

4.1 Présentation des mesures et validation du protocole

Trois types de mesures ont été acquises au cours des expériences : analyse du taux de carbonatation de la fraction solide par DRX, enregistrement de la course du piston de la presse et détermination de l'évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur. Une courbe d'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite a été déterminée à partir de chaque jeu de données. La comparaison de ces courbes permettra de discuter de la pertinence de notre approche expérimentale.

Nous illustrerons nos propos par des résultats issus de runs de carbonatation de P_1 et P_2 . Les différences de comportement entre les deux expériences ne seront pas abordées pour l'instant, elles feront l'objet de la section suivante.

4.1.1 Mesure du taux de carbonatation de la fraction solide

La mesure de l'évolution du taux de carbonatation de la fraction solide provient de l'analyse DRX des 74 runs de carbonatation effectués au cours des expériences P_1 , P_2 et P_3 (cf. Tab. A.1 en annexe). À titre d'exemple, la figure 4.1 présente le diagramme de la fraction solide d'un run de 2 minutes pour l'expérience P_1 à 200°C .

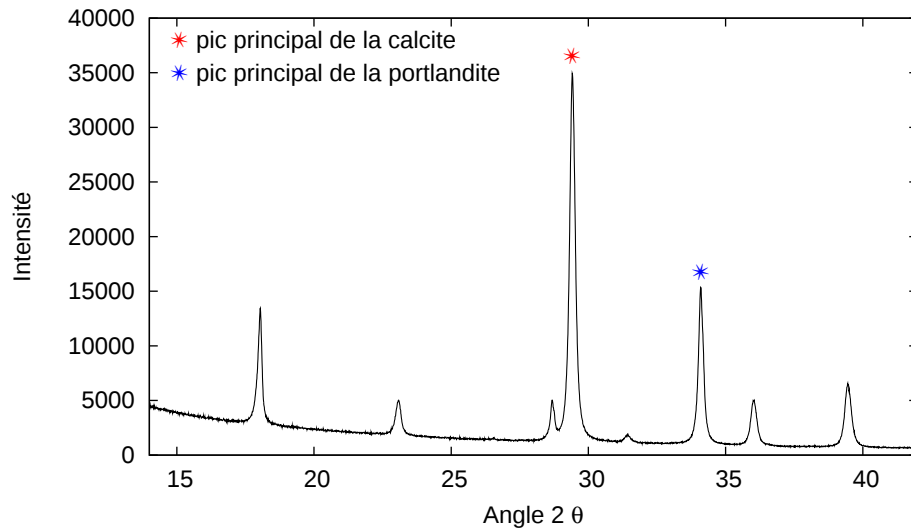


FIG. 4.1 – Diagrammes DRX de la fraction solide d'un run de 2 minutes de l'expérience P_1 à 200°C . Le taux de carbonatation de cet échantillon a été déterminé par la fonction d'étalonnage reliant la surface du pic principal de la calcite à la concentration des phases du mélange (cf. Chap. 2).

Pour chacun de ces runs, le taux de carbonatation a été déterminé par une méthode de quantification basée sur la mesure de la surface des pics de diffraction principaux de la calcite et de la portlandite (cf. Chap. 2). Nous avons vérifié au préalable qu'aucune des poudres analysées ne présentait d'autres phases cristallines : c'est là une condition nécessaire à l'utilisation des courbes d'étalonnage construites à partir du mélange binaire portlandite-calcite.

Remarquons qu'aucune trace d'aragonite n'a été décelée dans l'ensemble des diagrammes traités, contrairement aux résultats des expériences de [Regnault et al. \(2005\)](#) et [Jacquemet \(2006\)](#) qui associaient la carbonatation de la portlandite ou de phases cimentaires en présence d'un fluide CO_2 pauvre en eau à une précipitation secondaire d'aragonite. La relation directe entre carbonatation en milieu anhydre ou pauvre en eau et précipitation d'aragonite n'est donc pas aussi évidente. Une explication peut être recherchée dans la composition du fluide réactionnel. La portlandite est la seule phase au contact du CO_2 , alors que pour les expériences citées plus haut, plusieurs minéraux réagissent de concert : ciment pour les travaux de [Jacquemet \(2006\)](#), phases pures, isolées dans les différents compartiments du réacteur, mais au contact du même fluide réactionnel pour les expériences de [Regnault et al. \(2005\)](#) (cf. Chap 1).

La figure 4.2 montre le résultat de l'analyse quantitative DRX pour l'ensemble des runs de l'expérience P_1 à 200°C : la mesure du taux de carbonatation de chaque échantillon est représentée en fonction de la durée de la réaction. Ce graphique traduit l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite *mesuré par l'analyse DRX de la fraction solide*.

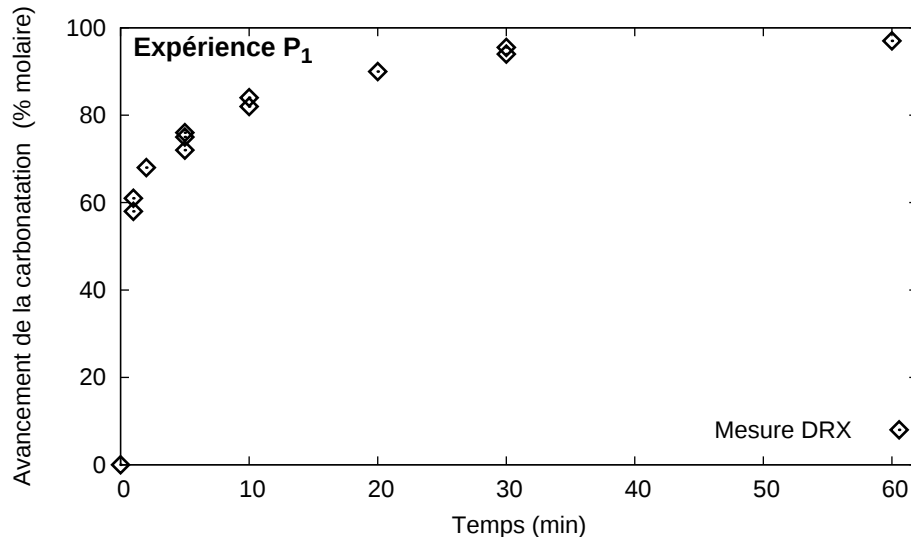


FIG. 4.2 – Avancement de la carbonatation de la portlandite au cours de l'expérience P_1 à 200°C . Les points représentent la mesure DRX du taux de carbonatation de la fraction solide. L'erreur de la mesure, inférieure à 1% (cf. Chap.2), est comprise dans la taille du symbole.

Reproductibilité de l'expérience

L'ensemble des réplicats, effectués à 1, 5, 10 et 30 minutes pour P_1 , est représenté sur la figure 4.2. À première vue, la reproductibilité de l'expérience est bonne. Comme il n'est pas réaliste de calculer une dispersion au sens statistique du terme avec, au maximum, trois réplicats pour un temps de réaction donné, nous avons estimé la reproductibilité par la valeur de l'écart maximal entre les points qui ont été répliqués.

Sur l'ensemble des expériences P_1 - P_3 , l'écart absolu est compris entre 1.1 et 4.2 % de carbonatation. Pour les runs de courte durée (1 min), à partir desquels sera déterminée la cinétique initiale de la réaction, l'écart moyen relevé est de l'ordre de 3%. (cf. Tab. B.1 en annexe).

4.1.2 Mesure de la consommation de CO_2

La consommation de CO_2 a été calculée à partir de l'enregistrement de l'avancée du piston au cours de la carbonatation. Il ne s'agit pas d'une mesure directe : trois opérations sont nécessaires pour convertir l'enregistrement brut de déplacement en courbe d'avancement de la consommation de CO_2 .

Soustraction de la phase de chargement de la cellule

La figure 4.3 présente le déplacement du piston enregistré au cours d'un run de l'expérience P_1 à 200°C . La mesure débute au moment de l'ouverture de la vanne d'injection : le déplacement comprend donc aussi bien la quantité de CO_2 initialement injectée

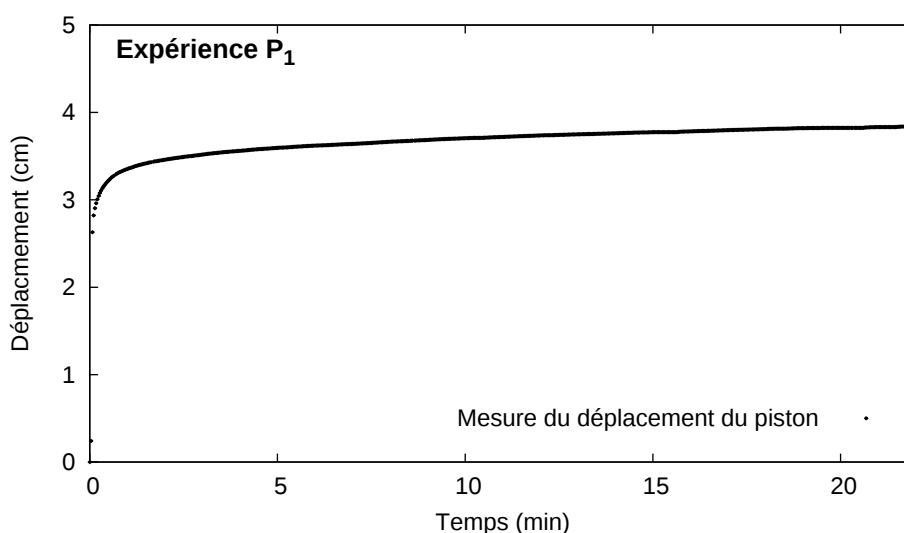


FIG. 4.3 – Enregistrement de l'avancée du piston au cours d'un run de l'expérience P_1 à 200°C . Le déplacement est mesuré toutes les 2 secondes.

pour « remplir » la cellule (part du chargement), que la consommation de CO_2 causée par la carbonatation (part de la réaction).

Il faut donc extraire du déplacement total la part due au chargement en CO_2 du réacteur :

$$\text{dplct}_{\text{réaction}} = \text{dplct}_{\text{total}} - \text{dplct}_{\text{chargement}}$$

Le déplacement imputable au chargement de la cellule a été mesuré par le biais d'expériences d'injection à blanc, c'est-à-dire sans portlandite dans le réacteur, mais aux mêmes conditions de pression, de température et de teneur en eau. Le volume occupé par la portlandite a été remplacé par un volume équivalent de sable de Fontainebleau. La silice peut être considérée comme totalement inerte au contact du CO_2 sur des temps aussi courts que quelques minutes.

La figure 4.4 illustre l'opération précédemment décrite : le déplacement du piston, lié à la carbonatation de la portlandite, représente la différence entre le déplacement enregistré au cours de la réaction et le déplacement enregistré au cours des tests de chargement.

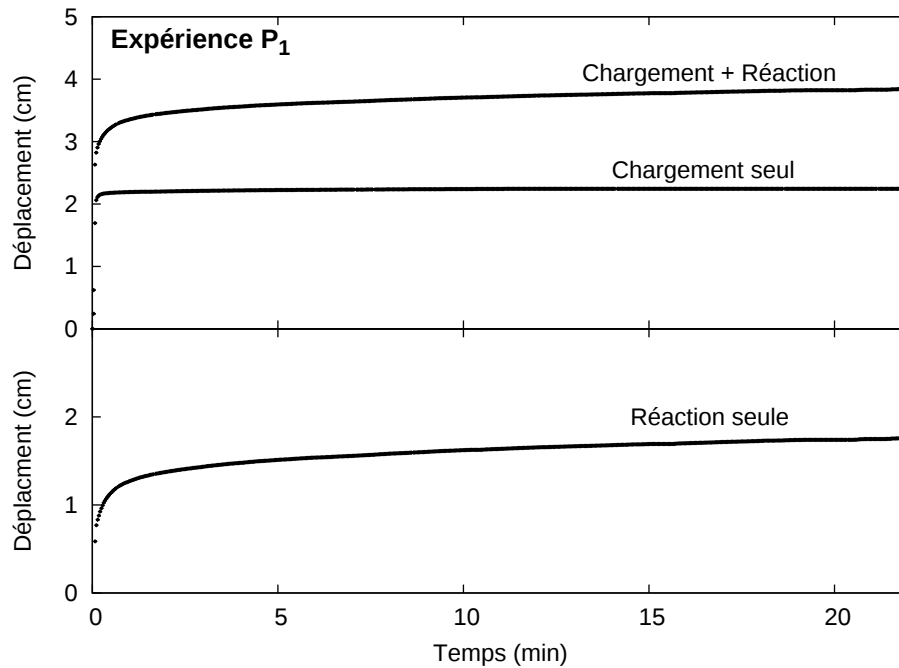


FIG. 4.4 – Illustration de la soustraction de la phase de chargement pour l'expérience P₁ à 200°C. Le déplacement causé par la réaction de carbonatation de la portlandite (réaction seule), est donné par la différence entre le déplacement total enregistré au cours de la réaction (chargement + réaction) et le déplacement enregistré au cours des tests de chargement (chargement seul).

Conversion du déplacement du piston en flux de CO₂ injecté

Le conversion entre déplacement du piston et flux de CO₂ injecté dans le réacteur est immédiate. Elle est donnée par :

$$n_{\text{CO}_2\text{inj}}(t) = \text{dplct}(t) \times \pi \frac{D^2}{4} \times \rho_{\text{CO}_2}$$

où $n_{\text{CO}_2\text{inj}}$ désigne le nombre de moles injectées dans la presse, dplct , la distance parcourue par le piston, D , le diamètre interne de la presse et ρ_{CO_2} , la densité molaire du CO₂ dans la presse.

On obtient alors la courbe de la figure 4.5 représentant le flux de CO₂ injecté dans la cellule imputable à la réaction de carbonatation de la portlandite.

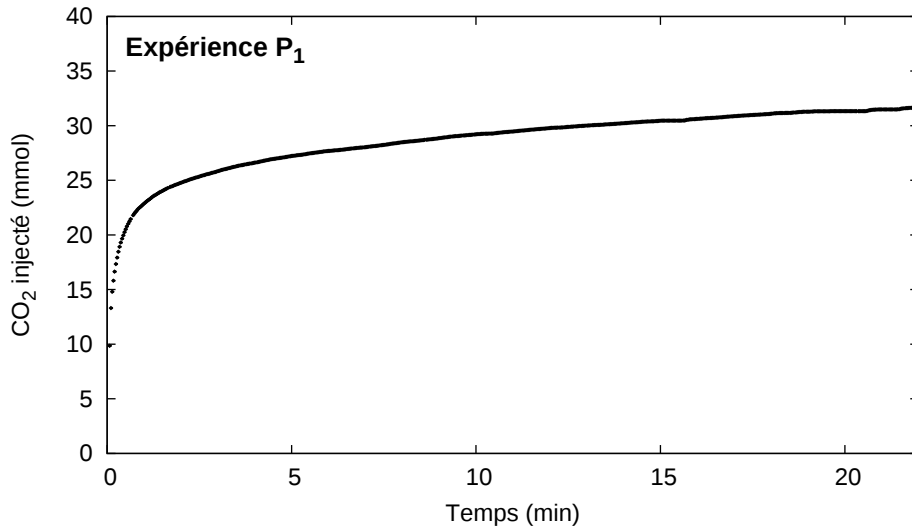


FIG. 4.5 – Flux de CO₂ injecté dans la cellule pour compenser la consommation de CO₂ causée par la réaction de carbonatation.

Conversion du flux de CO₂ injecté en avancement de la réaction

À ce stade, nous ne disposons pas encore de l'avancement de la consommation du CO₂ au cours de la carbonatation. Comme nous l'avons exposé au cours du chapitre 3, le flux injecté dans la cellule pour maintenir la pression constante, ne représente pas directement la consommation. Il dépend de l'état de phase (compensation partielle du CO₂ consommé par de l'eau vapeur et/ou dissolution du CO₂ dans la phase liquide) et de l'évolution de la densité molaire du mélange CO₂-H₂O dans le réacteur pendant la réaction.

Le modèle développé au chapitre 3 permet de relier, l'avancement de la carbonatation au flux compensatoire de CO₂. La figure 4.6 illustre le résultat du calcul. Ce graphique

traduit l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite *découlant de l'enregistrement de la course du piston*.

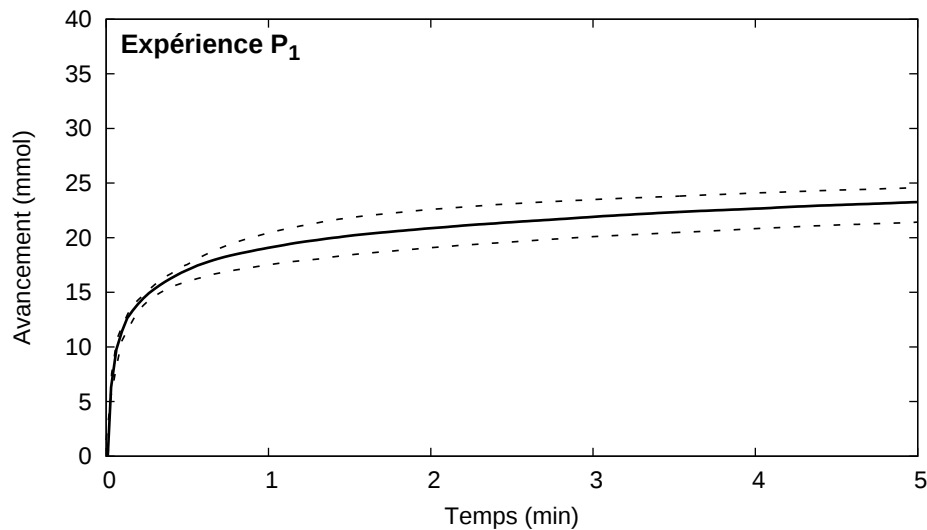


FIG. 4.6 – Avancement de la consommation de CO_2 au cours de la carbonatation pour l'expérience P_1 à 200°C . Les courbes en pointillés représentent le domaine de dispersion de l'ensemble des runs.

Reproductibilité de l'expérience

Le déplacement du piston de la presse a été mesuré au cours de chaque run de carbonatation. Un tiers des enregistrements cependant a été rejeté en raison de problèmes matériels (surpression dans le manomètre) empêchant une mise en pression directe : la phase de chargement est alors effectuée en deux temps et ne peut donc être extraite par la méthode exposée ci-dessus. La figure 4.7 illustre le phénomène : le ressaut enregistré au cours des premières secondes de la réaction est dû au réajustement manuel de la pression.

Les runs retenus attestent de la bonne reproductibilité de la course du piston au cours de la réaction. La figure 4.6 représente le domaine de dispersion de l'expérience P_1 . L'évolution au cours des premières secondes est très bien reproduite. Ce point est important car la cinétique de carbonatation sera mesurée à l'origine de la courbe d'avancement. En revanche, pour des vitesses de réaction plus lentes, la variabilité augmente.

Deux sources de variabilité ont été identifiées. La première est liée à la surface réactive de la portlandite qui ne suit pas exactement la même évolution pour tous les runs. La seconde est d'ordre matériel et concerne les forces de frottement du piston dans la presse. Elles se font d'autant plus ressentir que la vitesse est lente et qu'elle peut varier d'une expérience à l'autre suivant le positionnement et l'ajustement des joints du piston.

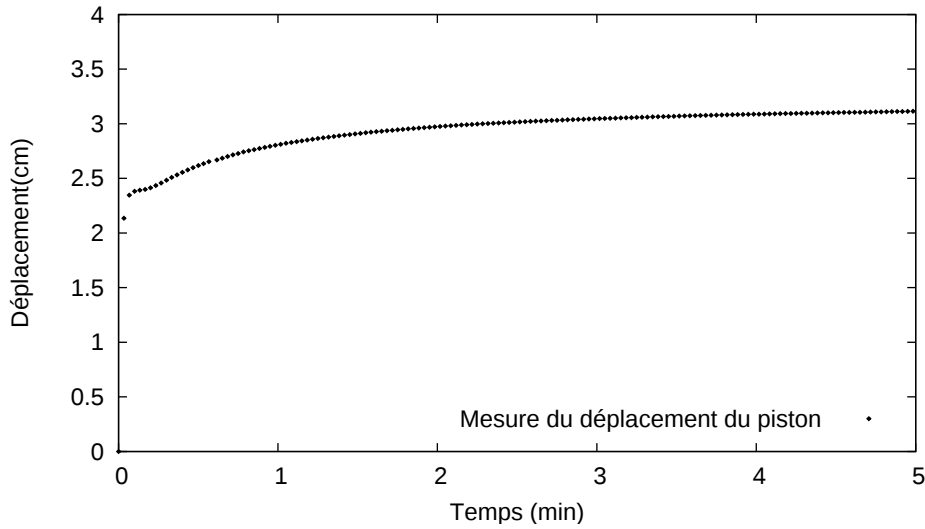


FIG. 4.7 – Exemple de courbe de déplacement rejetée. La pression est imposée en deux temps : la phase de chargement n’est pas bien contrôlée et ne peut donc être soustraite du déplacement total.

4.1.3 Mesure de la production d’eau

La troisième approche consiste à mesurer l’évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur. Cette mesure concerne uniquement l’expérience P_2 et le début de P_3 : elle n’apporte aucune information dès lors que l’équilibre liquide-vapeur est établi, les compositions des phases liquide et vapeur sont alors fixées. Cinq runs de 30 minutes à 200°C ont été dédiés à l’acquisition de ces données. L’analyse en chromatographie gazeuse des échantillons prélevés fournit la composition de la phase vapeur. Le modèle thermodynamique développé au chapitre 3 permet ensuite de convertir les fractions molaires en nombre de moles. La figure 4.8 montre l’un des profils obtenus. Son allure est très différente des précédentes courbes d’avancement, nous verrons pourquoi dans le paragraphe suivant.

4.1.4 Comparaison des mesures et validation du protocole

Nous disposons désormais de trois courbes d’avancement représentant la réaction de carbonatation de la portlandite : la première décrit l’évolution du taux de carbonatation de la fraction solide, la seconde, la consommation de CO_2 , la troisième, la production d’eau. Reste à vérifier que l’avancement mesuré concorde pour les trois approches. Nous avons choisi le taux de carbonatation de la fraction solide comme point de référence car il s’agit d’une mesure directe et sûre dont la répétabilité a été particulièrement vérifiée lors de la mise en place du protocole (cf. Chap. 2). La méthode de comparaison consiste à simuler le flux compensatoire de CO_2 et l’évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur correspondant à la courbe d’avancement « DRX », puis à confronter

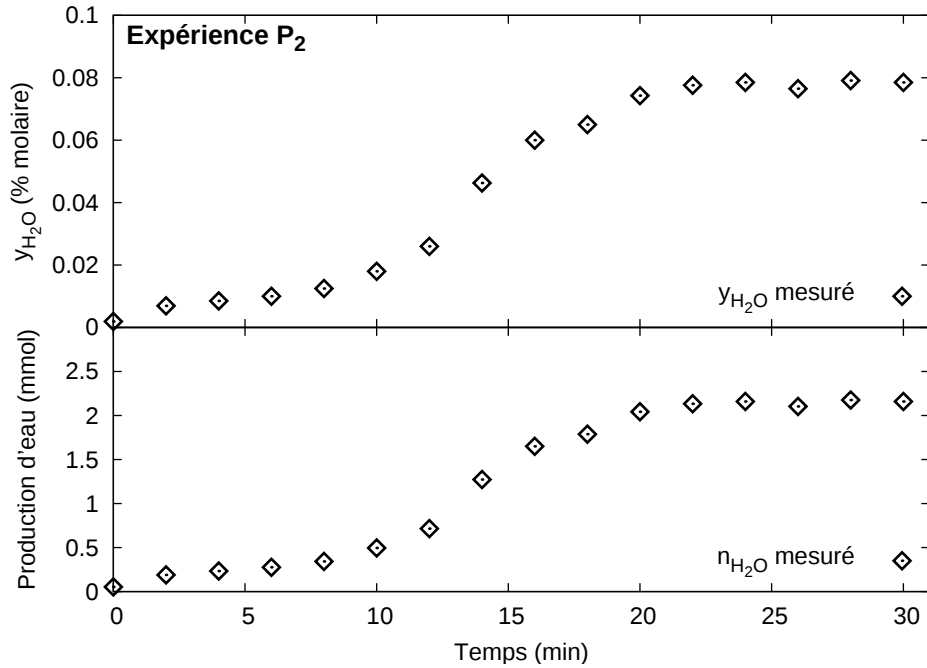


FIG. 4.8 – Évolution de la teneur en eau de la phase vapeur au cours de l'expérience P_2 à 200°C . La figure du haut représente l'évolution de la fraction molaire d'eau dans la phase vapeur, celle du bas, l'évolution du nombre de moles d'eau correspondant. L'erreur de la mesure, de l'ordre de 2%, est comprise dans la taille du symbole.

ces simulations aux mesures expérimentales. Les prédictions sont calculées à l'aide du modèle développé au chapitre 3. La figure 4.9 présente les résultats de ces simulations pour l'expérience P_2 à 200°C .

Cas du flux compensatoire de CO_2

La figure 4.10 compare les flux compensatoires de CO_2 mesurés au cours de l'expérience et simulés à partir de la courbe d'avancement référence (taux de carbonatation de la fraction solide).

Pour P_1 comme pour P_2 , la corrélation entre avancement du taux de carbonatation et avancement de la consommation de CO_2 est très bonne. Cette figure illustre également le fait que la DRX donne une information ponctuelle, alors que l'enregistrement du déplacement du piston est continu. Ce point sera particulièrement important lors de la détermination de la vitesse initiale : le suivi de la consommation de CO_2 permet d'intercepter les premiers instants de la réaction ignorés par l'approche DRX.

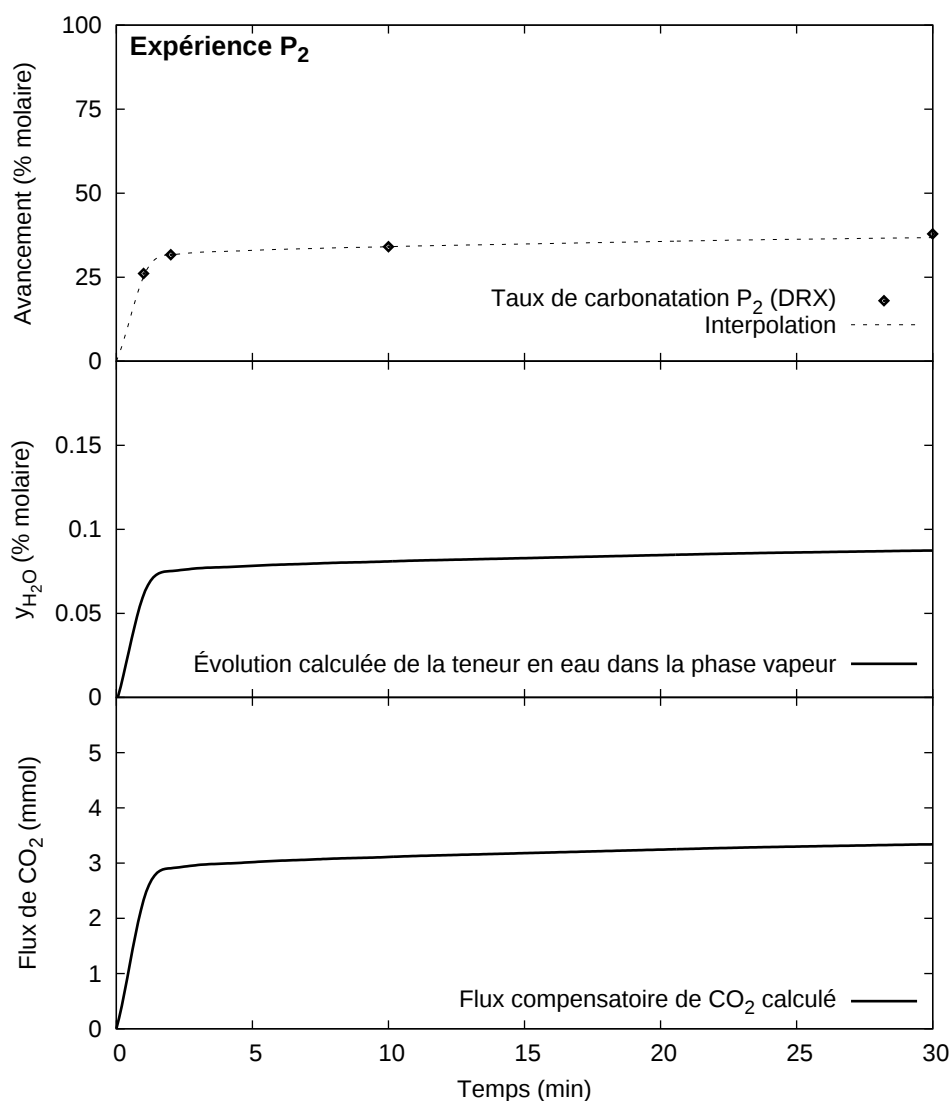


FIG. 4.9 – Simulation de l'évolution de la teneur en eau et du flux compensatoire de CO_2 de l'expérience P_2 à 200°C . Ces courbes sont calculées à partir de l'avancement « référence » issu de la mesure DRX du taux de carbonatation (figure du haut).

Cas de l'évolution de la teneur en eau

La comparaison entre mesure et simulation de l'évolution de la teneur en eau est représentée par la figure 4.11. La corrélation est mauvaise. L'avancement final de la réaction est bien rendu, mais le comportement dynamique n'est pas mesuré.

L'évolution de la composition du fluide réactionnel décrit un avancement en « S », signe d'un retard apparent de la production d'eau. Ce comportement est vraisemblablement à relier avec la qualité de l'homogénéité du fluide dans la cellule. Au cours

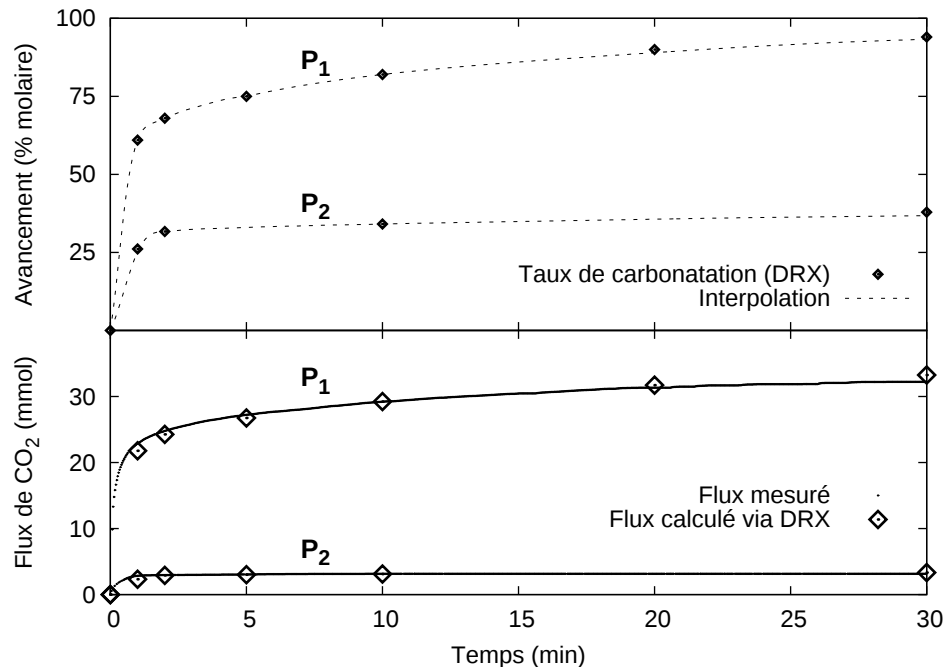


FIG. 4.10 – Comparaison entre le flux compensatoire de CO_2 mesuré (piston) et le flux simulé à partir de l'avancement du taux de carbonatation (DRX).

des premières minutes, marquées par des vitesses de réaction rapides, le mélange CO_2 - H_2O n'a pas le temps de s'homogénéiser. De ce fait, la mesure de la composition sous-estime grandement la teneur en eau du fluide. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les prélèvements sont effectués au sommet du réacteur, alors que l'eau est produite au fond, au sein de la poudre. En revanche, quand la vitesse de la réaction ralentit, le mélange a le temps de s'homogénéiser et la teneur en eau concorde avec l'avancement du taux de carbonatation de la fraction solide.

Remarque Notre réacteur ne présente pas de dispositif de mélange mécanique du fluide afin de ne pas disperser la poudre. Le capillaire de prélèvement et le ROLSITM sont en effet très sensibles à toute intrusion de corps solides. Nous avons donc opté pour un mélange par convection en appliquant un gradient de température de l'ordre de 3°C entre le haut et le bas de la cellule. Cette méthode, cependant, n'a apparemment pas été suffisante pour homogénéiser le fluide pour des vitesses de réaction rapides.

Validation du protocole expérimental

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les trois approches envisagées permettaient de mesurer indépendamment l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite.

Deux types de mesures sont particulièrement intéressants : celles du taux de carbo-

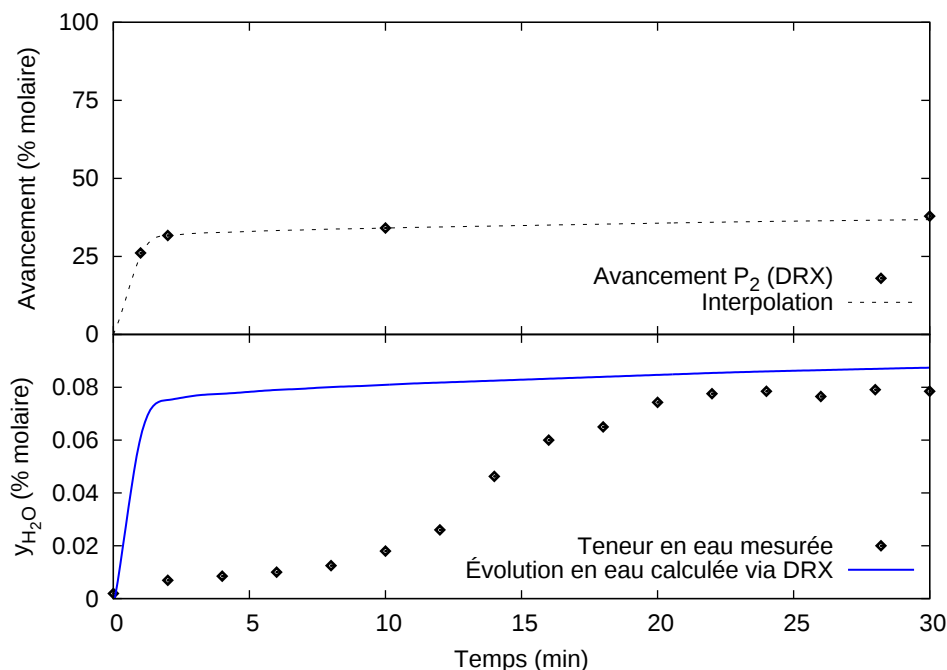


FIG. 4.11 – Comparaison entre l'évolution de la teneur en eau mesurée (CG) et l'évolution simulée à partir de l'avancement du taux de carbonatation (DRX).

natation de la fraction solide et celle de la consommation de CO_2 . L'intérêt de notre protocole est pleinement démontré à travers ce couple de données. D'une part, elles sont concordantes et renforcent de ce fait la validité des cinétiques qui en découleront. D'autre part, elles sont complémentaires : la mesure de la consommation de CO_2 permet d'intercepter plus finement que l'approche DRX l'avancement au cours des premiers instants de la réaction.

La mesure de la teneur en eau de la phase vapeur confirme l'avancement global de la réaction, mais n'enregistre pas la cinétique initiale pour une réaction aussi rapide. Elle pourrait cependant être appliquée avec succès pour étudier la réactivité en phase vapeur de minéraux hydratés présentant des cinétiques plus lentes : le phlogopite par exemple.

4.2 L'état de phase de l'eau : un paramètre clef pour le mode de réactivité

Avant de présenter les valeurs des cinétiques de carbonatation de la portlandite mesurées au cours de cette étude, nous allons discuter de la relation existant entre le mode de réactivité et l'état de phase de l'eau dans le fluide réactionnel. Les conditions de teneur en eau et d'équilibre de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour les expériences $\text{P}_1\text{-P}_3$ ont été choisies pour mettre en évidence cette relation. La carbonatation de la portlandite au cours de P_1 s'effectue en présence d'une phase riche en eau liquide. Le fluide

réactionnel de P_2 , en revanche, est composé exclusivement d'une phase vapeur. P_3 permet de faire le lien : les premiers instants de la réaction se déroulent en phase vapeur jusqu'à l'établissement de l'équilibre de phases marqué par l'apparition d'eau liquide. Nous détaillerons essentiellement les résultats obtenus à 200°C. À cette température, le domaine d'existence de la phase vapeur est beaucoup plus vaste qu'à 80 et 120°C : cela permet de se situer plus facilement d'un côté ou de l'autre de la ligne de démixtion (cf. Chap. 2). Nous avons toutefois placé en annexe l'ensemble des courbes d'avancement obtenues à 80 et 120°C à partir des mesures DRX du taux de carbonatation de la fraction solide (cf. annexe B).

4.2.1 Expérience P_1 : carbonatation en présence d'eau liquide

Au cours de l'expérience P_1 , en présence d'eau liquide, l'avancement de la carbonatation de la portlandite est marqué par une cinétique initiale très rapide (60% du minéral est consommé au cours de la première minute) et une réaction complète (97% du minéral est consommé après une heure de réaction). La figure 4.12 présente la courbe d'avancement tracée à partir des mesures DRX du taux de carbonatation de la fraction solide. Nous avons montré précédemment que l'allure de la courbe d'avancement qui découle du suivi de la consommation de CO_2 était similaire (cf. Fig. 4.10).

Une telle courbe d'avancement est la résultante de deux facteurs : la cinétique de la réaction de carbonatation et l'évolution de la surface réactive de la portlandite. La cinétique de la réaction ne peut être « lue » qu'à l'origine de la courbe. L'évolution de la surface réactive, liée à la consommation de la portlandite (complète dans le cas de P_1), est quant à elle, décrite par l'amortissement de la courbe. Nous verrons par la suite qu'étant très loin de l'équilibre chimique, l'effet sur la cinétique de la saturation de la solution vis-à-vis de la portlandite n'est pas visible.

À 80 et 120°C, le profil d'avancement suit les mêmes tendances : carbonatation rapide et presque complète après une heure de réaction (cf. annexe B). Il est à noter que l'effet de la température n'est visible sur la courbe d'avancement qu'au cours des premiers instants de la réaction. L'amortissement causé par la diminution de la surface réactive est comparable pour les trois températures.

L'observation en microscopie électronique à balayage de la fraction solide à différents temps de réaction est présentée dans la figure 4.13. Cet examen révèle que la fraction la plus fine de la portlandite initiale (cf. Fig 2.8) est entièrement consommée dès la première minute. Il ne subsiste que les plaquettes hexagonales, plus massives et mieux cristallisées. Les angles arrondis de ces dernières, témoins d'un phénomène de dissolution, dénotent toutefois qu'elles ont également réagi au cours de la première minute (cf. Fig 4.13 a, b et c). Ces éléments se carbonatent par la suite rapidement : à 5 minutes de réaction, des fantômes de tablettes hexagonales de portlandite, en cours de recristallisation, sont nettement visibles (cf. Fig 4.13 e), à 30 minutes, la portlandite semble avoir complètement disparu (cf. Fig 4.13 f).

Il a été difficile d'apercevoir la calcite pour les runs de 1 ou 2 minutes. Celle-ci représente pourtant une part importante de la poudre (60 à 70%), mais la taille des cristaux, extrêmement réduite, est hors des limites de résolution de l'appareil. Quelques

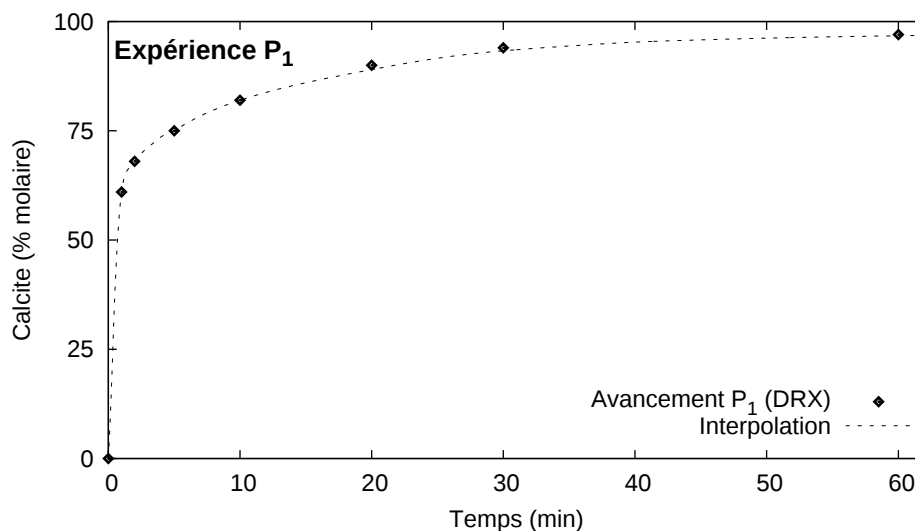


FIG. 4.12 – Avancement de la carbonatation de la portlandite pour l'expérience P₁ à 200°C. La cinétique initiale est rapide et la réaction est presque complète au bout d'une heure de réaction.

éléments toutefois, plaqués à la surface des tablettes de portlandite sont (presque) discernables. À partir de 5 minutes, la calcite devient bien observable : elle se développe en rhomboèdres réguliers de petite taille (100 nm) dans un premier temps (cf. Fig 4.13 d et e), puis en prismes pseudo-rhomboédriques de 1 à 2 μm de côté à partir de 30 minutes de réaction (cf. Fig 4.13 f).

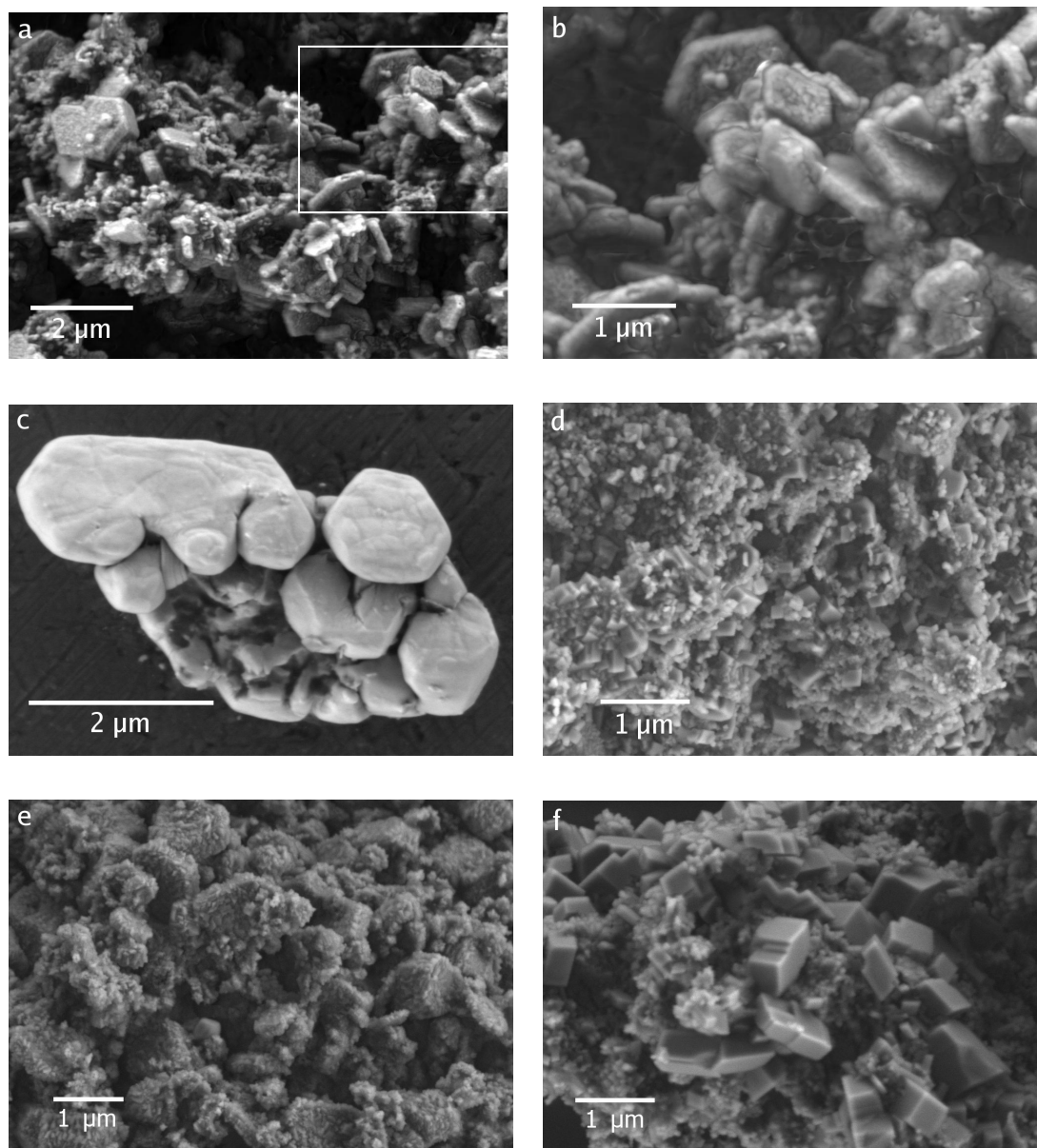


FIG. 4.13 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P_1 à 200°C : après une minute de réaction (a), (b) et (c) ; après 5 minutes (d) et (e) ; après 30 minutes (f). Les angles arrondis des petites plaquettes hexagonales (a) et (b), mais aussi des plus gros éléments (c), évoquent la dissolution de la portlandite dès la première minute de la réaction. La calcite est alors visible à la surface des tablettes de portlandite sous forme de minuscules cristaux (b). À 5 minutes, la calcite est omniprésente : elle est cristallisée en rhomboédres d'une centaine de nm de côté (d). Des fantômes de portlandite, en cours de recrystallisation, sont parfois conservés (e). Des cristaux de calcite plus épais ($1\text{ }\mu\text{m}$) apparaissent après 30 minutes de réaction (f).

4.2.2 Expérience P₂ : carbonatation en présence d'eau vapeur

La figure 4.14 présente la courbe d'avancement de la réaction au cours de l'expérience P₂ à 200°C. En présence d'une phase vapeur CO₂-H₂O, l'avancement de la carbonatation de la portlandite est initialement rapide, puis ralentit brusquement à partir de la deuxième minute de réaction. Il se stabilise alors vers 40% de taux de carbonatation. La valeur de ce plateau a été confirmée aussi bien par le suivi de la consommation de CO₂ (cf. Fig. 4.10), que par celui de la production d'eau (cf. Fig. 4.11).

À 120°C, le profil de la courbe d'avancement est comparable : la réaction s'arrête vers 40% de taux de carbonatation (cf. annexe B).

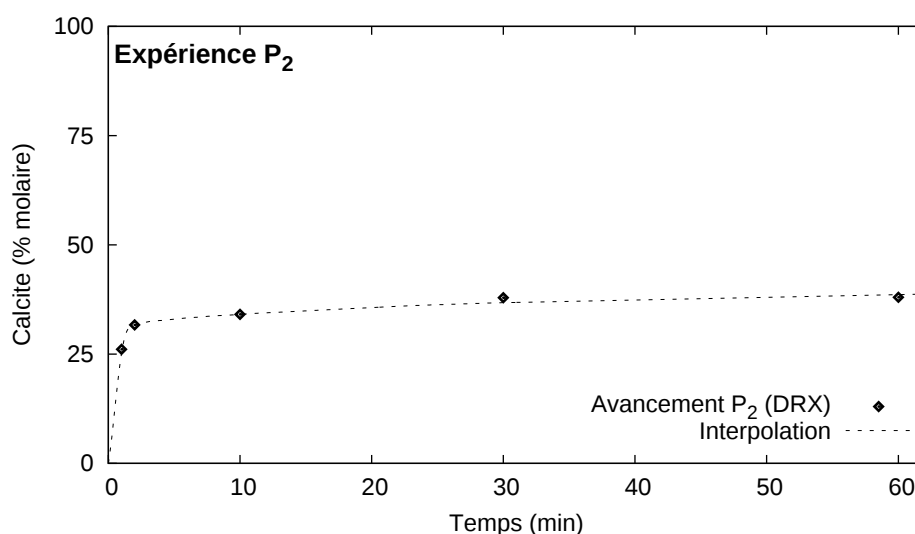


FIG. 4.14 – Avancement de la carbonatation de la portlandite pour l'expérience P₂ à 200°C. La cinétique initiale est rapide puis l'avancement se stabilise vers 40% de taux de carbonatation.

L'examen au MEB de la poudre révèle que, dès les premiers instants de la réaction (cf. Fig. 4.15 a), les grains de portlandite sont recouverts d'un dépôt de calcite. Ensuite, la morphologie générale de la poudre n'évolue plus (cf. Fig. 4.15 b).

Nous avons relié l'arrêt de la carbonatation à cette mise en place précoce d'un manteau de calcite qui vient recouvrir l'ensemble de la surface réactive. La portlandite, ainsi passivée, est alors séparée du fluide réactionnel et la réaction est bloquée, ou du moins fortement ralentie.

L'efficacité de la couche de passivation est due à son uniformité : les grains de portlandite sont en effet littéralement enrobés. La formation de ce manteau est permise par le mode de cristallisation de la calcite qui, contrairement à l'expérience P₁, ne précipite pas en rhomboèdres individualisés, mais en une croûte continue.

L'étude de la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction de la calcite donne, en première approche, une information sur la qualité de la cristallisation. La figure 4.16

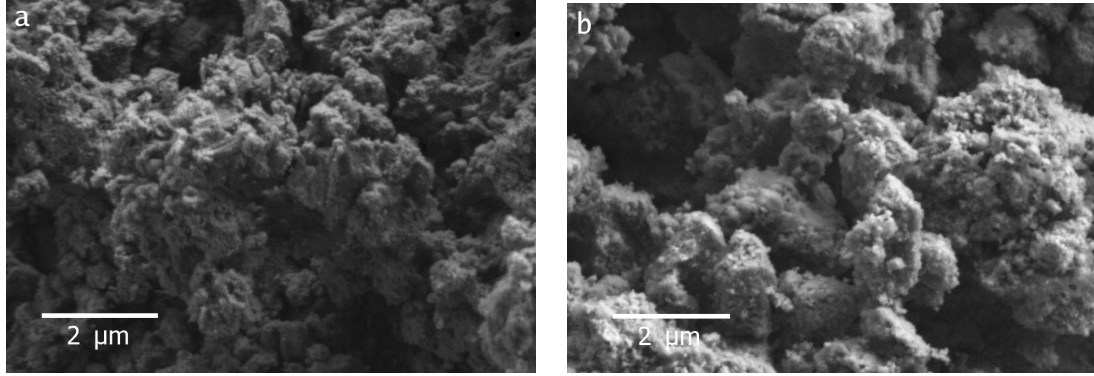


FIG. 4.15 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P_2 à 200°C : après 2 minutes (a) et 30 minutes (b) de réaction. L'aspect enrobé des grains est dû à un dépôt de calcite recouvrant entièrement la portlandite dès les premières minutes de la réaction. La morphologie de la poudre n'a pas évolué entre 2 et 30 minutes de réaction.

présente l'évolution de cet indice au cours de la réaction pour les expériences P_1 et P_2 . La largeur des pics est plus grande pour P_2 , ce qui atteste effectivement de la formation en absence de phase liquide d'une calcite de cristallinité moins cohérente.

Notons que pour les deux expériences, la largeur à mi-hauteur est constante tout au long de la carbonatation. La qualité de la cristallisation semble donc fonction uniquement de la nature du fluide réactionnel et ne dépend pas de la durée de la réaction ou de la taille des cristaux (pour l'expérience P_1).

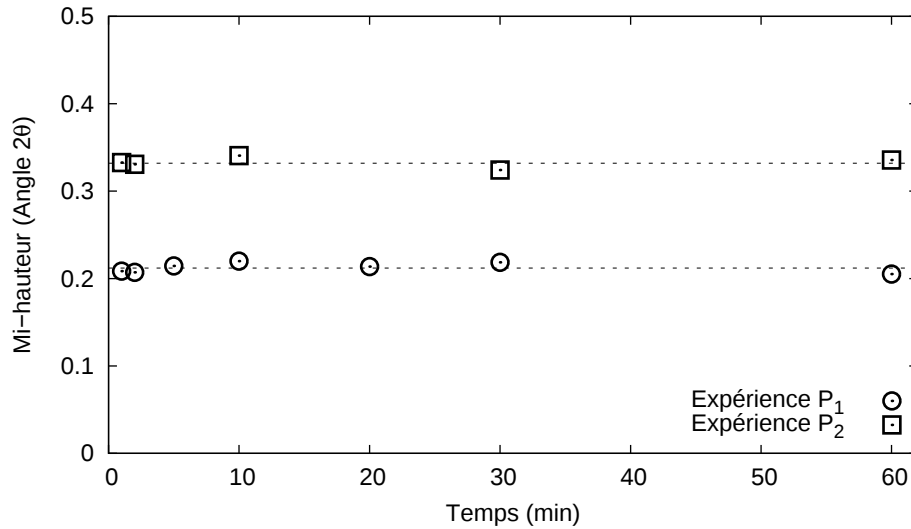


FIG. 4.16 – Évolution de la mi-hauteur du pic principal de diffraction de la calcite pour les expériences P_1 et P_2 à 200°C .

4.2.3 Expérience P₃ : étude de la transition liquide-vapeur

L'expérience P₃ permet de faire le lien entre les deux comportements décrits précédemment : la carbonatation débute en phase vapeur (comme pour l'expérience P₂), et s'achève en présence d'une phase riche en eau liquide (comme pour l'expérience P₁).

La figure 4.17 présente l'avancement de la réaction mesuré par l'analyse DRX du taux de carbonatation de la fraction solide. Cette courbe peut se décomposer en trois étapes :

- un avancement rapide au cours de la première minute (55% de taux de carbonatation),
- la mise en place, entre 2 et 5 minutes, d'un plateau transitoire aux alentours de 60% de taux de carbonatation,
- la reprise de la réaction qui tend vers l'épuisement complet de la portlandite (90% de taux de carbonatation à 60 minutes).

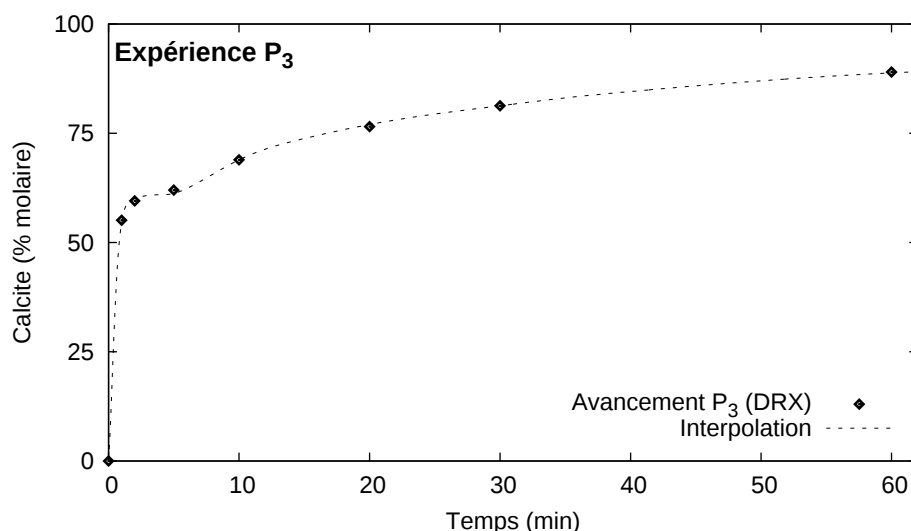


FIG. 4.17 – Avancement de la carbonatation de la portlandite pour l'expérience P₃ à 200°C.

L'allure particulière de l'avancement de la réaction au cours de l'expérience P₃ est due à la combinaison des deux modes de réactivité déjà évoqués : amorce de passivation des surfaces réactives en présence d'une phase vapeur, puis, à l'apparition d'une phase riche en eau liquide, reprise de la carbonatation jusqu'à consommation complète de la portlandite. Nous avons calculé que la première goutte de liquide apparaît dans la cellule pour un taux de carbonatation d'environ 35%, soit au cours de la première minute de la réaction. Le volume d'eau liquide doit cependant être suffisamment conséquent pour inverser le mode de réactivité, aussi la couche de passivation demeure-t-elle en place jusqu'à la cinquième minute. L'observation au MEB de la fraction solide permet de suivre le déroulement de ces phénomènes (cf. Fig. 4.18 et 4.19).

À une minute de réaction, comme pour l'expérience P₂, les grains de portlandite

apparaissent enrobés par une couche de calcite constituée de cristaux jointifs et arrondis. Ce manteau recouvre aussi bien la fraction fine de la poudre (cf. Fig. 4.18 a) que les plus gros éléments (cf. Fig. 4.18 b). L'observation de cette poudre sous un faisceau plus intense, et donc plus pénétrant (10 au lieu de 3 kV), met en évidence une structure cœur/manteau (cf. Fig. 4.18 c et d).

Les nombreuses figures d'arrachement, visibles à la surface de la couche de passivation (cf. Fig. 4.18 a), ont été attribuées à la vaporisation et à l'expulsion de l'eau présente sous le manteau de calcite au moment de la dépressurisation de la cellule.

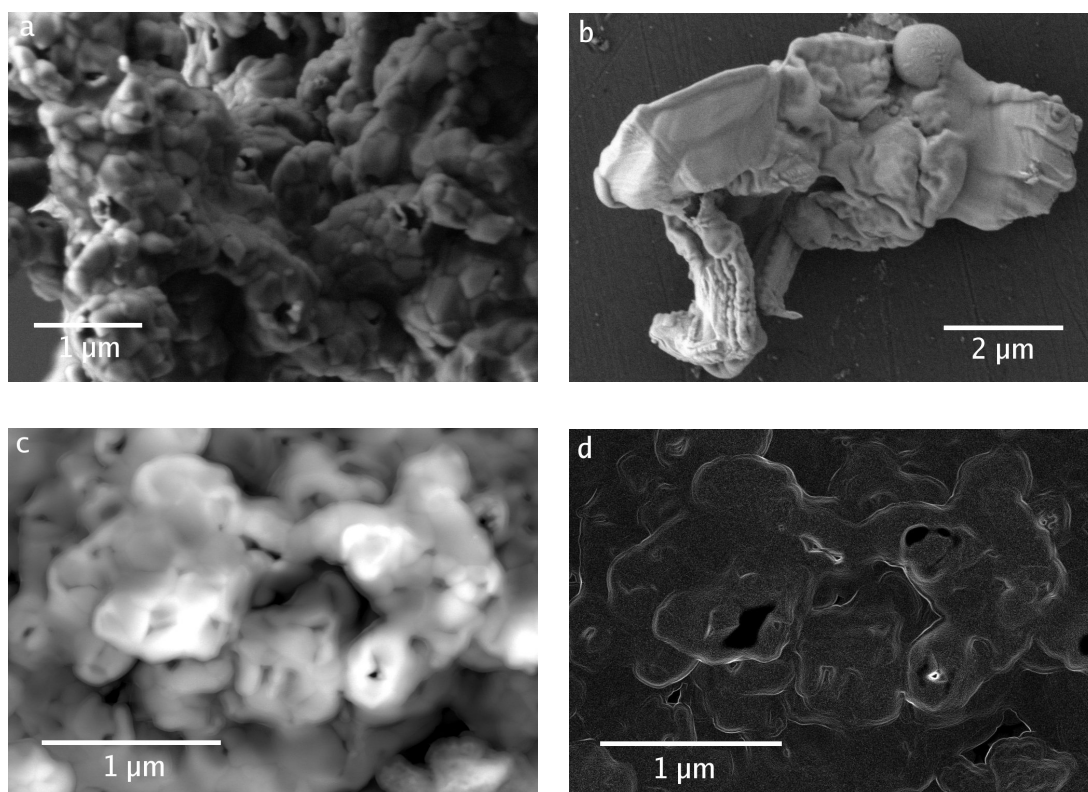


FIG. 4.18 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P_3 à 200°C après une minute de réaction. La fraction fine de la poudre (a), tout comme les plus gros éléments (b), sont entièrement enrobés par une couche homogène de calcite. L'observation du même échantillon sous un faisceau plus intense fait apparaître une structure cœur (portlandite) / manteau (calcite) (c), mise en relief par une inversion de contraste (d).

À 2 minutes de réaction, le manteau est toujours en place sous la forme de cristaux jointifs et arrondis (cf. Fig. 4.19 a). À 5 minutes en revanche, il présente des figures de dissolution, certains éléments massifs de portlandite sont à nouveau dégagés (cf. Fig. 4.19 b). La reprise de la carbonatation est marquée par la croissance de cristaux de calcite en baguettes déjà bien développés à 10 minutes (cf. Fig. 4.19 c).

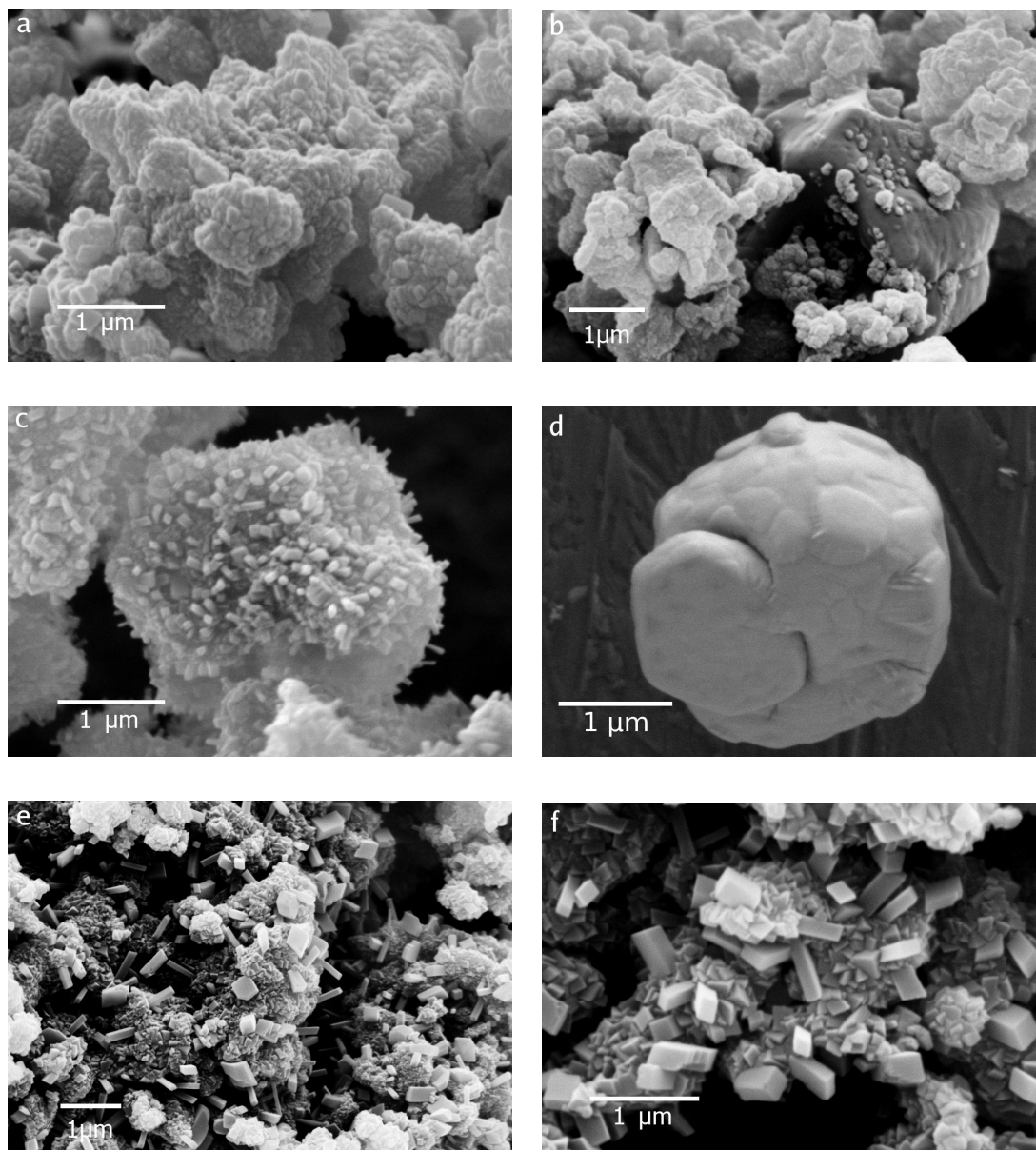


FIG. 4.19 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P_3 à 200°C : après 2 minutes de réaction (a), 5 minutes (b), 10 minutes (c) et (d), 120 minutes (e) et (f). À 2 minutes de réaction, tous les éléments de la poudre sont enrobés de grains de calcite aux formes arrondies (a). Après 5 minutes, le manteau de calcite présente des figures de dissolution, certains gros grains de portlandite sont partiellement dégagés (b). Une nouvelle génération de calcite, cristallisée en baguettes, croît à partir de 10 minutes de réaction (c), les plus gros cristaux de portlandite restants sont totalement débarrassés du manteau initial de calcite (d). Après 2 heures de réaction, la portlandite est entièrement carbonatée (e) et (f). On peut distinguer deux familles de calcite : rhomboèdres de petite taille (100 nm) dus à la recristallisation du manteau et baguettes d'1 μm de long apparues au bout de 10 minutes de réaction.

Au bout de 2 heures de réaction, la portlandite est entièrement carbonatée. On peut alors distinguer deux familles de calcite. La première est composée de rhomboèdres de petite taille (100 nm) qui dérivent à notre avis de la recristallisation en place du manteau. La seconde est formée par des cristaux en baguettes d'1 μm de long associés à la carbonatation en présence d'eau liquide (cf. Fig. 4.19 e et f).

Sensibilité du déplacement du piston Comme pour les expériences P_1 et P_2 , les courbes d'avancement obtenues par l'analyse en DRX du taux de carbonatation de la fraction solide et par le suivi de la consommation de CO_2 sont concordantes (cf. Fig. 4.20). Remarquons que lorsque la vitesse de la réaction ralentit, les forces de frottement du piston, associées à l'inertie du mouvement, empêchent l'enregistrement précis des variations de faible amplitude dans l'avancement de la réaction¹. Aussi la course du piston ne marque-t-elle pas le plateau transitoire causé par l'amorce de passivation des surfaces réactives.

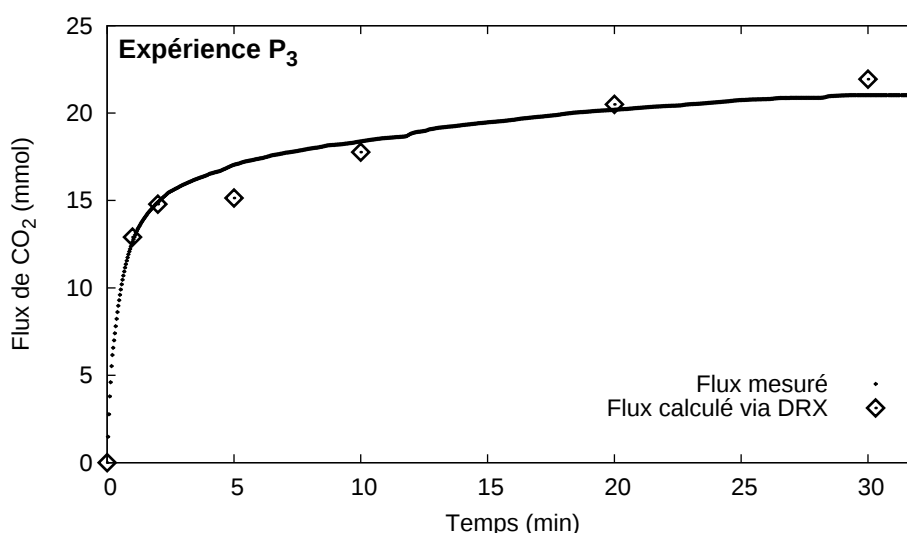


FIG. 4.20 – Expérience P_3 à 200 °C. Comparaison des avancements mesurés par l'analyse DRX du taux de carbonatation de la fraction solide et par le suivi de la consommation de CO_2 (piston).

Influence de la température À 80 et 120°C, le domaine d'existence de la phase vapeur est beaucoup plus réduit qu'à 200°C. L'eau liquide apparaît dès les premiers instants de la réaction : vers 15% de taux de carbonatation à 120°C et 6% pour 80°C. Le temps de réaction au contact de la phase vapeur n'est alors pas suffisamment long pour que les deux modes de réactivité soient enregistrés par les courbes d'avancement. Ces dernières sont similaires à celles obtenues lors de l'expérience P_1 en présence d'eau liquide initiale (cf. anexe B).

¹ Les à-coups liés aux frottements sont nettement visibles sur la courbe de déplacement de la figure 4.20.

4.2.4 Discussion

Nous avons montré que l'état de phase du fluide réactionnel avait une incidence considérable sur le mode de carbonatation de la portlandite. En présence d'une phase riche en eau liquide, la calcite se développe librement dans l'espace intergrains et est bien cristallisée. En revanche, lorsque la portlandite réagit au contact d'une phase vapeur $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, le mode de cristallisation est très différent : la calcite précipite à la surface même des grains et présente une cristallinité moins cohérente.

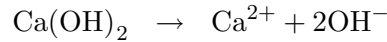
Nous avons mis en rapport cette observation avec les propriétés de solvation des fluides réactionnels considérés : une phase liquide riche en eau pour l'expérience P_1 (et P_3 en fin de réaction), et une phase vapeur riche en CO_2 pour l'expérience P_2 (et P_3 en début de réaction).

En chimie aqueuse, les réactions de dissolution et de précipitation minérale font intervenir des espèces ioniques. Pour la carbonatation de la portlandite, les réactions mises en jeu peuvent être formalisées de la manière suivante.

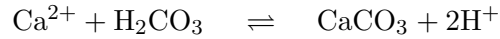
- Dissolution du CO_2 et formation des ions carbonates :



- Dissolution de la portlandite :



- Précipitation de la calcite :



Pour obéir à un tel modèle, le fluide réactionnel doit être capable de solvater et de transporter les espèces ioniques concernées. Ce pouvoir de solvation est lié à la constante diélectrique du fluide. Celle-ci intervient en effet dans la loi de Coulomb qui décrit pour partie les interactions entre les espèces ioniques :

$$F = k_C \frac{q_1 q_2}{\epsilon_r r^2}$$

où F désigne la force existant entre les charges q_1 et q_2 séparées par une distance r , ϵ_r , la constante diélectrique du milieu ambiant, et k_C la constante de Coulomb définie par :

$$k_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

où ϵ_0 désigne la permittivité du vide (Feynman et al., 1965).

Suivant la loi de Coulomb, plus la constante diélectrique du fluide est grande, moins les interactions entre les espèces chargées sont importantes, facilitant ainsi la dissociation de l'édifice cristallin et l'exportation des ions dans le milieu (Arnaud, 1993).

La constante diélectrique d'un composé est fortement liée à la polarité de la molécule. En effet, les extrémités « chargées » d'une molécule polaire favorisent la formation d'un

complexe de solvation autour de l'ion. Le champ électrique formé par les dipôles du solvant s'oppose alors à celui de l'ion et la charge ionique est répartie dans l'ensemble du complexe solvato. Un tel arrangement diminue considérablement les forces inter-ioniques, ce qui confère aux molécules polaires une constante diélectrique élevée.

Dans cette étude, nous sommes en présence d'un solvant polaire, l'eau, et d'un solvant apolaire, le CO₂. Les constantes diélectriques de ces composés sont donc très différentes. Pour exemple, à 25°C, et sous pression atmosphérique, les constantes diélectriques valent 78.5 pour l'eau (Lide, 1990) et 1 pour le CO₂ (Obriot et al., 1993).

Calcul de la constante diélectrique du fluide réactionnel

Pour calculer la constante diélectrique du mélange CO₂-H₂O aux conditions de pression et de température de l'étude, nous avons suivi la procédure décrite par Walther et Schott (1988) et Fein et Walther (1989). Elle consiste à calculer dans un premier temps les constantes diélectriques ϵ_r des corps purs, puis à appliquer la loi de mélange proposée par Looyenga (1965) :

$$\epsilon_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = \left[\epsilon_{\text{CO}_2}^{1/3} + V_f \left(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} - \epsilon_{\text{CO}_2}^{1/3} \right) \right]^3$$

où V_f désigne la fraction molaire de l'eau dans le mélange.

Pour déterminer la constante diélectrique des composés purs, nous avons préféré à la loi de Kirkwood (1939) utilisée dans les travaux de Walther et Schott (1988) et Fein et Walther (1989), celle de Harris et Alder (1953) qui offre une bonne précision pour l'eau aux conditions de pression de notre étude (Kitamura et Onuki, 2005). Cette formule est donnée par :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_A \rho}{3} \left[\frac{\alpha}{\epsilon_0} + \frac{\mu^2 g}{3k_B T \epsilon_0} \frac{9\epsilon_r}{(2\epsilon_r + 1)(\epsilon_r + 2)} \right] \quad (4.1)$$

où N_A désigne le nombre d'Avogadro, k_B , la constante de Boltzmann, ϵ_0 , la permittivité du vide, T , la température du système, ρ , la masse molaire du composé, μ , son moment dipolaire, α , sa polarisabilité moyenne et g , le facteur d'Harris-Alder décrivant l'orientation préférentielle des molécules.

Le facteur de Harris-Alder est propre à chaque composé. Il est obtenu par ajustement de l'équation 4.1 à partir de mesures expérimentales de la constante diélectrique. Pour le CO₂, le moment dipolaire est nul et g ne nécessite donc pas d'être calculé. Pour l'eau, nous avons utilisé la fonction ajustée par Fernández et al. (1997).

Les polarisabilités moyennes du CO₂ et de l'eau sont issues des travaux de Cai et al. (1987) et Jensen et al. (2002). Le tableau 4.1 détaille les valeurs du moment dipolaire et de la polarisabilité de l'eau et du CO₂ utilisées dans cette étude.

Évolution de la constante diélectrique en fonction de la teneur en eau

La figure 4.21 présente l'évolution de la constante diélectrique des phases liquide et vapeur du fluide réactionnel en fonction de la teneur en eau du milieu à 200°C et 160 bars.

TAB. 4.1 – Moment dipolaire et polarisabilité du CO₂ et de l'eau.

Composé	Moment dipolaire (D)	Polarisabilité moyenne (C ² .m ² .J ⁻¹) × 10 ⁻⁴⁰
CO ₂	0.0	0.3
H ₂ O	1.850	1.6

Tant que la teneur en eau est inférieure à 18%, le système est monophasique vapeur. La constante diélectrique du mélange CO₂-H₂O reste alors très faible : suivant notre modèle, elle vaut 2.8 à son maximum, c'est-à-dire pour la composition correspondant à l'équilibre de phase.

Pour une teneur en eau supérieure à 18%, le système est biphasique et les compositions de chaque phase sont fixées. La constante diélectrique du liquide, riche en eau (environ 98%), vaut 34.6 et celle de la phase vapeur, riche en CO₂ (82%), demeure à 2.8.

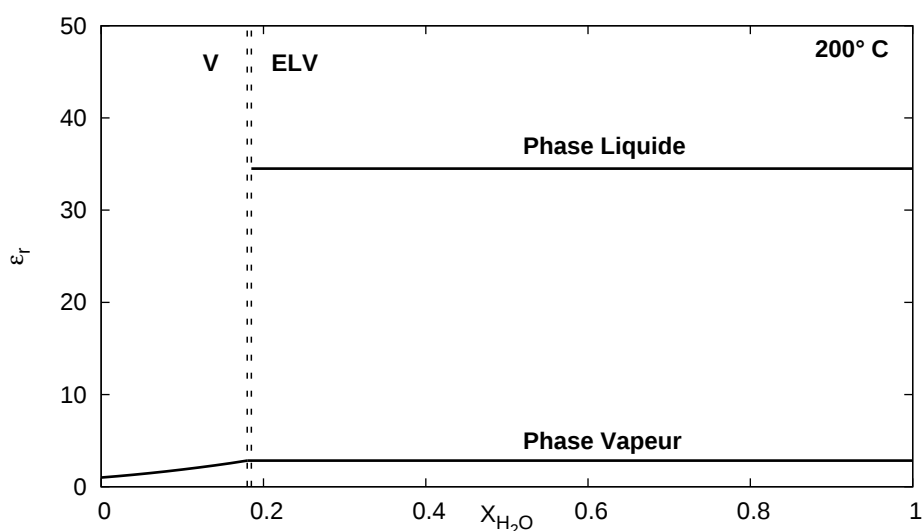


FIG. 4.21 – Évolution de la constante diélectrique du fluide réactionnel en fonction de la teneur en eau du mélange à 200°C et 160 bars. La séparation verticale en pointillés marque la démixtion du mélange, c'est à dire la mise en place de l'équilibre liquide-vapeur.

Influence de la constante diélectrique du fluide sur la morphologie de la calcite

Pour l'expérience P₁, le fluide réactionnel est biphasique. Nous avons considéré que la portlandite réagissait au contact de la phase liquide. La plus grande mouillabilité de l'eau par rapport au CO₂, aux conditions de pression et de température de notre étude, va dans ce sens (Chiquet et al., 2007). La calcite se développe alors en rhomboèdres bien définis (cf. Fig. 4.13 f). Cette morphologie est à mettre en relation avec la constante diélectrique

élevée du liquide (34.6) qui permet la solvatation et l'export des ions, indispensables à la construction d'un édifice cristallin cohérent.

En revanche, pour P₂, la portlandite réagit au contact d'un mélange vapeur CO₂-H₂O. Ce fluide, même enrichi en eau, se comporte comme un solvant essentiellement apolaire (la constante diélectrique est inférieure à 2.8). La calcite qui précipite alors dans de telles conditions est moins bien cristallisée (cf. Fig. 4.16) et se développe à même la surface de la portlandite (cf. Fig. 4.15 a). Comme évoqué dans les travaux de [Stepkowska \(2005\)](#), la carbonatation pourrait alors s'effectuer à l'état solide par la substitution progressive des groupements OH⁻ de la portlandite par des groupements carbonates.

La transition entre les deux modes de réactivité observés au cours de l'expérience P₃ est illustrée dans la figure 4.21 par le « saut » de la constante diélectrique du fluide réactionnel au moment de la démixtion. Tant que l'eau produite par la carbonatation n'excède pas 18% de la fraction molaire du mélange, le fluide est vapeur, riche en CO₂, et se comporte en solvant apolaire : la calcite nappe alors les surfaces et apparaît mal cristallisée (cf. Fig. 4.18 a). Au-delà, la portlandite entre au contact d'une phase liquide riche en eau dont les propriétés de solvatation permet la croissance d'une calcite rhomboédrique (cf. Fig. 4.19 f).

Lien avec les expériences de la littérature

Ces résultats rejoignent pour partie les conclusions des travaux que nous avons cités en préambule du chapitre 2 : nous avons relevé quatre études portant sur la carbonatation de la portlandite en présence de CO₂ à différentes conditions de pression, de température et de teneur en eau. Tous ces auteurs ont travaillé avec des fluides réactionnels composés d'un mélange CO₂-H₂O et concluent sur l'importance de la teneur en eau pour la réaction de carbonatation de la portlandite.

En présence d'une quantité d'eau liquide importante et pour des conditions expérimentales se rapprochant des nôtres (90 bars, 90°C), [Montes-Hernandez et al. \(2007\)](#) montrent que la portlandite est massivement carbonatée en 4 heures de réaction (91% de taux de carbonatation). La calcite qui se forme alors se développe en rhomboèdres bien cristallisés. Ces conclusions sont très proches de celles de notre expérience P₁.

[Shih et al. \(1999\)](#) et [Beruto et Botter \(2000\)](#) ont travaillé sur des systèmes moins riches en eau. Ces deux études ont été effectuées à basse pression, avec des teneurs en eau équivalentes et, à 20°C pour [Beruto et Botter \(2000\)](#), à 60-90°C pour [Shih et al. \(1999\)](#). Pour les « hautes » températures, [Shih et al. \(1999\)](#) montrent que la calcite recouvre rapidement la surface de la portlandite et forme une couche protectrice à l'origine de l'arrêt de la réaction : les valeurs du plateau se situent entre 10 et 30 % et sont dépendantes de l'humidité relative de la phase vapeur. En revanche, [Beruto et Botter \(2000\)](#) n'observent pas de phénomènes de passivation à 20°C : la portlandite est rapidement convertie en calcite bien cristallisée à hauteur de 85%. Ils mesurent qu'un minimum de quatre couches d'eau adsorbées à la surface est nécessaire pour amorcer efficacement la réaction.

En présence d'un mélange CO₂-H₂O vapeur, il se forme donc à basse température

et basse pression une fine pellicule d'eau liquide au sein de laquelle les réactions de dissolution de la portlandite et de précipitation de la calcite peuvent avoir lieu. En revanche, pour des températures plus hautes, l'équilibre de phases n'est pas permis et la réaction de carbonatation est similaire à celle que nous avons observée pour P₂.

Enfin, [Gu et al. \(2006\)](#) observent les mêmes phénomènes mais tirent des conclusions différentes. À 50°C et 100 bars, la portlandite est entièrement consommée (98%) en présence d'un mélange CO₂-H₂O, alors qu'elle présente en condition initiale anhydre un taux de carbonatation plus faible (60%). Les auteurs considèrent que la teneur en eau est le principal moteur de la réaction : en présence de CO₂ anhydre, l'eau adsorbée sur les surfaces minérales se vaporise et la réaction s'arrête. Le problème est alors de savoir comment elle a débuté en milieu parfaitement anhydre. Sous l'hypothèse que la teneur globale en eau du système contrôle la réaction, il nous semble au contraire que la production d'eau au cours de la carbonatation devrait favoriser la réaction.

En conclusion, nous pensons que c'est davantage l'état de phase de l'eau qui contrôle le mode de réactivité plutôt que la composition du système. En effet, pour une même teneur en eau, [Beruto et Botter \(2000\)](#) et [Shih et al. \(1999\)](#) observent des comportements différents car ils ne travaillent pas à la même température : l'eau présente dans le système est à l'état liquide pour les premiers et à l'état vapeur pour les seconds.

Dans tous les cas, pour notre expérience, l'état de phase de l'eau est clairement apparu comme déterminant pour définir le mode de réactivité. Le mélange CO₂-H₂O vapeur présente une constante diélectrique faible, et de ce fait, ne favorise pas la cristallisation de calcite cohérente. Nous avons alors supposé que la portlandite se transformait à l'état solide et se couvrait rapidement d'une couche protectrice qui bloquait la réaction. En présence d'eau liquide, au contraire, la portlandite se dissout dans la phase aqueuse et la calcite précipite à partir des ions en solution.

La modélisation thermodynamique des équilibres de phases et de l'évolution de l'état de phases au cours de la réaction nous est apparue comme une alternative simple et fiable pour décrire notre système. Une démarche systématique dans ce sens serait intéressante pour mieux comparer et comprendre les expériences de réactivités minérales à pression et température.

4.3 Cinétiques de carbonatation de la portlandite

Jusqu'à présent, nous avons décrit et commenté l'allure des courbes d'avancement de la carbonatation de la portlandite pour les expériences P₁, P₂ et P₃. Reste à apporter une dimension quantitative à l'analyse des données, c'est-à-dire à déterminer la valeur des cinétiques de la réaction.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la vitesse de réaction de la carbonatation de la portlandite peut s'écrire :

$$r = kS(1 - \Omega)$$

où k désigne le coefficient de vitesse, S , la surface réactive de la portlandite et Ω , l'état de saturation du système par rapport à la portlandite.

Nous l'avons mis en évidence plus haut : la surface réactive de la portlandite évolue considérablement au cours de la réaction : nous n'en connaissons que la valeur initiale déterminée par BET. Aussi avons-nous mesuré le coefficient de vitesse k à l'origine de la courbe d'avancement. Cela permet également d'éliminer le terme de saturation Ω . Dans ces conditions, le coefficient k est donné par :

$$k = \frac{1}{S} \left. \frac{\delta m}{\delta t} \right|_0$$

où $\delta m/\delta t$ désigne la pente à l'origine de la courbe d'avancement en mol.s^{-1} .

Le tableau 4.2 détaille les valeurs des coefficients de vitesse mesurés pour les trois expériences à 80, 120 et 200°C. Pour chaque expérience, deux valeurs sont proposées. Elles proviennent de la courbe d'avancement du taux de carbonatation de la fraction solide et de celle de la consommation de CO_2 .

TAB. 4.2 – Coefficients de vitesse de la réaction de carbonatation de la portlandite pour les expériences P₁, P₂ et P₃.

Expérience	S_{BET} cm^{-2}	Température (° C)	k_1^a ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	k_2^b ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
P ₁	316800	80	6.6×10^{-10}	12.9×10^{-10}
	316800	120	7.7×10^{-10}	13.2×10^{-10}
	316800	200	9.6×10^{-10}	17.3×10^{-10}
P ₂	71500	120	3.2×10^{-10}	6.2×10^{-10}
	71500	200	4.2×10^{-10}	7.9×10^{-10}
P ₃	316800	80	6.5×10^{-10}	12.5×10^{-10}
	316800	120	6.8×10^{-10}	13.3×10^{-10}
	316800	200	9.0×10^{-10}	14.4×10^{-10}

^amesuré à partir du taux de carbonatation de la fraction solide (DRX)

^bmesuré à partir de la consommation du CO_2 (avancement du piston)

Discussion sur les valeurs des coefficients de vitesse

Nous disposons pour chaque expérience de deux courbes d'avancement issues, pour la première, de la mesure DRX du taux de carbonatation de la fraction solide, et pour la seconde, du suivi de la consommation de CO_2 *via* le déplacement du piston de la presse.

Pour les trois expériences, un facteur 2 existe entre les deux jeux de mesures. Il s'explique par le fait que le premier point analysé en DRX est à 1 minute de réaction alors que l'avancement s'amortit déjà : les coefficients de vitesse obtenus par DRX sont

donc vraisemblablement sous-estimés. Ils n'en demeurent pas moins intéressants car ils sont issus d'une mesure directe et fiable de l'avancement.

Le suivi de la consommation de CO_2 permet en revanche d'intercepter l'avancement au cours de la première minute, et permet *a priori* de mesurer une vitesse à l'origine plus proche de la vitesse effective de la réaction de carbonatation de la portlandite. Une remarque importante toutefois : la mesure de la consommation du CO_2 n'est pas directe, mais découle de la modélisation des propriétés volumétriques du fluide réactionnel ainsi que de la qualité de la soustraction de la phase de chargement de la cellule (cf. Chap. 2).

Nous avons montré au final que les deux jeux de mesures étaient cohérents entre eux. Aussi proposons-nous avec confiance les intervalles de coefficients de vitesse déterminés au cours de notre étude.

Influence de la teneur en eau Pour les deux méthodes de mesure, la vitesse à l'origine des courbes d'avancement de l'expérience P_2 (initialement anhydre) est deux fois plus lente que celle mesurée pour l'expérience P_1 en présence d'eau liquide. Le mode de carbonatation (réaction à l'état solide en phase vapeur / dissolution-précipitation en phase liquide) a donc une influence avérée, mais relativement limitée sur la cinétique de la réaction.

Pour l'expérience P_3 , les valeurs des cinétiques sont sensiblement les mêmes que pour P_1 . Seule la mesure par DRX traduit une cinétique un peu plus lente à 200°C , c'est-à-dire pour la température où le passage en domaine vapeur est le plus marqué. À 80 et 120°C , l'apparition d'eau liquide intervient au cours des toutes premières secondes de la réaction et les cinétiques initiales correspondent à celles obtenues en présence d'eau liquide (P_1).

Influence de la température Pour l'ensemble des expériences, et pour les deux méthodes de mesure, une dépendance à la température a été mise en évidence. Le nombre de points en revanche, n'est pas suffisant pour examiner plus en détail la relation entre les coefficients de vitesse et la température. Il ne serait pas réaliste d'ajuster, par exemple, une loi d'Arrhénius pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de carbonatation de la portlandite sur trois, voire deux points.

4.4 Conclusions

Le premier enseignement que nous avons tiré de nos résultats expérimentaux est que notre approche de mesures multiples s'est révélée convaincante pour déterminer les cinétiques de carbonatation de la portlandite en présence de CO_2 à haute pression et haute température. Nous avons pu vérifier en particulier que le code thermodynamique développé au chapitre 3 permet de relier les différents jeux de mesures entre eux, et ainsi, de renforcer la valeur des résultats quantitatifs obtenus.

D'un point de vue phénoménologique, nous avons mis en évidence une relation forte entre état de phase de l'eau et mode de réactivité. Il est clair pour nous que le taux de carbonatation de la portlandite, dans nos conditions expérimentales, dépend plus de l'état de phase du système que de la teneur globale en eau : tant que celle-ci demeure sous phase vapeur, la portlandite se carbonate à l'état solide, et une couche de calcite protectrice se développe rapidement à la surface de la portlandite et bloque la réaction. Le chapitre suivant est consacré à la modélisation de ces expériences de carbonatation et nous nous sommes efforcé de mettre en évidence le lien entre mode de réactivité et comportement de l'évolution des surfaces réactives.

Nous aimerions enfin revenir sur l'intérêt de l'analyse du fluide réactionnel par chromatographie en phase gazeuse sur micro-échantillons. Cette approche n'a pas été fructueuse dans notre cas car la cinétique de carbonatation de la portlandite était trop rapide pour que le fluide ait le temps de s'homogénéiser. Il s'agit cependant d'une méthode intéressante qui présente l'avantage d'une mesure *in situ* et qui est économe en temps : contrairement à l'analyse DRX de la fraction solide, plusieurs prélèvements peuvent être effectués au cours d'un même run de carbonatation, et ce, sans perturber le milieu réactionnel. Cette technique devrait à notre avis être transposable avec succès pour quantifier la réactivité en phase vapeur de minéraux hydratés présentant des cinétiques de réaction plus lentes que celle de la portlandite : par exemple le phlogopite identifié dans l'étude préliminaire (cf. Chap. 1).