

Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

Analyse Raman de bétons constitués de granulats de béton recyclés carbonatés

Auteur(s) / Organisme(s) :

Mario Marchetti – Université Gustave Eiffel - MAST – UMR MCD

Thème de rattachement :

GT 1.1 Approche expérimentale

FCARB/R/015

LC/20/FCARB/54

Mars 2023

Site internet : www.fastcarb.fr

Plateforme collaborative : www.omnispace.fr/fastcarb

Président : Raoul de PARISOT

Directeur : Jean-Michel TORRENTI

Gestion administrative et financière : IREX (www.irex.asso.fr), 9 rue de Berri 75008 PARIS, contact@irex.asso.fr

Sommaire

Sommaire	2
1 Résumé	3
2 Introduction	4
3 Matériaux sélectionnés et méthode d'analyse	5
3.1 Phases du ciment, et granulats de béton recyclé.....	5
3.1.1 Phases du ciment	5
3.1.2 Granulats de béton recyclé.....	6
3.2 Spectromètres Raman	8
3.2.1 Mesures Raman sur les phases du ciment	8
3.2.2 Mesures Raman sur les GBR.....	8
3.3 Méthodes chimiométriques	8
4 Résultats et discussion	8
4.1 Carbonatation des phases du ciment.....	8
4.2 Cartographie des polymorphes de CaCO ₃ dans les bétons contenant des GBR	15
5 Conclusion	23
6 Références	24

1 Résumé

Résumé en français

L'urgence à préserver des ressources naturelles, à réduire les émissions de CO₂ liées à la fabrication du ciment et à recycler le béton issu de la déconstruction ont conduit au programme national FastCarb. Il vise à utiliser des granulats de béton recyclés (GBR), une fois carbonaté à l'aide du CO₂ issu des sites de production du ciment, en remplacement des granulats naturels. Cette étape de carbonatation à l'aide du CO₂ issu des sites de production a pour objectif de réduire la porosité des GBR, et améliorer les propriétés des futurs bétons élaborés avec ces GBR. Deux précédés de carbonatation ont été testés et les GBR ainsi traités mélangés avec différentes proportions avec des granulats naturels ont servi à l'élaboration de nouveaux bétons. Des mesures Raman ont été réalisées à la fois sur des phases pures du ciment, et sur des sections de bétons contenant des GBR pour analyser les phases carbonatées et leurs distributions spatiales. Les résultats ont mis en évidence les phénomènes de carbonatation, et ont montré des différences dans les distributions de chaque polymorphe selon le processus de carbonatation, et d'apprécier l'épaisseur de l'interface entre l'ancienne et la pâte de ciment. De plus, une recherche additionnelle sur certaines phases du ciment a permis d'accéder à des informations sur la cinétique de la carbonatation sur la base seule des mesures spectroscopiques.

Abstract

The urge to preserve natural resources, to reduce cement production CO₂ emissions and to recycle concrete waste conducted to the French national program FastCarb. It is aimed at using recycled concrete aggregates (RCAs), once carbonated with CO₂ coming from cement production sites, as a replacement for natural aggregates. The carbonation step of RCAs with CO₂ from cement production sites serves to reduce their porosity and to improve future concrete properties. Two different carbonation processes were tested and the resulting RCAs were mixed in different proportions with natural aggregates to elaborate new concretes. Raman investigations were carried out both on pure cement phases, and on some sections of concrete containing RCAs to analyze the carbonated phases and their spatial distribution. The results highlighted the phenomena of carbonation, and indicated a difference in polymorphs distributions depending on the carbonation process, and allowed to appreciate the thickness of the interface between the old and the new cement pastes. Additional investigations on some cement phases were conducted and allowed to obtaining some information on carbonation kinetics on the sole basis of spectroscopic measurements.

2 Introduction

Le béton demeure l'un des matériaux de construction les plus utilisés dans le monde (bien davantage que l'acier) et la production globale de ciment était de 4.1 milliards de tonnes en 2019 (U.S. Geological Survey, 2020). Le ciment de Portland est le liant traditionnel pour le béton, et sa production génère une tonne de CO₂ par tonne fabriquée. Les industries cimentières sont responsables de 7% des émissions totales de CO₂ dans le monde, and l'International Panel on Climate Change (IPCC) indique que les émissions directes de CO₂ par les carbonates dans la production de ciment sont aux alentours de 4% des émissions fossiles totales (1.6% en France) (IPCC report, 2021). Plusieurs plans de développement durable ont été annoncés, tels que l'Industrial Deep Decarbonization Initiative (IDDI) (Shagñay, 2022), visant à annoncer le piégeage de ce gaz à effet de serre et à éviter son accumulation dans l'atmosphère. De plus, des politiques poussent de plus en plus à promouvoir l'emploi des granulats de béton recyclés (GBR), et ainsi préserver les ressources naturelles (Ben-Fraj, 2017 ; Sedran, 2015 de Larrard et al, 2019 ; Zheng et al, 2022 ; Yunhui, 2022 ; Chunhua, 2022 ; Hui, 2022). Cependant, les GBR sont davantage poreux que ceux naturels, et cette situation affecte les propriétés des bétons fabriqués à partir de ces GBR (Etxeberria., 2007 ; Silva, 2015 ; Omary, 2016 ; Bai, 2020 ; Tošić, 2021 ; Wang, 2021). Les propriétés des GBR doivent être améliorées pour remplir leur rôle de substitut, à commencer par la porosité. Des études en laboratoire ont montré que la carbonatation améliore les caractéristiques et la qualité des GBR, colmatant les pores par la minéralisation du CO₂ (Zhan, 2014 ; Pu, 2021 ; Zajac, 2020 ; Li, 2022 ; Xiao, 2022 ; Winnefeld, 2022 ; Skocek, 2021 ; Tam, 2021 ; Sereng, 2021 ; Torrenti, 2022). Ces éléments ont conduit au développement de procédés de carbonatation accélérée des GBR, tant à l'échelle du laboratoire (Yunhui, 2022 ; Chunhua, 2022 ; Hui, 2022), qu'à celle industrielle dans le cadre du programme national FastCarb (Torrenti, 2022). Des interrogations persistent néanmoins quant à la nature des polymorphes de CaCO₃ formés et quant à leurs distributions spatiales, à la fois dans les GBR seuls et une fois incorporés dans une matrice cimentaire. Plusieurs études ont montré que la carbonatation accélérée induisait la formation de différents polymorphes, i.e. la portlandite, la vatérite ou l'aragonite (Cole, 1959 ; Sledger, 1976). Les distributions dépendent de la teneur en CO₂ de l'atmosphère (Auroy, 2018), et de la température (Drouet, 2019) et elles affectent les propriétés du béton carbonaté (Kaddah, 2022).

De nombreuses techniques analytiques existent afin de caractériser les phases carbonatées, à commencer par le test à la phénol phtléine, la diffraction de rayons X, l'analyse thermogravimétrique, l'analyse élémentaire X couplée à la microscopie électronique à balayage. Il s'agit d'approches destructive, et longues. Haque et al. recensent plusieurs alternatives non destructives, parmi lesquelles la spectroscopie Raman (Haque, 2019), bien qu'elle ne soit pas présentée comme la technique la plus appropriée. Cette spectroscopie apparaît pour la première fois dans la littérature scientifique en lien avec la carbonatation au milieu des années soixante-dix (Bensted, 1976 ; 1977)., mais il existe très peu de mentions de la détection de phases carbonatées dans les matériaux cimentaires par spectroscopie Raman (Kontoyannis, 2000 ; Martinez-Ramirez, 2003 ; Renaudin, 2007 ; Corvisier, 2010 ; Ševčík, 2016), et particulièrement si on considère l'abondante littérature sur le sujet de la carbonatation. La spectroscopie Raman a été récemment et avec succès mise en oeuvre à la fois pour suivre l'hydratation d'une pâte de ciment et la carbonatation de la portlandite ou d'autres phases élémentaires du ciment ou du ciment (Marchetti, 2021 ; 2023 ; Srivastava, 2022 ; Brahim , 2023).

L'objectif de cette recherche est d'utiliser la spectroscopie Raman pour détecter, identifier et déterminer la distribution des polymorphes de CaCO₃ dans les GBR, à la fois dans leur état carbonaté initial et lorsqu'ils sont incorporés dans des éprouvettes prismatiques de béton. Les investigations ont été concentrées sur l'influence du procédé de carbonatation et l'épaisseur de l'interface entre la nouvelle pâte de ciment et l'ancienne présente dans les GBR. Une recherche additionnelle sur certaines phases du ciment a permis d'accéder à des informations sur la cinétique de la carbonatation sur la base seule des mesures spectroscopiques.

3 Matériaux sélectionnés et méthode d'analyse

3.1 Phases du ciment, et granulats de béton recyclé

3.1.1 Phases du ciment

Deux phases élémentaires du ciment ont été utilisées, de la yeelimite et du gypse commercial. Leurs signatures spectrales sont données en Figure 1.

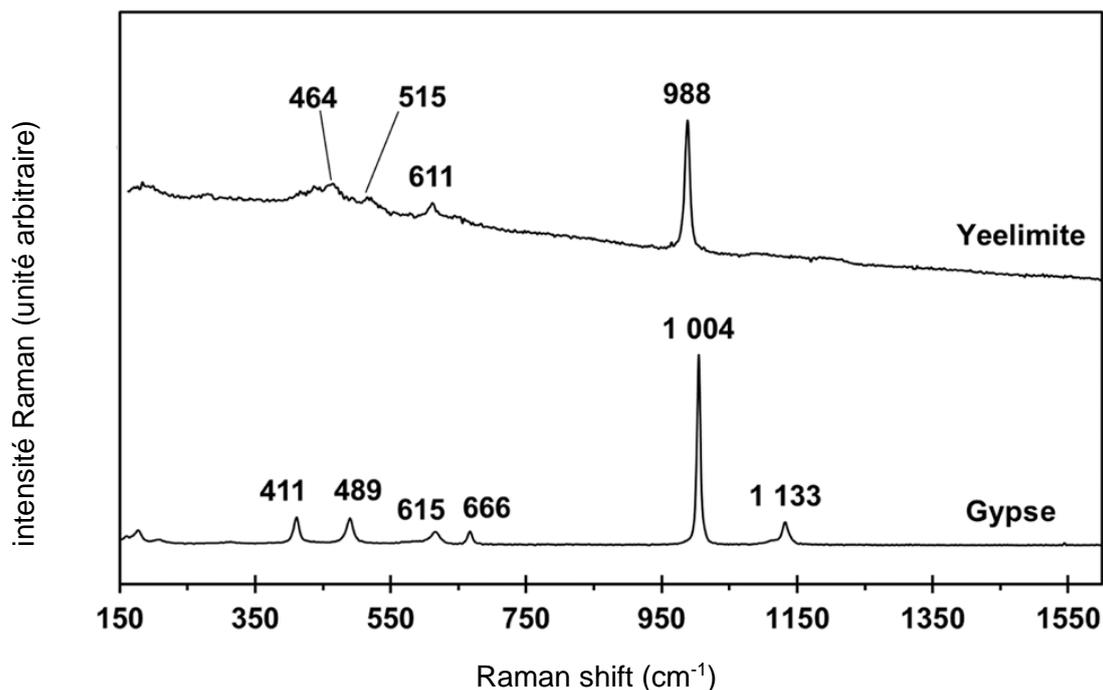


Figure 1. Spectres Raman de la yeelimite et du gypse commercial obtenus avec un spectromètre iRaman avec un laser à 785 nm et un temps d'intégration de 30 s

Deux pâtes, respectivement des mélanges de yeelimite (Y), de gypse (G), d'eau (W) (Y+G+W) et de yeelimite (Y), d'eau (W) (Y+W) ont été préparées. Dans la première expérience Y+G+W, les poudres de yeelimite et de gypse ont d'abord été mélangées et homogénéisées avant hydratation. Dans la seconde expérience Y+W, seule la yeelimite a été utilisée pour former du monosulfoaluminate

Chaque réacteur consistait en une bouteille de plastique munie d'un presse-étoupe à son fond pour chaque expérience. Ce presse-étoupe a été utilisé pour sceller un flacon en verre transparent avec l'ouverture à l'extérieur de la bouteille en plastique afin d'accueillir la sonde Raman (Figure 2). Du sable et un adhésif époxy bi-composants ont été versés dans les réacteurs pour combler l'espace entre le fond de la bouteille en plastique et le flacon en verre. Chaque pâte a ensuite été coulée dans son réacteur à près le durcissement de la résine époxy. Chaque réacteur était rempli d'une pâte d'environ 5 mm d'épaisseur au-dessus du fond du flacon en verre.

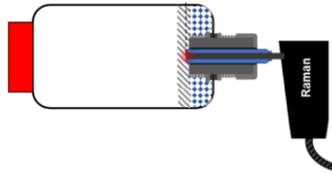


Figure 2. Schéma du suivi du procédé de carbonatation accélérée d'une pâte de phases élémentaire du ciment par spectroscopie Raman

Le bouchon de chaque réacteur est retiré tandis que l'atmosphère de la chambre était enrichie en CO_2 avec une teneur de 3 % pour générer un processus accéléré de carbonatation. Au cours des étapes de durcissement et de carbonatation de Y+G+W et Y+W, l'humidité relative et la température ont été contrôlées par la chambre climatique et étaient respectivement d'environ 65% et 20°C. Les expériences étaient considérées comme terminées à la détection de pics caractéristiques du CaCO_3 au moyen de la spectroscopie Raman. Les pâtes Y+G+W et Y+W ont été laissées dans la chambre pour la carbonatation pendant environ 21 jours et 8 jours respectivement.

3.1.2 Granulats de béton recyclé

Sept bétons ont été élaborés avec différentes proportions de granulats naturels (N), des GBR non carbonatés (NCGBR), et des GBR carbonatés (CGBR) selon le premier procédé basé sur un tambour rotatif (P1) ou le second procédé basé sur un lit fluidisé (P2) (Tableau 1).

	fraction de sable (S) (%)				fraction de graviers (G) (%)			
	NS	NCGBR S	CGBR S_P1	CGBR S_P2	NG	NCGBR G	CGBR G_P1	CGBR G_P2
béton 1	100				100			
béton 2	80	20			50	50		
béton 3	80		20		50		50	
béton 4	80			20	50			50
béton 5	60	40				100		
béton 6	60		40				100	
béton 7	60			40				100

Tableau 1 : Teneurs en GBR (sable et graviers) saturés en eau et types de béton avant mélange avec d'autres constituants.

La cure achevée, les éprouvettes prismatiques sont découpées en morceaux de 4 cm x 4 cm de section sans eau et environ 2 cm d'épais. Chaque morceau est ensuite enrobé de résine. La surface de section 4 cm x 4 cm est ensuite polie d'abord à l'ai de disques abrasifs (de

grades 220 puis 1200), et ensuite avec de la poudre de diamant (9, 3, et 1 μm), à chaque fois avec de l'éthanol (grade Normapur, pureté au-delà de 99.8%) (Figure 3).

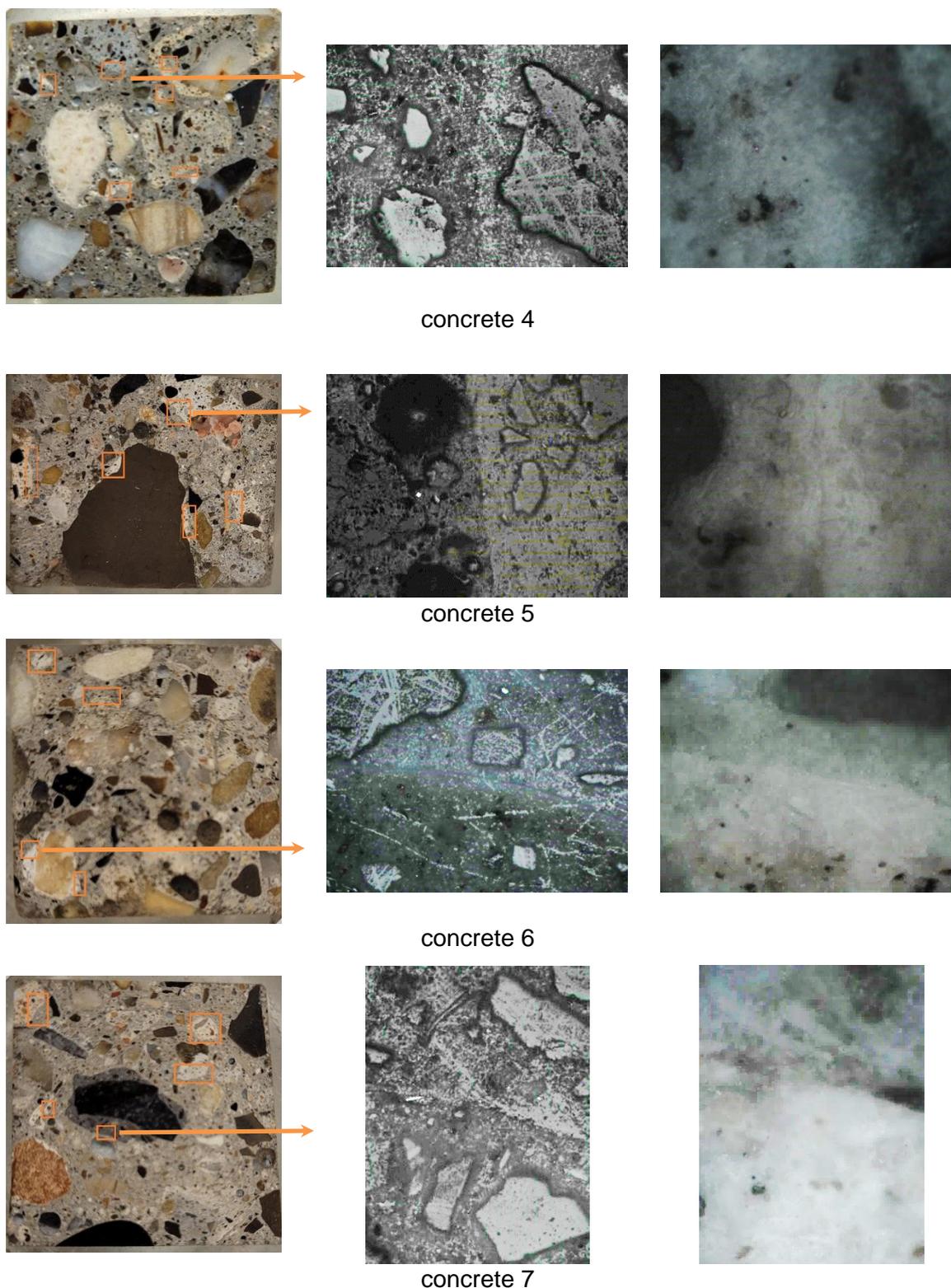


Figure 3. Images de quelques sections de béton poli obtenues avec une caméra numérique couleur (colonne de gauche) ou à travers des objectifs de microscope x10 (colonne du milieu) et x50 (colonne de droite). Ils montrent tous la frontière entre l'ancienne pâte de ciment (plus claire) et la nouvelle (plus foncée).

3.2 Spectromètres Raman

3.2.1 Mesures Raman sur les phases du ciment

Pour le suivi des pâtes constituées des phases élémentaires, un iRaman Plus à 785 nm de chez BWTEK a été mis en place. La sensibilité de l'appareil est d'environ 4.5 cm^{-1} avec un spot d'environ $85 \text{ }\mu\text{m}$ et une puissance de 60 mW environ au niveau de la zone d'analyse. La plage spectrale est de $150\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. Cette longueur d'onde de laser est moins courante pour les matériaux cimentaires mais évite la fluorescence et a déjà montré sa pertinence (Marchetti, 2023).

Les mesures sont réalisées par insertion dans le matériau de la sonde Raman, cette dernière étant recouverte d'un tube de verre transmettant à la longueur d'onde de travail du laser (Figure 2). Le suivi spectroscopique a été effectué avec des mesures toutes les cinq minutes, chaque spectre étant la moyenne de trois spectres pour un temps d'intégration d'une minute par spectre. Chaque spectre recueilli a fait l'objet d'une correction de ligne de base.

3.2.2 Mesures Raman sur les GBR

Les mesures spectroscopiques sur les GBR ont consisté en la réalisation de profils et de cartographies. Elles ont été réalisées avec un HR800 LabRam (Horiba Scientific, Jobin-Yvon), doté d'un laser à 514 nm. Cette longueur d'onde ou une proche est assez courante pour l'analyse spectroscopique sur les matériaux cimentaires malgré les inconvénients de fluorescence (Richardson, 1994 ; Martinez-Ramirez, 2012 ; 2016 ; Mi, 2021). Ce spectromètre est couplé à un microscope Olympus, et le grossissement $\times 50$ a été sélectionné pour les mesures spectrales. La puissance au niveau du point analysé sur le matériau était de de 1 mW. Profils et cartographies ont été réalisées avec un pas de 1 à $5 \text{ }\mu\text{m}$ effectués à l'aide d'une platine XY motorisée. La plage spectrale sélectionnée est $40\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$, notamment pour accéder aux vibrations de mailles en plus des vibrations des liaisons chimiques constitutives du matériau. Les bas nombre d'onde permettent de mieux différencier les polymorphes de CaCO_3 (Wehrmeister, 2010 ; Ševčík, 2018).

3.3 Méthodes chimométriques

L'identification de l'arrivée du front de carbonatation dans les pâtes élaborées avec les phases élémentaires d'un ciment Y+W et Y+G+W s'appuie sur le traitement des spectres Raman par analyse en composantes principales afin de faciliter la détection des pics caractéristiques du CaCO_3 . Pour la cartographie des polymorphes de CaCO_3 , l'approche sélectionnée était celle reposant sur la MCR-ALS. Davantage de détails sur ces approches appliquées aux matériaux du génie civil sont accessibles dans les travaux publiés par Marchetti et al., et Brahim et al. (Marchetti 2021 ; 2023 ; Brahim, 2023). D'autres sur la MT-SVD sont indiquées dans les travaux de Haouchine et al. (Haouchine, 2022).

4 Résultats et discussion

4.1 Carbonatation des phases du ciment

Dans l'expérience avec le mélange Y+G+W, les 1392 premiers spectres Raman collectés lors de l'étape de carbonatation (près de huit jours de carbonatation) ont été prétraités et analysés. Dans l'expérience avec le mélange Y+W, les 1217 premiers spectres (correspondant à presque 7 jours) de l'étape de carbonatation ont été étudiés.

La Figure 4 montre les spectres Raman acquis après environ une heure, et un à quatre jours et presque une semaine après que le CO_2 ait été réglé à 3 %. Certaines évolutions ont été observées dans les spectres pour le mélange Y+G+W (Figure 4a). Presque le 7^e jour, les intensités des pics à $\sim 984 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 445 \text{ cm}^{-1}$ ont diminué correspondant à la décomposition de l'ettringite. Le pic à environ 1004 cm^{-1} a augmenté en raison de la formation de sulfate de calcium. De plus, un nouveau pic est observé à $\sim 1082 \text{ cm}^{-1}$, attribué à la formation de carbonate de calcium.

Ces évolutions sont cohérentes avec la réaction de carbonatation. Dans l'expérience avec le mélange Y+W (Figure 4b), sur les ~ 7 premiers jours, à part la petite augmentation de la bande vers $1060\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ et la légère diminution du pic $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$, aucun autre changement visible a été observé.

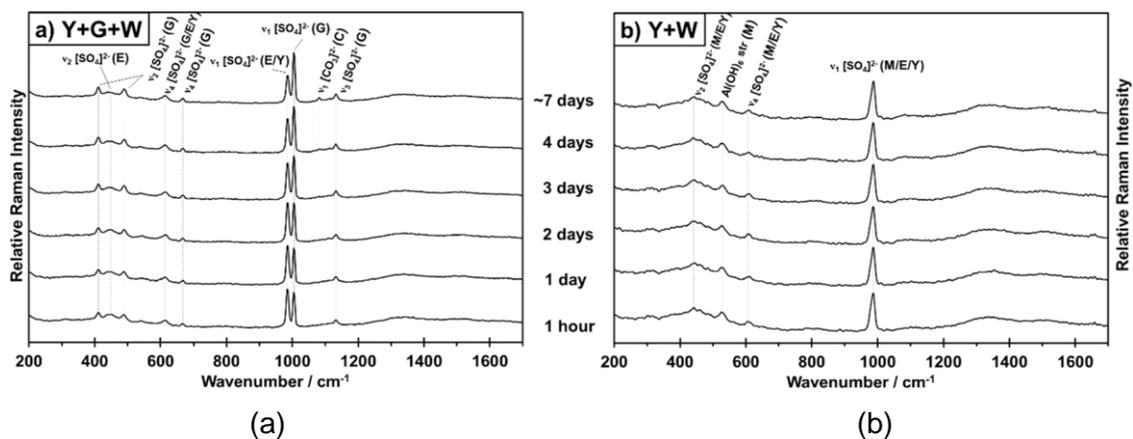
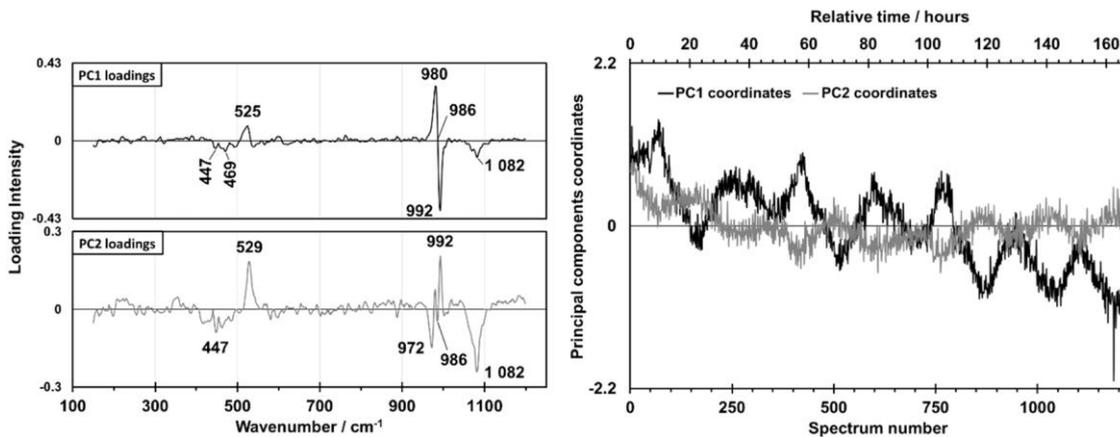


Figure 4. Spectres Raman pour les mélanges Y+G+W et Y+W à différents moments de la carbonatation (E : ettringite, G : gypse, M : monosulfoaluminat, Y : yeelimite, C : carbonate de calcium)

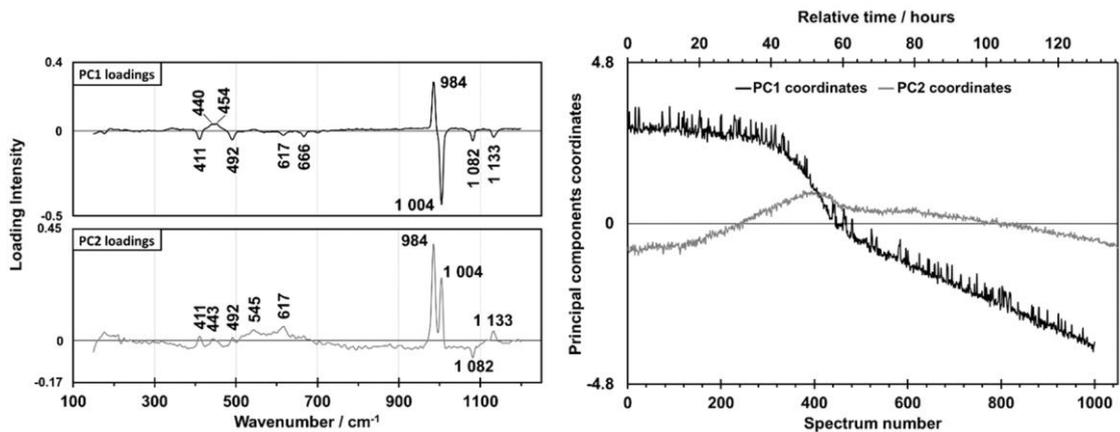
Pour étudier le début de la carbonatation et détecter l'arrivée du front, une ACP a été réalisée sur les spectres Raman correspondant à l'étape de carbonatation pour chacun des deux mélanges (Y+W, et Y+W+G). Les résultats sont présentés sur la Figure 5a (mélange Y+W) et la Figure 5b (mélange Y+G+W). Seules les deux premières composantes principales PC1 et PC2, qui expliquent respectivement près de 92 % et 4 % de la variance de pour le mélange Y+G+W et environ 43 % et près de 8 % de la variance de Y+W ont été prises en compte. Les changements de coordonnées PC indiquent des évolutions chimiques dans les deux cas. Un changement significatif et soudain s'est produit vers 20 h ($\sim 150^{\text{e}}$ spectre) dans le cas du mélange Y+G+W, tandis qu'une tendance à la baisse depuis le début a été observée dans PC1 avec de fortes fluctuations dans les deux coordonnées dans le cas du mélange Y+W.

Dans l'analyse relative au cas du mélange Y+G+W, PC4 et PC5 expliquent respectivement $\sim 0,32\%$ et $\sim 0,15\%$ de la variance. L'évolution des coordonnées ne présentent que peu de variations e pas d'évolution nette. De plus, leurs chargements présentent soit des contributions aux mêmes positions de décalage Raman que celles observées dans les deux premières composantes principales, soit plus proches, soit des informations considérées comme non pertinentes pouvant être assimilées à une contribution au bruit.

La même observation a été faite sur le quatrième PC (variance expliquée de 3%) de l'ACP réalisée sur les spectres obtenus dans le cas du mélange Y+W. Toutes les coordonnées des autres PC des deux ACP ont fluctué autour de zéro, et ces fluctuations ont été attribuées à des pics mal corrigés ou à du bruit.



(a) Loadings (à gauche) et coordonnées (à droite) de PC1 et PC2 de l'ACP réalisée sur les spectres Raman collectés lors de la carbonatation du mélange Y+W



(b) Loadings (à gauche) et coordonnées (à droite) de PC1 et PC2 de l'ACP réalisée sur les spectres Raman collectés lors de la carbonatation du mélange Y+G+W

Figure 5. Résultats de l'ACP sur les spectres Raman des mélanges Y+G+W et Y+W collectés pendant le processus de carbonatation

Le changement observé dans les coordonnées PC1 et PC2 dans le cas de la carbonatation Y+G+W indique que la zone analysée a évolué. Marchetti et al. (Marchetti, 2021) ont effectué des investigations similaires toutefois limitées à la portlandite. Ils ont indiqué qu'un changement brutal des coordonnées PC peut être assimilé au début de la carbonatation de la zone étudiée. Sur cette base, et sur l'ACP effectuée sur les 100 premiers spectres qui n'ont montré aucune évolution, le changement soudain des coordonnées PC à ~ 20 h dans le cas du mélange Y+G+W a été supposé correspondre au point de départ de la réaction de carbonatation.

Les loadings indiquent que la variation des spectres prétraités est principalement due aux pics correspondant au gypse (1004 ; 411 ; 492 ; 1133 ; 617 ; 666 cm^{-1}), à de l'ettringite (984 ; 440/443/454 ; 545 cm^{-1}) et au carbonate de calcium (1082 cm^{-1}). La yeelimite peut également être parmi les phases qui contribuent à cette variation. Cependant, la réaction de l'ettringite a gêné son observation car les pics générés par les vibrations ν_1 et ν_4 SO_4^{2-} et la bande à environ 450 cm^{-1} de ces deux phases émergent à des nombres d'onde proches. De plus, malgré l'absence du pic à 525 cm^{-1} , le monosulfoaluminat peut aussi légèrement contribuer à la variance avec seulement la bande ν_1 SO_4^{2-} si son signal est trop faible, comme expliqué précédemment.

L'interprétation des résultats de l'ACP réalisée sur les spectres Raman dans le cas de Y+W était plus complexe. La contribution des intensités à 986 cm^{-1} à la variation des spectres

semble être très faible alors que celles plus proches à 980 cm^{-1} et 992 cm^{-1} représentent les plus fortes contributions en PC1. Le suivi des pics (Figure 6) a indiqué que l'intensité à 980 cm^{-1} diminuait tandis que celle à 992 cm^{-1} commençait à augmenter lentement à partir d'environ le 900e spectre (soit environ 5 jours de carbonatation) et que celle à 986 cm^{-1} diminuait légèrement. La forme du pic à 986 cm^{-1} changeait sans évolution significative de son intensité. Comme expliqué précédemment, ce pic est susceptible d'être un mélange de signaux d'ettringite, de monosulfoaluminate et de yeelite n'ayant pas réagi. Les variations à la fois à 992 cm^{-1} et 980 cm^{-1} pourraient donc être respectivement dues à la formation d'ettringite et à la carbonatation du monosulfoaluminate, la première résultant de la seconde. La littérature indique que le pic Raman le plus élevé dans le spectre de l'ettringite n'émerge pas toujours au même nombre d'onde que celui du spectre monosulfoaluminate (Torréns, 2013 ; Renaudin, 2007 ; Black, 2006). L'augmentation tardive de l'intensité à 992 cm^{-1} pourrait être liée à la cinétique de précipitation de l'ettringite. La quantité d'ettringite qui aurait pu se former est faible. De plus, l'éventuelle hydratation de la yeelite réagissant avec l'eau issue de la carbonatation se produisant à proximité de la zone analysée pourrait également contribuer à la variation de ce pic Raman. De même, des pics faibles dans la plage spectrale $440\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ pourraient provenir d'une variation induite par la carbonatation ou d'un mélange de celles-ci. Ainsi, ils pourraient être attribués au $\nu_2\text{ SO}_4^{2-}$ de l'ettringite qui aurait pu se former, au $\nu_2\text{ SO}_4^{2-}$ du monosulfoaluminate qui se carbonatait et au $\nu_1\text{ AlO}_4^{5-}$ de la yeelite qui aurait pu s'hydrater. De plus, le suivi des intensités relatives à 992 cm^{-1} pendant les étapes d'hydratation et de carbonatation a montré des fluctuations similaires à celles observées dans l'ACP réalisée sur la gamme spectrale $150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Cette observation pourrait être liée à la faible résolution ($\sim 4,5\text{ cm}^{-1}$) et la sensibilité du spectromètre qui n'a donc pas distingué les pics qui émergent à des décalages Raman proches. De plus, une forme différente de l'évolution de l'intensité à 980 cm^{-1} dans le temps a été observée lorsque la surveillance des pics a été effectuée sur des spectres prétraités. Le prétraitement modifie les spectres Raman. Ainsi, le lissage peut conduire à une perte d'information si la fenêtre de taille choisie est grande (GFSV, 2020). Pour éviter toute influence due au prétraitement, tous les suivis de pics présentés dans cet article ont été effectués sur des spectres bruts. Cependant, pour l'ACP, un prétraitement était nécessaire pour réduire l'influence des variations de la ligne de base, du bruit, des spikes et des artefacts. De plus, le nombre d'onde de 972 cm^{-1} contribue à la variation de PC2 (Figure 5a). Martinez-Ramirez et al. (Martinez-Ramirez, 2003) ont observé une bande à 972 cm^{-1} dans le spectre d'un ciment blanc hydraté et l'ont attribuée à la vibration $\nu_3\text{ SO}_4^{2-}$ des phases sulfoaluminates. Dans notre étude, ce pic n'a pu être attribué à aucune phase.

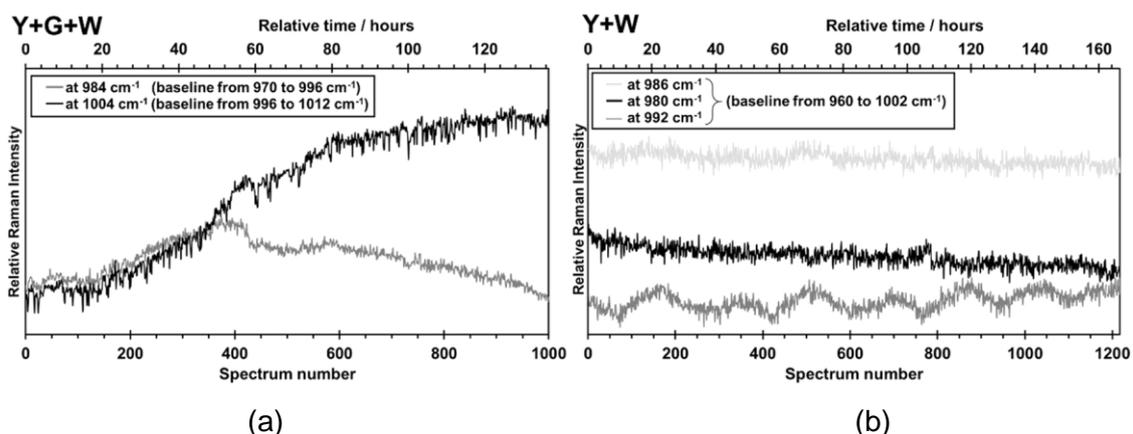


Figure 6. Suivi des intensités relatives à 985 cm^{-1} et 1005 cm^{-1} pour le mélange Y+G+W (a) et 980 cm^{-1} , 986 cm^{-1} et 992 cm^{-1} pour le mélange Y+W (b) lors de la carbonatation

L'ACP sur les spectres dans le cas du mélange Y+W a révélé la présence du pic à 1082 cm^{-1} attribué au mode de vibration $\nu_1\text{ CO}_3^{2-}$ du carbonate de calcium. Ce pic n'était pas clairement visible dans les spectres. Il contribuait beaucoup à la variation, il apparaissait clairement dans

les loadings, conformant ainsi la pertinence et l'intérêt de l'ACP. Elle a également révélé la contribution du pic 525/529 cm^{-1} qui est très probablement due à la décomposition du monosulfoaluminate.

Les bandes fortes à 985 cm^{-1} et 1005 cm^{-1} observées dans le cas de Y+G+W ont été suivies pendant l'étape de carbonatation et leurs intensités relatives en fonction du temps sont présentées sur la Figure 6a. Dans les deux cas, l'intensité relative commence soudainement à augmenter vers le 150^e spectre, indiquant un point de départ de l'évolution chimique. Cette observation est cohérente avec ce qui a été obtenu à partir de l'ACP. De plus, les aires de ces deux pics dans les 150^e, 200^e, 250^e, 300^e et 350^e spectres ont été vérifiées et ont également augmenté. L'intensité relative du pic à 1005 cm^{-1} a ensuite continué d'augmenter tandis que celle à 985 cm^{-1} a commencé à décroître à partir d'environ le 400^e spectre (à ~ 54 h). Le pic à 1005 cm^{-1} est a priori dû à la vibration $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$ du gypse.

L'ACP réalisée sur les spectres 150 à 350 (d'environ 20 à 47 h) montre que les coordonnées PC1 évoluent (Figure 7) et que le matériau réagit.

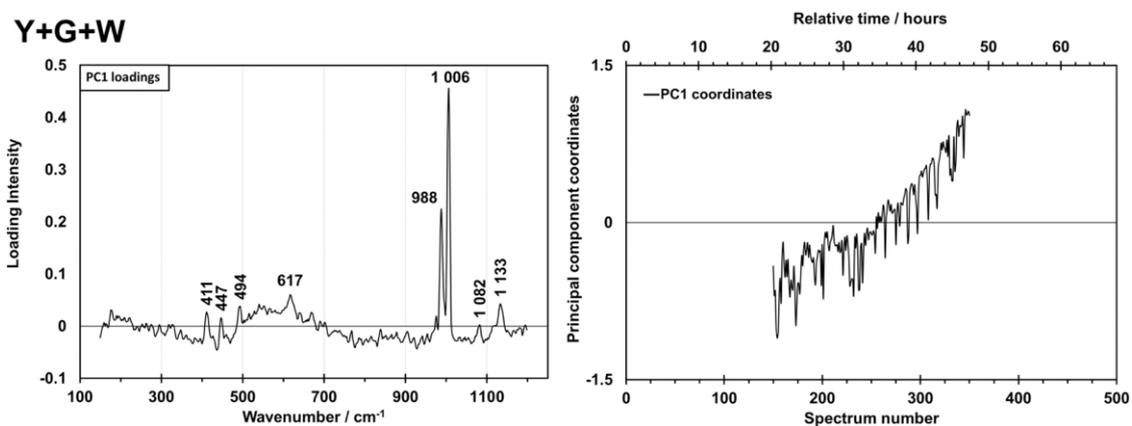


Figure 7. Loadings (à gauche) et coordonnées (à droite) de PC1 issue de l'ACP effectuée sur les spectres du 150^e au 350^e de l'étape de carbonatation Y+G+W.

L'analyse de ses loadings indique que, outre les contributions de 1082 cm^{-1} , 988 cm^{-1} et 447 cm^{-1} , l'évolution pourrait également être due à des pics à des positions identiques ou très similaires de pics qui pourraient être attribués au $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$ (à 1006 cm^{-1}), $\nu_2 \text{SO}_4^{2-}$ (à 411 et 494 cm^{-1}), $\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$ (à 1133 cm^{-1}) et $\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$ (à 617 et 668 cm^{-1}) mode de vibration du gypse. Le suivi d'intensité relative de tous ces pics attribués a priori au gypse a montré qu'ils ont tous la même évolution. L'augmentation de l'intensité de ces pics (à 1006 ; 411 ; 494 ; 1133 ; 617 et 668 cm^{-1}) au début de l'étape de carbonatation a été attribuée à la formation d'un sulfate de calcium peu cristallin ou amorphe comme très probablement un produit de carbonatation. Ils ne peuvent être attribués à l'hémihydrate. Wang et al. (Wang, 2012) ont montré que le sulfate de calcium amorphe (ACS) et l'hémihydrate peuvent être précipités séquentiellement avant la formation de gypse. Les bandes Raman générées par le sulfate de calcium faiblement cristallin ou amorphe peuvent apparaître avec des décalages Raman identiques ou similaires à ceux qui sont dus au gypse. Wang et al. (Wang, 2022) ont attribué une bande sulfate à 1002 cm^{-1} aux vibrations $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$ de l'ACS. Par ailleurs, les autres composantes principales de l'ACP réalisées sur les spectres 150^e à 350^e n'indiquent aucune information considérée comme pertinente.

D'autre part, la formation d'ettringite est probablement à l'origine de l'augmentation d'intensité relative de 985 cm^{-1} d'approximativement le 150^e jusqu'au 350^e spectre. Il est peu probable qu'il soit dû à la formation de monosulfoaluminate résultant de l'hydratation yeelimitée, car la bande autour de 525 cm^{-1} n'apparaît pas parmi les pics du loading PC1 de l'ACP présentés à la Figure 7 tandis que la bande plus faible générée par $\nu_2 \text{SO}_4^{2-}$ la vibration des phases AFt/SO₄-AFm apparaît (à 447 cm^{-1}). De même, il est peu probable que la formation d'ettringite soit le résultat de la carbonatation du monosulfoaluminate, mais plutôt qu'il s'agisse d'un

produit de l'hydratation yeelite avec l'eau libérée de la carbonatation se produisant à proximité de la zone analysée. Les évolutions sont cohérentes avec celles observées lors du début de l'étape de cure dans le cas de Y+G+W. Au début de l'étape de durcissement, les pics à environ 984 cm^{-1} et 445 cm^{-1} ont augmenté, correspondant à la formation d'ettringite. Pour la même raison encore, il est peu probable que la formation de sulfate de calcium soit due à la carbonatation du monosulfoaluminate. Il s'agit très probablement d'un produit de carbonatation de l'ettringite. Comme la littérature ne signale aucune réaction de carbonatation d'une certaine phase produisant à la fois de l'ettringite et du sulfate de calcium. Enfin, au-delà du 400e spectre, la quantité d'ettringite qui se décompose semble supérieure à celle qui se forme du fait d'une intensité relative décroissante de 984 cm^{-1} pic.

L'émergence et l'augmentation du pic à 1082 cm^{-1} pendant la carbonatation de Y+G+W ont été identifiées autour du 300e spectre (après approximativement 40 h) dans son suivi d'intensité relative (Figure 8a). Aucun des autres décalages Raman dans le domaine spectral $1060\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, dans lequel apparaît la bande $\nu_1\text{ CO}_3^{2-}$ des phases carbonatées susceptibles de se former (Black, 2009), n'a montré un début d'évolution plus précoce. Ce point de départ a donc été considéré comme provenant de la formation de la bande $\nu_1\text{ CO}_3^{2-}$ attribuée au carbonate de calcium (calcite et/ou aragonite) (Black, 2009). De plus, l'évolution du pic montre un faible épaulement du côté du faible décalage Raman ce qui signifie que la formation de la bande à 1082 cm^{-1} peut s'accompagner de la formation de la bande $\nu_1\text{ CO}_3^{2-}$ d'une autre phase carbonatée, probablement du carbonate de calcium amorphe ou de la vaterite (à $\sim 1077\text{ cm}^{-1}$ (Black, 2009)).

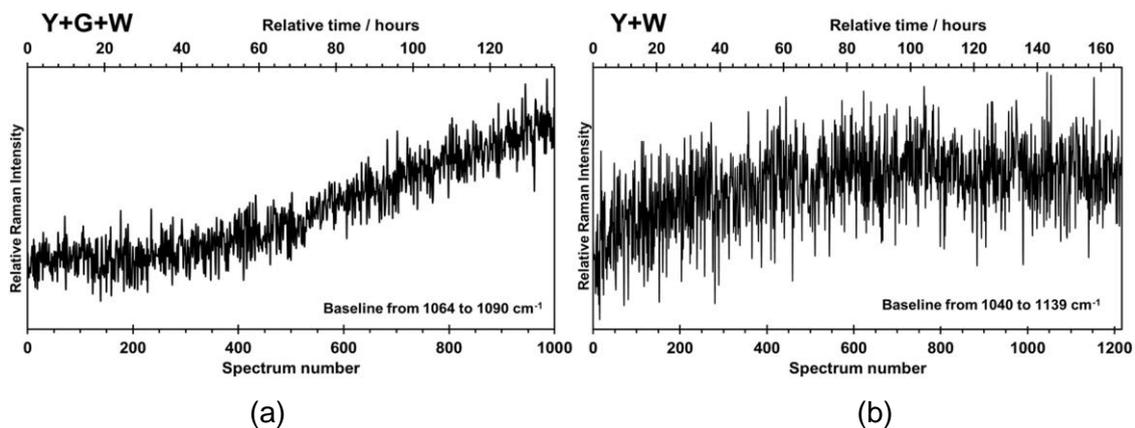


Figure 8. Suivi des intensités relatives à 1082 cm^{-1} sur les spectres du mélange Y+G+W (a) et les spectres du mélange Y+W (b) pendant la carbonatation

La raison du décalage temporel entre l'augmentation du pic de 1005 cm^{-1} et la formation de la bande de 1082 cm^{-1} est inconnue, bien qu'elle puisse être liée à la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et du sulfate de calcium. Des travaux expérimentaux supplémentaires sont nécessaires pour mieux identifier les réactions entre l'arrivée du front de carbonatation et la formation du pic à 1082 cm^{-1} .

Étant donné que les loadings de la Figure 5a montrent une large bande dans la région où apparaît le pic $\nu_1\text{ CO}_3^{2-}$ des phases carbonatées qui pourraient se former, une ACP a été réalisée sur la gamme spectrale $1020\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$ de la Spectres de carbonatation Y+W (Figure 9) pour identifier le début d'évolution dans cette gamme. Les résultats montrent que l'évolution dans cette gamme commence dès le début de l'injection de CO_2 .

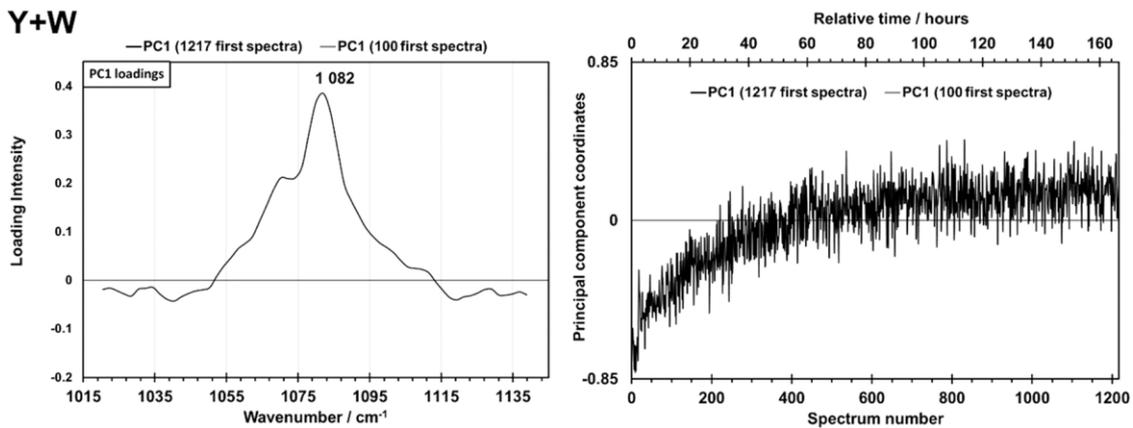


Figure 9. Loadings et coordonnées de PC1 après ACP effectuée sur les 1217 premiers spectres sur la plage spectrale 1020-1140 cm^{-1} collectés pendant la carbonatation du mélange Y+W

Le loading PC1 montre clairement la forte contribution du nombre d'onde de 1082 cm^{-1} qui correspond à la bande $\nu_1 \text{ CO}_3^{2-}$ indiquant la formation de carbonate de calcium (calcite et/ou aragonite). Le suivi de l'intensité relative a confirmé que le pic à 1082 cm^{-1} s'est formé et a commencé à augmenter à partir du début de l'étape de carbonatation (Figure 8b). Les loadings montrent également des contributions significatives à des nombres d'onde proches, indiquant que d'autres pics plus proches de celui à 1082 cm^{-1} se formaient. Ceci est induit par la bande $\nu_1 \text{ CO}_3^{2-}$ du polymorphe de la vaterite (à $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1074 \text{ cm}^{-1}$ (Black, 2009 ; Gabrielli, 2000) et probablement par la bande $\nu_1 \text{ CO}_3^{2-}$ du carbonate de calcium amorphe et/ou phases carboaluminates ($\sim 1064 \text{ cm}^{-1}$ (Black, 2009)).

Dans les spectres Raman du mélange Y+W, l'évolution du pic à 525 cm^{-1} a également commencé à apparaître très tôt après l'injection de CO_2 (Figure 10). Son intensité a diminué ce qui indique la carbonatation du monosulfoaluminate. De plus, le fait que le sulfate de calcium n'ait pas été détecté, la formation précoce de carbonate de calcium et la possible formation d'ettringite indiquent que le monosulfoaluminate se carbonate depuis le début.

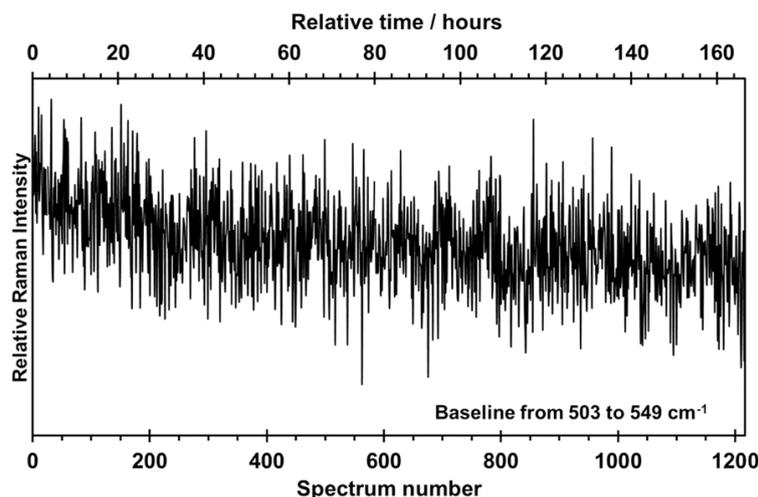


Figure 10. Suivi des intensités relatives à 525 cm^{-1} des spectres Raman collectés pendant la carbonatation du mélange Y+W.

L'influence du bruit et des fluctuations dues a priori à la résolution spectrale de l'instrument a empêché une détection plus précise basée sur les résultats de l'ACP et le suivi des pics Raman. La réaction de carbonatation se produit beaucoup plus tôt dans le cas de Y+W que

pour Y+G+W. La carbonatation rapide de la yeelimite hydratée est probablement due au réacteur utilisé dans l'expérience Y+W. Ce réacteur n'a peut-être pas été aussi étanche que prévu et du CO_2 atmosphérique y est peut-être entré et a réagi avec la matière située dans la zone d'analyse Raman avant l'arrivée du front. En effet, des traces de pâte ont été retrouvées sur la sonde Raman à la fin de l'étape de carbonatation Y+W indiquant que lorsque la pâte était fraîche elle s'écoulait du réacteur sans doute en raison du presse-étoupe mal fermé. Enfin, l'ACP a permis de détecter un début d'évolution dans un certain domaine spectral mais n'a pas permis de décomposer le mélange de réactions chimiques caché dans les données. Les composantes principales ne sont pas des spectres Raman de phases pures, bien qu'assimilées à. Un outil de résolution sans mélange tel que la résolution de courbe multivariée - moindres carrés alternés (MCR-ALS) peut être plus approprié pour décomposer la matrice Raman en spectres de phase pure et leurs profils de concentration.

4.2 Cartographie des polymorphes de CaCO_3 dans les bétons contenant des GBR

Une sélection de spectres Raman est donnée sur la Figure 11 sur le domaine spectral 40-1200 cm^{-1} , ainsi que l'indexation des polymorphes de CaCO_3 basée sur la littérature (Urmos, 1991 ; Gaudie, 1997 ; Gabrielli, 2000 ; Kontoyannis, 2000 ; Garbev, 2007 ; Black, 2007 ; Soldati, 2008 ; Wehrmeister, 2010 ; Cruz, 2011 ; De La Pierre, 2014 ; Donnelly, 2017 Yue, 2017 ; 2018 ; Ševčík, 2018 ; Marchetti, 2021 ; Srivastava, 2022 ; Brahim, 2023) .

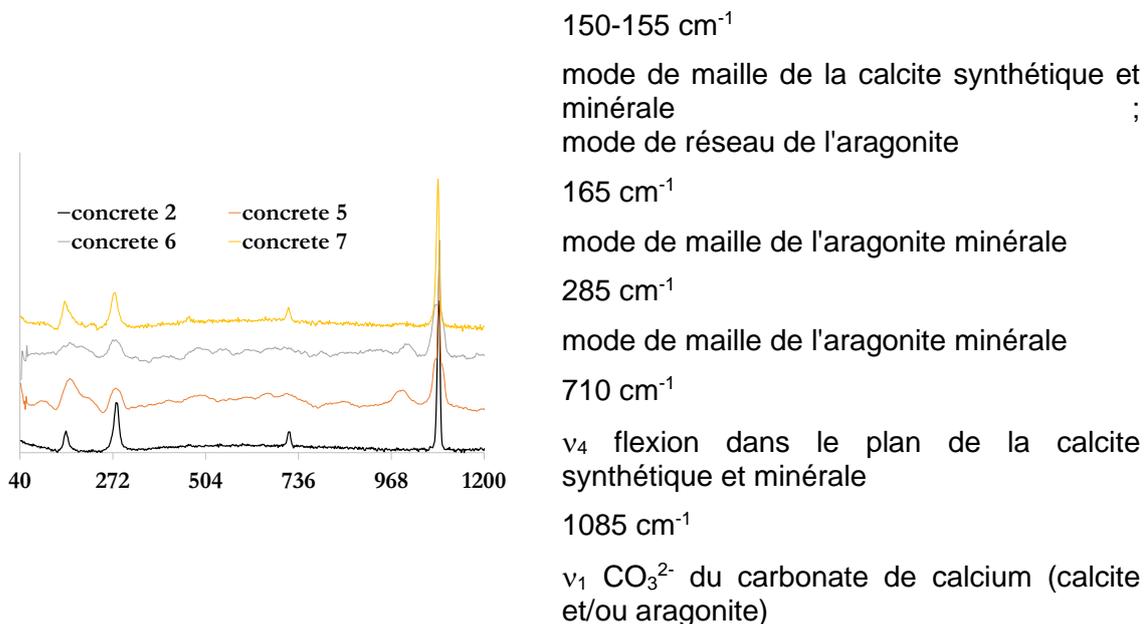


Figure 11. Spectres Raman normalisés obtenus sur des surfaces polies de bétons contenant des GBR 2, 5, 6 et 7 ($\lambda_{\text{laser}} = 514 \text{ nm}$, grossissement x50. Les spectres ont été décalés pour plus de clarté).

Une identification préliminaire du nombre d'espèces chimiques et de leur nature s'est appuyée sur une analyse en composantes principales. Les spikes et les spectres Raman corrigés à la ligne de base ont été traités à l'aide de MatLab (Figures 12a et 12b). Les résultats ont indiqué que pas plus de trois composantes pouvaient être identifiées avec une signification spectrale, expliquant près de 80 % de la variance. Ces composantes sont proches de la signature spectrale de la calcite, comme illustré sur la Figure 12c.

Des profils de lignes d'analyse Raman ont été enregistrés sur les anciennes et les nouvelles pâtes de ciment. Ces longueurs de profils variaient entre 80 et 140 μm . Après élimination des pointes et correction de la ligne de base, chaque profil a été traité par MCR-ALS, avec des contraintes de non-négativité et d'unimodalité, afin d'identifier dans quelle mesure les spectres Raman de calcite, d'aragonite et de vaterite pouvaient être extraits et leur distribution quantifiée. La gamme spectrale sur laquelle les calculs ont été effectués dépendait de la seule acquisition spectrale effectuée mais restait inférieure à 1300 cm^{-1} . Les résultats sont présentés sur la Figure 13.

La calcite a été observée dans tous les échantillons de béton, ce qui était attendu, et l'aragonite n'a jamais été détectée. La vaterite n'a été détectée qu'une seule fois, dans le béton 3, ce qui est cohérent avec la présence de GBR carbonaté (CGBR). Dans ce cas, la concentration en vaterite n'atteint pas une valeur maximale, contrairement à la calcite.

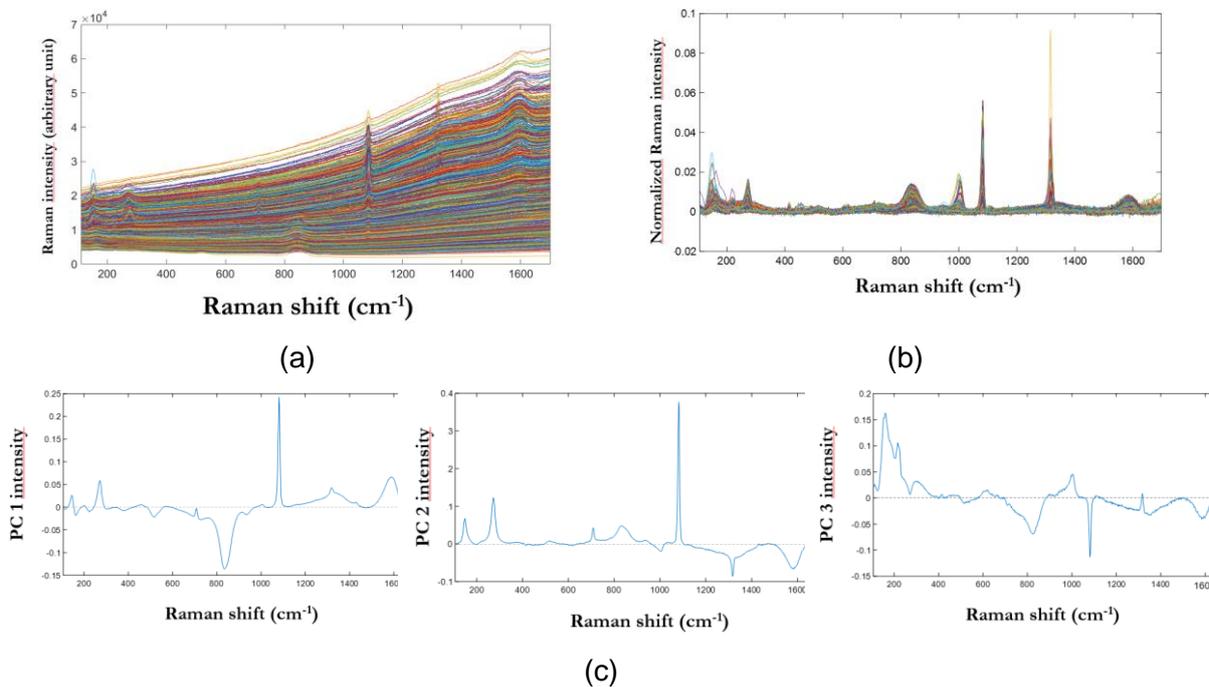


Figure 12. Données Raman brutes obtenues avec un échantillon de béton #7 contenant des GBR (a), des données Raman traitées (b) et les trois premières composantes principales avec le pic spécifique de carbonate proche de 1085 cm^{-1} (c)

Une attention particulière a été portée à la zone de transition interfaciale (ITZ) entre les deux pâtes différentes dans les échantillons de béton 2 et 3. L'hypothèse était que l'interface avec la zone carbonatée s'étend du point où la concentration de calcite chute de manière significative au point où un autre produit chimique est détecté. Les résultats sont illustrés à la Figure 14. Il apparaît que l'ITZ a une épaisseur d'environ $20\text{ }\mu\text{m}$, bien que dans un cas, le profil ne soit pas orthogonal à l'interface entre les deux pâtes de ciment. Cette valeur est cohérente avec les résultats publiés par Djerbi (Djerbi, 2018). Néanmoins, une telle approche n'a pas permis d'identifier avec un degré de confiance suffisant la présence ou l'absence de polymorphes de CaCO_3 . Par conséquent, des cartographies 2D ont été spécifiquement réalisées sur certains bétons contenant des RCA carbonatés.

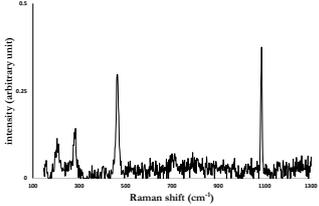
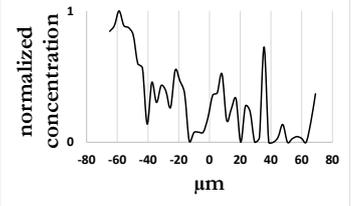
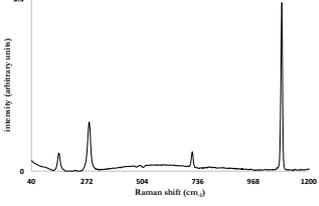
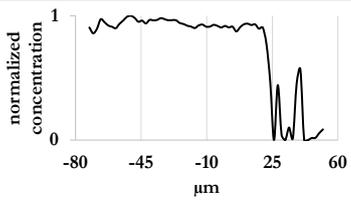
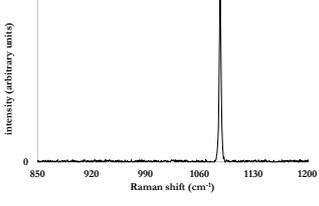
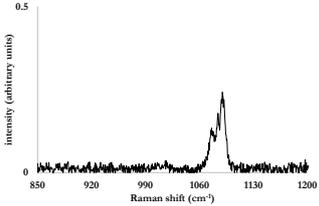
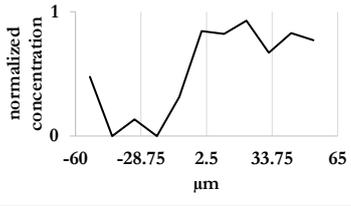
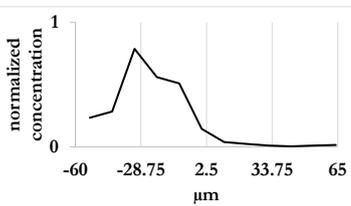
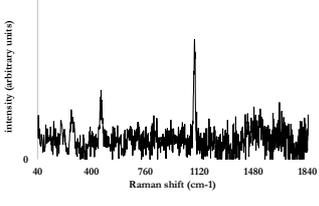
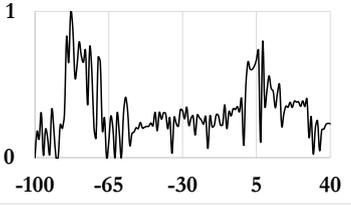
Concrete sample	picture of the analyzed zone	identified CaCO_3 polymorphs (calcite, aragonite, vaterite)	concentrations of CaCO_3 polymorphs (calcite, aragonite, vaterite)
# 1		 <p>aragonite not detected vaterite not detected</p>	
# 2		 <p>aragonite not detected vaterite not detected</p>	
# 3		 <p>aragonite not detected</p> 	 
# 4		 <p>aragonite not detected vaterite not detected</p>	

Figure 13: (part 1) Photos de l'interface entre l'ancienne pâte de ciment d'un GBR et la nouvelle pâte de ciment dans un béton contenant un GBR carbonaté (2e colonne), spectres des polymorphes de CaCO_3 identifiés (3e colonne) et leurs concentrations respectives (4e colonne) après un SIMPLISSMA et un MCR-ALS sur les spectres Raman collectés et traités

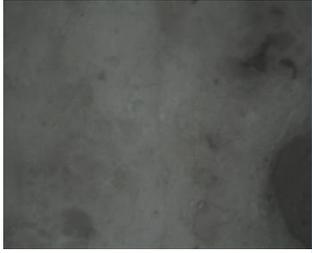
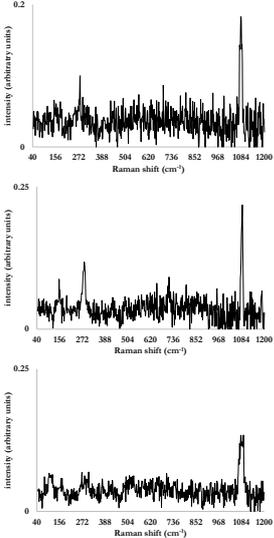
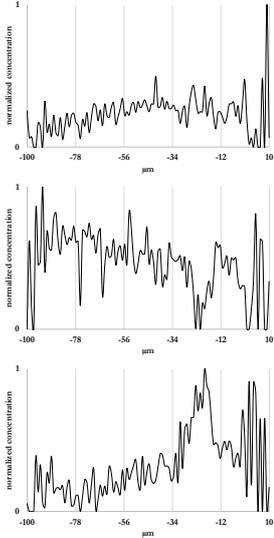
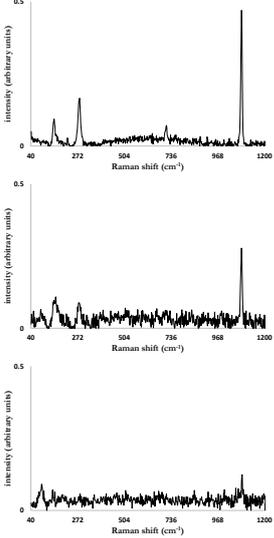
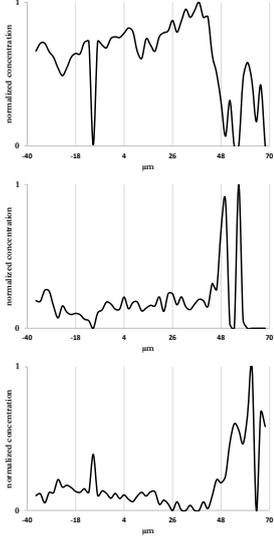
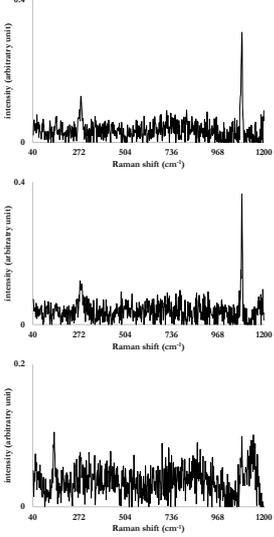
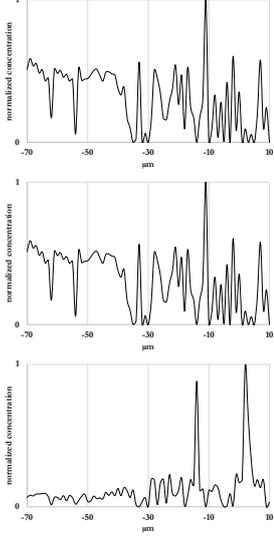
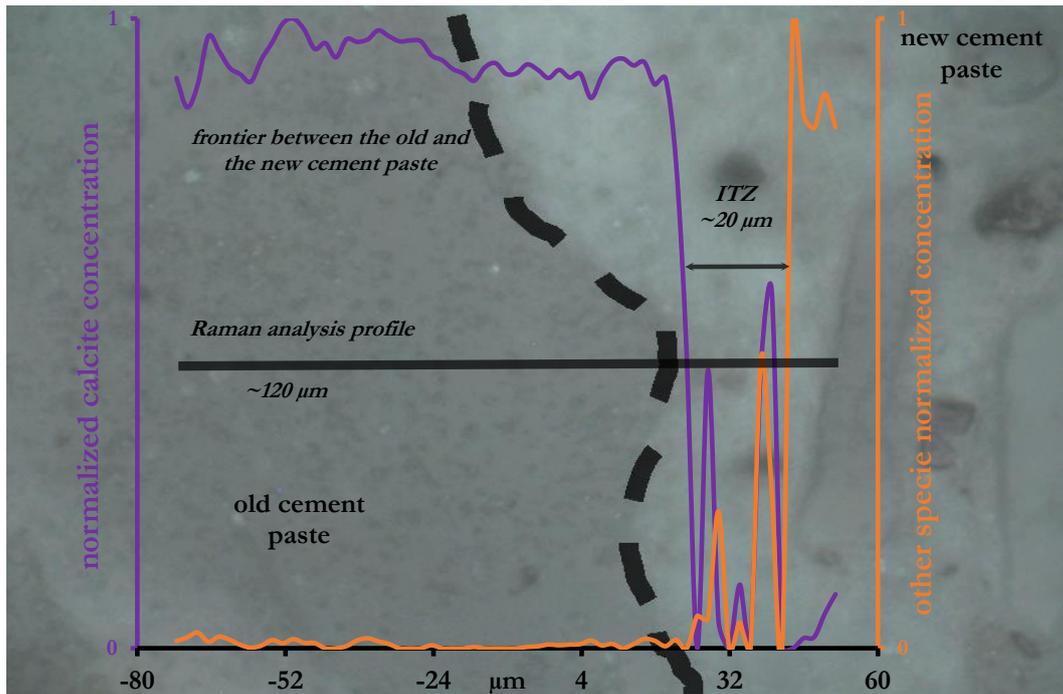
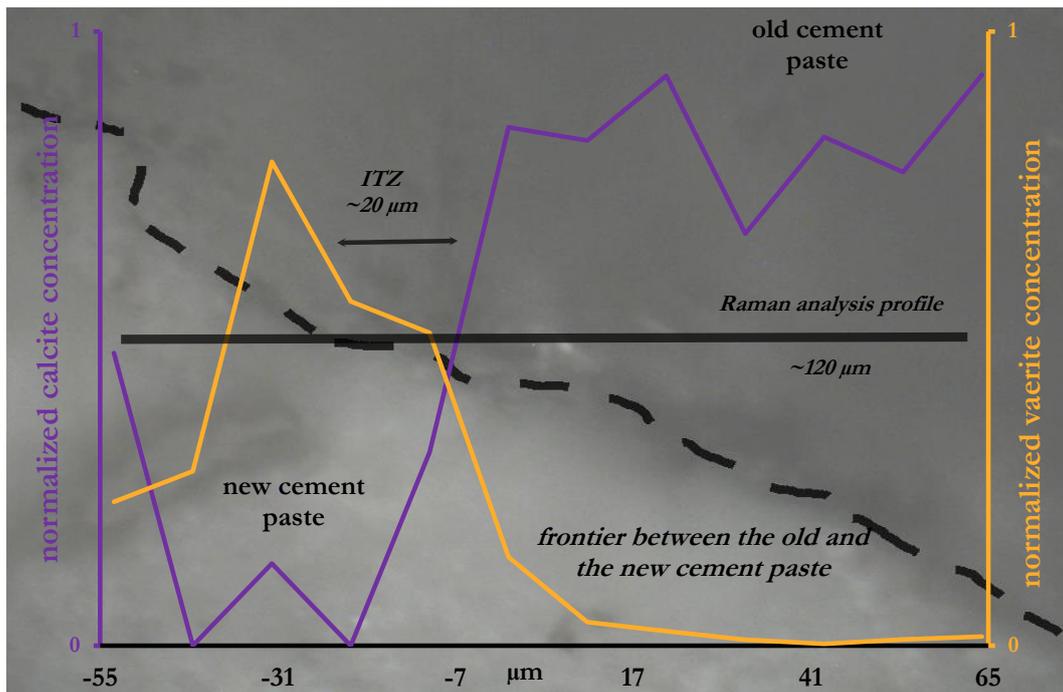
Concrete sample	picture of the analyzed zone	identified CaCO_3 polymorphs (calcite, aragonite, vaterite)	concentrations of CaCO_3 polymorphs (calcite, aragonite, vaterite)
# 5			
#6			
# 7			

Figure 13. (part 2) Photos de l'interface entre l'ancienne pâte de ciment d'un GBR et la nouvelle pâte de ciment dans un béton contenant un GBR carbonaté (2e colonne), spectres des polymorphes de CaCO_3 identifiés (3e colonne) et leurs concentrations respectives (4e colonne) après une initialisation par SIMPLISSMA et une MCR-ALS sur les spectres Raman collectés et traités



béton 2



béton 3

Figure 14. Concentrations de calcite et de vaterite détectées à travers l'interface entre les anciennes et les nouvelles pâtes de ciment dans les échantillons de béton n°2 (graphique supérieur) et de béton n°3 (graphique inférieur) contenant des GBR carbonatés après un SIMPLISSMA et une MCR-ALS sur les spectres Raman collectés et traités. Une double flèche indique une estimation de l'épaisseur de la zone de transition interfaciale (ITZ).

La distribution spatiale des polymorphes de CaCO_3 a été spécifiquement étudiée dans les bétons 4, 6 et 7, qui contenaient tous des RCA carbonatés. L'objectif était d'établir les différences entre les deux processus de carbonatation et d'étudier comment l'ancienne pâte de ciment interagissait avec la nouvelle. Des images hyperspectrales ont été obtenues en analysant une interface entre les deux pâtes de ciment par spectroscopie micro-Raman, avec un objectif x50. Les résultats ont été prétraités (pour l'élimination des pointes et la correction de la ligne de base).

Une initialisation SIMPLISSMA suivie d'une analyse MCR-ALS avec des contraintes de non négativité et d'unimodalité a été réalisée sur la plage 40-1200 cm^{-1} . Les distributions des polymorphes qui ont pu être extraites sont présentées sur la Figure 15. La concentration de chaque polymorphe a été normalisée sur la zone étudiée. Tous les polymorphes sont présents dans les deux échantillons avec RCA carbonaté selon le procédé P2 (bétons 4 et 7), tandis que principalement de la calcite et de la vatérite sont présents dans le RCA du béton 6, qui a été carbonaté selon le procédé P1. Dans ce concret, la proportion de tous les polymorphes semble équilibrée. Dans le cas du béton 7, la signature spectrale attribuée à la calcite (pics à 712 et 1085 cm^{-1}) contient bien des pics attribuables à l'aragonite (153 et 285 cm^{-1}), révélant un processus de démixtion incomplet. L'approche chimométrique a également révélé une signature spectrale qui peut être attribuée au gypse.

Certaines des mesures spectrales sont bruitées, et la question de la détermination du rang (c'est-à-dire le nombre d'espèces chimiques à extraire des images hyperspectrales Raman reste en suspens), une deuxième méthode d'initialisation basée sur la décomposition efficace en valeurs singulières tronquées (MT-SVD) (Haouchine, 2022) a été testée avant la mise en œuvre de MCR-ALS (Figure 16). Cette fois, les calculs ont été effectués en considérant la gamme spectrale complète des spectres collectés (40-1800 cm^{-1}). Les résultats obtenus après les deux initialisations SIMPLISSMA et MT-SVD semblaient similaires dans le cas des bétons 4 et 6, mais quelques écarts sont apparus dans le cas du béton 7. La démixtion consécutive à l'option MT-SVD a confirmé la présence de gypse mais il n'a pas été pleinement efficace pour discriminer la calcite de l'aragonite, même si les pics identifiés semblent mieux correspondre à l'aragonite (148 et 272, 708 cm^{-1}) qu'à la calcite (1088 cm^{-1}). Il faut également noter que l'option MT-SVD entraîne une plus grande quantité de calcite détectée dans le béton 6 (procédé de carbonatation P1) que l'option SIMPLISSMA.

En conclusion, une initialisation MT-SVD du MCR-ALS a permis de classer plus précisément quel polymorphe CaCO_3 était présent dans chaque béton qu'une initialisation SIMPLISSMA suivie d'un MCR-ALS. Le procédé de carbonatation P1 semble générer davantage de vatérite que le procédé P2 qui génère principalement de la calcite et de l'aragonite.

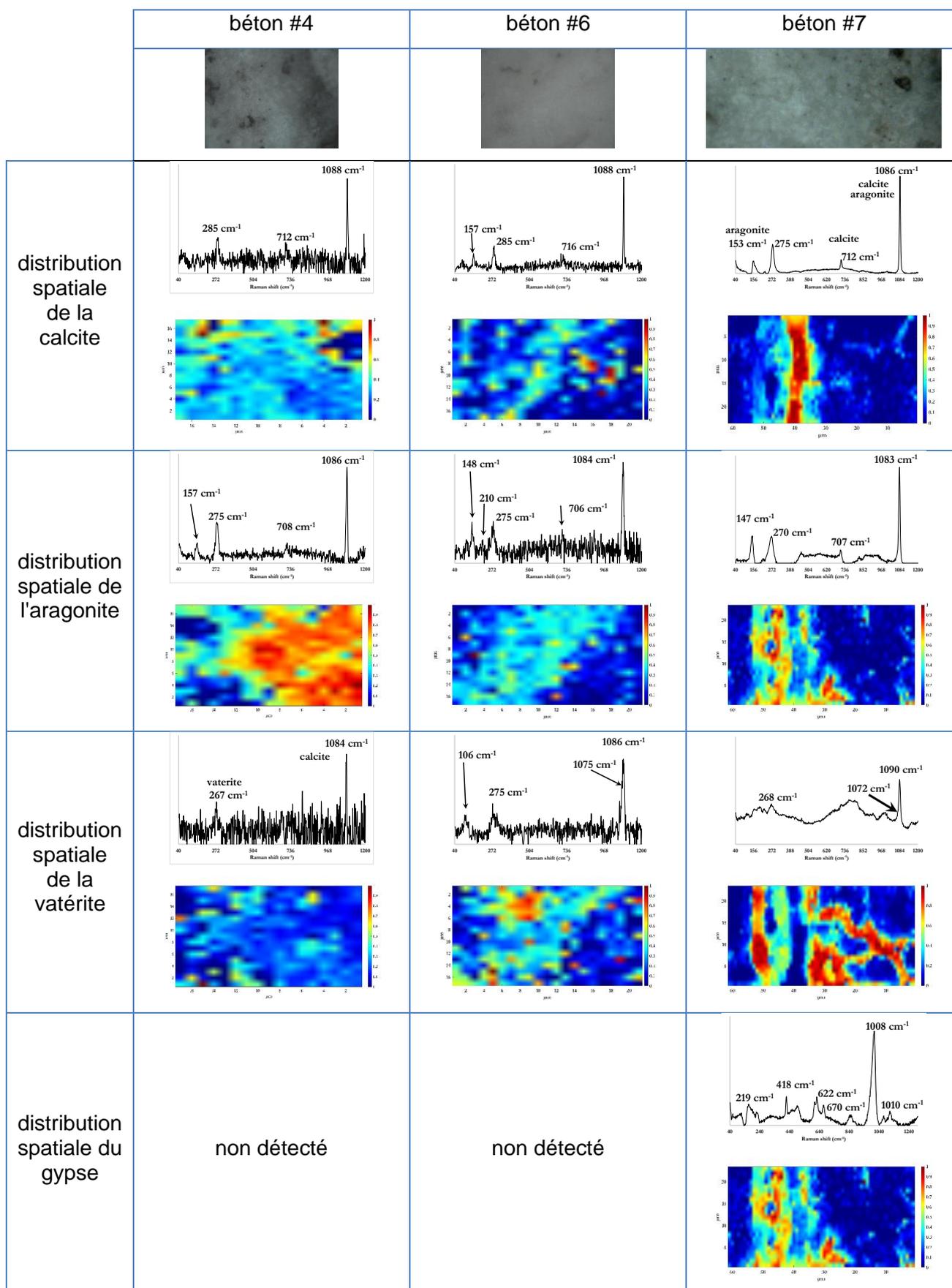


Figure 15: distribution spatiale de surface des polymorphes de CaCO_3 obtenue par MCR-ALS (contraintes d'unimodalité et de non négativité, plage spectrale 40-1200 cm^{-1}) après une initialisation par SIMPLISSMA sur les spectres Raman 'ligne de base corrigée).

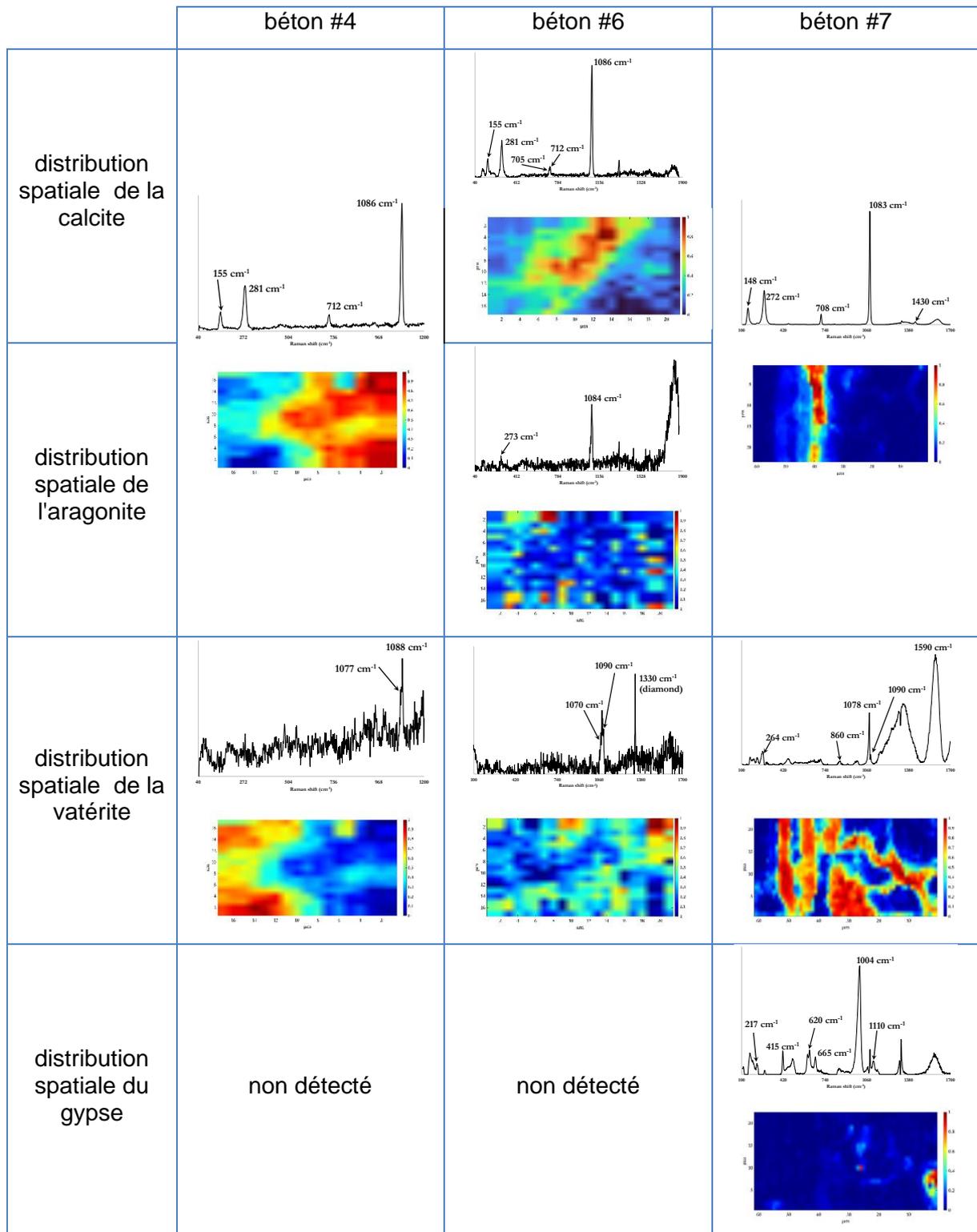


Figure 16: distribution spatiale de surface des polymorphes de CaCO_3 obtenue par MCR-ALS (contraintes d'unimodalité et de non négativité, plage spectrale 40-1200 cm^{-1}) après une initialisation par MT-SVD sur les spectres Raman (ligne de base corrigée).

5 Conclusion

Lors de la carbonatation de la pâte préparée à partir de yeelimite, de gypse et d'eau, dans laquelle l'ettringite était le principal hydrate de sulfoaluminate formé, l'arrivée du front de carbonatation a été caractérisée par l'augmentation de l'intensité du pic Raman du sulfate de calcium et de l'ettringite. Cela suggère la survenue simultanée de deux réactions. La première est la carbonatation de l'ettringite et la seconde une hydratation complémentaire de la yeelimite avec l'eau qui s'est probablement dégagée de la carbonatation se produisant à proximité de la zone analysée. Quelques heures après la détection du front, les évolutions dues à la première réaction sont les seules observées. Le pic à 1082 cm^{-1} , attribué au carbonate de calcium, est apparu un peu plus tard que le front d'arrivée de la carbonatation. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour identifier la raison de ce décalage temporel (peut être par TGA et microscopie électronique à balayage à différents moments des premiers stades de la réaction). L'aragonite semble être la seule phase cristalline de CaCO_3 formée lors de la carbonatation de l'ettringite. Le sulfate de calcium formé lors de la carbonatation n'a été détecté que par spectroscopie Raman.

Dans le cas de la pâte préparée avec de la yeelimite seule dans laquelle se sont formés à la fois de l'ettringite et du monosulfoaluminate, le début de la carbonatation a été caractérisé par la formation du pic à 1082 cm^{-1} , la diminution de celui à 525 cm^{-1} ainsi que l'intensité à 980 cm^{-1} . Ces trois évolutions semblaient commencer à peu près au même moment. La première est due à la formation de carbonate de calcium et les deux dernières à la carbonatation des monosulfoaluminates. De plus, l'augmentation tardive de l'intensité à 992 cm^{-1} a été supposée être due à la précipitation tardive d'ettringite. La bande à 1064 cm^{-1} qui peut être due à la formation de monocarboaluminate pourrait également s'être formée. D'autres expériences sont nécessaires pour confirmer la formation de ces deux dernières phases (peut-être par analyse XRD et microscopie électronique à balayage à différents âges). Les bandes à $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1074\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vatérite font partie des pics formés.

L'ACP s'est avérée un outil exploratoire utile pour l'analyse des spectres Raman collectés et a permis d'obtenir une vue d'ensemble des évolutions dans ces signatures spectrales. Elle a révélé point de départ de l'évolution chimique L'ACP a également mis en évidence l'existence de certains pics superposés tels que ceux à 980 cm^{-1} et 992 cm^{-1} dans les spectres du mélange Y+W, qui semblaient n'être qu'un seul pic à 986 cm^{-1} dans les spectres, grâce à leurs différentes évolutions respectives. L'intensité des pics a ensuite été suivie en continu pour vérifier les évolutions dans des décalages Raman spécifiques.

Les granulats de béton recyclés (GBR) issus de la démolition de bâtiments et d'infrastructures sont considérés comme un substitut potentiel aux granulats naturels. Cela préserverait les ressources naturelles mais les propriétés microstructurales des GBR doivent être améliorées pour que le béton soit conforme aux exigences mécaniques normatives. La production de ciment étant l'une des industries les plus émettrices de CO_2 , la perspective de piéger ce gaz à effet de serre pour modifier chimiquement les GBR et bloquer leur porosité (par carbonatation) est très prometteuse. Dans cette étude, le procédé a été mis en œuvre à l'échelle industrielle et de manière accélérée (la carbonatation naturelle est un processus lent) et les échantillons résultants ont ensuite été analysés par spectroscopie Raman. Cette technique a confirmé que la zone de transition interfaciale (ITZ) entre une nouvelle pâte de ciment et l'ancienne (à partir de GBR carbonatés) est d'environ $20\text{ }\mu\text{m}$. Elle a également été capable de discriminer les polymorphes de CaCO_3 (calcite, aragonite et vatérite) et identifier lequel est majoritairement généré en fonction des deux procédés de carbonatation testés (sécheur à tambour roulant vs sécheur à lit fluidisé). Couplée à des outils de chimiométrie, la répartition spatiale de chaque polymorphe a été obtenue soit sur des profils, soit sur des cartographies.

D'autre part, des pâtes ont été élaborées à partir de phases élémentaires présentes dans les ciments. Ces pâtes ont ensuite été exposées à une atmosphère enrichie en CO_2 tout en effectuant un suivi spectroscopique continu dans le matériau. Il a été possible d'identifier

l'arrivée du front de carbonatation dans le volume des pâtes et ainsi apprécier la cinétique de carbonatation sur la base des mesures spectroscopiques.

Ces résultats sont très encourageants quant à l'intérêt de la mise en œuvre de la spectroscopie Raman pour étudier les matériaux de génie civil, depuis l'étape d'hydratation jusqu'aux altérations auxquelles ils pourraient être confrontés une fois en service (telles que l'attaque sulfatique externe, la corrosion des barres renforcées...).

6 Références

U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey. (2020), 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.

IPCC report AR6 WGI, Chapter 5: Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks, 2021.

Shagñay S., Bautista A., Velasco F., Torres-Carrasco M. Carbonation of alkali-activated and hybrid mortars manufactured from slag: Confocal Raman microscopy study and impact on wear performance. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. In press (2022). <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.07.003>.

Ben Fraj A., Idir R. 2017 Concrete based on recycled aggregates—recycling and environmental analysis: a case study of Paris' region *Constr. Build. Mater.*, 157 (2017), pp. 952–964

Sedran T. Chapter 15: Adaptation of existing methods to incorporate recycled aggregates, in: Francois de Larrard, Horacio Colina (Eds.), *Concrete Recycling Research and Practice*, 1st edition, CRC Press, 2019, p. 636 (ISBN 9781138724723).

De Larrard F, Colina H. *Concrete recycling: Research and practice*. Boca Raton: CRC Press, 2019. <https://doi.org/10.1201/9781351052825>.

Zheng Lu, Qihang Tan, Jiali Lin, Dianchao Wang. Properties investigation of recycled aggregates and concrete modified by accelerated carbonation through increased temperature. *Construction and Building Materials*, Volume 341, 2022, 127813. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127813>.

Yunhui Pu, Lang Li, Xiaoshuang Shi, Qingyuan Wang, Abdelfatah Abomohra. Improving recycled concrete aggregates using flue gas based on multicyclic accelerated carbonation: Performance and mechanism. *Construction and Building Materials*, Volume 361, 2022, 129623. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129623>.

Chunhua Feng, Buwen Cui, Hui Guo, Wenyan Zhang, Jianping Zhu. Study on the effect of reinforced recycled aggregates on the performance of recycled concrete--synergistic effect of cement slurry-carbonation. *Journal of Building Engineering*, Volume 64, 2023, 105700. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105700>.

Hui Liu, Xudong Zhu, Pinghua Zhu, Chunhong Chen, Xinjie Wang, Wei Yang, Meirong Zong. Carbonation treatment to repair the damage of repeatedly recycled coarse aggregate from recycled concrete suffering from coupling action of high stress and freeze-thaw cycles. *Construction and Building Materials*, Volume 349, 2022, 128688. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128688>.

Izoret, L., Pernin, T., Potier, J. M., & Torrenti, J. M. (2023). Impact of Industrial Application of Fast Carbonation of Recycled Concrete Aggregates. *Applied Sciences*, 13(2), 849. <https://doi.org/10.3390/app13020849>

Etxeberria M., Marí A. R., Vázquez E. (2007). Recycled aggregate concrete as structural material. *Materials and structures*, 40(5), pp.529-541.

- Silva R. V., De Brito J., Dhir R. K. The influence of the use of recycled aggregates on the compressive strength of concrete: A review. *Eur J Environ Civ Eng.* 2015; 19, pp. 25-849. <https://doi.org/10.1080/19648189.2014.974831>
- Omary S, Ghorbel E, Wardeh G. Relationships between recycled concrete aggregates characteristics and recycled aggregates concretes properties. *Construct Build Mater.* 2016; 108:163–174. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.042>.
- Bai G., Zhu C., Liu C., Liu B. (2020). An evaluation of the recycled aggregate characteristics and the recycled aggregate concrete mechanical properties. *Construction and building materials*, 240, 117978.
- Tošić N., Torrenti J. M., Sedran T., Ignjatović I. (2021). Toward a codified design of recycled aggregate concrete structures: Background for the new fib Model Code 2020 and Eurocode 2. *Structural Concrete*, 22(5), 2916-2938.
- Wang B., Yan L., Fu Q., Kasal B. (2021). A comprehensive review on recycled aggregate and recycled aggregate concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 171, 105565.
- Zhan B.; Poon, C.S.; Liu Q.; Kou, S.C.; Shi, C. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. *Constr. Build. Mat.* 2014, 67, 3–7.
- Pu Y.; Li L.; Wang Q.; Shi X.; Luan C.; Zhang G.; Fu L.; El-Fatah Abomohra A. Accelerated carbonation technology for enhanced treatment of recycled concrete aggregates: A state-of-the-art review. *Constr. Build. Mat.* 2021, 282, 122671
- Zajac, Maciej, et al. "Phase assemblage and microstructure of cement paste subjected to enforced, wet carbonation." *Cement and Concrete Research* 2020, 130
- Li Liang, Min Wu. An overview of utilizing CO₂ for accelerated carbonation treatment in the concrete industry. *Journal of CO₂ Utilization* 60 (2022)
- Xiao J., Zhang H., Tang Y., Deng Q., Wang D., Poon, C. S. (2022). Fully utilizing carbonated recycled aggregates in concrete: Strength, drying shrinkage and carbon emissions analysis. *Journal of Cleaner Production*, 377, 134520.
- Winnefeld F., Leemann A., German A., Lothenbach B. (2022). CO₂ storage in cement and concrete by mineral carbonation. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100672.
- Skocek J., Zajac M., Ben Haha M. (2020). Carbon Capture and Utilization by mineralization of cement pastes derived from recycled concrete. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.
- Tam V. W., Butera A., Le K. N., Li W. (2020). Utilising CO₂ technologies for recycled aggregate concrete: A critical review. *Construction and Building Materials*, 250, 118903.
- Sereng, M.; Djerbi, A.; Metalssi, O.O.; Dangla, P.; Torrenti, J.-M. Improvement of Recycled Aggregates Properties by Means of CO₂ Uptake. *Appl. Sci.* 2021, 11, 6571. <https://doi.org/10.3390/app11146571>
- Jean Michel Torrenti, Ouali Amiri, Laury Barnes-Davin, Frédéric Bougrain, Sandrine Braymand, Bogdan Cazaciu, Johan Colin, Amaury Cudeville, Patrick Dangla, Assia Djerbi, Mathilde Doutreleau, Adelaïde Feraille, Marielle Gueguen, Xavier Guillot, Yunlu Hou, Laurent Izoret, Yvan-Pierre Jacob, Jena Jeong, Jean David Lau Hiu Hoong, Pierre-Yves Mahieux, Jonathan Mai-Nhu, Heriberto Martinez, Vincent Meyer, Vincent Morin, Thomas Pernin, Jean-Marc Potier, Laurent Poulizac, Patrick Rougeau, Myriam Saadé, Lucie Schmitt, Thierry Sedran, Marie Sereng, Anthony Soive, Glaydson Symoes Dos Reys, Philippe Turcry. The FastCarb project: Taking advantage of the accelerated carbonation of recycled concrete aggregates. *Case Studies in Construction Materials*, volume 17, 2022, e01349. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01349>.
- Cole W. F., Kroone B.. Carbonate minerals in hydrated Portland cement, *Nature* 184 (1959) BA57.
- Sledgers P. A., Rouxhet P. G. Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 6 (1976) 381–388.

- Auroy M., Poyet S., Le Bescop P., Torrenti J. M., Charpentier T., Moskura M., Bourbon X. (2018). Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research*, 109, 64-80.
- Tai, C.Y., and Chen, F.-B. (1998). Polymorphism of CaCO₃, precipitated in a constant-composition environment. *AIChE Journal*, 44, pp. 1790-1798. <https://doi.org/10.1002/aic.690440810>
- Drouet E., Poyet S., Le Bescop P., Torrenti, J. M., Bourbon, X. (2019). Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature. *Cement and Concrete Research*, 115, 445-459.
- Morandeau, A., Thiery, M., & Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and CSH in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, 56, 153-170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>
- Kaddah F., Ranaivomanana H., Amiri O., Rozière E. (2022). Accelerated carbonation of recycled concrete aggregates: Investigation on the microstructure and transport properties at cement paste and mortar scales. *Journal of CO₂ Utilization*, 57, 101885.
- Haque, F., Santos, R. M., Chiang, Y. W. Using nondestructive techniques in mineral carbonation for understanding reaction fundamentals, *Powder Technol.* 2019, 357, 134-148.
- Bensted, J. Uses of Raman spectroscopy in cement chemistry. *J. Am. Ceramic Soc.* 1976, 59 (3-4), 140-143.
- Bensted, J. Raman spectral studies of carbonation phenomena, *Cement and Concrete Research*. 1977, 7 (2), 161-164.
- Kontoyannis C. G., Vagenas N. V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, 125 (2000) 251-255.
- Martinez-Ramirez S., Sanchez-Cortes S., Garcia-Ramos J. V., Domingo C., Fortes C., Blanco-Varela M. T. Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar. *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 2063-2068.
- Renaudin G., Segni R., Mentel D., Nedelec J.-M., Leroux F., Taviot-Gueho C. A Raman study of the sulfated cement hydrates: ettringite and monosulfoaluminate. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 5, 3 (2007) 299-312.
- Corvisier J., Brunet F., Fabbri A., Bernard S., Findling N., Rimmelé G., Barlet-Gouédard V., Beyssac O., Goffé B. Raman mapping and numerical simulation of calcium carbonates distribution in experimentally carbonated Portland cement cores. *European Journal of Mineralogy*, 22, 1 (2010) 63-74.
- Ševčík R., Mádrová P., Sotiriadis K., Pérez-Estébanez M., Viani A., Šašek P. Micro-Raman spectroscopy investigation of the carbonation reaction in a lime paste produced with a traditional technology. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47 (2016) 1452-1457.
- Marchetti M., Mechling J.-M., Diliberto C., Brahim M.-N., Trauchessec R., Lecomte A., Bourson P. Portable quantitative confocal Raman spectroscopy: non-destructive approach of the carbonation chemistry and kinetics. *Cement and Concrete Research*, volume 139, January 2021, pp. 106280. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106554>
- Marchetti M., Mechling J.-M., Janvier-Badosa S., Offroy M. Benefits of Chemometric and Raman Spectroscopy Applied to the Kinetics of Setting and Early Age Hydration of Cement Paste. 2023, 77, 1, pp. 37-52. <https://doi.org/10.1177/00037028221135065>.
- Srivastava S., Garg N. Tracking spatiotemporal evolution of cementitious carbonation via Raman imaging. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2022, 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.6483>
- Brahim M.-N., Mechling J.-M., Janvier-Badosa S., Marchetti M. Early stage ettringite and monosulfoaluminate carbonation investigated by in situ Raman spectroscopy coupled with principal component analysis, *Materials Today Communications*, 2023, 105539. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105539>.

- Richardson, I. G., Skibsted, J., Black, L., Kirkpatrick, R. J. Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy. *Advances in Cement Research*. 2010, 22 (4), 233-248. *Cement and Concrete Research*. 1994, 24 (5), 959-965.
- Martínez-Ramírez S., Fernández-Carrasco L. Carbonation of ternary cement systems. *Construction and Building Materials*, 27, 1, 2012, pp. 313-318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.043>.
- Martínez-Ramírez S., Gutierrez-Contreras R., Husillos-Rodriguez N., Fernández-Carrasco L. In-situ reaction of the very early hydration of C3A-gypsum-sucrose system by Micro-Raman spectroscopy. *Cement and Concrete Composites*, 73, 2016, pp. 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.020>.
- Mi T., Li Y., Liu W., Li W., Long W., Dong Z., Gong Q., Xing F., Wang Y.. Quantitative evaluation of cement paste carbonation using Raman spectroscopy. *npj Mater Degrad* 5, 35 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00181-6>
- Wehrmeister U., Soldati A. L., Jacob D. E., Häger, T., Hofmeister, W. (2010), Raman spectroscopy of synthetic, geological and biological vaterite: a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.*, 41: 193-201. <https://doi.org/10.1002/jrs.2438>
- Ševčík R., Mácová P. Localized quantification of anhydrous calcium carbonate polymorphs using micro-Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, volume 95, 2018, pp. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.12.005>.
- Kramer, K. *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis*; CRC Press, 1988.
- Jackson, J. E. *A User's Guide to Principal Components*; John Wiley & Sons., 2003.
- Brereton, R. G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and chemical Plant*; John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- Brereton, R. G. *Applied Chemometrics for Scientists*; John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- Ruckebusch, C. *Data Handling in Science and Technology, Volume 30 Resolving spectral mixtures*; Elsevier, 2016
- Offroy, M., Moreau, M., Sobanska, S., Milanfar, P., Duponchel, L. Pushing back the limits of Raman imaging by coupling super-resolution and chemometrics for aerosols characterization. *Scientific Reports*. 2015, 5, 12303. DOI: 10.1038/srep1230.
- Haouchine M., Biache C., Lorgeoux C., Faure P., Offroy M. Handle Matrix Rank Deficiency, Noise, and Interferences in 3D Emission-Excitation Matrices: Effective Truncated Singular-Value Decomposition in Chemometrics Applied to the Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds. *ACS Omega*, 2022, 7 (27), pp. 23653-23661. DOI: 10.1021/acsomega.2c02256
- Urmos J., Sharma S. K., Mackenzie F. T. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 1991, 76, pp. 641-646.
- Gauldie R. W., Sharma S. K., Volk E. Micro-Raman Spectral Study of Vaterite and Aragonite Otoliths of the Coho Salmon, *Oncorhynchus kisutch*. *Camp, Biochem. Physiol.* 1997, volume 118A, 3, pp. 753-757.
- Gabrielli, C., Jaouhari, R., Joiret, S. and Maurin, G. (2000), In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite. *J. Raman Spectrosc.*, 31: 497-501. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200006\)31:6<497::AID-JRS563>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200006)31:6<497::AID-JRS563>3.0.CO;2-9)
- Kontoyannis C. G., Vagenas N. V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, 2000, 125, pp. 251-255.
- Garbev K., Stemmermann P., Black L., Breen C., Yarwood J., Gasharova B. Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air - a Raman spectroscopic study. Part I: fresh phases, *J. Am. Soc.*, 2007, 90 (3), pp. 900-907.
- Black L., Breen C., Yarwood J., Garbev K., Stemmermann P., Gasharova B. Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air - a Raman spectroscopic study. Part II: carbonated phases, *J. Am. Soc.* 2007, 90 (3), pp. 908-917.

- Soldati A. L., Jacob D. E., Wehrmeister U., Hofmeister W. Structural characterization and chemical composition of aragonite and vaterite in freshwater cultured pearls. *Mineralogical Magazine*, April 2008, volume 72 (2), pp. 579–592.
- Cruz J. A., Sánchez-Pastor N., Gigler A. M., Fernández-Díaz L. Vaterite Stability in the Presence of Chromate, *Spectroscopy Letters*, 2011, 44, 7-8, pp. 495-499. <http://dx.doi.org/10.1080/00387010.2011.610408>
- De La Pierre M., Carteret C., Maschio L., André E., Orlando R., Dovesi R. The Raman spectrum of CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study. *J. Chem. Phys.*, 2014, 140, 164509. <https://doi.org/10.1063/1.4871900>
- Donnelly F. C., Purcell-Milton F., Framont V., Cleary O., Dunne P. W., Gun'ko Y. K. Synthesis of CaCO₃ nano- and micro-particles by dry ice carbonation. *Chem. Commun.*, 2017, 53, 6657. <https://doi.org/10.1039/C7CC01420A>.
- Yue Y., Wang J. J., Muhammed Basheer P. A., Boland J. J., Bai Y. Characterisation of carbonated Portland cement paste with optical fibre excitation Raman spectroscopy. *Construction and Building Materials*, 2017, 135, pp. 369-376.
- Yue Y., Wang J. J., Muhammed Basheer P. A., Boland J. J., Bai Y. A Raman spectroscopy based optical fibre system for detecting carbonation profile of cementitious materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257, pp. 635-649.
- Djerbi A. Effect of recycled coarse aggregate on the new interfacial transition zone concrete. *Construction and Building Materials*, 190, 2018, pp. 1023-1033. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.180>.
- Torréns-Martín D., Fernández-Carrasco L., Martínez-Ramírez S., Ibáñez J., Artús L., Matschei T. Raman spectroscopy of anhydrous and hydrated calcium aluminates and sulfoaluminates. *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3589–3595, <https://doi.org/10.1111/jace.12535>.
- Renaudin G., Segni R., Mentel D., Nedelec J.-M., Leroux F., Taviot-Gueho C. A Raman study of the sulfated cement hydrates: ettringite and monosulfoaluminate. *J. Adv. Concr. Technol.* 5 (2007) 299–312, <https://doi.org/10.3151/jact.5.299>.
- Black L., Breen C., Yarwood J., Deng C.-S., Phipps J., Maitland G. Hydration of tricalcium aluminate (C₃A) in the presence and absence of gypsum studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *J. Mater. Chem.* 16 (2006), pp. 1263-1272. <https://doi.org/10.1039/B509904H>.
- Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle, *Spectroscopies vibrationnelles*, Éditions des archives contemporaines, 2020.
- Martinez-Ramirez S., Frías M., Domingo C. Micro-Raman spectroscopy in white portland cement hydration: long-term study at room temperature, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006), pp. 555-561. <https://doi.org/10.1002/jrs.1428>.
- Wang Y.-W., Kim Y.-Y., Christenson H. K., Meldrum F. C. A new precipitation pathway for calcium sulfate dihydrate (gypsum) via amorphous and hemihydrate intermediates. *Chem. Commun.* 48 (2012) 504–506, <https://doi.org/10.1039/C1CC14210K>.
- Wang M., Ji L., Niu S., Yang J., Tang B., Ni J., Shao C., Zhang X., Yang X. Fiber arrangement endow compression resistance of the mantis shrimp hammer-like appendage. *J. Mater. Res. Technol.* 21 (2022) 3169–3180, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.112>.
- Black L. Raman spectroscopy of cementitious materials, in: J. Yarwood, R. Douthwaite, S. Duckett (Eds.), *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, pp. 72–127, <https://doi.org/10.1039/b715000h>.
- Gabrielli C., Jaouhari R., Joiret S., Maurin G. In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite. *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 497–501, [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200006\)31:6<497::AID-JRS563>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200006)31:6<497::AID-JRS563>3.0.CO;2-9).