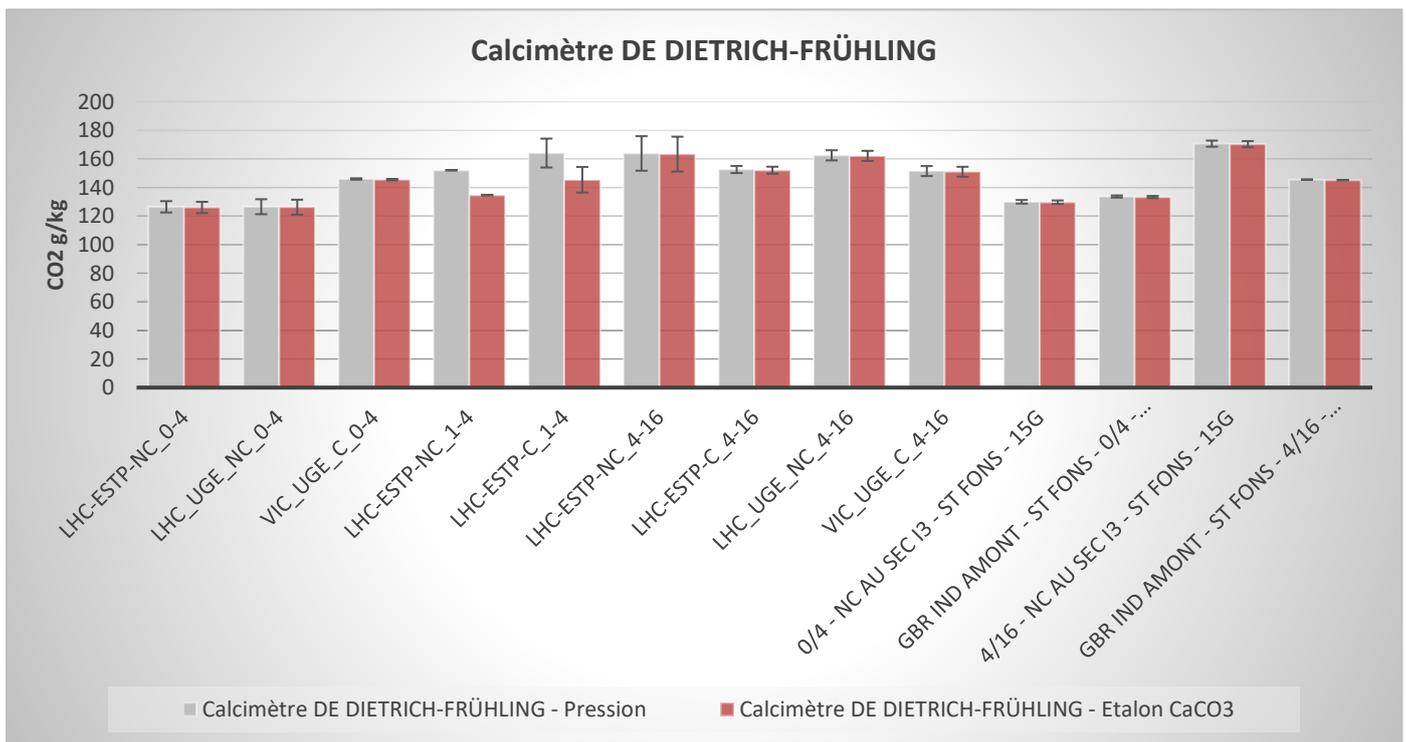
26 mesures	Calimètre de Dietrich-Frühling		26 analyses						
Lot	masse échantillon	teneur en CaCO <sub>3</sub>	teneur en CaCO <sub>3</sub>	teneur en CO <sub>2</sub>	Moyenne	Ecart type	[HCl]	Volume	Volume
PRESSION									Calcimètre
	[mg]	g/kg (par rapport à la masse sèche)	%	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	%	ml	ml
LHC-ESTP-NC_0-4	0.9657	291	29.08	128			37	10	200
LHC-ESTP-NC_0-4	1.1538	284	28.45	125	126	2	37	10	200
LHC_UGE_NC_0-4	1.0294	292	29.20	128			37	10	200
LHC_UGE_NC_0-4	1.2027	284	28.36	125	127	3	37	10	200
VIC_UGE_C_0-4	1.1540	332	33.23	146			37	10	200
VIC_UGE_C_0-4	1.2971	332	33.16	146	146	0	37	10	200
LHC-ESTP-NC_1-4	1.0044	346	34.58	152			37	10	200
LHC-ESTP-NC_1-4	1.0687	346	34.59	152	152	0	37	10	200
LHC-ESTP-C_1-4	0.9954	365	36.51	161			37	10	200
LHC-ESTP-C_1-4	1.0059	381	38.14	168	164	5	37	10	200
LHC-ESTP-NC_4-16	1.0862	363	36.29	160			37	10	200
LHC-ESTP-NC_4-16	0.8658	382	38.23	168	164	6	37	10	200
LHC-ESTP-C_4-16	1.0710	349	34.90	153			37	10	200
LHC-ESTP-C_4-16	1.2887	345	34.50	152	153	1	37	10	200
LHC_UGE_NC_4-16	0.9672	372	37.25	164			37	10	200
LHC_UGE_NC_4-16	1.2055	367	36.68	161	163	2	37	10	200
VIC_UGE_C_4-16	1.2646	342	34.18	150			37	10	200
VIC_UGE_C_4-16	1.1515	347	34.74	153	152	2	37	10	200
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	1.0025	297	29,67	130			37	10	200
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	0,9957	295	29,47	130	130	1	37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	1.0522	303	30,35	133			37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	1,0015	305	30,47	134	134	0	37	10	200
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	0.9638	390	38,99	171			37	10	200
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	1,0556	387	38,65	170	171	1	37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 -prépa VICAT	0.9831	331	33,10	146			37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	1.0078	331	33,09	146	146	0	37	10	200

- Méthode par mesure d'un étalon de CaCO<sub>3</sub> :

Lot	Calimètre de Dietrich-Frühling		teneur en CaCO <sub>3</sub>	teneur en CO <sub>2</sub>	Moyenne	Ecart type	[HCl]	Volume	Volume Calimètre
	masse échantillon	teneur en CaCO <sub>3</sub>							
Etalon CaCO <sub>3</sub>	[mg]	g/kg (par rapport à la masse sèche)	%	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	%	ml	ml
LHC-ESTP-NC_0-4	0.9657	290	28.99	127	126	2	37	10	200
LHC-ESTP-NC_0-4	1.1538	284	28.35	125			37	10	200
LHC_UGE_NC_0-4	1.0294	291	29.13	128	126	3	37	10	200
LHC_UGE_NC_0-4	1.2027	283	28.29	124			37	10	200
VIC_UGE_C_0-4	1.1540	331	33.14	146	146	0	37	10	200
VIC_UGE_C_0-4	1.2971	331	33.06	145			37	10	200
LHC-ESTP-NC_1-4	1.0044	306	30.61	135	135	0	37	10	200
LHC-ESTP-NC_1-4	1.0687	306	30.65	135			37	10	200
LHC-ESTP-C_1-4	0.9954	323	32.35	142	145	4	37	10	200
LHC-ESTP-C_1-4	1.0059	338	33.79	149			37	10	200
LHC-ESTP-NC_4-16	1.0862	362	36.17	159	163	6	37	10	200
LHC-ESTP-NC_4-16	0.8658	381	38.13	168			37	10	200
LHC-ESTP-C_4-16	1.0710	348	34.79	153	152	1	37	10	200
LHC-ESTP-C_4-16	1.2887	344	34.39	151			37	10	200
LHC_UGE_NC_4-16	0.9672	372	37.16	163	162	2	37	10	200
LHC_UGE_NC_4-16	1.2055	366	36.59	161			37	10	200
VIC_UGE_C_4-16	1.2646	341	34.07	150	151	2	37	10	200
VIC_UGE_C_4-16	1.1515	346	34.63	152			37	10	200
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	1.0025	296	29,60	130	130	1	37	10	200
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	0,9957	294	29,40	129			37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	1.0522	303	30.26	133	133	0	37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	1.0015	304	30.39	134			37	10	200
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	0.9638	389	38,91	171	170	1	37	10	200
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	1,0556	386	38,57	170			37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	0.9831	330	33.01	145	145	0	37	10	200
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	1.0078	330	33.01	145			37	10	200

**Synthèse :**

	Calcimètre De Dietrich-Frühling - Pression			Calcimètre De Dietrich-Frühling - Etalon CaCO <sub>3</sub>		
	g/kg (par rapport à la masse sèche)			g/kg (par rapport à la masse sèche)		
	Moyenne	Ecart type	2 Ecart type	Moyenne	Ecart type	2 Ecart type
LHC-ESTP-NC_0-4	126	2	4	126	2	4
LHC_UGE_NC_0-4	127	3	5	126	3	5
VIC_UGE_C_0-4	146	0	0	146	0	0
LHC-ESTP-NC_1-4	152	0	0	135	0	0
LHC-ESTP-C_1-4	164	5	10	145	4	9
LHC-ESTP-NC_4-16	164	6	12	163	6	12
LHC-ESTP-C_4-16	153	1	2	152	1	2
LHC_UGE_NC_4-16	163	2	4	162	2	4
VIC_UGE_C_4-16	152	2	3	151	2	3
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	130	1	1	130	1	1
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	134	0	1	133	0	1
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	171	1	2	170	1	2
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	146	0	0	145	0	0

**Interprétation et commentaires :**Les aspects positifs :

Ce système permet des prises d'essais importantes car dans notre cas le volume du réacteur est plus gros et un ajout de 10ml de solution de HCl à 37% est ainsi autorisé.

L'essai peut se révéler rapide à réaliser à condition de se baser sur la mesure en pression et de disposer d'un baromètre donnant la pression absolue (c'est-à-dire par rapport à l'altitude du lieu de l'essai).

### Les aspects négatifs :

Le système demeure encombrant (et fragile !) et difficilement transportable sur le lieu de production des granulats par exemple.

Lors des premiers essais dans le cadre du projet, des écarts de résultats ont été observés selon la méthode de calcul utilisée : basée sur l'utilisation d'un étalon de CaCO<sub>3</sub> ou sur la mesure de la pression. Après des recherches, la raison est qu'il faut absolument se baser sur la pression atmosphérique « absolue », c'est-à-dire celle pour l'altitude liée aux conditions de l'essai. Ceci constitue donc un prérequis important à notifier pour le bon déroulement de la mesure.

La calibration n'est pas linéaire sur toute la plage de mesure : il faut privilégier un volume de CO<sub>2</sub> dégagé supérieur à 60ml

Une erreur de lecture est possible à cause de l'équilibrage de l'ampoule avec le volume de CO<sub>2</sub> dégagé. Il est parfois compliqué d'être visuellement parfaitement aligné pour la lecture précise du volume.

La manipulation doit être effectuée avec un grand soin afin notamment de ne pas exercer de pression sur le bouchon pendant l'essai car cela peut engendrer une augmentation de pression non liée à un dégagement de CO<sub>2</sub>

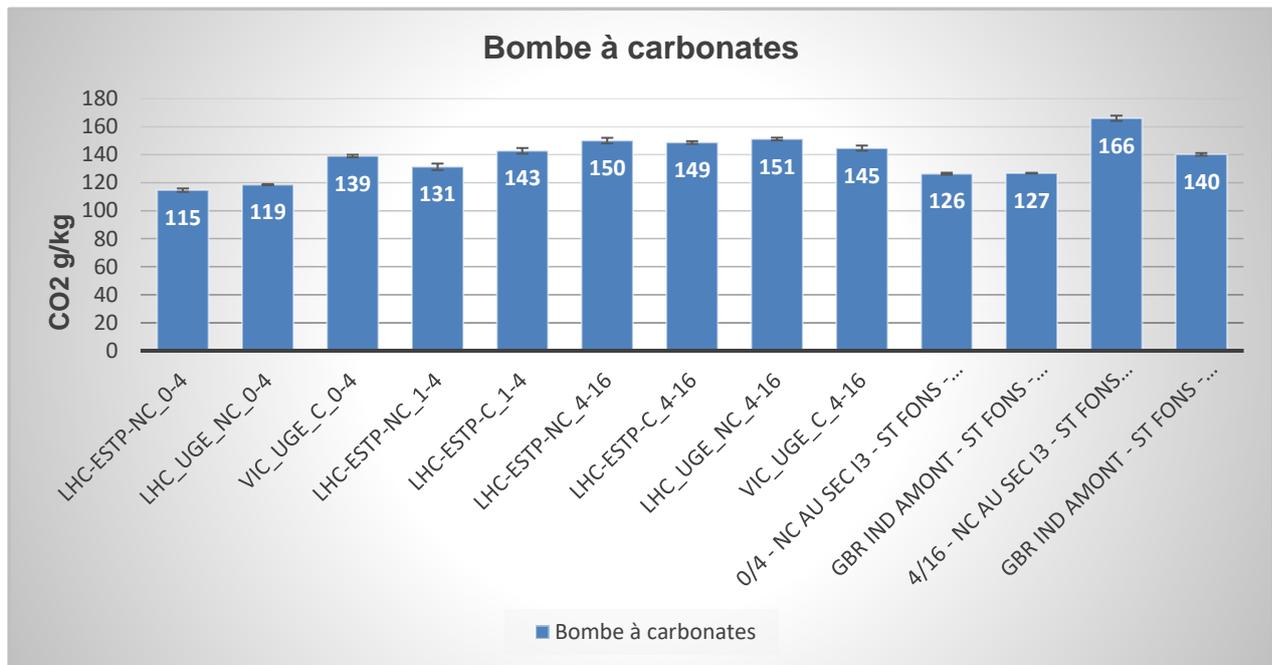
### 3.4 Bombe à carbonates

Résultats : Lancement de 59 mesures au total

59 mesures		Bombe à carbonates							
Lot	masse échantillon	teneur en CaCO <sub>3</sub>	teneur en CaCO <sub>3</sub>	teneur en CO <sub>2</sub>	Moyenne	Ecart type	[HCl]	Volum e	Acétate de calcium
	[mg]	g/kg (par rapport à la masse sèche)	%	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	%	ml	Oui/Non
LHC-ESTP-NC_0-4	1.5098	262	26.18	115			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_0-4	2.0689	259	25.92	114			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_0-4	2.0773	262	26.19	115			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_0-4	1.7551	262	26.22	115	115	0.6	37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_0-4	2.1238	260	26.01	114			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_0-4	1.6443	259	25.89	114			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_0-4	1.0003	262	26.15	115			37	5	Avec acétate
LHC_UGE_NC_0-4	2.0605	270	26.97	119			37	5	Sans acétate
LHC_UGE_NC_0-4	2.2252	269	26.91	118			37	5	Sans acétate
LHC_UGE_NC_0-4	2.0722	270	27.01	119			37	5	Sans acétate
LHC_UGE_NC_0-4	1.9869	270	27.03	119	119	0.2	37	5	Avec acétate
LHC_UGE_NC_0-4	2.0609	270	26.99	119			37	5	Avec acétate
LHC_UGE_NC_0-4	0.9997	269	26.94	118			37	5	Avec acétate
VIC_UGE_C_0-4	1.9003	317	31.72	139			37	5	Sans acétate
VIC_UGE_C_0-4	1.9114	315	31.53	139			37	5	Sans acétate
VIC_UGE_C_0-4	2.0089	318	31.75	140	139	0.4	37	5	Sans acétate
VIC_UGE_C_0-4	2.0274	316	31.59	139			37	5	Avec acétate
VIC_UGE_C_0-4	1.9456	315	31.54	139			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_1-4	1.9040	297	29.69	131			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_1-4	2.0240	296	29.60	130			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_1-4	1.9273	301	30.12	132	131	1.2	37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_1-4	2.1067	301	30.08	132			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-C_1-4	2.0453	323	32.28	142			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-C_1-4	2.1109	323	32.26	142			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-C_1-4	1.9405	327	32.65	144	143	1.0	37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-C_1-4	2.008	327	32.69	144			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_4-16	0.9889	340	34.04	150			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_4-16	2.0392	344	34.35	151			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_4-16	2.0153	342	34.18	150			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-NC_4-16	1.9794	343	34.30	151	150	1.0	37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_4-16	1.5850	344	34.36	151			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_4-16	1.0009	338	33.82	149			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-NC_4-16	0.9996	339	33.87	149			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-C_4-16	2.1670	338	33.77	149			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-C_4-16	1.8424	340	33.99	149			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-C_4-16	2.0769	339	33.92	149			37	5	Sans acétate
LHC-ESTP-C_4-16	1.8222	337	33.68	148	149	0.5	37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-C_4-16	2.0430	338	33.79	149			37	5	Avec acétate
LHC-ESTP-C_4-16	1.0012	338	33.81	149			37	5	Avec acétate
LHC_UGE_NC_4-16	2.1205	345	34.51	152			37	5	Sans acétate
LHC_UGE_NC_4-16	1.9617	345	34.51	152			37	5	Sans acétate
LHC_UGE_NC_4-16	2.0229	342	34.24	151			37	5	Sans acétate
LHC_UGE_NC_4-16	2.0106	343	34.34	151	151	0.5	37	5	Avec acétate
LHC_UGE_NC_4-16	2.1618	344	34.42	151			37	5	Avec acétate
LHC_UGE_NC_4-16	1.0090	343	34.31	151			37	5	Avec acétate
VIC_UGE_C_4-16	1.9102	332	33.19	146			37	5	Sans acétate
VIC_UGE_C_4-16	2.1049	329	32.91	145			37	5	Sans acétate
VIC_UGE_C_4-16	1.9494	329	32.92	145			37	5	Sans acétate
VIC_UGE_C_4-16	1.8607	326	32.57	143	145	0.9	37	5	Avec acétate
VIC_UGE_C_4-16	2.0682	328	32.82	144			37	5	Avec acétate
VIC_UGE_C_4-16	1.0014	330	33.04	145			37	5	Avec acétate
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	2.0011	287	28.69	126			37	5	Sans acétate
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	2.0067	288	28.81	127	126	0.4	37	5	Sans acétate
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 prépa VICAT	1.9925	288	28.82	127			37	5	Sans acétate
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	2.0162	289	28.86	127	127	0.1	37	5	Sans acétate
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	2.0291	376	37.61	165			37	5	Sans acétate
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	1.9315	379	37.91	167	166	0.9	37	5	Sans acétate
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	2.0223	318	31.83	140			37	5	Sans acétate
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	2.0671	320	31.98	141	140	0.5	37	5	Sans acétate

**Synthèse :**

	<b>Bombe à carbonates</b>		
	g/kg (par rapport à la masse sèche)		
	Moyenne	Ecart type	2 Ecart type
LHC-ESTP-NC_0-4	115	1	1
LHC_UGE_NC_0-4	119	0	0
VIC_UGE_C_0-4	139	0	1
LHC-ESTP-NC_1-4	131	1	2
LHC-ESTP-C_1-4	143	1	2
LHC-ESTP-NC_4-16	150	1	2
LHC-ESTP-C_4-16	149	0	1
LHC_UGE_NC_4-16	151	0	1
VIC_UGE_C_4-16	145	1	2
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	126	0	1
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	127	0	0
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	166	1	2
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	140	0	1

**Interprétation et commentaires :**Les aspects positifs :

Une bonne répétabilité des essais a été observée, l'utilisation ou non d'acétate n'a pas engendré de différences significatives. Elle peut cependant constituer une solution intéressante afin de garantir la bonne mouillabilité de la matière (ajout de liquide supplémentaire).

Le système paraît facile à transporter et constitue une bonne alternative de mesure du CO<sub>2</sub> capté lors de la production de granulats par exemple si l'on couple sa facilité de transport avec la rapidité de mesure.

Les aspects négatifs :

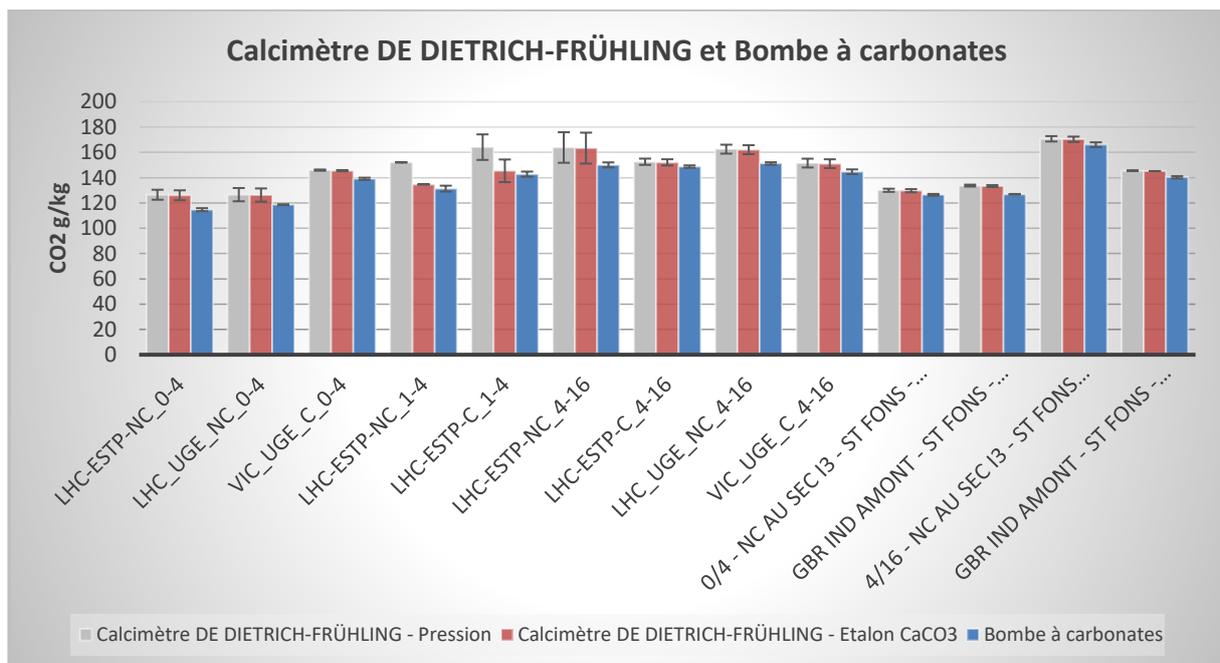
Le nettoyage est une étape cruciale et à entreprendre avec le plus grand soin : il est important de ne pas faire remonter de liquide dans la tête du manomètre.

La calibration n'est pas linéaire sur toute la plage de mesures : utilisation recommandée pour une plage supérieure à 20%.

Il est préconisé de maintenir une agitation en continu afin d'assurer une bonne mise en contact entre l'acide et la poudre. Comme évoqué précédemment, l'ajout d'acétate de calcium est une bonne alternative pour favoriser cette mise en contact.

### Comparaison des méthodes de calcimétrie

	Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING - Pression		Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING - Etalon CaCO <sub>3</sub>		Bombe à carbonates	
	g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LHC-ESTP-NC_0-4	126	2	126	2	115	1
LHC_UGE_NC_0-4	127	3	126	3	119	0
VIC_UGE_C_0-4	146	0	146	0	139	0
LHC-ESTP-NC_1-4	152	0	135	0	131	1
LHC-ESTP-C_1-4	164	5	145	4	143	1
LHC-ESTP-NC_4-16	164	6	163	6	150	1
LHC-ESTP-C_4-16	153	1	152	1	149	0
LHC_UGE_NC_4-16	163	2	162	2	151	0
VIC_UGE_C_4-16	152	2	151	2	145	1
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	130	1	130	1	126	0
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	134	0	133	0	127	0
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	171	1	170	1	166	1
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - Recyclé - prépa VICAT	146	0	145	0	140	0



La comparaison des méthodes par calcimétrie permet d'observer une bonne cohérence des résultats entre ces différentes techniques. Les résultats obtenus grâce au calcimètre De Dietrich-Früling avec l'usage de la pression pour les deux échantillons LHC-ESTP-NC\_1-4 et LHC-ESTP-C\_1-4 semblent suspects car éloignés des valeurs obtenues avec les autres

méthodes de calcimétrie. Nous ne retiendrons donc pas ces valeurs et considérerons dans la suite de l'exploitation uniquement les valeurs obtenues au calcimètre avec la mesure de l'étalon et à la bombe à carbonates.

L'utilisation d'un étalon de CaCO<sub>3</sub> permet de compenser une éventuelle erreur expérimentale systématique, à condition bien sûr que les conditions en température et en pression du laboratoire restent stables pendant toute la durée des essais. Le cas échéant, la mesure de cet étalon devra être renouvelé autant de fois que nécessaire si ces conditions évoluent.

### 3.5 Carbone total

#### Résultats :

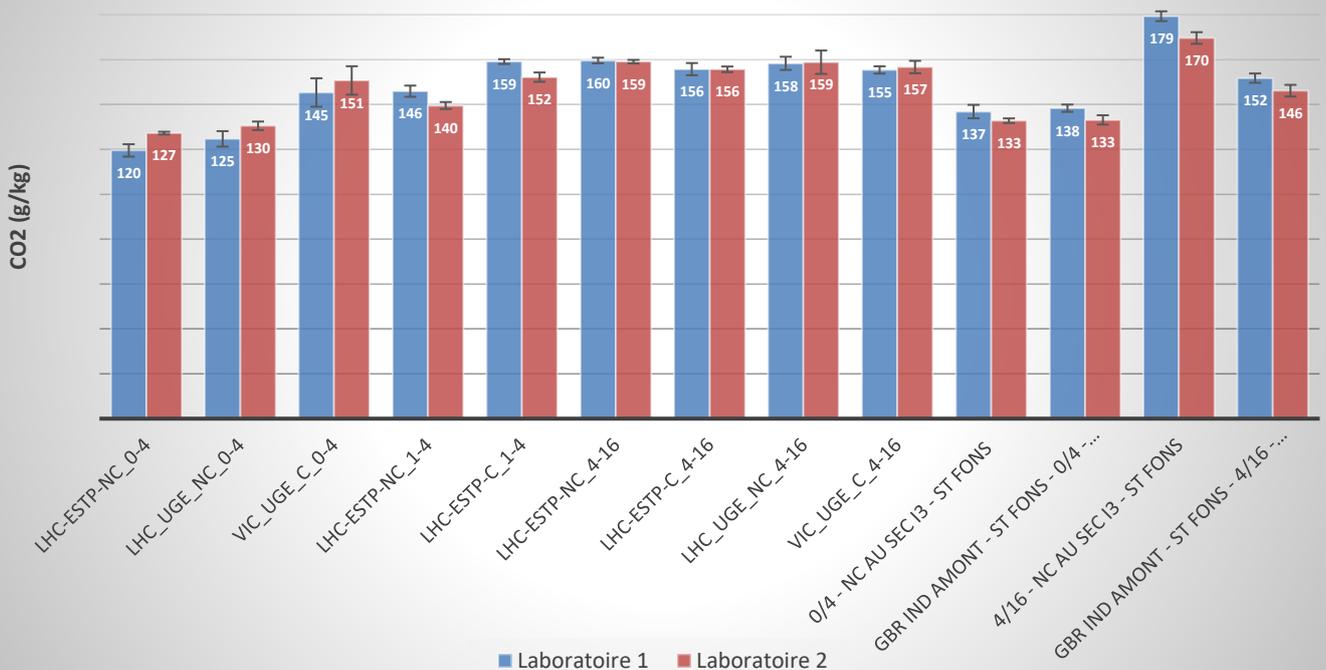
Lancement de 69 mesures au total

69 mesures	Carbone total		teneur en Carbone total	teneur en CO <sub>2</sub>	Moyenne	Ecart type	Laboratoire Vicat
	masse échantillon	teneur en CaCO <sub>3</sub>					
	[mg]	g/kg (par rapport à la masse sèche)					
			% (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	g/kg (par rapport à la masse sèche)	N°1 / N°2
LHC-ESTP-NC_0-4		268	3.21	118	122	4	1
LHC-ESTP-NC_0-4		271	3.25	119			1
LHC-ESTP-NC_0-4		274	3.28	120			1
LHC-ESTP-NC_0-4		275	3.29	121			1
LHC-ESTP-NC_0-4		290	3.48	127			2
LHC-ESTP-NC_0-4		289	3.46	127			2
LHC_UGE_NC_0-4		281	3.37	124	127	3	1
LHC_UGE_NC_0-4		288	3.45	126			1
LHC_UGE_NC_0-4		286	3.43	126			1
LHC_UGE_NC_0-4		279	3.35	123			1
LHC_UGE_NC_0-4		295	3.54	130			2
LHC_UGE_NC_0-4		298	3.58	131			2
VIC_UGE_C_0-4		328	3.94	144	147	3	1
VIC_UGE_C_0-4		334	4.01	147			1
VIC_UGE_C_0-4		329	3.94	145			1
VIC_UGE_C_0-4		338	4.05	148			2
VIC_UGE_C_0-4		348	4.17	153			2
LHC-ESTP-NC_1-4		332	3.98	146			143
LHC-ESTP-NC_1-4		335	4.01	147	1		
LHC-ESTP-NC_1-4		329	3.95	145	1		
LHC-ESTP-NC_1-4		316	3.79	139	2		
LHC-ESTP-NC_1-4		319	3.82	140	2		
LHC-ESTP-C_1-4		363	4.35	160	156	4	
LHC-ESTP-C_1-4		362	4.34	159			1
LHC-ESTP-C_1-4		361	4.32	159			1
LHC-ESTP-C_1-4		348	4.17	153			2
LHC-ESTP-C_1-4		344	4.13	151			2
LHC-ESTP-NC_4-16		364	4.36	160			159
LHC-ESTP-NC_4-16		361	4.33	159	1		
LHC-ESTP-NC_4-16		364	4.36	160	1		
LHC-ESTP-NC_4-16		362	4.35	159	2		
LHC-ESTP-NC_4-16		361	4.33	159	2		
LHC-ESTP-C_4-16		353	4.23	155	156	1	
LHC-ESTP-C_4-16		354	4.24	155			1
LHC-ESTP-C_4-16		359	4.30	158			1
LHC-ESTP-C_4-16		352	4.22	155			1
LHC-ESTP-C_4-16		355	4.26	156			2
LHC-ESTP-C_4-16		353	4.23	155			2
LHC_UGE_NC_4-16		357	4.28	157	159	2	1
LHC_UGE_NC_4-16		359	4.31	158			1
LHC_UGE_NC_4-16		364	4.36	160			1
LHC_UGE_NC_4-16		365	4.38	161			2
LHC_UGE_NC_4-16		357	4.28	157			2
VIC_UGE_C_4-16		351	4.21	154			156
VIC_UGE_C_4-16		354	4.24	156	1		
VIC_UGE_C_4-16		354	4.24	156	1		
VIC_UGE_C_4-16		355	4.26	156	1		
VIC_UGE_C_4-16		354	4.25	156	2		
VIC_UGE_C_4-16		359	4.30	158	2		
0/4 - NC au sec I3 - St Fons		313	3.75	138	135	2	1
0/4 - NC au sec I3 - St Fons		307	3.68	135			1
0/4 - NC au sec I3 - St Fons		313	3.76	138			1
0/4 - NC au sec I3 - St Fons		303	3.63	133			2
0/4 - NC au sec I3 - St Fons		301	3.61	132			2
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT		314	3.76	138			136
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT		317	3.80	139	1		
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT		313	3.76	138	1		
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT		304	3.65	134	2		
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT		301	3.61	132	2		
4/16 - NC au sec I3 - St Fons		406	4.86	178	175	5	
4/16 - NC au sec I3 - St Fons		407	4.88	179			1
4/16 - NC au sec I3 - St Fons		411	4.92	181			1
4/16 - NC au sec I3 - St Fons		384	4.60	169			2
4/16 - NC au sec I3 - St Fons		388	4.65	171			2
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT		344	4.13	151			150
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT		343	4.12	151	1		
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT		348	4.17	153	1		
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT		334	4.01	147	2		
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT		330	3.96	145	2		

## Synthèse par méthode :

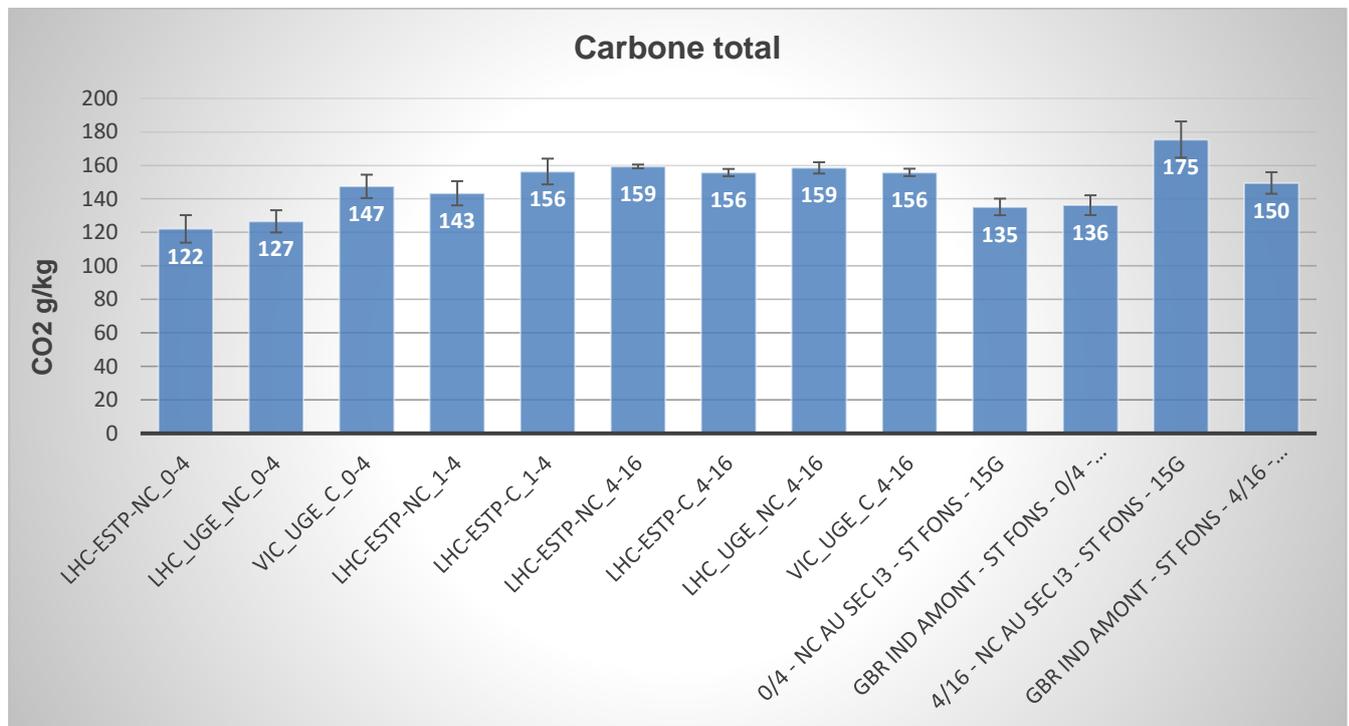
Lot	Carbone Total			
	Méthode 1		Méthode 2	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
<b>69 mesures</b>				
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
LHC-ESTP-NC_0-4	120	1	127	0
LHC_UGE_NC_0-4	125	2	130	1
VIC_UGE_C_0-4	145	3	151	3
LHC-ESTP-NC_1-4	146	1	140	1
LHC-ESTP-C_1-4	159	1	152	1
LHC-ESTP-NC_4-16	160	1	159	0
LHC-ESTP-C_4-16	156	1	156	1
LHC_UGE_NC_4-16	158	1	159	3
VIC_UGE_C_4-16	155	1	157	1
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	137	1	133	1
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 -prépa VICAT	138	1	133	1
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	179	1	170	1
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	152	1	146	1

## Résultats mesures de Carbone Total selon les 2 méthodes



**Synthèse :**

	Carbone Total		
	g/kg (par rapport à la masse sèche)		
	Moyenne	Ecart type	2 Ecart type
LHC-ESTP-NC_0-4	122	4	8
LHC_UGE_NC_0-4	127	3	7
VIC_UGE_C_0-4	147	3	7
LHC-ESTP-NC_1-4	143	4	7
LHC-ESTP-C_1-4	156	4	8
LHC-ESTP-NC_4-16	159	1	1
LHC-ESTP-C_4-16	156	1	2
LHC_UGE_NC_4-16	159	2	3
VIC_UGE_C_4-16	156	1	2
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	135	2	5
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	136	3	6
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	175	5	11
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	150	3	6

**Interprétation et commentaires :**Les aspects positifs :

La mesure est rapide et avec une bonne répétabilité intra-laboratoire. Les mesures réalisées dans les 2 laboratoires sur des appareils et selon des protocoles différents montrent également la bonne reproductibilité inter-laboratoire et la fiabilité de la technique.

Les aspects négatifs :

L'équipement utilisé est assez coûteux et nécessite selon les technologies de réaliser, comme d'autres méthodologies décrites dans ce rapport, une calibration au préalable.

La prise d'essai, de l'ordre d'une centaine de microgrammes, est restreinte mais peut être compensée dans le cas de cette technique par la facilité de répétitions des mesures. En effet,

le temps d'analyse court et la présence d'un passeur sur certains appareils favorise aisément la multiplication du nombre de mesures par échantillon.

Il est important de noter que la méthode n'est pas spécifique aux carbonates. En effet, ce sont toutes les espèces carbonées qui sont quantifiées avec cette méthodologie. La présence de molécules organiques peut notamment majorer la valeur obtenue. Dans le cas présent, la détermination du CO<sub>2</sub> piégé lors de la carbonatation des granulats repose sur la différence de CO<sub>2</sub> des granulats entre l'état initial et l'état après carbonatation, la non-spécificité de la technique n'est pas donc pas impactante pour le résultat attendu.

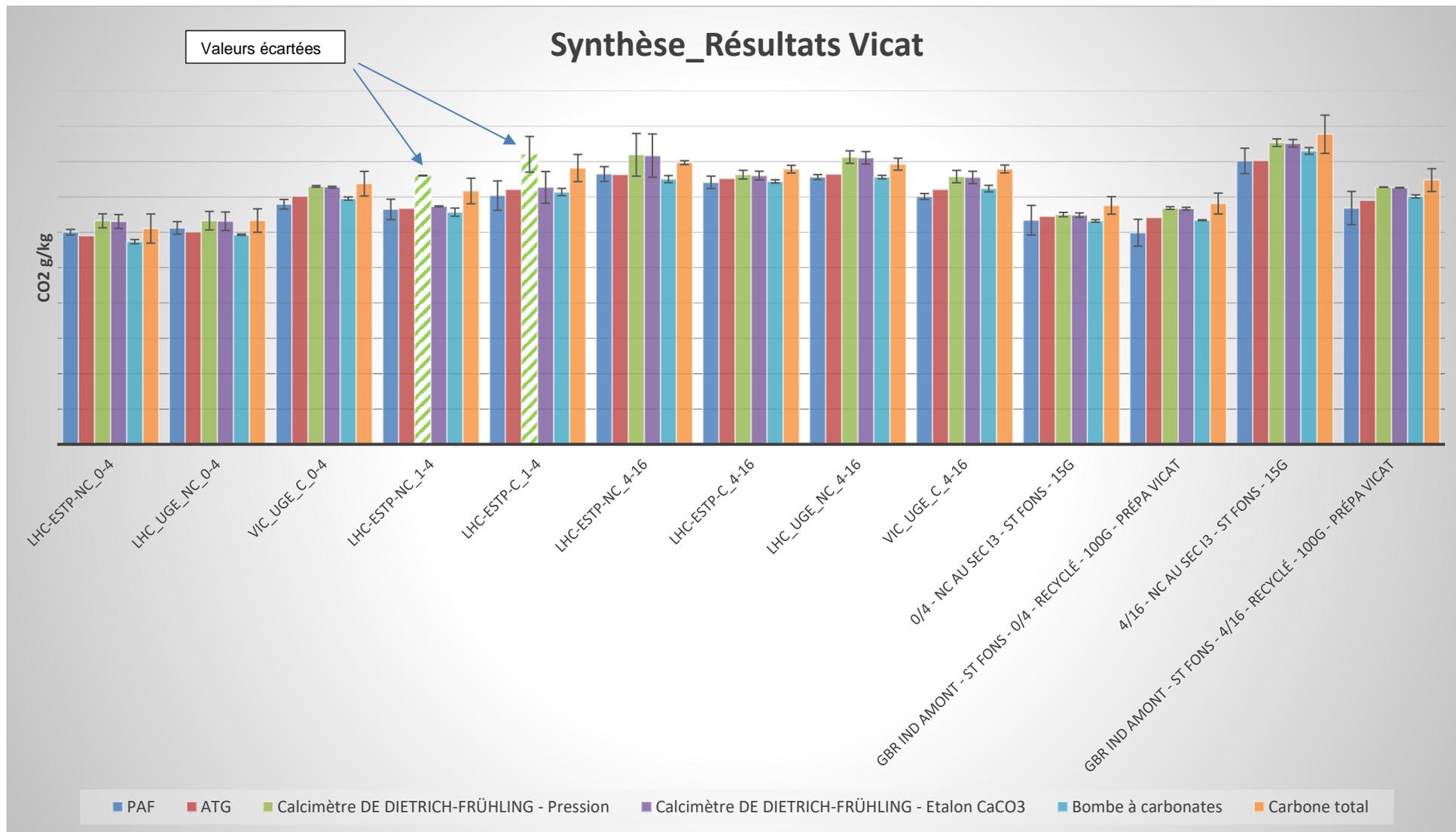
### 3.6 Synthèse résultats

**Tableau de synthèse :**

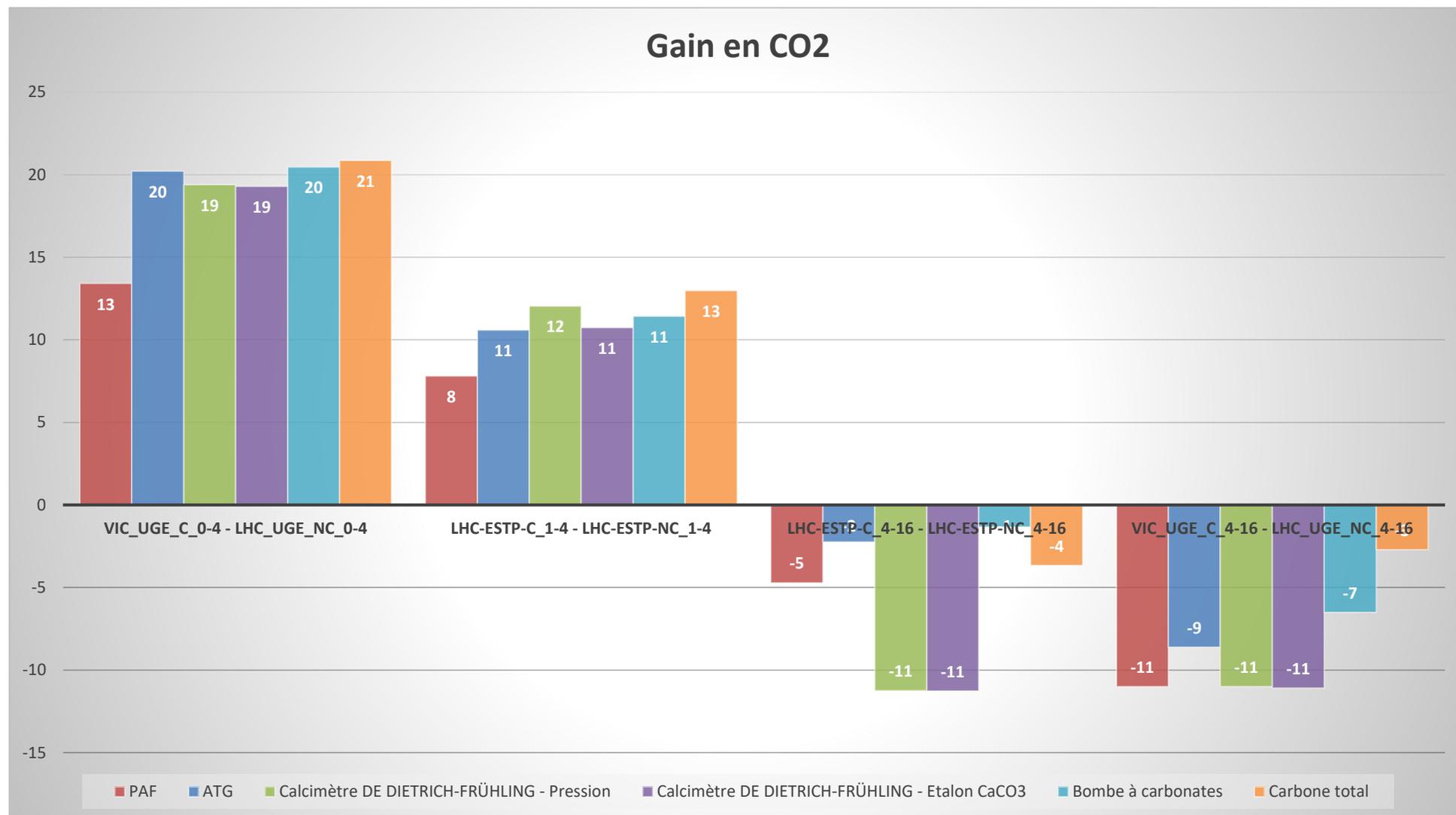
	PAF		ATG		Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING - Pression		Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING - Etalon CaCO3		Bombe à carbonates		Carbone total	
	g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LHC-ESTP-NC_0-4	120	1	118	Pas de répétition réalisée	126	2	126	2	115	1	122	4
LHC_UGE_NC_0-4	122	2	120		127	3	126	3	119	0	127	3
VIC_UGE_C_0-4	136	1	140		146	0	146	0	139	0	147	3
LHC-ESTP-NC_1-4	133	3	134		152*	0	135	0	131	1	143	4
LHC-ESTP-C_1-4	141	4	144		164*	5	145	4	143	1	156	4
LHC-ESTP-NC_4-16	153	2	153		164	6	163	6	150	1	159	1
LHC-ESTP-C_4-16	148	2	150		153	1	152	1	149	0	156	1
LHC_UGE_NC_4-16	151	1	153		163	2	162	2	151	0	159	2
VIC_UGE_C_4-16	140	1	144		152	2	151	2	145	1	156	1
0/4 - NC au sec I3 - St Fons	127	4	129		130	1	130	1	126	0	135	2
GBR Ind Amont - St Fons - 0/4 - prépa VICAT	120	4	128		134	0	133	0	127	0	136	3
4/16 - NC au sec I3 - St Fons	160	4	161		171	1	170	1	166	1	175	5
GBR Ind Amont - St Fons - 4/16 - prépa VICAT	134	5	138	146	0	145	0	140	0	150	3	

\*valeurs écartées

**Graphique de synthèse :**



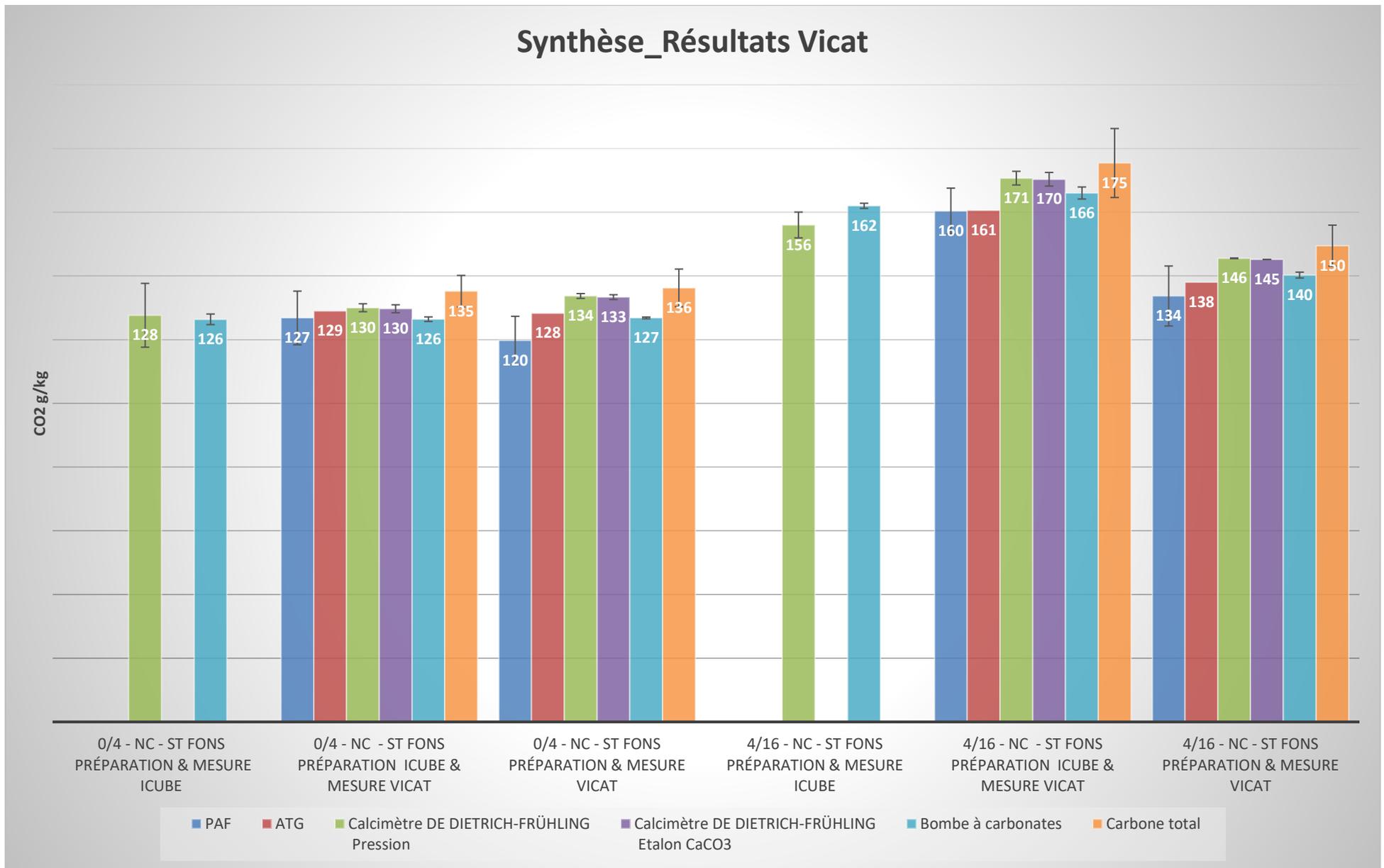
**Calcul du gain en CO<sub>2</sub> en fonction des méthodes de mesures :**

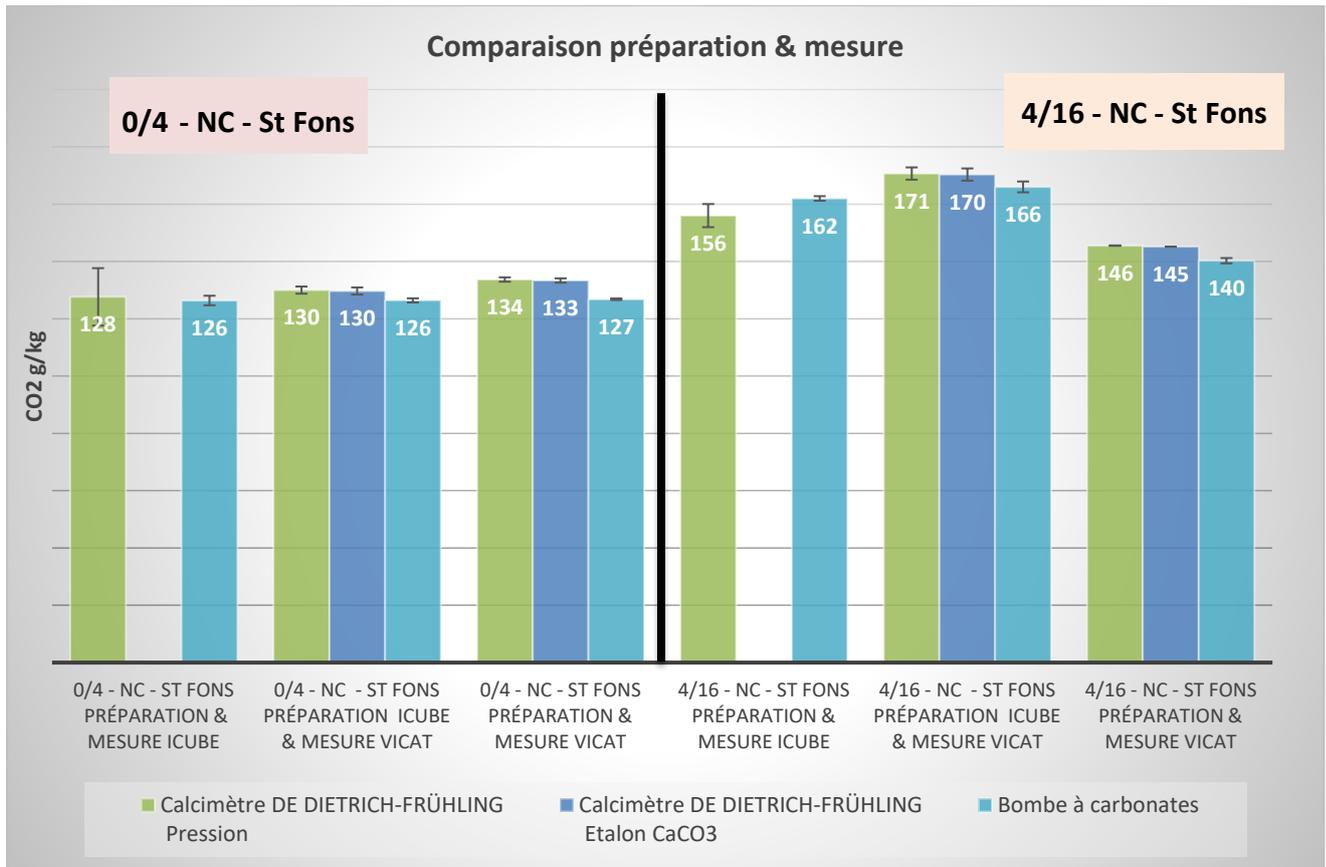


**Synthèse étude ICube/Vicat - influence de la préparation sur les résultats finaux :**

	PAF		ATG		Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING ou Bernard Pression		Calcimètre DE DIETRICH-FRÜHLING Etalon CaCO3		Bombe à carbonates		Carbone total	
	g CO <sub>2</sub> /kg		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)		g/kg (par rapport à la masse sèche)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
0/4 - NC - St Fons Préparation & Mesure ICUBE					128	5			126	1		
0/4 - NC - St Fons Préparation ICUBE & Mesure VICAT	127	4	129		130	1	130	1	126	0	135	2
0/4 - NC - St Fons Préparation & Mesure VICAT	120	4	128		134	0	133	0	127	0	136	3
4/16 - NC - St Fons Préparation & Mesure ICUBE					156	2			162	0		
4/16 - NC - St Fons Préparation ICUBE & Mesure VICAT	160	4	161		171	1	170	1	166	1	175	5
4/16 - NC - St Fons Préparation & Mesure VICAT	134	5	138		146	0	145	0	140	0	150	3

## Synthèse\_Résultats Vicat





### Commentaires :

Ces résultats mettent en avant l'impact que peut avoir la granulométrie de départ de l'échantillon ainsi que la préparation sur le résultat final.

En effet, avec une même préparation les résultats obtenus sont très homogènes pour la bombe à carbonates et le calcimètre.

Lorsque l'échantillon est préparé par deux laboratoires différents, les écarts de résultats obtenus sont d'autant plus importants que la granulométrie de départ des échantillons est grande. En effet, il est plus simple d'obtenir un échantillon représentatif à partir de particules de petite taille. Un concassage préalable, avant répartition des échantillons, d'une plus grande quantité de 4/16 aurait peut-être permis d'atténuer les écarts.

## 4 Conclusion et perspectives

L'objectif de l'étude était de tester et comparer plusieurs méthodes de mesure du CO<sub>2</sub> contenu dans des échantillons de granulats de béton recyclés. Au total, 5 méthodologies ont été testées dans nos laboratoires lors de cette étude :

- Mesure de perte au feu à 400°C, à 550°C et 950°C (2 méthodes testées)
- L'ATG (pas de répétabilité réalisée)
- Le calcimètre (2 méthodes testées)
- La bombes à carbonates
- La mesure du Carbone Total (2 méthodes testées)

Les résultats obtenus présentent une bonne homogénéité pour la mesure de la teneur en CO<sub>2</sub> dans les granulats étudiés. D'une façon générale, le calcimètre avec facteur de pression donne des valeurs supérieures aux autres méthodes testées. Ceci est également vrai pour la mesure via le Carbone Total, ce qui s'explique par sa non-spécificité aux carbonates. Néanmoins, comme expliqué précédemment, ceci n'est pas impactant pour le calcul du gain (différence entre état initial et après carbonatation).

Les écarts-types de répétabilité obtenus avec les méthodes étudiées sont équivalents et faibles par rapport aux valeurs mesurées, comme l'illustre le tableau ci-dessous :

	PAF	Calcimètre Pression	Calcimètre étalon	Bombes à Carbonates	Carbone Total
Ecart-type moyen observé (g/kg)	3	2	2	1	3
Ecart-type relatif moyen (%)	2	1	1	0	2

Pour toutes les méthodologies éprouvées, l'écart-type relatif est largement inférieur à 5%. C'est pourquoi elles constituent toutes une solution possible de mesure de CO<sub>2</sub>, exceptée l'ATG, plutôt utilisée pour la caractérisation de nouveaux gisements. Le choix de leur utilisation est fonction du besoin et des contraintes liées aux mesures : mesures en laboratoire ou sur le terrain, équipement déjà en possession ou à acquérir, temps disponible pour l'analyse...

Le tableau de synthèse classifie les différentes techniques selon les critères de difficulté de mise en œuvre de l'essai, de durée d'analyse et de complexité de l'équipement (coût, étalonnage, suivi) :

Méthode	Mise en œuvre		
	Complexité essais	Durée essai	Equipement
ATG	Difficile	30 min	Complexe
Perte au feu	Facile	12h mais série possible	Intermédiaire
Calcimètre	Moyen	20 min	Simple
Bombe à carbonates	Facile	15 min	Simple
Teneur en carbone Total	Facile	5 min	Intermédiaire

Concernant la détermination du gain en CO<sub>2</sub>, les fractions 0/4 et 1/4 présentent des résultats homogènes pour l'ensemble des méthodes. On note cependant une légère sous-estimation des valeurs avec la méthode de perte au feu.

Pour les granulats de fraction 4/16, nous n'obtenons pas de gain en CO<sub>2</sub>, en cohérence avec les résultats des autres membres du groupe de travail. Il est vraisemblable que ceci provienne du fait que les granulats aient subi une carbonatation naturelle, suite à un stockage long avant leur traitement.